

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

SIRLEI MARQUES PASCHOAL

**ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO MEMBRANAS
POLIMÉRICAS E FARELO DE SEMENTE DE MARACUJÁ COMO
BIOSSORVENTE**

APUCARANA

2021

SIRLEI MARQUES PASCHOAL

**ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO MEMBRANAS
POLIMÉRICAS E FARELO DE SEMENTE DE MARACUJÁ COMO
BIOSSORVENTE**

**Study of biodiesel purification using polymeric membranes and passion fruit
seed meal as biosorbent**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestra em Engenharia Química
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes
Coorientadora: Prof.^a Dra. Juliana Guerra Sgorlon

APUCARANA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Apucarana**



SIRLEI MARQUES PASCHOAL

ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS E FARELO DE SEMENTE DE MARACUJÁ COMO BIORSORVENTE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 11 de Novembro de 2021

Prof.a Maria Carolina Sergi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Caroline Casagrande Sipoli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fabiano Bisinella Scheufele, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Prof.a Juliana Guerra Sgorlon, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof Nehemias Curvelo Pereira, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/12/2021.

Dedico este trabalho à minha avó/madrinha Maria (*in memoriam*) que sempre intercedeu pelos meus estudos. Eu sei que ela continua me iluminando.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus e à Nossa Senhora Aparecida, que não colocam na minha vida aquilo que eu quero, mas tudo aquilo que eu preciso para ser mais forte e estar em constante evolução.

Aos meus pais Olimpio e Maria, por serem meu porto seguro, por apoiarem meus sonhos e por terem me conduzido pelo caminho do bem. Ao meu irmão Silvio, por ser meu herói em tantos momentos. E a toda a minha família, que me incentivou de diversas maneiras ao longo desses anos. Agradeço a Deus pela vida de vocês.

Ao meu namorado Michael, por todo cuidado, carinho e amor. Obrigada por sempre me ouvir e estar comigo nos momentos difíceis. Você tornou toda a jornada mais leve.

À professora Maria Carolina, não apenas pela excelente orientação e disposição em ajudar, mas também por todas as trocas de experiência que me motivam a crescer ainda mais. Obrigada pela amizade, confiança e pelas oportunidades que tem colocado na minha vida. É, sem dúvida, um grande exemplo para mim.

À professora Juliana, por ter me introduzido no mundo da pesquisa, pelos conhecimentos transmitidos e por ter compartilhado experiências de vida.

Aos amigos de longa data que sempre torceram por mim. Em especial à Ana Caroline e a sua família que se tornou a minha família, também.

Aos amigos do mestrado Lucas, Bruno, Mari Gheller, Dani, Mari Parra e Virgínia, por toda a ajuda, pela quarta do “Pastel”, e pelos momentos de risada e alegria.

A todos os professores que passaram pela minha vida e contribuíram para a minha formação pessoal e profissional. Em especial ao professor do colegial Edvano, que despertou em mim o interesse pela ciência, mostrando na prática as aplicações da Matemática e da Química.

Ao LAMAP – Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana pelo auxílio no desenvolvimento desta pesquisa. E à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura e apoio financeiro.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

“O fardo é proporcional às forças, como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem.”

(Allan Kardec)

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido industrialmente por meio da transesterificação. Após a separação do biodiesel e do glicerol (coproduto) por decantação, a lavagem aquosa é utilizada com o intuito de garantir a qualidade do biodiesel como biocombustível. Contudo, este método requer alto volume de água para realizar a purificação adequada do biodiesel, e conseqüentemente uma alta quantidade de efluente é gerada. Considerando este impacto ambiental, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar o processo de separação por membranas poliméricas e a adsorção com o farelo de semente de maracujá, tanto de maneira isolada quanto em um processo sequencial, como substitutos à lavagem aquosa na purificação de biodiesel. O processo de purificação por membranas foi realizado em um módulo de filtração perpendicular e efetuou-se a filtração da mistura reacional, sem a etapa prévia de decantação, e também da fase rica em ésteres obtida após a separação das fases. Foram utilizadas cinco membranas poliméricas, sendo duas comerciais: membrana mista em ésteres de celulose (M1) e membrana de celulose regenerada (M2), e três fabricadas pela técnica de inversão de fases (M3, M4 e M5). Entre as membranas produzidas, uma foi incorporada com o farelo de semente de maracujá (M4) e a outra com fibra de sisal (M5). No processo de adsorção, o farelo de semente de maracujá foi previamente caracterizado por distribuição granulométrica, PCZ, TGA, FTIR, área de superfície e MEV/EDS antes de ser avaliado como bioissorvente na remoção de glicerol livre do biodiesel. Os processos de separação por membrana e a adsorção foram avaliados, também, de maneira sequencial na purificação de biodiesel, utilizando as melhores condições determinadas previamente em cada processo. Na etapa de separação e purificação da mistura reacional, o melhor resultado em termos da retenção da fase contendo o glicerol, foi obtido com a membrana M2, na pressão de 1 bar e com a adição de 10% de água acidificada à mistura, reduzindo a quantidade de glicerol de 31,5% na alimentação para 0,025% no permeado. Na purificação da fase rica em ésteres, a membrana M5 foi capaz de remover 93,4% de glicerol livre da alimentação, enquanto a membrana funcionalizada com o farelo de semente de maracujá removeu três vezes mais glicerol do que a membrana M1. Com a adsorção, utilizando-se 40 g L⁻¹ do bioissorvente, a 45°C, durante 90 minutos obteve-se uma remoção máxima de glicerol de 72,2%. As isotermas apresentaram um perfil característico de adsorção cooperativa, e os modelos de Freundlich e de Weber e Morris representaram de maneira mais adequada a adsorção no farelo. Por fim, com o processo combinado de separação por membrana e adsorção, foi possível reduzir o teor de glicerol livre do permeado de 0,025% para 0,008%, atendendo ao limite máximo imposto pela legislação (0,02%). Com os resultados obtidos, concluiu-se que o processo integrado de separação com membrana polimérica e adsorção poderia substituir os processos de decantação e de lavagem aquosa empregados industrialmente, e conseqüentemente reduzir o consumo de água, além de eliminar a etapa de tratamento de efluente.

Palavras-chave: ésteres etílicos; glicerol livre; separação por membrana; resíduo lignocelulósico.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel obtained industrially by transesterification. After separation of biodiesel and glycerol (co-product) by decantation, water washing is used in order to ensure the quality of biodiesel as biofuel. However, this method requires a high volume of water to perform the proper purification of biodiesel, and consequently a high amount of effluent is generated. Considering this environmental impact, the objective of this work was to evaluate the process of separation by polymeric membrane and the adsorption with passion fruit seed meal, both in isolation and in a sequential process, as substitutes for water washing in biodiesel purification. The membrane purification process was carried out in a perpendicular filtration module, filtering the reaction mixture, without the previous settling step, and also the ester-rich phase obtained after phase separation. Five polymeric membranes were used, two commercial: mixed cellulose ester membrane (M1) and regenerated cellulose membrane (M2), and three manufactured by the phase inversion technique (M3, M4 and M5). Among the membranes produced, one was incorporated with passion fruit seed meal (M4) and the other with sisal fiber (M5). In the adsorption process, the passion fruit seed meal was previously characterized by particle size distribution, PCZ, TGA, FTIR, surface area and SEM/EDS before being evaluated as biosorbent in the removal of free glycerol from biodiesel. The membrane separation and adsorption processes were also evaluated sequentially in the purification of biodiesel using the best conditions previously determined in each process. In the separation and purification step of the reaction mixture, the best result in terms of glycerol phase retention was obtained with the M2 membrane, at 1 bar pressure and with the addition of 10% acidified water to the mixture, reducing the amount of glycerol from 31.5% in the feed to 0.025% in the permeate. In the purification of the ester-rich phase, the M5 membrane was able to remove 93.4% free glycerol from the feed, while the membrane functionalized with passion fruit seed meal removed three times more glycerol than the M1 membrane. With adsorption, using 40 g L⁻¹ of the biosorbent, at 45°C, for 90 minutes, a maximum glycerol removal of 72.2% was obtained. The isotherms presented a characteristic profile of cooperative adsorption, and the Freundlich and Weber and Morris models best represented the adsorption on meal. Finally, with the combined process of membrane separation and adsorption, it was possible to reduce the free glycerol content of the permeate from 0.025% to 0.008%, meeting the maximum limit imposed by the legislation (0.02%). With the results obtained, it was concluded that the integrated process of separation with polymeric membrane and adsorption could replace the decantation and aqueous washing processes employed industrially, and consequently reduce water consumption, besides eliminating the effluent treatment step.

Keywords: ethyl esters; free glycerol; membrane separation; lignocellulosic residue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de transesterificação	19
Figura 2 – Estrutura molecular do glicerol	25
Figura 3 – Esquema do processo de separação de fases na produção de biodiesel.....	26
Figura 4 – Características dos processos de separação por membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz	30
Figura 5 – Modos de operação de filtração no processo de separação por membranas	31
Figura 6 – Tipos de resistências ao fluxo permeado através de uma membrana.....	34
Figura 7 – Representação da fisissorção e da quimissorção	40
Figura 8 – Perfis de isotermas de adsorção.....	44
Figura 9 – Classificação das isotermas propostas por Giles <i>et al.</i> (1960).....	45
Figura 10 – Processo proposto para a produção e purificação de biodiesel utilizando membranas e adsorção	56
Figura 11 – Desenho esquemático da unidade experimental de filtração perpendicular com membranas poliméricas	57
Figura 12 – Membranas sintetizadas pela técnica de inversão de fases	59
Figura 13 – Relação volumétrica entre as fases polar e apolar na separação e purificação da mistura reacional (P – Permeado; C – Concentrado).....	62
Figura 14 – Farelo de semente de maracujá.....	64
Figura 15 – Cromatograma do óleo de soja	69
Figura 16 – Fluxo de água destilada antes e após a compactação das membranas poliméricas	72
Figura 17 – Influência da agitação magnética na filtração perpendicular da mistura reacional	75
Figura 18 – Permeado (P) e concentrado (C) obtidos pela ultrafiltração com a membrana M2 e adição de 10% de água à mistura reacional.....	78
Figura 19 – Fluxo permeado na filtração da mistura reacional (Membrana M2 – 30 kDa, sem adição de água, com 10% e 1%, P = 1 bar).....	79
Figura 20 – Mecanismo de separação e purificação da mistura reacional utilizando a ultrafiltração com a membrana M2 e adição de 10% de água à mistura	81
Figura 21 – Fluxo permeado na filtração da mistura reacional (Membrana PES – 30 kDa, 10% de água, P = 1 bar).....	82
Figura 22 – Fluxo permeado obtido na purificação da fase rica em ésteres com as membranas M4, M1 e M5.....	83
Figura 23 – Distribuição cumulativa do farelo de semente de maracujá	87
Figura 24 – Distribuição de frequência do farelo de semente de maracujá.....	87
Figura 25 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do farelo de semente de maracujá....	88

Figura 26 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) do farelo de semente de maracujá.....	90
Figura 27 – Espectro de FTIR do farelo de semente de maracujá	92
Figura 28 – Representação das interações de hidrogênio entre o glicerol e a estrutura lignocelulósica do farelo de semente de maracujá	93
Figura 29 – Curva de adsorção e dessorção do farelo de semente de maracujá	94
Figura 30 – MEV do farelo de semente de maracujá com ampliação de (a) 100 vezes e (b) 1000 vezes.....	95
Figura 31 – Influência das temperaturas de 30, 45 e 60°C na remoção de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá.....	96
Figura 32 – Teor de glicerol livre do biodiesel purificado pelo farelo de semente de maracujá em função das temperaturas de 30, 45 e 60°C	96
Figura 33 – Influência das temperaturas de 30, 45 e 60°C na capacidade de adsorção (q_e) de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá.....	98
Figura 34 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 30°C.....	99
Figura 35 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 45°C.....	100
Figura 36 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 60°C.....	100
Figura 37 – Influência do tempo de adsorção na remoção de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá a 45 e 60°C.....	102
Figura 38 – Modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 45°C	103
Figura 39 – Modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 60°C	103
Figura 40 – Modelo de Weber e Morris ajustado aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 45°C e 60°C	104
Figura 41 – Água residual após a primeira (1), segunda (2), terceira (3) e quarta (4) lavagem	106
Figura 42 – Cinética de adsorção de glicerol livre do biodiesel de óleo bruto utilizando 40 g L ⁻¹ de farelo de semente de maracujá a 45°C	108
Figura 43 – Comparativo do teor de glicerol em cada etapa do processo combinado: alimentação (1), concentrado (2), permeado (3) e o biodiesel proveniente do processo sequencial (4).....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.....	46
Tabela 2 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber e Morris.....	47
Tabela 3 – Composição das membranas poliméricas utilizadas na purificação de biodiesel....	59
Tabela 4 – Pressões utilizadas nos ensaios de separação da mistura reacional para cada uma das membranas avaliadas.....	61
Tabela 5 – Perfil de ácidos graxos do óleo de soja	69
Tabela 6 – Características físico-químicas dos óleos de soja bruto e refinado.....	70
Tabela 7 – Permeabilidade hidráulica e classificação das membranas poliméricas quanto à abertura de poros.....	73
Tabela 8 – Porcentagem volumétrica da fase polar no permeado e na alimentação.....	76
Tabela 9 – Resultados dos ensaios utilizando as membranas M1, M4 e M5 para a remoção de glicerol livre da fase rica em ésteres	83
Tabela 10 – Análise granulométrica referente ao peneiramento do farelo de semente de maracujá.....	86
Tabela 11 – Parâmetros de Freundlich para a adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá.....	101
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos da adsorção de glicerol livre em farelo de semente de maracujá.....	104
Tabela 13 – Teor de glicerol no biodiesel purificado após cada ciclo de lavagem.....	106
Tabela 14 – Teor de glicerol livre para cada método de purificação.....	110
Tabela 15 – Caracterizações do biodiesel purificado pela adsorção com o farelo de semente de maracujá (90 minutos, 45°C, $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g L}^{-1}$)	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DTG	termogravimetria derivada
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV/EDS	microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
M1	membrana mista em ésteres de celulose
M2	membrana de celulose regenerada
M3	membrana de polietersulfona sem aditivo
M4	membrana funcionalizada com farelo de semente de maracujá
M5	membrana funcionalizada com fibra de sisal
PAN	poliacrilonitrila
PCZ	ponto de carga zero
PES	polietersulfona
PSf	polisulfona
TGA	análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 Definição e panorama de produção do biodiesel	17
2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel	18
2.3 Transesterificação.....	19
2.4 Especificação do biodiesel.....	22
2.5 Separação de fases e purificação do biodiesel	25
2.6 Processo de separação por membranas.....	28
2.6.1 Membranas poliméricas	31
2.6.2 Resistências ao fluxo permeado	34
2.6.3 Aplicação de membranas para a purificação de biodiesel	35
2.7 Adsorção.....	38
2.7.1 Conceitos básicos de adsorção	38
2.7.2 Biossorventes.....	41
2.7.3 Isotermas de adsorção.....	43
2.7.4 Cinética de adsorção.....	47
2.7.5 Aplicação de adsorventes para a purificação de biodiesel	48
2.8 Conclusões da fundamentação teórica e revisão da literatura.....	50
3 OBJETIVOS.....	52
3.1 Objetivo geral	52
3.2 Objetivos específicos.....	52
4 METODOLOGIA	54
4.1 Matéria-prima para a produção de biodiesel	54
4.2 Caracterização dos óleos vegetais	54
4.2.1 Perfil de ácidos graxos	54
4.2.2 Viscosidade e densidade	55
4.2.3 Índice de acidez	55
4.2.4 Teor de umidade	55
4.3 Processo proposto para a produção e purificação do biodiesel	55
4.4 Produção de biodiesel	56
4.5 Processo de separação por membranas.....	57
4.5.1 Módulo de membranas.....	57
4.5.2 Membranas poliméricas	58
4.5.3 Compactação e permeabilidade hidráulica	60

4.5.4	Separação e purificação da mistura reacional	61
4.5.5	Purificação da fase rica em ésteres	62
4.5.6	Limpeza das membranas e do módulo	63
4.6	Purificação do biodiesel por adsorção.....	63
4.6.1	Preparo do adsorvente.....	63
4.6.2	Caracterização do adsorvente	64
4.6.2.1	<u>Distribuição granulométrica</u>	<u>64</u>
4.6.2.2	<u>Ponto de carga zero (PCZ).....</u>	<u>65</u>
4.6.2.3	<u>Análise termogravimétrica (TGA).....</u>	<u>65</u>
4.6.2.4	<u>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</u>	<u>66</u>
4.6.2.5	<u>Parâmetros texturais.....</u>	<u>66</u>
4.6.2.6	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS).....</u>	<u>66</u>
4.6.3	Isotermas de adsorção.....	67
4.6.4	Cinética de adsorção.....	67
4.6.5	Lavagem aquosa.....	68
4.7	Processo combinado de separação por membranas e adsorção.....	68
4.8	Caracterização do biodiesel produzido.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Caracterização dos óleos vegetais	69
5.2	Processo de separação por membranas.....	71
5.2.1	Compactação e permeabilidade hidráulica	71
5.2.2	Separação e purificação da mistura reacional	74
5.2.3	Purificação da fase rica em ésteres	82
5.3	Adsorção.....	86
5.3.1	Caracterização do adsorvente	86
5.3.1.1	<u>Distribuição granulométrica</u>	<u>86</u>
5.3.1.2	<u>Ponto de carga zero (PCZ).....</u>	<u>88</u>
5.3.1.3	<u>Análise termogravimétrica (TGA).....</u>	<u>89</u>
5.3.1.4	<u>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</u>	<u>91</u>
5.3.1.5	<u>Parâmetros texturais.....</u>	<u>93</u>
5.3.1.6	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS).....</u>	<u>95</u>
5.3.2	Isotermas de adsorção.....	95
5.3.3	Cinética de adsorção.....	101
5.3.4	Lavagem aquosa.....	105

5.4 Processo combinado de separação por membranas e adsorção.....	107
5.5 Caracterização do biodiesel purificado.....	110
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	113
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXO A – Metodologia para a determinação do índice de acidez	128
ANEXO B – Metodologia para a determinação do teor de glicerol livre no biodiesel.....	130

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com as mudanças climáticas e o desenvolvimento sustentável são os principais fomentos para a indústria de biocombustíveis. Dentre estes se inclui o biodiesel, caracterizado como um combustível originado de matéria-prima renovável e capaz de substituir o diesel fóssil em motores de combustão interna (JESWANI; CHILVES; AZAPAGIC, 2020; VAN GERPEN, 2005).

O método utilizado industrialmente para a obtenção do biodiesel é a transesterificação. Neste processo, os triacilgliceróis, presentes em gorduras e óleos, reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (NAVAS *et al.*, 2018). Ao término da reação, além destes produtos principais, a mistura contém álcool residual, catalisador, mono, di e triacilgliceróis. Para que não haja problemas operacionais e ambientais ao utilizar o biocombustível, estes e outros contaminantes devem ser separados do biodiesel (VAN GERPEN, 2005).

No Brasil, a qualidade do combustível é especificada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O controle de qualidade garante que as diversas propriedades físico-químicas do biodiesel como, viscosidade, densidade e teor de umidade, estejam dentro dos limites estabelecidos para a comercialização do biocombustível (MONTEIRO *et al.*, 2008). Entre estas propriedades, o teor de glicerol livre é um dos parâmetros mais relevantes, uma vez que altas concentrações deste contaminante no biodiesel levam a formação de depósitos nos motores, ao entupimento de injetores de combustíveis e a emissão de produtos prejudiciais à saúde humana (COZENDEY *et al.*, 2021).

A decantação é o único método utilizado nas indústrias para a separação prévia do biodiesel e do glicerol. Após esta etapa, a purificação do biodiesel é realizada a partir da lavagem com água para a remoção do glicerol residual, do catalisador e de qualquer quantidade de sabão formada na reação. Contudo, neste processo, além dos impactos ambientais ocasionados pelo grande volume de água consumido, o refino com a lavagem aquosa corresponde a 60-80% do custo total de produção do biodiesel (ALVES *et al.*, 2013; ATADASHI *et al.*, 2011; SALEH, TREMBLAY; DUBÉ, 2010a).

Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de purificação de biodiesel que sejam eficientes e menos agressivos ao meio ambiente. Nas últimas décadas, a tecnologia de membranas e a adsorção têm sido estudadas como métodos alternativos à lavagem aquosa. No primeiro processo, os contaminantes do biodiesel são retidos pela barreira seletiva imposta pelas membranas, e no segundo são removidos do biodiesel ao migarem da solução para a superfície do adsorvente. Gomes *et al.* (2015) e Gomes, Pereira e Barros (2010) alcançaram remoções de glicerol livre do biodiesel iguais a 100% e 99,6% com os processos de adsorção e de separação por membrana, respectivamente.

Diante do cenário exposto, este trabalho teve como foco principal avaliar os processos de separação por membranas e a adsorção como métodos alternativos de purificar biodiesel. Para isto, foi avaliada a eficiência de membranas poliméricas na filtração e separação da mistura reacional, eliminando a etapa de decantação, e também a purificação da fase rica em ésteres utilizando membranas funcionalizadas com resíduos lignocelulósicos. A revisão da literatura demonstrou que a aplicação de membranas poliméricas capazes de substituir a decantação foi realizada apenas com misturas sintéticas de biodiesel.

Já no estudo da adsorção, o farelo de semente de maracujá foi escolhido como biossorvente para a remoção de glicerol livre do biodiesel, uma vez que não há na literatura estudos detalhados acerca de suas características e capacidade adsortiva. Finalmente, após a determinação das melhores condições nos processos individuais de separação da mistura reacional com membranas e de adsorção na remoção de glicerol livre, avaliou-se o processo sequencial de filtração por membrana e adsorção como um novo processo para substituir as etapas de decantação e de lavagem aquosa empregadas industrialmente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Definição e panorama de produção do biodiesel

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel pode ser definido como um combustível derivado de biomassa para utilização em motores a combustão interna ou em outro tipo de geração de energia possibilitando a substituição do diesel fóssil. Ainda de acordo com esta lei, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) foi instituída no Brasil como o órgão regulador das indústrias petrolíferas e de biocombustíveis (BRASIL, 2005).

A busca por fontes renováveis de energia é uma das principais justificativas que tornam a produção de biodiesel muito atrativa quando comparada ao uso do diesel fóssil. Com exceção dos óxidos de nitrogênio, a combustão do biodiesel proporciona uma redução de mais de 90% no total de hidrocarbonetos não queimados e uma redução de 75 a 90% em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ademais, há diminuição na emissão de particulados e monóxido de carbono quando comparado ao diesel (DEMIRBAS, 2010).

O biodiesel pode ser usado na maioria de equipamentos movidos a diesel, sendo o número de cetano a propriedade que melhor demonstra a compatibilidade do diesel e do biocombustível. A cadeia longa, linear e não-ramificada dos ácidos graxos presentes nas matérias-primas do biodiesel, é quimicamente similar às cadeias dos n-alcenos do diesel, contribuindo para um número de cetano elevado, e conseqüentemente a um menor atraso na ignição do combustível. Além disso, o calor de combustão, o ponto de fluidez, a viscosidade e a estabilidade oxidativa são características relevantes do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Em 2019, a importação dos derivados de petróleo foi de, aproximadamente, 34,2 milhões de metros cúbicos, acarretando um dispêndio de 14 bilhões de dólares. No mesmo ano, a indústria nacional de biodiesel produziu 5,9 milhões de metros cúbicos, valor este cerca de 10% maior do que o montante registrado no ano anterior. Já o mercado do etanol teve um aumento de quase 7%, produzindo 35,3 milhões de metros cúbicos em 2019. Com base nesses dados, é importante destacar a dependência que o país ainda possui em relação ao petróleo, sendo que o desenvolvimento no uso de biocombustíveis proporciona a redução, em longo

prazo, na importação de petróleo e seus derivados, além de preservar as reservas existentes (ANP, 2020a).

Visando a redução na emissão de gases causadores do efeito estufa, o Brasil firmou como meta no Acordo de Paris (2015), sob a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, aumentar a participação de bioenergia sustentável na matriz energética brasileira para aproximadamente 18% até 2030. Com o intuito de atender aos compromissos estabelecidos, foi instituída, sob a Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), a qual possui como um dos objetivos promover de maneira adequada a expansão da produção e do uso de biocombustíveis na matriz energética nacional. Esta meta foi reforçada durante a abertura da 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP26). Nesta ocasião, foi apresentada a meta de se alcançar de 45% a 50% a participação das energias renováveis na matriz energética do país (BRASIL, 2017; BRASIL, 2021; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

Em relação à produção mundial do biodiesel, em 2018, a União Europeia (EU-28), foi responsável por 34% da produção global de 41 milhões de toneladas, seguida pelos Estados Unidos, Brasil e Argentina. No Brasil, em 2019, o maior volume de produção do biocombustível concentrou-se na região Centro-Oeste, enquanto que entre os estados o Rio Grande do Sul destacou-se como o maior produtor (ANP 2020b, UFOP, 2019).

2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

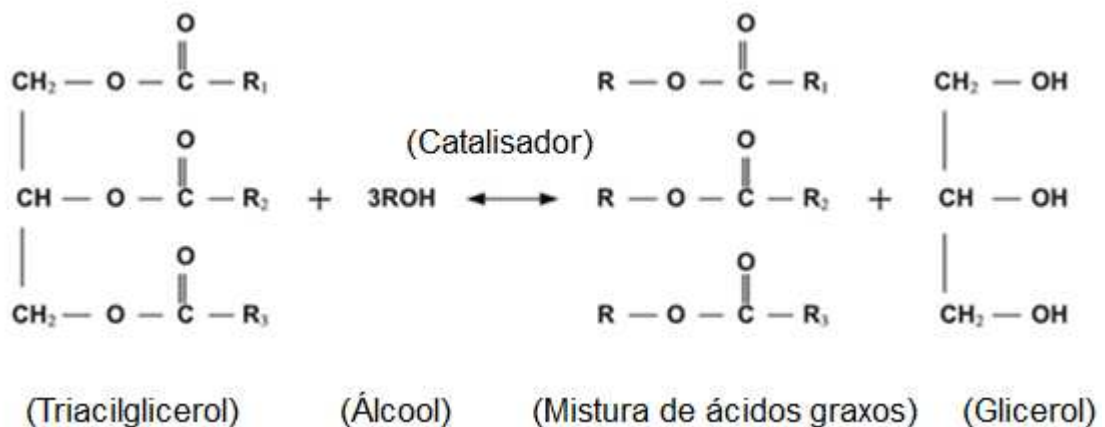
De maneira geral, óleos e gorduras podem ser convertidos em biodiesel, sendo que a fonte escolhida influencia fatores como custo, rendimento, composição e pureza do biocombustível. Shahid e Jamal (2011) relataram a existência de mais de 300 matérias-primas que poderiam ser aplicadas para a obtenção do biodiesel. Além disso, a escolha da matéria-prima possui uma forte relação com a região de produção. Na União Europeia, em 2018, os óleos de colza e de palma, representaram 70% de todas as matérias-primas utilizadas para a obtenção do biocombustível e, neste mesmo ano, o óleo de soja foi responsável por quase 68% de toda a produção brasileira (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; ANP, 2018; UFOP, 2019).

Com base na matéria-prima escolhida, o biodiesel pode ser classificado em três gerações. A primeira geração corresponde a fontes comestíveis como o óleo de palma ou de soja. Já a segunda geração refere-se a óleos não comestíveis, como os óleos de semente de seringueira e de pinhão-manso e a terceira geração compreende o biodiesel produzido a partir de microalgas. Ademais, as gorduras animais e os óleos de cozinha residuais elencam-se como fontes alternativas para a produção do biocombustível (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

2.3 Transesterificação

Entre os métodos aplicados para a conversão dos triacilgliceróis, constituintes dos óleos e gorduras, em biodiesel, a transesterificação caracteriza-se como o método mais comum. Esta reação, também denominada como alcoólise, consiste na reação de um álcool com um triacilglicerol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, resultando em ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol como coproduto, conforme a Figura 1 (KNOTHE *et al.*, 2006; SANTANA *et al.*, 2016).

Figura 1 – Reação de transesterificação



Fonte: Adaptado de SALEH; TREMBLAY; DUBÈ (2010a)

Na Figura 1, as denominações R_1 , R_2 e R_3 referem-se às cadeias de ácidos graxos. Nessa reação, o triacilglicerol é convertido sequencialmente em diacilglicerol, monoacilglicerol e, por fim, em glicerol; ou seja, di e monoacilglicerol são formados como intermediários na reação (KNOTHE *et al.*, 2006).

A transesterificação é uma reação que apresenta reversibilidade. Entretanto, a reação reversa é considerada negligenciável, visto que o glicerol formado é imiscível no produto, ocasionando a separação de fases. Para favorecer a reação no sentido de formação dos ésteres alquílicos, um excesso de álcool é utilizado. Os principais álcoois empregados na reação são o metanol, etanol, propanol e butanol. (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; KNOTHE *et al.*, 2006).

As principais vantagens do uso do metanol frente ao etanol referem-se ao primeiro possuir menor impedimento estérico, proporcionar um rendimento com menor consumo de álcool e promover melhor separação de fases. Todavia, além da toxicidade apresentada pelo metanol, o número de cetano (parâmetro de qualidade do combustível ligado à ignição em motores) é maior para os ésteres etílicos devido ao carbono adicional proveniente do etanol. Outro benefício do etanol refere-se à sua utilização em um país como o Brasil, onde existe disponibilidade da matéria-prima e tecnologia para sua produção, resultando em um biodiesel ambientalmente mais correto e com menor custo quando comparado ao uso do metanol. Além disso, na transesterificação de óleo de soja, Ghesti *et al.* (2009) obtiveram uma maior velocidade de reação ao utilizarem etanol devido à maior solubilidade das moléculas de triacilglicerol no álcool etílico (BRUNSCHWIG; MOUSSAVOU; BLIN, 2012; KNOTHE *et al.*, 2006).

Além da reversibilidade, a reação requer a aplicação de catalisadores, os quais podem ser componentes químicos (ácido ou base) ou enzimáticos. A principal vantagem da catálise homogênea frente à heterogênea é a maior velocidade da reação. A catálise homogênea alcalina utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), é o método mais preferível nas indústrias devido à sua simplicidade, alta conversão oferecida em um menor tempo de reação, à possibilidade de se operar em baixas temperaturas e pressões e ao menor ataque corrosivo quando comparada com os catalisadores ácidos. Na catálise homogênea ácida, destaca-se a utilização dos ácidos sulfúrico e clorídrico, sendo empregados para a esterificação de matérias-primas que apresentam quantidades significativas de ácidos graxos livres (AGL) (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Já na catálise enzimática, uma enzima como a lipase atua como biocatalisador e oferece como vantagens a realização da reação em condições operacionais amenas e evita reações paralelas como a saponificação. Contudo, o

preço e a estabilidade das enzimas são os principais desafios desse processo. Além disso, a reação em condições supercríticas é uma alternativa para acelerar a reação sem a necessidade de se utilizar catalisadores. Todavia, altas temperaturas e pressões são exigidas no processo, bem como alto consumo de metanol e de energia (MOAZENI; CHEN; ZHANG, 2019).

A ausência de água na transesterificação alcalina é um fator de suma importância, uma vez que a reação paralela de hidrólise pode ocorrer convertendo os ésteres alquílicos produzidos, bem como os triacilgliceróis, em ácidos graxos livres. Quando o meio reacional é básico, os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador e formar sabões (saponificação) reduzindo o rendimento em teor de ésteres e dificultando a separação das fases (KNOTHE *et al.*, 2006).

Para que exista um rendimento máximo na reação catalisada por bases é necessário que, além da ausência de água, o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal seja inferior a 0,5%. Contudo, algumas matérias-primas, como os óleos de fritura apresentam quantidades elevadas de ácidos graxos livres, uma vez que o emprego de altas temperaturas durante o processo de fritura gera a hidrólise dos triacilgliceróis. Tyagi e Vasishtha (1996) reportaram que o aquecimento do óleo de soja a 190°C por 70 horas aumentou o teor de ácidos graxos livres de 0,04% para 1,51%. Nesses casos, é recomendado que a reação de transesterificação ocorra em mais de uma etapa. Primeiramente reage-se o óleo com álcool na presença de um catalisador ácido (esterificação) para promover a redução na acidez dos produtos formados. Caso o teor de ácidos graxos livres seja maior do que o recomendado para a catálise alcalina, uma nova esterificação é efetuada. Na etapa seguinte, o óleo é, então, transesterificado por catálise alcalina (GHESTI *et al.*, 2009; SABUDAK; YILDIZ, 2010; SHAHID; JAMAL, 2011).

A temperatura é uma das variáveis que afeta de maneira significativa o rendimento e a taxa de reação. Embora a reação possa ser realizada na temperatura ambiente, de maneira geral, a transesterificação é conduzida na faixa entre 50 e 75°C. A taxa de reação tende a aumentar com a elevação desse parâmetro e, além disso, temperaturas maiores diminuem a viscosidade do óleo e aumentam a mistura dos reagentes. Entretanto, de acordo com a matéria-prima utilizada, há um valor de temperatura ótimo para a reação de transesterificação, sendo que acima desse ponto a reação paralela de saponificação e a evaporação do

álcool utilizado podem ocorrer (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN, 2019; SHAHID; JAMAL, 2011).

Em relação ao tempo de reação, o rendimento tende a ser máximo com tempos menores do que 90 minutos. Além disso, o emprego de catalisadores básicos acelera o tempo de reação frente à catálise ácida. Freedman, Pryde e Mounts (1984) obtiveram conversões de ésteres entre 93 e 98% com a catálise básica de quatro óleos vegetais refinados após o período de uma hora (LEUNG, D.; WU; LEUNG, M., 2010).

A razão molar óleo: álcool também é um fator que influencia no rendimento em ésteres. A estequiometria da transesterificação requer 3 mols de álcool para 1 mol de triacilgerol para formar 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Contudo, um excesso de álcool é empregado para favorecer a formação dos ésteres. De maneira semelhante ao tempo de reação, o tipo de catálise influencia na quantidade de álcool utilizada. Enquanto na catálise básica a razão molar de 1:6 (óleo: álcool) é suficiente para conversão dos triacilglicerois, na catálise ácida esta proporção está em torno de 1:15 (LEUNG, D.; WU; LEUNG, M., 2010).

2.4 Especificação do biodiesel

Ao final da reação, o biodiesel produzido só poderá ser comercializado caso atenda as propriedades físico-químicas especificadas pelos órgãos competentes, sendo necessárias etapas posteriores de separação e purificação dos ésteres. No Brasil, a resolução número 7 de 19/03/2008 da ANP determina a qualidade do biodiesel B100 com base nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “Internacional Organization for Standardization” (ISSO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). Logo, a especificação brasileira é similar às especificações internacionais, apresentando algumas mudanças para atender às características das matérias-primas nacionais (BRASIL, 2008). As especificações para enquadramento do biodiesel como biocombustível são exibidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Especificação do biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, max.	mg kg ⁻¹	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg kg ⁻¹	24	15995	-	EN 12662
Ponto de Fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio+Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15554 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 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio,máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	%massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	%massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	%massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	%massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	%massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	%massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	hora	6 12*	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: BRASIL (2014); *BRASIL (2019)

Entre as características estabelecidas pela ANP, encontra-se o número de cetano, o qual se refere ao tempo de atraso da ignição de um combustível após sua injeção. Um alto número de cetano implica em um menor atraso de ignição. Quanto mais longas as cadeias de carbono de ácidos graxos ou quanto menor o número de insaturações das moléculas, maior será o número de cetano (DEMIRBAS, 2010).

Em relação ao parâmetro densidade, o biodiesel apresenta um valor maior do que o do diesel mineral. A estrutura molecular e a presença de impurezas influenciam diretamente na densidade do biocombustível. Além disso, de forma semelhante ao número de cetano, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster e quanto menor o número de insaturações presentes nas moléculas, maior a densidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A viscosidade, por sua vez, é uma propriedade que afeta a operação do equipamento de injeção de combustível. Os óleos vegetais apresentam uma viscosidade muito maior do que a do diesel, entretanto a transesterificação diminui a viscosidade dos triacilgliceróis em um fator de aproximadamente oito. O aumento no número de átomos de carbono e no grau de saturação de uma molécula proporciona um aumento da viscosidade (DEMIRBAS, 2010; KNOTHE *et al.*, 2006).

O teor de água no biodiesel é um fator que está associado à proliferação de microrganismos e à corrosão em tanques de estocagem devido ao depósito de sedimentos. Por sua vez, o índice de acidez deve ser monitorado durante a estocagem do biodiesel, visto que alterações dos valores indicam a presença de água interferindo diretamente na qualidade do biocombustível (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

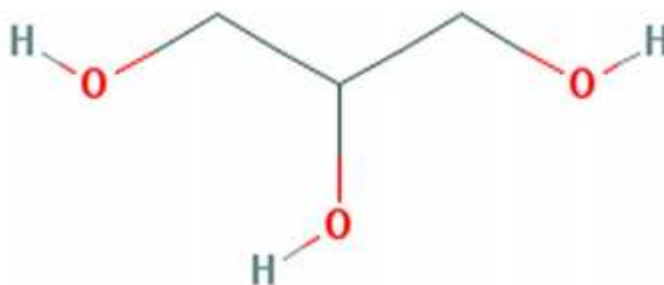
Conforme apresentado no Quadro 1, o teor de glicerol livre permitido pela ANP é de 0,02% em massa. Um alto valor de glicerol livre pode levar a problemas no sistema de injeção de combustível e ocasionar corrosão do motor. Além disso, a decomposição térmica do glicerol emite a acroleína, que é uma substância altamente tóxica e cancerígena. Frente a estes fatores, a determinação do teor de glicerol livre é um dos maiores indicadores da qualidade do biodiesel (MONTEIRO *et al.*, 2008; RINALDI *et al.*, 2007).

2.5 Separação de fases e purificação do biodiesel

Além do biodiesel e do glicerol, a mistura reacional proveniente da transesterificação contém álcool residual, catalisador, mono, di e triacilgliceróis. Esses e outros contaminantes devem ser separados dos ésteres para que possam ser utilizados como combustível (VAN GERPEN, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2008). Os processos que envolvem a etapa de separação e purificação do biodiesel são determinantes para que o produto final apresente a qualidade exigida pela ANP.

A separação do glicerol é um dos pontos críticos na produção de biodiesel. O glicerol é um álcool (propano-1,2,3-triol) de baixa toxicidade com fórmula química $C_3H_8O_3$ (Figura 2). O ponto de ebulição, viscosidade e densidade deste composto são iguais a 290°C , $1,5 \text{ Pa s}$ e $1,261 \text{ g cm}^{-3}$ (a 20°C), respectivamente. A alta viscosidade e temperatura de ebulição do glicerol estão atreladas a extensa ligação de hidrogênio intermolecular (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

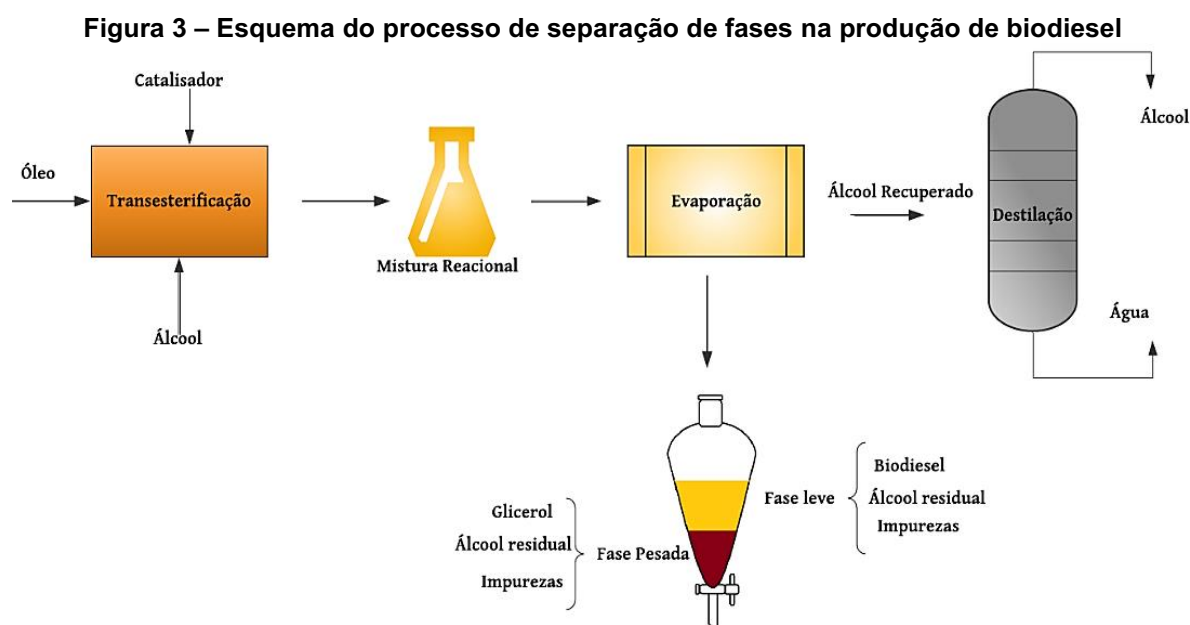
Figura 2 – Estrutura molecular do glicerol



Fonte: WERNKE (2014)

A presença dos três grupos hidroxila torna o glicerol completamente solúvel em água e álcoois. Devido a esta solubilidade, o álcool residual presente na mistura final atua como um solubilizador entre o biodiesel e o glicerol, e pode dificultar a separação de fases. Embora alguns autores orientem a remoção do álcool após a retirada do glicerol para evitar a reversibilidade da reação, a recuperação do álcool por evaporação a vácuo antes de realizar a decantação, é uma etapa que favorece a separação. Na decantação, ocorre a formação de duas fases; a fase mais pesada composta por glicerol, álcool residual, água e por impurezas provenientes da matéria-prima, e a fase mais leve constituída de uma mistura de ésteres, álcool

residual e impurezas. Já o álcool recuperado é submetido a um processo de destilação para a retirada de água (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2005). A Figura 3 apresenta esquematicamente o processo descrito anteriormente.



Fonte: Autoria própria (2021)

A produção de biodiesel gera em torno de 10% de glicerol como coproduto e sua purificação agrega um alto valor químico e comercial, podendo ser utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos como glicerina purificada. O refino do glicerol é feito por destilação a vácuo, removendo o etanol e resultando em uma glicerina límpida e transparente (YANG; HANNA; SUN, 2012; PARENTE, 2003).

Todavia, mesmo com a separação de fases, uma quantidade de glicerol livre pode manter-se dispersa no biodiesel na forma de gotículas suspensas ou como uma pequena fração, sendo necessária sua remoção para evitar os problemas destacados anteriormente (KNOTHE *et al.*, 2006).

O processo convencional e mais utilizado para a purificação da fase éster é a lavagem com água, uma vez que por meio desta técnica obtém-se um alto grau de refino do biodiesel (VELIJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014). Neste método de purificação, o biodiesel é inicialmente neutralizado com solução ácida antes de ser lavado com água. O principal objetivo da adição de ácido é a neutralização do catalisador remanescente, convertendo qualquer quantidade de sabão formada

durante a transesterificação, com o intuito de diminuir o volume de água gerado (ALVES *et al.*, 2013).

Durante a lavagem, água quente (50-60°C) é utilizada repetidas vezes para dissolver as impurezas do biodiesel tornando-se, então, impura. Estima-se, que neste processo, aproximadamente 10 litros de efluentes são produzidos para a purificação de um litro de biodiesel, sendo indicada na literatura a geração global de 28 milhões de m³ de água de lavagem por ano em 2011 (MOZAFFARIKHAH *et al.*, 2017; SALEH; TREMBLAY; DUBÈ, 2010a). O efluente proveniente da purificação do biodiesel é um líquido viscoso, alcalino, de coloração branca, e perigoso ao meio ambiente por apresentar uma alta quantidade de óleo residual, sais solúveis, catalisador remanescente, glicerol, sabões e outras impurezas orgânicas (VELIJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014).

Embora alguns autores tenham sugerido possíveis usos deste resíduo, como a digestão anaeróbica para a produção de biogás, de maneira geral o efluente passa por tratamentos integrando etapas físicas, químicas e biológicas, antes de ser lançado em um corpo hídrico (VELIJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014). Além da geração de águas residuais com alto potencial poluidor, a lavagem aquosa aumenta, também, o custo de produção e leva a perdas de biodiesel na forma de emulsões e sabões (FADHIL *et al.*, 2012). Outra desvantagem deste método de purificação é a necessidade de uma etapa posterior de secagem, por evaporação a vácuo ou *flasheamento*, uma vez que o teor de água encontra-se acima do limite especificado para a comercialização do biocombustível (PARENTE, 2003).

Considerando esta problemática, nos últimos anos métodos alternativos têm sido estudados para substituir a lavagem com água. Entre estes incluem-se a tecnologia de membranas e a adsorção. No primeiro processo, as membranas oferecem um produto final de alta pureza, com menor consumo energético e com benefícios ambientais, enquanto a adsorção remove eficientemente impurezas como o glicerol e ainda possibilita o emprego de adsorventes de baixo custo.

Saleh, Tremblay e Dubè (2010a) fizeram uso do processo de separação por membranas na etapa de purificação do biodiesel em termos do teor de glicerol livre, e como resultado verificaram que menores impactos ambientais e reduções no custo de operação poderiam ser alcançados quando comparados com o processo convencional de lavagem aquosa. Já Fadhil *et al.* (2012), purificaram biodiesel

utilizando carbonos ativados produzidos a partir de resíduos de chá, e além de obterem maiores rendimentos (porcentagem de biodiesel purificado relativa à porcentagem do biodiesel antes da purificação), as propriedades do combustível foram melhores quando comparadas à lavagem aquosa. Em vista disso, o desenvolvimento de processos que sejam menos agressivos ambientalmente atrelados a uma redução no custo de produção é essencial para propor cada vez mais melhorias na purificação do biodiesel.

2.6 Processo de separação por membranas

De maneira geral, as membranas correspondem a barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies da solução e permitem a passagem de algum componente da mistura de maneira seletiva. Os diferentes componentes presentes na solução são separados de acordo com seus tamanhos ou, também, pela afinidade com o material da membrana (ATADASHI *et al.*, 2011).

Para que ocorra o transporte de um componente através da membrana uma força motriz deve atuar sobre a mesma. Nos processos comerciais de separação com membrana a força motriz corresponde ao gradiente de potencial químico ou elétrico. Contudo, em sua grande maioria, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, em termos apenas do gradiente de pressão e de concentração. Além disso, o transporte das diferentes espécies ocorre tanto pelo mecanismo de convecção como pelo mecanismo de difusão. O desempenho na separação é afetado por fatores como a composição da membrana, a temperatura, a pressão, o fluxo e as interações dos componentes alimentados com a superfície da membrana (ATADASHI *et al.*, 2011; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Do ponto de vista morfológico, as membranas são divididas em isotrópicas e anisotrópicas. A primeira classe refere-se a membranas com composição e estrutura completamente homogênea, isto é, membranas simétricas. Já as membranas anisotrópicas não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de toda sua estrutura sendo, portanto, membranas assimétricas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Nestas duas categorias é possível subdividir as membranas em densas ou porosas. Quando o transporte dos componentes engloba uma etapa de solubilização

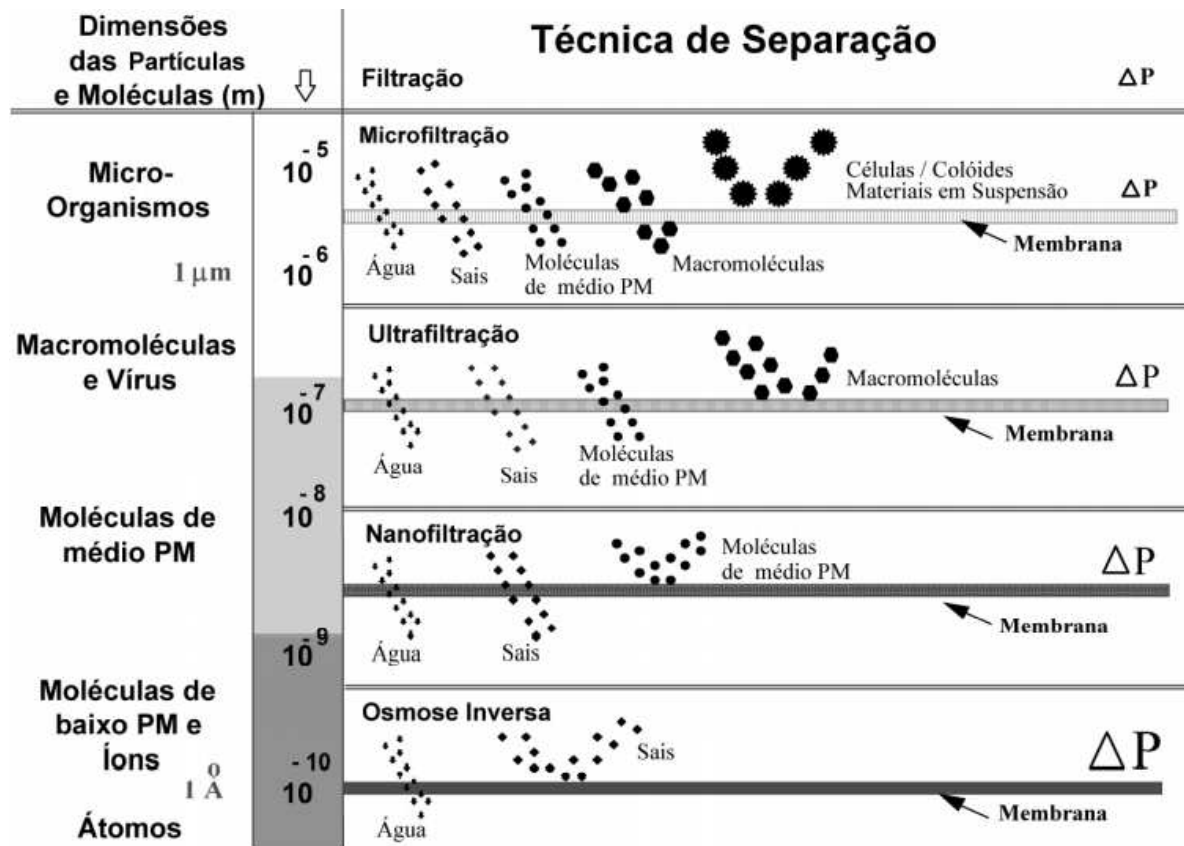
e outra de difusão através do material constituinte da membrana, esta é considerada densa. Com as membranas densas, solutos de tamanhos similares podem ser separados desde que a solubilidade dos componentes no material da membrana seja diferente. Já no caso de membranas porosas, a separação dos solutos da mistura é função principalmente do peso molecular e da distribuição de poros (BAKER, 2004).

Além disso, as membranas anisotrópicas apresentam uma região superior, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando o mesmo material constitui estas duas regiões a membrana é caracterizada como integral, e de maneira contrária denomina-se composta (BAKER, 2004).

As membranas podem ser divididas, também, de acordo com os materiais que as constituem. Entre estes materiais estão os compostos orgânicos que dão origem às membranas poliméricas, e os inorgânicos, os quais englobam metais e materiais cerâmicos. As principais vantagens das membranas cerâmicas frente às poliméricas baseiam-se na maior resistência térmica e química, aliadas a um tempo maior de vida útil. Entretanto, as membranas poliméricas apresentam um menor custo e maior facilidade de produção em comparação com as membranas cerâmicas. Além disso, as membranas poliméricas possibilitam a incorporação de materiais em sua composição que aumentam a seletividade em relação ao soluto de interesse e diminuem a incrustação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; LU *et al.*, 2007).

A pressão como força motriz (Figura 4) é utilizada para concentrar e também purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) correspondem a uma extensão dos processos clássicos de filtração que utilizam, na sequência apresentada, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, isto é, poros cada vez menores.

Figura 4 – Características dos processos de separação por membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz



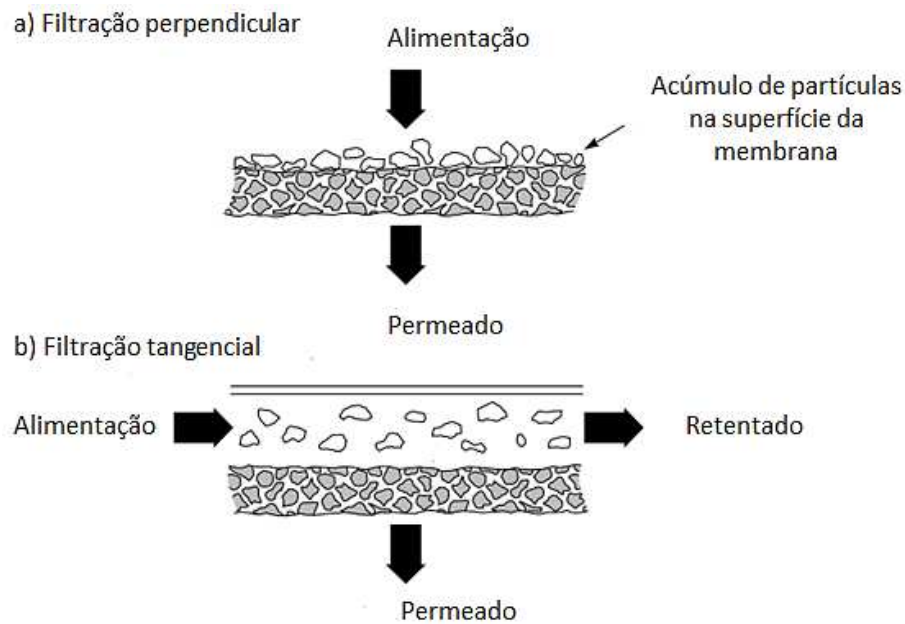
Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006)

Na microfiltração, as membranas apresentam poros na faixa entre 0,1 e 10 μm, retendo materiais em suspensão e emulsões e a pressão aplicada dificilmente ultrapassa 3 bar. Em nível industrial, a microfiltração é utilizada para a esterilização de produtos farmacêuticos e de bebidas como vinho e cerveja, bem como no tratamento de água potável. A ultrafiltração, por sua vez, é utilizada quando deseja-se purificar soluções contendo macromoléculas ou com solutos de massa molar entre 10^3 e 10^6 Dalton. As membranas apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm e a diferença de pressão através da membrana varia na faixa de 2 a 10 bar. Industrialmente são empregadas, por exemplo, para a concentração de gelatinas e na clarificação de sucos (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

No processo de separação por membranas dois modos de operação podem ser aplicados: a filtração perpendicular ou frontal (“*dead-end filtration*” ou “*in-line filtration*”) e a filtração tangencial (“*cross-flow filtration*”). No primeiro modo, a alimentação é frontal à superfície da membrana, enquanto no segundo a

alimentação é paralela à superfície. No modo de filtração frontal, a operação é fundamentalmente transiente, visto que o permeado atravessa a membrana e o soluto de interesse é retido, acumulando-se na superfície. Com a filtração tangencial, o permeado é transportado transversalmente à superfície da membrana e o acúmulo do material retido na superfície é limitado (BAKER, 2004). A Figura 5 ilustra os dois modos de operação.

Figura 5 – Modos de operação de filtração no processo de separação por membranas



Fonte: Adaptado de BAKER (2004)

2.6.1 Membranas poliméricas

As membranas de microfiltração e de ultrafiltração comercialmente disponíveis são fabricadas a partir de inúmeros materiais poliméricos como poliacrilonitrila (PAN), polietersulfona (PES), polisulfona (PSf), acetato de celulose (CA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). De maneira semelhante às membranas comerciais, membranas com propriedades e morfologias desejadas podem ser obtidas pela síntese em laboratório utilizando técnicas adequadas (AHMAD; GURIA; MANDAL, 2020).

As membranas com propriedades adsorptivas vêm ganhando destaque no campo de pesquisa com membranas por combinarem as vantagens da adsorção e da separação por membranas. A adsorção pode atuar como um mecanismo que

determina a eficiência da membrana, proporcionando seletividade, permeabilidade e estabilidade. Estas membranas são mais prospectivas para mecanismos com cinéticas rápidas, considerando o curto tempo de residência nas operações com membranas, e para a adsorção de substâncias traços em soluções, já que há uma quantidade limitada de adsorvente na superfície da membrana (HAO *et al.*, 2021; JULBE; DROBEK; AYRAL, 2019).

As membranas adsortivas podem ser divididas em três categorias de acordo com a sua estrutura: homogêneas, de matriz mista e composta. A primeira categoria refere-se às membranas que possuem a mesma composição e uma única fase e são divididas em orgânicas e inorgânicas, enquanto as membranas de matriz mista apresentam os adsorventes dispersos na matriz polimérica. Por sua vez, as membranas compostas contém o adsorvente na forma de camada e dependendo da localização desta camada na membrana, são caracterizadas como membranas compostas de superfície ou compostas em sanduíche. Os adsorventes mais comuns empregados na fabricação de membranas adsortivas são o óxido de grafeno, grafeno, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e a zeólita (HAO *et al.*, 2021; JULBE; DROBEK; AYRAL, 2019).

Saiful *et al.* (2018) prepararam uma membrana de matriz mista com a adição de partículas de purolite (troca iônica) em uma solução polimérica de quitosana, para a remoção de impurezas do biodiesel. Como resultado, esta membrana adsortiva proporcionou a remoção de 62,3% de glicerol, 77,0% de sabões e 84% de ácidos graxos livres.

Em relação à metodologia de produção das membranas poliméricas, o método mais empregado para o preparo de membranas anisotrópicas é o processo de Loeb-Sourirajan, conhecido como técnica de inversão de fases. A primeira etapa deste método consiste na preparação da solução polimérica utilizando o polímero de interesse e um solvente no qual o polímero seja completamente solúvel. Além disso, durante o preparo da solução é possível inserir aditivos para a produção de membranas com propriedades adsortivas (AHMAD; GURIA; MANDAL, 2020; BAKER, 2004; NUNES; PEINEMANN, 2006).

Em seguida, a mistura homogênea e termodinamicamente estável é desestabilizada realizando-se o espalhamento da solução polimérica em uma superfície plana e precipitando o filme formado. A precipitação ocorre por imersão do

filme líquido em um banho de coagulação em que há um não-solvente, normalmente água destilada, o qual é solúvel no solvente e insolúvel para o polímero. A troca do solvente e não-solvente torna o sistema termodinamicamente estável, em uma condição na qual a energia livre mínima de Gibbs é atingida devido à formação de duas fases. A fase rica em polímero dá origem à estrutura da membrana e a fase pobre em polímero forma os poros. A estrutura e morfologia da membrana obtida são influenciadas por parâmetros como a quantidade de polímero utilizada e a interação entre o polímero, o solvente e o não-solvente, que controla a taxa de precipitação (AHMAD; GURIA; MANDAL, 2020; BAKER, 2004; NUNES; PEINEMANN, 2006).

Um parâmetro importante no estudo com membranas refere-se à permeabilidade a um solvente puro. A permeabilidade está relacionada à facilidade que a membrana oferece ao fluxo de um dado solvente e é medida como o volume do líquido que atravessa uma unidade de superfície da membrana por uma unidade de tempo sob um determinado gradiente de pressão (DAVIS; GREBENYUK, V.; GREBENYUK, O., 2006).

Quando a membrana é inerte ao solvente puro utilizado no processo e não é deformada pela ação da pressão, o fluxo permeado é constante com o tempo apresentando uma dependência linear com a pressão. Contudo, o fluxo permeado de um solvente puro em membranas poliméricas porosas frequentemente decai com o tempo, indicando que a membrana passa por alterações em sua estrutura que causam sua compactação (HANDGE, 2016).

A compactação pode ser considerada como uma compressão da membrana sob a pressão aplicada resultando na deformação dos poros e no decréscimo na porosidade da membrana, que por sua vez, implica no declínio do fluxo. Além disso, esse fenômeno é dependente do tempo e determinado pelas propriedades viscoelásticas do polímero (HANDGE, 2016; VOLKOV, 2016).

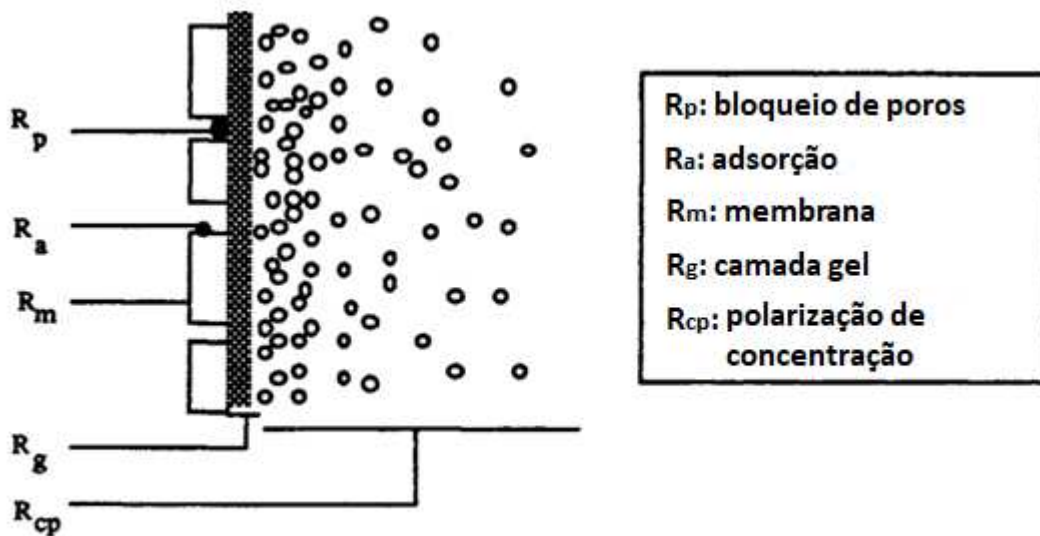
Para que o declínio de fluxo devido à compactação não seja confundido com o *fouling* é recomendado que antes do processo de separação a membrana seja submetida a uma pressão superior à pressão de trabalho. Utilizando-se solvente puro, o fluxo é medido em função do tempo até manter-se estável. Posteriormente, deve-se diminuir gradualmente a pressão transmembrana até a pressão de operação e verificar a estabilidade do fluxo nas pressões analisadas indicando,

então, que a compactação foi uniforme em toda extensão da membrana (VOLKOV, 2016).

2.6.2 Resistências ao fluxo permeado

Em geral, o comportamento típico observado no processo de separação por membranas é um decréscimo do fluxo com o tempo. Esse declínio pode ser causado pela polarização de concentração e pelo *fouling* (incrustações), sendo que a adsorção, a formação de uma camada de gel na superfície da membrana e o bloqueio de poros são os principais causadores da incrustação. Estas alterações geram resistências adicionais ao fluxo permeado conforme apresentado na Figura 6 (MULDER, 1995).

Figura 6 – Tipos de resistências ao fluxo permeado através de uma membrana



Fonte: Adaptado de MULDER (1995)

Devido à capacidade das membranas em transportar um componente mais rapidamente do que outros, ou em determinados casos reter completamente os solutos, ocorre o aumento na concentração das espécies retidas próximo à superfície. Uma vez que a concentração do soluto próximo à superfície da membrana apresenta valor maior do que no seio da solução, há a tendência para um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar à solução. A este fenômeno

dá-se o nome de polarização de concentração, sendo inerente a qualquer processo de transporte seletivo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1995).

Já a camada gel, ilustrada na Figura 6, é formada pelo aumento significativo da concentração de espécies na superfície da membrana. Além disso, devido à porosidade, alguns solutos podem penetrar no interior da membrana e ocasionar a resistência pelo bloqueio de poros (R_P) ou serem adsorvidos na superfície da membrana por interações físico-químicas (R_A) (MULDER, 1995).

O declínio de fluxo tem uma influência negativa na operação com membranas e os fenômenos causadores devem ser analisados para reduzirem sua incidência. A polarização de concentração é um fenômeno reversível que ocorre logo no início do processo de separação e, após a limpeza, a permeabilidade da membrana pode ser restaurada. Já o *fouling* é considerado total ou parcialmente irreversível e ocorre ao longo do tempo de filtração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.6.3 Aplicação de membranas para a purificação de biodiesel

Os processos de separação por membranas são amplamente utilizados nas indústrias alimentícias, na biotecnologia, na clarificação de bebidas, na purificação de água e no tratamento de efluentes. Em alguns trabalhos, o processo com membranas é aplicado em conjunto com a reação de transesterificação usando reatores de membranas. Essa tecnologia permite a eliminação de componentes como o glicerol e sabões assim que são formados, resultando em um biodiesel com alto grau de refino. Na última década, estudos têm sido realizados aplicando membranas na etapa de purificação de biodiesel com o intuito de substituir a lavagem com água (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; HAJILARY; REZAKAZEMI; SHIRAZIAN, 2018).

Wang *et al.* (2009) desenvolveram um dos primeiros estudos envolvendo a purificação do biodiesel por membranas. Ao utilizarem membranas cerâmicas de 0,1 μm , após a etapa de decantação, para purificar biodiesel metílico obtido da transesterificação alcalina de óleo de palma refinado, os autores obtiveram um valor de 0,0108% de glicerol livre no permeado.

Saleh, Trembay e Dubè (2010a) estudaram a eficiência de membranas

poliméricas de poliacrilonitrila (PAN) de 100 kDa na ultrafiltração de biodiesel metílico proveniente da transesterificação alcalina de óleo de canola, após a separação de fases por decantação. Como resultado, foi observado que a adição de pequenas concentrações de água, antes da separação, influenciou positivamente na remoção de glicerol livre. Após a adição de 0,2% de água, o teor de glicerol passou de 0,04% para 0,013%.

Em um trabalho posterior, Saleh, Dubè e Trembay (2010b) avaliaram o comportamento da concentração de álcool, sabões, água e glicerol no processo de separação por membranas. Como conclusão, notaram que a adição de água favorece o processo devido ao aumento dos aglomerados de caráter polar, mas por outro lado a presença do metanol e dos sabões diminui a eficiência da separação.

Posteriormente, Saleh, Dubè e Trembay (2011) examinaram o desempenho de membranas cerâmicas com diâmetros de poros iguais a 0,2 e 0,05 μm , empregando temperaturas de 0, 5 e 25°C. Os melhores resultados foram obtidos na maior temperatura e com a membrana de menor diâmetro de poros, obtendo-se o biodiesel com teor de glicerol abaixo de 0,02%.

Gomes, Pereira e Barros (2010) também concluíram que uma alta concentração de álcool, aproximadamente 20%, na mistura a ser filtrada afeta de maneira negativa a separação do biodiesel e do glicerol. Uma retenção de 99,6% de glicerol foi obtida com uma membrana cerâmica de 0,2 μm quando a alimentação apresentava 5% de etanol.

Em outro estudo, Gomes, Arroyo e Pereira (2011) utilizaram uma membrana cerâmica com diâmetro de poro de 0,2 μm na separação de glicerol e biodiesel de óleo de soja degomado, obtido por transesterificação alcalina, e obtiveram uma concentração de glicerol no permeado inferior a 0,02%. Além disso, em concordância com os estudos de Saleh, Dubè e Trembay (2010b), os autores mostraram que a adição de água acidificada permitiu uma maior remoção de glicerol presente na fase éster. O ácido atua neutralizando o catalisador residual e transforma os sabões em sais solúveis em água; já a água proporciona a formação de aglomerados de tamanhos maiores, contendo o glicerol, sais e outras substâncias polares, facilitando, portanto, a retenção pela membrana.

Posteriormente, Gomes, Arroyo e Pereira (2013) estudaram a adição de 10%, 20% e 30% de água acidificada à mistura proveniente da transesterificação

alcalina de óleo de soja degomado submetida ao processo de micro e ultrafiltração com membranas cerâmicas. Os autores relataram que a adição de 10% de água acidificada à mistura reacional, sem realizar a decantação, além de reduzir o *fouling* na membrana promoveu um fluxo permeado com teor de glicerol livre menor que 0,02%.

Gomes, Arroyo e Pereira (2015) examinaram, também, a influência da qualidade do óleo na separação de glicerol por ultrafiltração com membranas cerâmicas. Para isso, os autores compararam o uso de óleo de soja degomado, óleo de soja refinado, óleo de canola bruto e óleo de canola refinado e demonstraram que a presença de ácidos graxos livres no óleo contribui positivamente para a formação de aglomerados de tamanhos maiores. A ultrafiltração com óleo de canola bruto, o qual apresenta maior acidez, proporcionou uma melhor retenção de glicerol pela membrana, menor *fouling* e maior valor de fluxo estabilizado.

Alves *et al.* (2013) purificaram biodiesel metílico de óleo de soja, usando KOH como catalisador, com membranas poliméricas de micro e ultrafiltração após a separação de fases por decantação. Entre as membranas analisadas o teor de glicerol livre exigido pela legislação só foi alcançado por meio da membrana de ultrafiltração de 10 kDa. Neste estudo, a adição de água acidificada também proporcionou maior remoção de glicerol no permeado.

Atadashi *et al.* (2014) utilizaram a ultrafiltração com membranas cerâmicas para remover resíduos de catalisador (hidróxido de potássio) da fase rica em ésteres metílicos de óleo de palma, reduzindo o valor de 8,328 mg L⁻¹ para 0,312 mg L⁻¹.

Torres *et al.* (2017a) prepararam membranas poliméricas de 7 e 5 kDa para estudarem a redução de glicerol em biodiesel etílico obtido da transesterificação alcalina de óleo de soja após a etapa de decantação. Com a adição de 0,5% de água à solução de biodiesel houve maior desempenho na remoção, entretanto os autores concluíram que há necessidade de melhorias para enquadrar o teor de glicerol dentro das normas.

Em outro trabalho, Torres *et al.* (2017b) realizaram a purificação da fase contendo ésteres etílicos com membranas de nanofiltração fabricadas com fluoreto de polivinilideno (PVDF) como suporte e polidimetilsiloxano (PDMS) como camada de revestimento. Uma retenção de 70% de glicerol e de 40% de sabões foi alcançada com a membrana contendo 12% de PDMS. Além disso, a membrana

apresentou excelente estabilidade para a permeação de biodiesel.

Outro estudo envolvendo a ultrafiltração com membranas poliméricas foi realizado por Rodriguez *et al.* (2018). Os autores utilizaram misturas sintéticas para avaliar a eficiência de membranas compostas no fluxo permeado. Diferentemente dos demais estudos, o biodiesel foi retido pela membrana enquanto o permeado foi composto por glicerol, etanol, sabões e água. Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 60°C e 8 bar, gerando um fluxo de 12,6 L m⁻² h⁻¹. Além disso, concluíram que a temperatura é uma variável importante no processo, sendo que um aumento de 10°C duplica o valor do fluxo permeado.

Noriega, Narváez e Habert (2018) avaliaram a ultrafiltração de misturas sintéticas contendo biodiesel, glicerol e metanol com uma membrana de fibra oca de PES e somente a fase rica em glicerol atravessou a membrana. Os autores concluíram que o aumento da temperatura, bem como o aumento na quantidade de metanol da mistura, favoreceu a permeabilidade do glicerol. Por outro lado, o tamanho de poros não teve influência sobre este parâmetro.

Sokač *et al.* (2020) usaram quatro membranas poliméricas: polipropileno (PP), PES, PAN e celulose regenerada para remover glicerol do biodiesel produzido por transesterificação catalisada por lipase, realizando a etapa prévia de separação de fases. A membrana de poliácrlonitrila foi a mais eficiente para o processo, sendo reutilizada por seis vezes e garantindo um teor de glicerol livre de 0,006%.

Com base nos trabalhos publicados, destaca-se que a separação direta de uma mistura real de biodiesel utilizando membranas poliméricas ainda não foi estudada. Além disso, nenhum estudo avaliou a incorporação de resíduos lignocelulósicos nas membranas para purificar biodiesel.

2.7 Adsorção

2.7.1 Conceitos básicos de adsorção

A adsorção é caracterizada como uma operação de transferência de massa baseada na capacidade de alguns sólidos em concentrar substâncias específicas de um fluido em suas superfícies (TIEN, 2019). Por meio deste processo, é possível separar ou purificar um determinado fluido de interesse. Os sólidos utilizados nesta

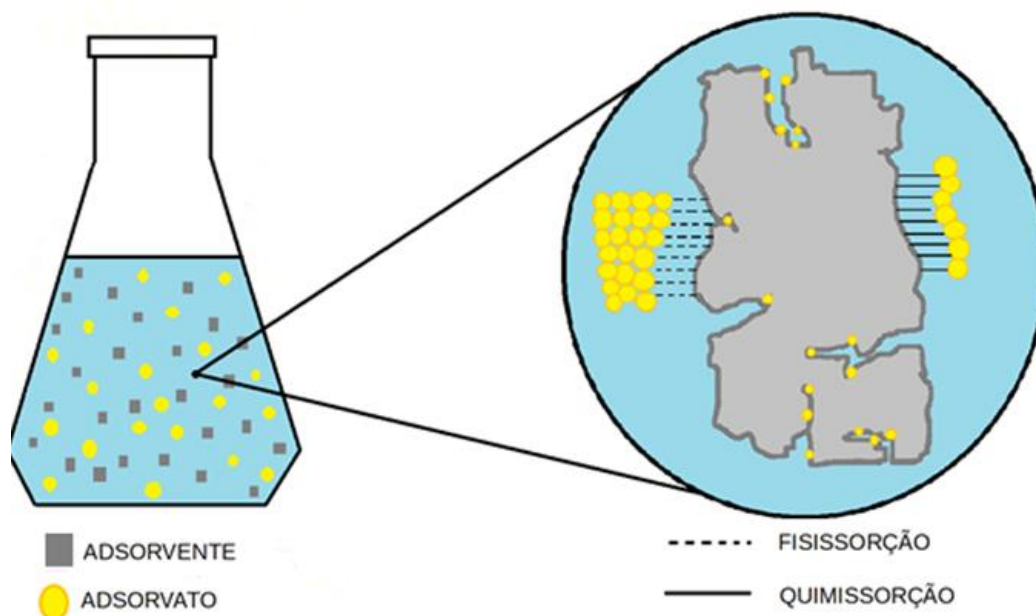
operação são denominados adsorventes e geralmente apresentam-se como partículas porosas; já a espécie que se acumula na interface do material é designada como adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A superfície de um adsorvente é dada como externa quando as saliências ou cavidades possuem largura maior que a profundidade, e no caso das cavidades ou poros apresentarem uma profundidade maior que a largura, a superfície é caracterizada como interna. Independentemente do tipo de superfície, nenhuma é totalmente lisa. Nestas áreas há vales e picos em que os átomos ou moléculas na superfície do sólido possuem energia devido a forças desbalanceadas. Quando os átomos ou moléculas de um fluido próximo colidem com a superfície do sólido, são atraídos por estas forças e tendem a permanecer na superfície, a menos que obtenham energia cinética suficiente para serem dessorvidos (HU; XU, 2020; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Dependendo do tipo de força de adsorção, esta operação pode ser dividida em fisissorção ou quimissorção (Figura 7). No primeiro tipo, nenhuma troca de elétrons é observada, o que ocorre são atrações intermoleculares (forças de van der Waals), entre locais de energia favorável, que mantêm o adsorvato na superfície e que podem dar origem a multicamadas. Normalmente esta adsorção acontece em baixas temperaturas (inferior a 150°C) e de maneira não seletiva. Devido a essas atrações serem fracas e a energia envolvida ser baixa, a substância adsorvida pode ser facilmente separada do adsorvente (HU; XU, 2020; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Na quimissorção há uma troca de elétrons entre os sítios específicos na superfície e as moléculas do fluido, dando origem a uma ligação química e a formação de uma única camada molecular. Por apresentar uma energia maior do que a fisissorção, esta adsorção é mais forte e mais estável mesmo que as temperaturas sejam elevadas. Além disso, a fisissorção e a quimissorção não são operações isoladas, podendo ocorrer simultaneamente (HU; XU, 2020; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Figura 7 – Representação da fisissorção e da quimissorção



Fonte: Autoria própria (2021)

Uma característica importante na adsorção é a estrutura porosa, ou seja, o número total de poros, seus formatos e tamanhos, que implicam diretamente na capacidade de adsorção de um material. Os poros são divididos em macro, meso e microporos quando apresentam diâmetros superiores a 50 nm, entre 2 e 50 nm e inferiores a 2 nm, respectivamente. No caso de adsorventes porosos, as moléculas do fluido são transportadas dos macroporos para os mesoporos e, por fim, entram nos microporos, sendo que estes últimos constituem a maior parte da superfície interna e contribuem majoritariamente para o volume total de poros (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Por ser um fenômeno de superfície, a adsorção é diretamente proporcional à superfície específica, que pode ser descrita como a porção de uma superfície total disponível para a adsorção (AKTAR, 2020). Contudo, quando o intuito da adsorção é remover moléculas grandes de uma solução, uma maior superfície não implica necessariamente em uma maior remoção, uma vez que alguns poros podem ser inacessíveis para estas moléculas. Nestes casos, deve-se levar em consideração a superfície efetiva, que é definida como a superfície de poros com tamanho maior que a dimensão molecular do adsorvato de interesse (HADI *et al.*, 2015).

A temperatura também é uma variável que afeta o processo de adsorção. O aumento da temperatura proporciona uma diminuição da viscosidade da solução, o

que favorece a difusão das moléculas do adsorvato do seio da solução para a superfície do adsorvente. Todavia, este aumento de temperatura pode ocasionar uma maior mobilidade das moléculas já adsorvidas e levar à dessorção. Assim, há a necessidade de avaliação da temperatura ótima para cada processo de adsorção (LUO *et al.*, 2014).

Conforme mencionado por Aydin, Bulut e Yerlikaya (2008), a quantidade de adsorvente é um parâmetro que determina a capacidade da adsorção considerando uma concentração inicial de adsorvato. Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito da dosagem de biossorventes na remoção de cobre (II) de uma solução aquosa e a porcentagem de remoção aumentou de 47% para 87%, aumentando a dosagem dos adsorventes de 0,5 para 8 g L⁻¹.

Além destas variáveis, os grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente influenciam fortemente o processo de adsorção, uma vez que a partir deles podem ocorrer interações entre adsorvente e adsorvato, promovendo a remoção do contaminante da solução (AYDIN; BULUT; YERLIKAYA, 2008).

Já para adsorvatos carregados positivamente ou negativamente, o pH da solução pode favorecer a adsorção. O valor de pH pode determinar a carga superficial do adsorvente e afetar a interação entre a sua superfície e o adsorvato. De maneira geral, em pH mais baixo a remoção de adsorvatos aniônicos é maior, pois a superfície é carregada positivamente, enquanto para os contaminantes catiônicos, um pH mais alto aumenta a adsorção de cátions devido à carga negativa na superfície do adsorvente (SAHU; SINGH, 2019).

Os adsorventes mais utilizados na adsorção são o carvão ativado, a zeólita, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e nano e biocompósitos. Porém, ao considerar o custo destes materiais, a aplicação de adsorventes de baixo custo tem apresentado uma tendência crescente no ramo da adsorção. Estes materiais são conhecidos como biossorventes e podem ser usados após um tratamento adequado ou na sua forma *in natura* (SINGH; WASEWAR; KANSAL, 2020).

2.7.2 Biossorventes

Os biossorventes são materiais biodegradáveis, com alta disponibilidade na natureza, baratos, provenientes de fontes renováveis e com potencial para remover

poluentes de uma solução. Nesta classe de adsorventes incluem-se os resíduos industriais (cascas de ovo, cinzas de caldeira, resíduos da indústria de papel e de couro), florestais (bambu, folhas e outros) e agrícolas (sementes de frutas, farelos, espiga de milho, celulose, bagaço) (ADEWURY, 2020; SINGH; WASEWAR; KANSAL, 2020).

Os subprodutos agrícolas são, em sua maioria, constituídos por lignina, celulose e hemicelulose. Diversas pesquisas voltadas para o tratamento de água e de efluentes expõem a viabilidade de biossorventes agrícolas para a remoção de contaminantes, como o azul de metileno, empregando semente de mamão (HAMEED, 2009), de abacate (MACHROUHI *et al.*, 2017) e a casca do maracujá (PAVAN *et al.*, 2008), e também na remoção de prata (Ag^I) e de metais pesados com a aplicação da semente de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) (ARAÚJO *et al.*, 2010) e de crambe (*Crambe abyssinica*) (GONÇALVES Jr. *et al.*, 2013), respectivamente. De acordo com Chao, Chang e Nieva (2014), a interação entre o adsorvato e os grupos funcionais existentes na estrutura lignocelulósica do adsorvente possibilita a remoção de metais pesados da solução em estudo.

Dentre os biossorventes agrícolas existentes, destaca-se neste trabalho a semente de maracujá. O Brasil é o líder global na produção de maracujá (*Passiflora edulis*), alcançando 593 mil toneladas da fruta em 2019 (EMBRAPA, 2019). Desta produção, aproximadamente metade é destinada às indústrias de suco, e a partir deste processamento são gerados 52% de resíduos. Os resíduos correspondem à casca e a semente que constituem de 45-52% e 1-4%, respectivamente, do total da fruta. Estes resíduos quando não são descartados de maneira incorreta no ambiente, são usados como complemento de ração animal. Contudo, o armazenamento e o transporte são dificultados com a umidade destas biomassas (ALMEIDA *et al.*, 2015; CHEOK *et al.*, 2018).

Embora, alguns autores tenham avaliado a utilização da casca do maracujá como biossorvente para a remoção de metais pesados (CHAO; CHANG; NIEVA, 2014; GEROLA *et al.*, 2013) e de corantes em soluções aquosas (PAVAN *et al.*, 2008), a semente de maracujá tem sido estudada, majoritariamente, para a extração do óleo, como fonte de fibra alimentícia (CHEOK *et al.*, 2018) ou como material precursor na produção de carvão ativado (ALMEIDA *et al.*, 2021). Assim, além do resíduo proveniente da semente de maracujá ainda não ter sido investigado como

biossorvente na purificação de biodiesel, não há informações suficientes na literatura sobre suas características adsorptivas.

O Brasil é, também, o maior produtor de fibra de sisal no mundo. O sisal (*Agave sisalana*) é utilizado na indústria automotiva, na fabricação de cordas, vassouras e artesanatos; e anualmente uma grande quantidade desta fibra é gerada como resíduo. Além da disponibilidade e baixo custo, este material também se apresenta como um resíduo lignocelulósico e tem sido aplicado como biossorvente na remoção de corantes como o laranja 5 (KHADIR; NEGARESTANI; GHIASINEJAD, 2020) e de metais como o Pb (II) e o Cd (II) (SANTOS *et al.*, 2011) em soluções aquosas.

Conforme discutido na seção 2.6.1, o óxido de grafeno e a zeólita são exemplos de adsorventes mais comuns utilizados na funcionalização de membranas adsorptivas. Contudo, os resíduos lignocelulósicos também podem ser aplicados para a confecção de membranas, acrescentando além da adsorção, melhorias na estrutura polimérica. Agboola *et al.* (2020a) e Agboola *et al.* (2020b) estudaram a incorporação de fibra de sisal em membranas poliméricas e, além deste resíduo proporcionar maior resistência na matriz da membrana, os autores concluíram que a adição do sisal melhoraria o desempenho no processo de separação.

2.7.3 Isotermas de adsorção

Uma das informações mais importantes para compreender o processo de adsorção refere-se ao equilíbrio de adsorção. Por meio desta análise, é possível entender e propor a quantidade e a maneira com a qual os componentes de uma solução se acumulam na superfície do adsorvente (HADI *et al.*, 2012).

Ao atingir o equilíbrio de adsorção é possível determinar a concentração final de soluto na solução (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de adsorvente). Os valores de C_e são obtidos separando-se o adsorvente da solução, seja por centrifugação ou filtração, e determinando-se a concentração residual de adsorvato no conteúdo sobrenadante. Já a capacidade de adsorção do adsorvente é encontrada conforme a Equação 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Sendo:

q_e – capacidade de adsorção (mg g^{-1});

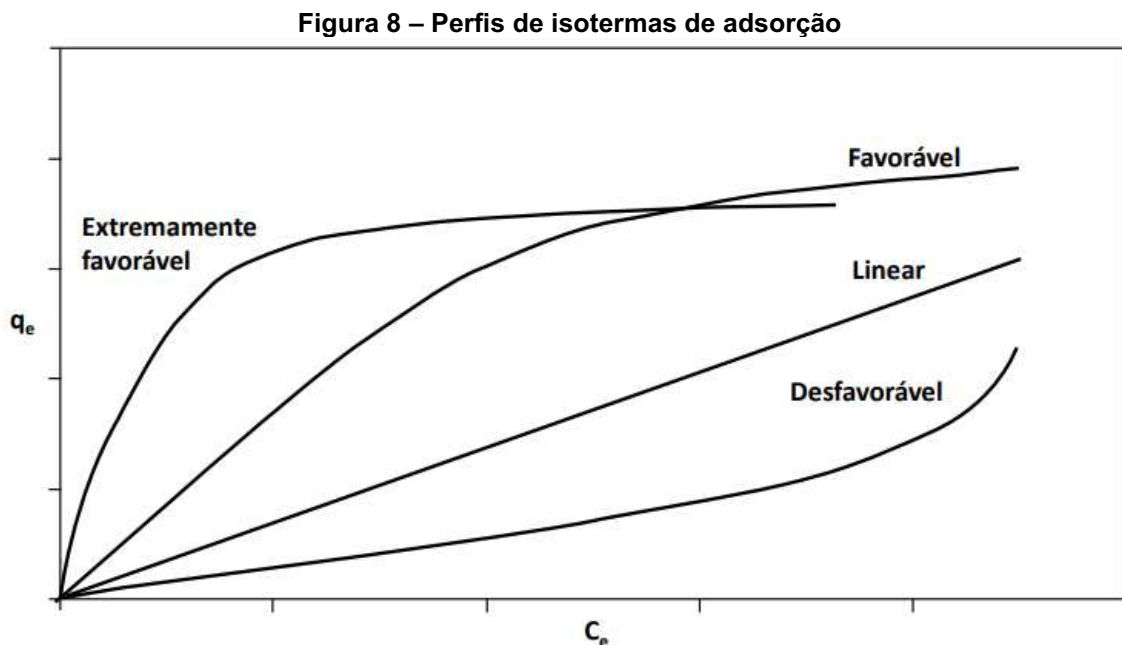
C_0 – concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e – concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V – volume da solução (L);

m – massa de adsorvente (g).

A construção de um gráfico de q_e versus C_e terá como resultado uma isoterma de adsorção, uma vez que estes experimentos são efetuados mantendo-se a temperatura fixa. Essa isoterma pode ser aplicada para avaliar o efeito do aumento da massa de adsorvente na remoção do adsorvato para níveis aceitáveis de concentração, de acordo com a respectiva legislação. Além disso, as diversas formas de isotermas fornecem informações relevantes sobre o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



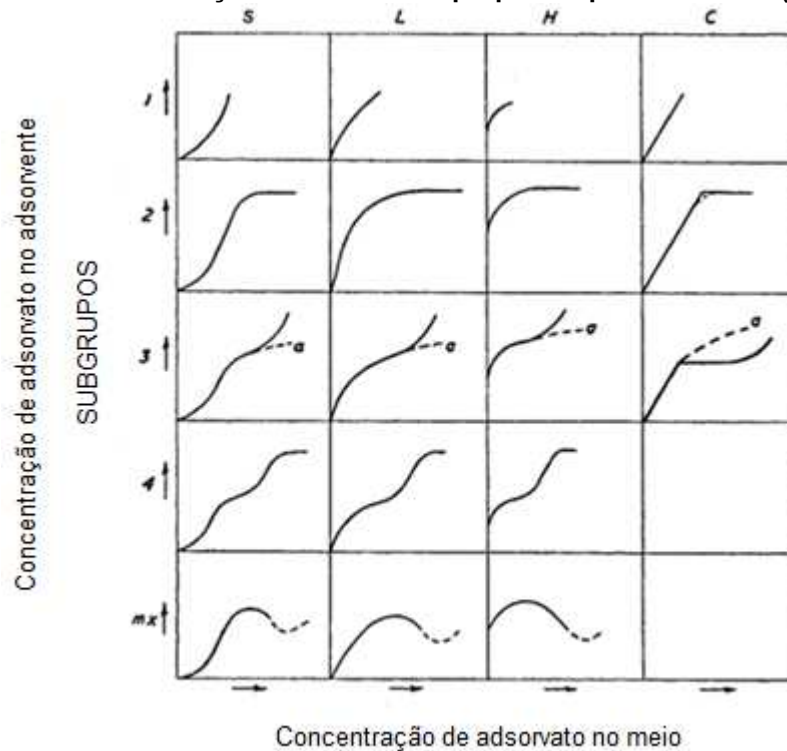
Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014)

De acordo com a Figura 8, diversos perfis de isotermas podem ser obtidos. Na forma linear a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é

diretamente proporcional à C_e . A isoterma favorável, assim como a extremamente favorável, mostra que a massa retida de adsorvato por unidade de massa de adsorvente é alta para um baixo valor de C_e . De forma contrária, a desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é baixa quando a solução está diluída. Por fim, a isoterma irreversível apresenta um comportamento no qual a quantidade adsorvida é independente do aumento da concentração (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

Outra maneira de interpretar as isotermas foi proposta por Giles *et al.* (1960). Conforme apresentado na Figura 9, as isotermas para a adsorção de solutos orgânicos são divididas em quatro classes principais: curvas do tipo S, L, H e C.

Figura 9 – Classificação das isotermas propostas por Giles *et al.* (1960)



Fonte: Adaptado de GILES *et al.* (1960)

As curvas do tipo S são esperadas para casos em que: a molécula adsorvida é monofuncional; há uma moderada interação intermolecular (ocasionando um empacotamento vertical das moléculas) e existem competições pelos sítios do adsorvente, seja pelas moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas. As isotermas do tipo L (Langmuir) indicam que as moléculas adsorvidas possuem uma forte atração intermolecular com o adsorvente e conforme mais solutos são

adsorvidos, a adsorção torna-se mais difícil. As curvas do tipo H, por sua vez, representam os casos em que o soluto apresenta alta afinidade e é totalmente adsorvido pelo sólido. E as curvas C caracterizam as condições nas quais o soluto penetra no sólido mais rapidamente do que o solvente.

Diversos modelos de isotermas são apresentados na literatura, considerando diferentes suposições, para avaliar o mecanismo de adsorção. Dentre eles incluem-se os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Sips (SIPS, 1948). A equação do modelo de Langmuir é uma das equações mais usadas para a modelagem de adsorção. Neste modelo, considera-se que há um número definido de sítios, os quais têm energia equivalente e que cada sítio apresenta capacidade de adsorção para apenas uma molécula. Além disso, o modelo pressupõe também que não há interação entre as moléculas adsorvidas e que a adsorção ocorre em uma monocamada (LANGMUIR, 1916).

O modelo de Freundlich, por sua vez, pode ser aplicado para a adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas com distribuição não uniforme de adsorção (FREUNDLICH, 1906; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A isoterma de Sips (SIPS, 1948) é uma combinação das expressões de Langmuir e Freundlich, e é utilizada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas. Em baixas concentrações do adsorvato é associada com a isoterma de Freundlich, enquanto a altas concentrações representa a formação de uma monocamada, característica da isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). A Tabela 1 sumariza os tipos de isotermas abordados e os respectivos parâmetros de cada modelo.

Tabela 1 – Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Isoterma	Forma não linearizada	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L – constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção ($L\ mg^{-1}$) $q_{m\acute{a}x}$ – capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F – constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção n – intensidade da adsorção
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$	K_S – constante de Sips ($L\ g^{-1}$) a_S – constante do modelo de Sips ($L\ mg^{-1}$) β_S – expoente do modelo de Sips

Fonte: Autoria própria (2021)

2.7.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa na qual o adsorvato é removido da fase fluida em relação ao tempo. Esta pode ser conduzida seguindo a transferência de massa externa, que corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, ou também pela difusão no poro e na superfície. A difusão no poro é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros, enquanto a difusão na superfície relaciona-se com a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A partir da cinética de adsorção, pode-se determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Vários modelos cinéticos são usados para avaliar o mecanismo controlador do processo, entre eles estão os modelos de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), o de pseudossegunda ordem desenvolvido por Ho e Mckay (1999) e o modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), sendo listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber e Morris

Modelo cinético	Equação	Parâmetros
Pseudoprimeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 – constante da taxa de adsorção (min^{-1}) q_t – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}) q_e – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
Pseudossegunda ordem	$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + k_2q_e t}$	k_2 – constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
Weber e Morris	$q_t = K_d t^{0.5} + C$	K_d – coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) C – constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1})

Fonte: Autoria própria (2021)

O modelo de Weber e Morris, ou difusão intrapartícula, é utilizado para investigar a influência dos efeitos difusionais na cinética de adsorção. Este modelo é

aplicável se o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ for linear, e diferentes estágios de adsorção podem ser observados com esse ajuste. Caso o primeiro segmento de reta apresente coeficiente linear igual a zero (o segmento de reta corta a origem), a difusão intraporo controla o processo, caso o coeficiente linear seja diferente de zero, assume-se que o processo de transferência de massa é limitado por outros tipos de difusão (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.7.5 Aplicação de adsorventes para a purificação de biodiesel

Considerando os conceitos envolvidos na adsorção, bem como a importância dos modelos cinéticos e de isothermas, diversos trabalhos são reportados na literatura mostrando resultados promissores na purificação de biodiesel por adsorção. Além da aplicação de uma gama de biossorventes para remover impurezas do biodiesel, fatores como a dosagem do adsorvente, a temperatura, o tempo e a adequação dos modelos relacionados com o equilíbrio de adsorção aos dados experimentais são explorados nestes trabalhos.

Em seus estudos, Berrios e Skelton (2008) compararam a adsorção com outros métodos de purificação de biodiesel. Os experimentos foram conduzidos a 60°C e à temperatura ambiente e o adsorvente utilizado foi o silicato de magnésio em quatro diferentes concentrações (m/m): 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1%. Com exceção da concentração de 0,25%, as demais condições levaram a uma diminuição do teor de glicerol livre. Entretanto, todos os teores foram superiores ao limite máximo de 0,02%.

Paula *et al.* (2011) avaliaram a purificação de biodiesel metílico, obtido pela transesterificação alcalina de óleo de frituras, utilizando bauxita, bentonita e atapulgita como adsorventes. Com estes adsorventes, foi possível reduzir a quantidade de material insaponificável, sabão e glicerol livre do biodiesel. O melhor resultado para glicerol livre foi encontrado com a bauxita, contudo o teor de glicerol obtido foi de 0,06%.

Fadhil, Dheyab e Abdul-Qader (2012) utilizaram carbono ativado obtido a partir de resíduos de chá para purificar biodiesel metílico proveniente de óleos de fritura empregando a catálise alcalina. Ao comparar os resultados desta adsorção com os resultados do processo de lavagem e de adsorção com sílica em gel,

notaram melhores propriedades (densidade, viscosidade, entre outros) no biodiesel purificado com o carbono ativado.

Manique *et al.* (2012) fizeram uso de cinzas de casca de arroz nas concentrações (m/m) de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% para adsorção de impurezas no biodiesel produzido a partir da transesterificação metílica alcalina de óleo de fritura. Na concentração de 4% os autores obtiveram uma purificação eficiente em termos do teor de glicerol livre e total, além disso, as cinzas de casca de arroz adsorveram, também, impurezas orgânicas e inorgânicas.

Squissato *et al.* (2015) indicaram resultados promissores para a purificação de biodiesel metílico obtido por catálise alcalina utilizando um adsorvente celulósico com uma operação em leito fixo. Foi utilizado 1,0 g de polpa de eucalipto em uma coluna de 1,3 cm de diâmetro, sob pressão de 18 psi, e o teor de glicerol livre obtido foi igual a 0,0081%. Além disso, o material celulósico proveniente do eucalipto apresentou afinidade para a remoção de metanol e de água com valores de 0,268% e 636 mg kg⁻¹ no biodiesel purificado, respectivamente.

Outro estudo aplicando adsorventes alternativos foi realizado por Gomes *et al.* (2015). O biodiesel utilizado no trabalho foi produzido a partir de óleo de girassol, empregando a rota metílica e catálise alcalina. Este trabalho comparou a purificação empregando adsorventes naturais, comerciais e a lavagem com água. A adsorção foi realizada a 25°C por 10 minutos com adsorventes compostos de celulose e amido de batata, milho, mandioca e arroz. Os melhores resultados foram obtidos com os adsorventes de amido de batata (5% e 10%), mandioca (1% e 2%) e com o adsorvente comercial (1%, 5% e 10%), obtendo-se, em sua grande maioria, teor de glicerol livre abaixo de 0,02%.

Alves *et al.* (2016) avaliaram a adsorção com bagaço de cana *in natura*, bagaço de cana pré-tratado e cinzas do bagaço para remoção de glicerol livre do biodiesel de óleo de soja. Os autores conseguiram remover 40% de glicerol livre do biodiesel adicionando 0,5% (m/m) de bagaço de cana, e obtiveram um biocombustível com menos de 0,02% de glicerol livre. A cinética de adsorção foi ajustada com o modelo de pseudossegunda ordem e após 10 minutos de adsorção houve uma remoção de glicerol superior a 70%.

Santos *et al.* (2017) utilizaram um resíduo da indústria cerâmica como adsorvente na remoção de glicerol livre do biodiesel. Com 2,5% (m/v) do resíduo, a

45°C, a capacidade máxima de adsorção foi atingida, obtendo-se o valor de 1282 mg de glicerol por grama do adsorvente, que foi equivalente a uma remoção de 84%. Os dados experimentais foram representados de maneira mais adequada pelo modelo de pseudossegunda ordem. Além disso, os autores concluíram com o modelo de Weber e Morris, que a adsorção de glicerol no biossorvente envolve mais do que um mecanismo, e não pode ser limitada pela etapa de difusão intrapartícula.

Ott *et al.* (2018) estudaram a remoção de sabão, metanol e glicerol livre do biodiesel utilizando uma fibra proveniente da casca do coco, denominada *coco coir*. A quantidade remanescente de metanol foi de 0,15% (massa), enquanto para os sabões e glicerol livre os valores decaíram de 3000 ppm e 0,32% (massa), respectivamente, para quantidades não detectáveis por cromatografia gasosa.

Sandouqa, Al-Shannag e Al-Hamamre (2020) utilizaram um adsorvente à base de biomassa, *olive cake*, para a purificação de biodiesel. Previamente os autores realizaram uma hidrólise alcalina no adsorvente. O estudo revelou que uma proporção de 2% (massa de adsorvente em relação à massa de biodiesel) e um tempo de contato de 40 minutos resultou em maior rendimento e melhores propriedades de combustível em comparação com a lavagem aquosa. Além disso, o modelo de Freundlich foi o mais adequado para a modelagem da isoterma de adsorção.

Estes trabalhos ressaltam, de maneira geral, o potencial para a aplicação de biossorventes lignocelulósicos na purificação do biodiesel.

2.8 Conclusões da fundamentação teórica e revisão da literatura

A partir da fundamentação teórica e da revisão da literatura notou-se que a transesterificação alcalina é a rota mais empregada para a produção de biodiesel e, neste processo, o metanol é o reagente mais comum.

No processo de separação por membranas, tanto as membranas cerâmicas quanto as membranas poliméricas mostraram-se eficientes na etapa de purificação de biodiesel, após a separação das fases. Entretanto, a purificação da mistura reacional, sem realizar a etapa prévia de decantação, foi estudada apenas com membranas cerâmicas ou com a aplicação de membranas poliméricas juntamente com misturas sintéticas de biodiesel. Além disso, não há estudos reportando a

utilização de membranas poliméricas contendo o farelo de semente de maracujá ou fibra de sisal, em sua composição, para a purificação dos ésteres.

Na adsorção, os trabalhos publicados demonstraram que os adsorventes provenientes de resíduos lignocelulósicos podem ser altamente eficientes na remoção de glicerol livre e de outras impurezas presentes no biodiesel, além de proporcionarem as propriedades físico-químicas adequadas para o biocombustível.

Contudo, nenhum trabalho investigou a aplicabilidade do resíduo proveniente da semente de maracujá na purificação dos ésteres e nem o processo combinado e sequencial de separação por membrana e adsorção.

Considerando este contexto, constituem o diferencial deste trabalho: o estudo do processo de separação e purificação de uma mistura reacional e real de biodiesel utilizando membranas poliméricas; a purificação da fase rica em ésteres empregando membranas funcionalizadas com resíduos lignocelulósicos; a avaliação do potencial do farelo de semente de maracujá como bioissorvente na remoção de glicerol livre, e o processo combinado e sequencial de separação por membrana e adsorção como um processo integrado para substituir as etapas industriais de decantação e de lavagem aquosa.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicabilidade dos processos de separação por membranas poliméricas e da adsorção com biossorvente alternativo como substitutos aos processos convencionais de decantação e lavagem aquosa empregados na purificação de biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os óleos vegetais, utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel, quanto ao perfil de ácidos graxos, à viscosidade, densidade, índice de acidez e teor de umidade;
- Produzir biodiesel etílico de óleo de soja bruto e refinado por transesterificação empregando hidróxido de sódio como catalisador;
- Caracterizar as membranas poliméricas (duas comerciais derivadas do polímero celulose e três constituídas de polietersulfona confeccionadas por inversão de fases) quanto à compactação e à permeabilidade hidráulica;
- Empregar as membranas poliméricas, previamente caracterizadas, em um módulo de filtração perpendicular para a purificação e separação da mistura reacional, visando à remoção do glicerol;
- Determinar as melhores condições de operação, em termos de pressão e da adição de água acidificada à mistura, para a separação e purificação da mistura reacional utilizando as membranas poliméricas;
- Avaliar a eficiência de membranas poliméricas contendo resíduos lignocelulósicos (farelo de semente de maracujá e fibra de sisal) em sua composição na remoção de glicerol livre da fase rica em ésteres;
- Caracterizar o farelo de semente de maracujá por meio das análises de distribuição granulométrica, ponto de carga zero (PCZ), análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), área de superfície e distribuição do

tamanho de poros, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS).

- Avaliar o potencial do farelo de semente de maracujá como biossorvente para remover glicerol livre do biodiesel, comparando esta remoção com a obtida na lavagem aquosa;
- Realizar o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção de glicerol no biossorvente utilizado, por meio de isotermas e modelos cinéticos;
- Caracterizar o biodiesel purificado nas melhores condições do processo de adsorção em termos de teor de glicerol, densidade, índice de acidez e teor de umidade;
- Avaliar a utilização do processo combinado e sequencial de filtração com membrana polimérica e adsorção com farelo de semente de maracujá, para a remoção de glicerol e purificação dos ésteres etílicos.

4 METODOLOGIA

4.1 Matéria-prima para a produção de biodiesel

Nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel, foram utilizados óleo de soja bruto fornecido pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar (Maringá/PR), óleo de soja refinado de origem comercial, etanol anidro (99,8°INPM) e, hidróxido de sódio em grau analítico como catalisador.

4.2 Caracterização dos óleos vegetais

Inicialmente caracterizou-se o óleo de soja quanto ao perfil de ácidos graxos. Posteriormente os óleos de soja, bruto e refinado, utilizados neste trabalho foram caracterizados quanto à viscosidade, densidade, índice de acidez e teor de umidade.

4.2.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo vegetal foi determinado por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Modelo GCMS QP2010 PLUS Shimadzu), situado no Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa do Câmpus Apucarana (LAMAP), contendo uma coluna capilar modelo Rt-2560 de 100 m x 0,25 mm. O gás de arraste utilizado foi o Hélio, numa razão *split* de 1: 50. A temperatura inicial da coluna foi igual a 190°C, com aquecimento até 230°C a 1,5°C/min, e a temperatura no injetor foi mantida a 240°C.

Realizou-se, primeiramente, uma derivatização na amostra, com o intuito de converter os óleos em ésteres, os quais apresentam maior volatilidade. Para isto, pesou-se 20 mg do óleo em um tubo de ensaio e adicionou-se 1,0 mL de heptano e 1,0 mL de éster metílico do ácido tricosanóico (padrão interno), agitando-se até a completa solubilização. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de KOH em metanol e novamente a mistura foi agitada. Com a completa separação das fases, o sobrenadante foi utilizado para a injeção no cromatógrafo.

A identificação e a quantificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação com o tempo de retenção do padrão interno (C23:0).

4.2.2 Viscosidade e densidade

A viscosidade dos óleos vegetais foi determinada por um viscosímetro rotativo microprocessado, da marca Quimis, modelo Q860M21, com velocidade de rotação de 40 rpm, na temperatura de 20°C e com 50% de torque. Já a densidade foi analisada utilizando picnômetros de 25 mL com termômetro acoplado e previamente calibrados com água destilada. Neste ensaio, tanto a água destilada quanto a amostra estavam na temperatura de 20°C.

4.2.3 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com a metodologia apresentada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo válida para óleos brutos e refinados e gorduras animais. A descrição desta metodologia é apresentada no Anexo A.

4.2.4 Teor de umidade

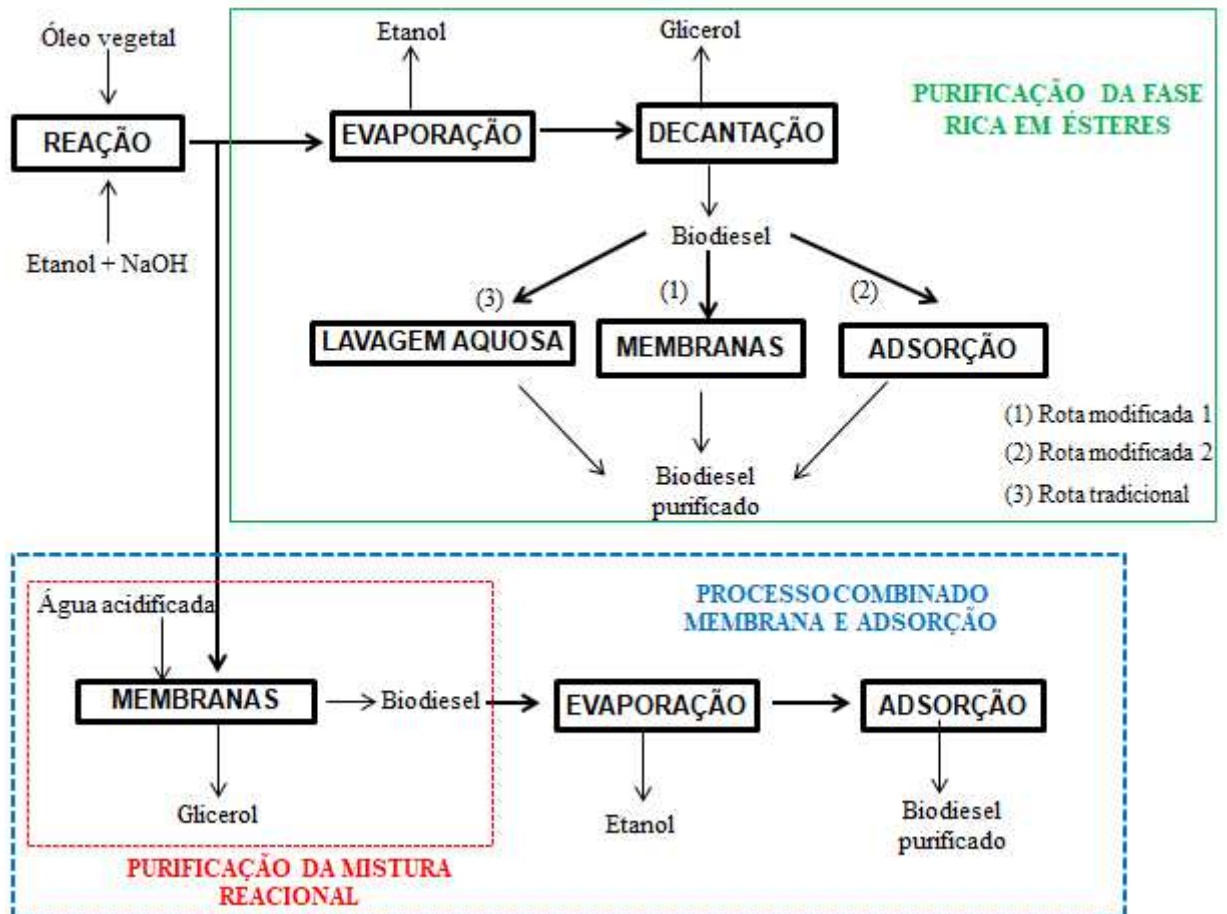
O teor de umidade foi quantificado pelo método de titulação Karl Fischer, utilizando um equipamento Karl Fischer, da marca Quimis, modelo Q349-2.

4.3 Processo proposto para a produção e purificação do biodiesel

A primeira etapa do processo é a reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel. Posteriormente, realiza-se a recuperação do etanol por evaporação e a mistura é encaminhada para a etapa de separação de fases por decantação. Na metodologia convencional, após a decantação realiza-se a lavagem com água. Na Figura 10 é apresentado o processo estudado neste trabalho, em que são inseridos o processo de separação por membranas (Rota modificada 1) e a adsorção (Rota modificada 2) para a purificação da fase rica em ésteres em

substituição à rota tradicional. Além disso, há a eliminação da etapa de decantação com a purificação direta da mistura reacional utilizando as membranas poliméricas, e também o processo combinado de membrana e adsorção, visando substituir a decantação e a lavagem com água, respectivamente.

Figura 10 – Processo proposto para a produção e purificação de biodiesel utilizando membranas e adsorção



Fonte: Autoria própria (2021)

4.4 Produção de biodiesel

As reações de transesterificação foram conduzidas em um béquer com agitação mecânica (Agitador Mecânico Quimis – Modelo Q235) em um banho de aquecimento (Banho Maria com Cuba Redonda Quimis – Modelo Q218). Ao óleo pré-aquecido foi adicionado hidróxido de sódio na concentração de 1% (em relação à massa de óleo) previamente misturado com etanol anidro na razão molar 1:7,5 (óleo: etanol). Para os ensaios de adsorção e de lavagem aquosa, empregou-se óleo de soja refinado como matéria-prima do biodiesel e manteve-se a temperatura

da reação em 50°C. Já para o processo com membranas, utilizou-se óleo de soja bruto e temperatura de 45°C. A reação permaneceu sob agitação, por uma hora.

Após o término da transesterificação, a mistura reacional foi submetida ao evaporador rotativo IKA – Modelo RV 05 sob vácuo (600 mmHg), durante 60 minutos, para a recuperação do etanol. Posteriormente, a mistura foi mantida em repouso por 48 horas em um funil de decantação, até a completa separação das fases. A fase mais leve contendo os ésteres etílicos foi, então, destinada para os experimentos de adsorção, de lavagem aquosa e de purificação por membranas.

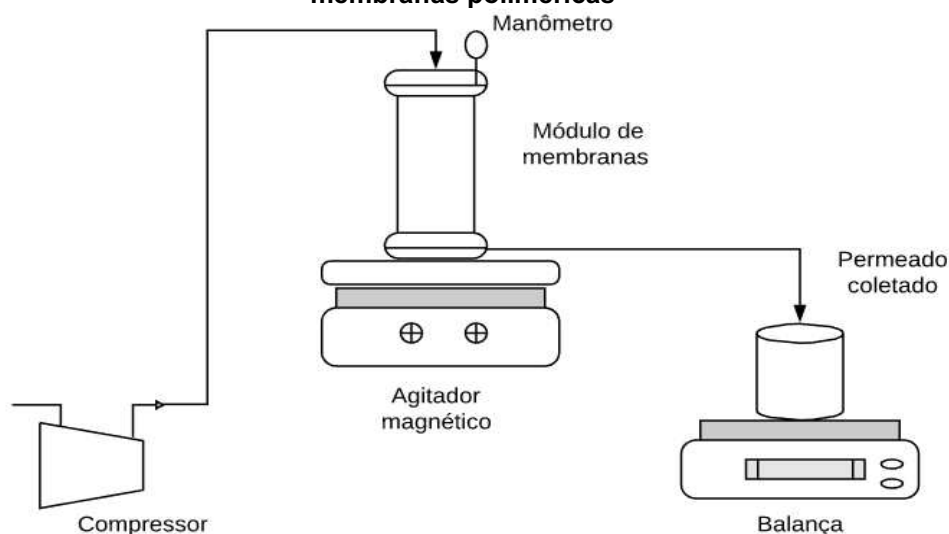
Para o processo de separação da mistura reacional por membranas, a mistura reacional foi diretamente encaminhada para a unidade experimental de micro e ultrafiltração, sem recuperação do etanol nem separação prévia das fases.

4.5 Processo de separação por membranas

4.5.1 Módulo de membranas

As filtrações foram realizadas em batelada empregando um módulo de filtração perpendicular com membranas poliméricas. A Figura 11 esquematiza a unidade experimental montada no Laboratório de Pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP), no câmpus Apucarana da UTFPR.

Figura 11 – Desenho esquemático da unidade experimental de filtração perpendicular com membranas poliméricas



Fonte: Autoria própria (2021)

O módulo de membranas possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar comprimido e duas saídas: uma para a coleta do permeado e a outra para a coleta do concentrado. As membranas poliméricas foram acopladas na parte inferior do equipamento e a cada batelada o módulo foi preenchido com 200 mL de amostra.

A pressão no módulo foi exercida com auxílio de um compressor (LimaTec – Modelo LT40BVC) e um agitador magnético (DiagTech – Modelo DT3120H) foi utilizado para homogeneizar a amostra e diminuir a formação de torta de filtração. A massa do permeado foi coletada em um béquer, aferida em uma balança semi-analítica (IONLAB – Modelo BL-320AB-BI) e o fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (2)$$

Sendo:

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

m_p – massa de permeado (kg);

t – tempo (h);

A – área de filtração da membrana (m^2).

4.5.2 Membranas poliméricas

Para os ensaios, utilizou-se membranas comerciais de microfiltração mistas em ésteres de celulose (acetato de celulose e nitrato de celulose) com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$ (Merck Millipore – Irlanda) e membranas comerciais de ultrafiltração de 30 kDa constituídas de celulose regenerada (Ultracel®, Millipore – USA), denominadas neste trabalho de M1 e M2, respectivamente, conforme Tabela 3.

Avaliou-se, também, membranas de PES em diferentes composições (M3, M4 e M5) produzidas em escala laboratorial (Figura 12), na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Câmpus de Toledo), pela técnica de inversão de fases. Na produção destas membranas, os polímeros foram previamente secos a 60°C , por 24 horas, e a solução polimérica foi mantida, sob agitação, a 50°C , por 48 horas. Após a obtenção de uma solução homogênea, as membranas foram espalhadas em suporte de vidro, e a inversão ocorreu por imersão em banho de água destilada, à

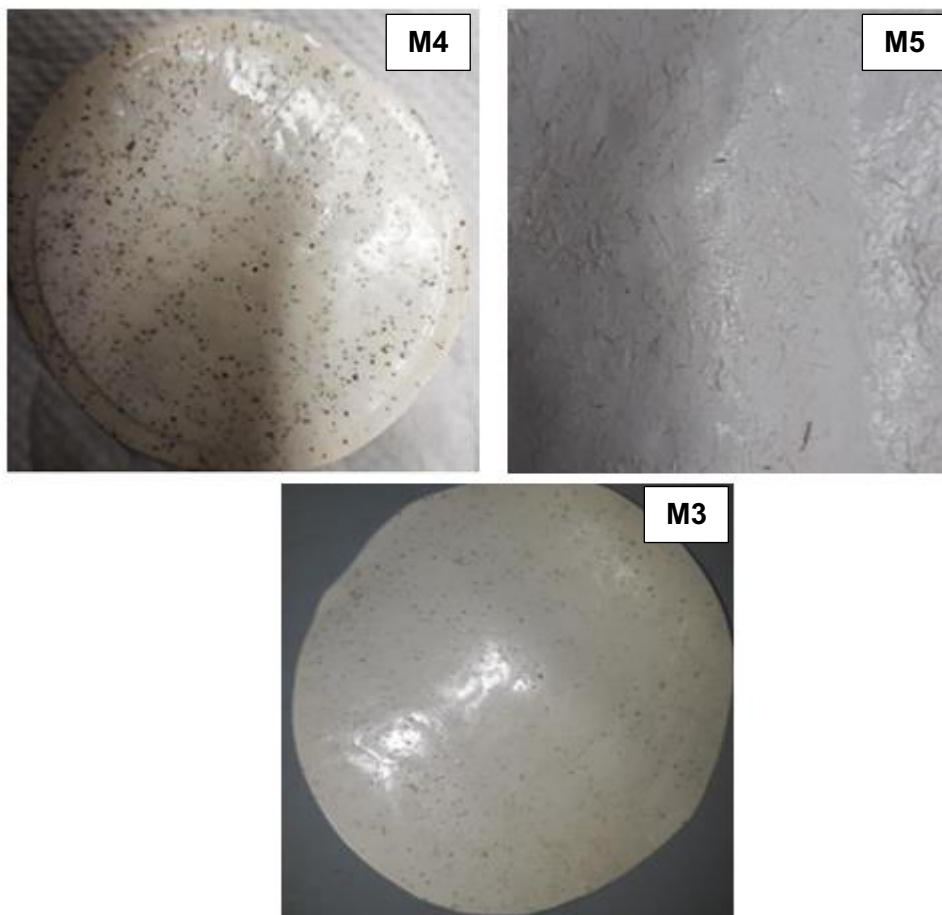
temperatura ambiente. Nas membranas M4 e M5, o farelo de semente de maracujá e a fibra de sisal foram inseridos no filme líquido. Todas as membranas utilizadas apresentaram geometria plana, com diâmetro igual a 7,6 cm e área de filtração igual a $38,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, e estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das membranas poliméricas utilizadas na purificação de biodiesel

Membrana	Composição	Origem
M1	Nitrato de celulose e acetato de celulose	Comercial
M2	Celulose regenerada	Comercial
M3	16,4% PES / 5% PSf / 3% NaCl	Fabricada
M4	16,4% PES / 5% PSf / 3% NaCl / 5% farelo de semente de maracujá	Fabricada
M5	20% PES / 1% NaCl / 5% sisal / 5% ZnO	Fabricada

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 12 – Membranas sintetizadas pela técnica de inversão de fases



Fonte: Autoria própria (2021)

4.5.3 Compactação e permeabilidade hidráulica

Antes de determinar a permeabilidade hidráulica, as membranas foram submetidas a um ensaio de compactação, com água destilada, a 3 bar. Esta pressão foi escolhida por ser igual ou superior às pressões utilizadas para a filtração do biodiesel. Neste procedimento, o módulo foi preenchido com água destilada, a pressão de 3 bar foi ajustada e o permeado foi coletado.

Contudo, somente para a membrana M3, foi possível avaliar o fluxo ao longo do tempo nesta pressão. Para as demais membranas, considerando uma menor resistência à passagem da água, o procedimento de compactação a 3 bar foi repetido por três vezes, mas o fluxo só foi medido em pressões inferiores. Nos casos em que o fluxo continuou oscilando com o tempo, a compactação a 3 bar foi realizada novamente. Para as membranas com maiores aberturas de poros (M4 e M1), o fluxo após a compactação a 3 bar foi medido com as pressões exercidas pela altura da coluna de água. A pressão hidrostática foi calculada por meio da Equação 3.

$$P_h = \rho \cdot g \cdot h \quad (3)$$

Sendo:

P_h – pressão hidrostática (bar);

ρ – massa específica (kg m^{-3});

h – altura da coluna de fluido (m).

O fluxo de água destilada foi determinado por meio da Equação 2. Após a obtenção de um fluxo constante com o tempo, calculou-se a permeabilidade hidráulica das membranas (Equação 4), a qual corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pelo fluxo estabilizado *versus* o gradiente de pressão. Para cada uma das membranas foram realizadas medidas do fluxo em três diferentes pressões.

$$J_{perm} = L_p \cdot \Delta P \quad (4)$$

Sendo:

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

L_p – permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}$);

ΔP – gradiente de pressão (bar).

Após a utilização, as membranas foram armazenadas em água para minimizar o relaxamento da estrutura da membrana e mantidas em baixas temperaturas (1 a 10°C) para evitar o ataque microbiano.

4.5.4 Separação e purificação da mistura reacional

Nos testes destinados à purificação da mistura reacional sem a etapa prévia de decantação, utilizou-se as cinco membranas apresentadas na Tabela 3. Em todos os experimentos, o volume alimentado da mistura reacional foi igual a 200 mL. A duração de cada experimento foi padronizada em 90 minutos ou até que se atingisse uma coleta de no máximo 180 mL de permeado nos ensaios em que o fluxo obtido foi muito elevado.

A melhor pressão para cada membrana foi determinada em testes preliminares, variando-se a pressão de 0,1 a 3 bar e considerando um fluxo permeado que pudesse ser avaliado, com base no volume alimentado e no tempo necessário para a construção da curva de fluxo. Comparou-se os resultados sem a adição de água acidificada e com a adição de 10% de água (0,5% HCl) à mistura reacional, uma vez que essa porcentagem proporcionou os melhores resultados em relação ao valor de fluxo estabilizado e retenção de glicerol no estudo realizado por Gomes, Arroyo e Pereira (2013). A Tabela 4 exhibe as pressões utilizadas para cada membrana. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Tabela 4 – Pressões utilizadas nos ensaios de separação da mistura reacional para cada uma das membranas avaliadas

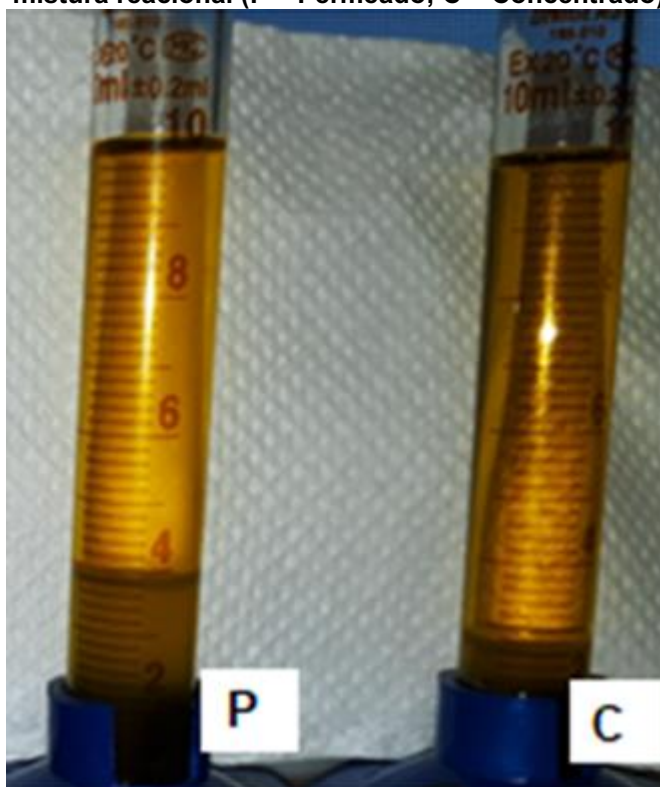
Membrana	Pressão (bar)
M1	0,1
M2	1,0
M3	3,0
M4	0,1
M5	2,0

Fonte: Autoria própria (2021)

A capacidade seletiva das membranas foi analisada em termos do teor de glicerol ou da porcentagem volumétrica de fase polar na alimentação e no permeado. A porcentagem de fase polar na alimentação foi determinada de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação.

Nos ensaios sem a adição de água, a alimentação no módulo foi constituída por 24,6% de fase polar, enquanto nos experimentos com a adição de 10% de água, a fase polar representou 31,5% da alimentação. Nos testes em que não houve uma retenção total do glicerol (fase polar) pela membrana, a sua concentração no permeado foi determinada pela relação volumétrica entre as fases polar e apolar, conforme exemplificado na Figura 13.

Figura 13 – Relação volumétrica entre as fases polar e apolar na separação e purificação da mistura reacional (P – Permeado; C – Concentrado)



Fonte: Autoria própria (2021)

4.5.5 Purificação da fase rica em ésteres

A purificação da fase rica em ésteres alquílicos foi efetuada com a membrana comercial de microfiltração (M1) e com as membranas sintetizadas com a adição dos resíduos do farelo de semente de maracujá (M4) e fibra de sisal (M5). Os

experimentos foram efetuados à temperatura ambiente e o volume de amostra alimentado em cada ensaio foi igual a 200 mL. A duração de cada experimento foi padronizada em 90 minutos ou até que se atingisse uma coleta de no máximo 180 mL de permeado nos ensaios em que o fluxo obtido foi muito elevado.

As pressões avaliadas para as três membranas foram iguais às pressões apresentadas na Tabela 4. Nestes ensaios, a fase éster foi primeiramente filtrada sem aplicar a metodologia de adição de água acidificada (0,5% HCl) descrita por Gomes, Arroyo e Pereira (2011, 2013). Posteriormente, realizou-se ensaios com a adição de 0,2% de água acidificada (0,5% HCl) em relação à massa da amostra a ser filtrada, sendo esse valor escolhido por apresentar os melhores resultados em termos de remoção de glicerol nos ensaios realizados por Alves *et al.* (2013).

4.5.6 Limpeza das membranas e do módulo

Após cada ensaio, o módulo e as membranas foram imediatamente limpos com o objetivo de preservar a vida útil do equipamento e permitir a reutilização das membranas. Para a limpeza do módulo, primeiramente realizou-se sucessivas lavagens com água e detergente e, posteriormente, adicionou-se água com detergente na temperatura de 70°C. Por fim, o equipamento foi enxaguado com água, sendo que o último enxague foi efetuado com água destilada.

As membranas foram imersas em 200 mL de detergente neutro por 24 horas e, posteriormente, enxaguadas com água destilada. Após o enxague, foi realizada uma retro-lavagem permeando-se 500 mL de NaOH 0,1M em uma pressão inferior à utilizada para a filtração do biodiesel ou da mistura reacional. Por fim, as membranas foram novamente enxaguadas com água destilada sob pressão, e o fluxo obtido após a limpeza foi comparado com o fluxo inicial.

4.6 Purificação do biodiesel por adsorção

4.6.1 Preparo do adsorvente

Para os ensaios de adsorção, utilizou-se o biossorvente proveniente de sementes de maracujá doadas pela empresa Polpa Norte (Japurá – PR). A semente

é um resíduo da indústria de produção de polpa de maracujá e trata-se de uma mistura de variedades da fruta produzidas no Brasil.

A semente de maracujá foi previamente lavada em água corrente, seca em estufa a 60°C durante 24 horas e desengordurada por meio de extração de seus lipídios com hexano, etanol e água. Após esse procedimento, foi lavada com água destilada, que apresentou pH final igual a 5, seca em estufa (105°C) por 24 horas e triturada. Obteve-se, então, o farelo de semente de maracujá, apresentado na Figura 14, que foi utilizado como biossorvente para a purificação de biodiesel.

Figura 14 – Farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

4.6.2 Caracterização do adsorvente

Para a avaliação da composição e das propriedades estruturais do biossorvente, o farelo de semente de maracujá foi caracterizado por distribuição granulométrica, PCZ, TGA, FTIR, área de superfície e distribuição do tamanho de poros e MEV/EDS.

4.6.2.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica do farelo de semente de maracujá triturado foi efetuada por meio do agitador de peneiras eletromagnético da marca Bertel. As peneiras utilizadas possuíam aberturas de 4, 8, 14 e 28 *mesh*. Para esta análise foi calculada a fração mássica retida (x_i) e a fração mássica que atravessou a peneira (X_i), relacionando com o diâmetro de abertura da peneira em que o sólido conseguiu atravessar ($-D_i$) e o diâmetro de abertura da qual ficou retido ($+D_i$). A partir da média

do diâmetro de abertura da maior e da menor peneira, obteve-se o diâmetro D_i . O diâmetro médio de Sauter foi calculado pela Equação 5 (CREMASCO, 2014).

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} \quad (5)$$

Sendo:

d_{ps} – diâmetro médio de Sauter (mm);

x_i – fração mássica retida;

D_i – diâmetro médio de abertura (mm).

4.6.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero foi realizada utilizando a metodologia adaptada de Pinto (2012). Foram preparados onze erlenmeyers contendo 20 mL de solução de NaCl 0,05M em cada, e em seguida, ajustou-se o pH de 2 até 12 com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M, com o auxílio de um pHmetro previamente calibrado. Em cada erlenmeyer foram adicionados 50 mg do adsorvente, tampando-os com papel alumínio e mantendo em agitação no *shaker*, a 150 rpm, por 48 horas, em temperatura ambiente.

Após a agitação, as soluções foram separadas do farelo de semente de maracujá por meio de filtração em papel filtro, e o pH foi novamente aferido. O ponto de carga zero corresponde à média dos pontos em que o pH final apresentou valores próximos entre si.

4.6.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas do farelo de semente de maracujá foram investigadas por meio do analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50 sob fluxo de ar de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, e foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa do Câmpus Apucarana (LAMAP).

4.6.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a determinação dos grupos funcionais presentes no bioissorvente, realizou-se a análise de FTIR utilizando um espectrofotômetro modelo Cary 630 FTIR, Agilent, situado no Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa do Câmpus Apucarana (LAMAP). Aproximadamente 0,2 mg da amostra foi misturada com KBr e prensada em forma de pastilha. Os espectros de FTIR foram registrados entre 4000 e 667 cm^{-1} na resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.2.5 Parâmetros texturais

O experimento de adsorção-dessorção de N_2 foi conduzido a 77K utilizando um analisador comercial de área de superfície e tamanho de poros (Quantachrome Instruments – Modelo Novatouch LX²) situado no Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa do Câmpus Apucarana (LAMAP). O farelo de semente de maracujá foi previamente desgaseificado a 200°C por três horas. A área de superfície foi obtida usando o modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT (Density Functional Theory).

4.6.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS)

A MEV foi utilizada para investigar a morfologia física da superfície do adsorvente e a EDS para determinar os elementos presentes nas superfícies varridas. Para isso utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss, acoplado em detector de elétron dispersivo (EDS), modelo EVO LS15, operando em temperatura ambiente na faixa de 20 kV, sendo as amostras revestidas com ouro. As análises foram realizadas na Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Câmpus de Presidente Prudente.

4.6.3 Isotermas de adsorção

Com o intuito de obter informações relevantes no processo de adsorção, foram elaboradas as isotermas de adsorção. Para este fim, realizou-se ensaios em batelada, em uma incubadora *shaker* (Marconi – Modelo MA42), nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, a 150 rpm, por 120 minutos. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 25 mL de biodiesel e concentrações de adsorvente de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 150 g L⁻¹. Para a temperatura de 60°C, realizou-se um ensaio adicional nas concentrações de 1, 5, 8, 10, 15, 18 e 20 g L⁻¹.

Ao término dos experimentos, o adsorvente foi separado do biodiesel por filtração em funil com papel filtro qualitativo. Efetuou-se, também, um teste em branco com o biodiesel não purificado, para avaliar o efeito do papel filtro na remoção de glicerol. As análises foram realizadas em duplicata e o ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, descritos na Seção 2.7.3, foi realizado por regressão não linear utilizando o *software* OriginPro® 8.5. As amostras de biodiesel usadas nos ensaios de isotermas e de cinética de adsorção apresentaram teores de glicerol livre na faixa de 0,026 a 0,048%.

4.6.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada nas temperaturas de 45°C e 60°C, a 150 rpm, utilizando-se 25 mL de biodiesel, concentração de adsorvente igual a 40 g L⁻¹ e os tempos de contato de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. Após cada um dos intervalos de tempo, retirou-se o erlenmeyer correspondente e separou-se o farelo de semente de maracujá do biodiesel por filtração em funil com papel filtro qualitativo. A análise foi realizada em duplicata e para o estudo cinético foram avaliados os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e o modelo de Weber e Morris, descritos na Seção 2.7.4, por regressão não linear utilizando o *software* OriginPro® 8.5.

4.6.5 Lavagem aquosa

A remoção de glicerol livre do biodiesel utilizando a adsorção com o farelo de semente de maracujá foi comparada com o método convencional de lavagem aquosa. Para isto, utilizou-se uma metodologia baseada em Faccini *et al.* (2011). Foram realizadas sucessivas lavagens no biodiesel não purificado, adicionando em cada uma 50% de água destilada (massa de água em relação à massa de biodiesel) a 50°C. Na primeira lavagem, utilizou-se água acidificada contendo 1% de HCl em relação ao volume de água. Em cada lavagem, após a adição da água, a mistura foi agitada e mantida em repouso até a separação das fases. A fase mais densa contendo a água de lavagem foi removida e o seu pH foi aferido. Uma alíquota do biodiesel foi guardada para a determinação do teor de glicerol. As lavagens foram repetidas até a obtenção de uma fase aquosa translúcida e com pH neutro.

4.7 Processo combinado de separação por membranas e adsorção

Após a determinação das melhores condições do processo de separação e purificação da mistura reacional e da adsorção com o farelo de semente de maracujá, avaliou-se o processo combinado e sequencial de membrana e adsorção. Desta maneira, após a ultrafiltração da mistura reacional contendo 10% de água acidificada, com a membrana M2, sob agitação magnética e pressão de 1 bar, o permeado foi submetido à adsorção utilizando 40 g L⁻¹ do biossorvente, durante 90 minutos, a 45°C. O teor de glicerol livre do permeado e do biodiesel proveniente do processo combinado foi, então, determinado.

4.8 Caracterização do biodiesel produzido

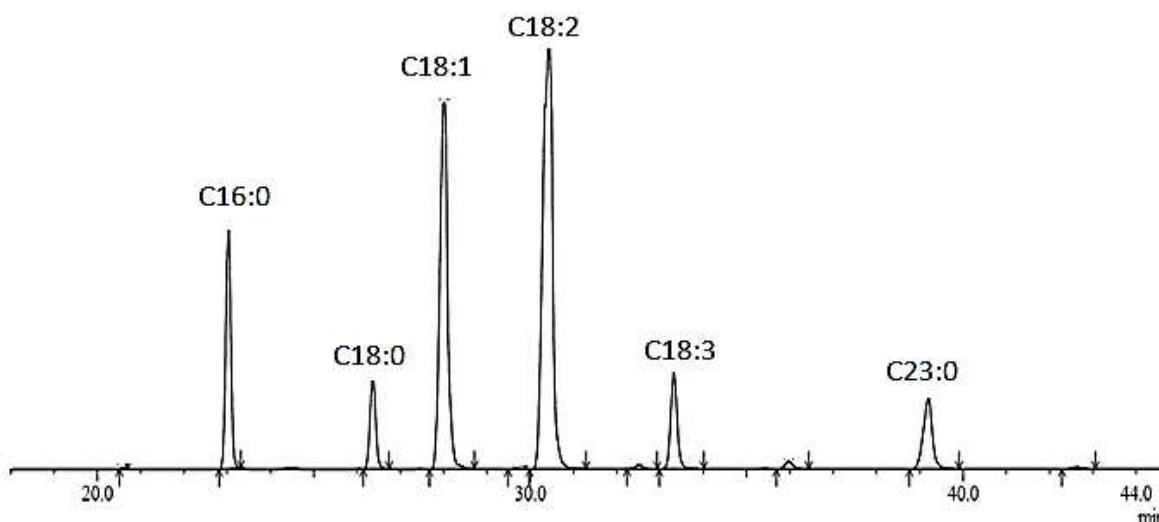
O biodiesel purificado nas melhores condições do processo de adsorção foi caracterizado em termos da densidade, índice de acidez e teor de umidade, sendo esses procedimentos detalhados nas Seções 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4. Já o teor de glicerol livre foi um parâmetro analisado em todos os experimentos de adsorção e de separação com as membranas poliméricas, e a metodologia para a sua determinação é apresentada no Anexo B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos óleos vegetais

O perfil de ácidos graxos do óleo de soja, obtido por cromatografia gasosa, é apresentado na Figura 15 e na Tabela 5. Considerando que a estrutura do óleo utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel determina a estrutura molecular dos ésteres alquílicos no produto final, a análise do perfil de ácidos graxos revela fatores importantes relacionados com as propriedades do biodiesel (DEMIRBAS, 2010).

Figura 15 – Cromatograma do óleo de soja



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 5 – Perfil de ácidos graxos do óleo de soja

Ácido graxo	% mássica	Tempo de retenção (min)
Palmítico (C16:0)	19,3	23,0
Estearico (C18:0)	6,6	26,6
Oléico (C18:1)	29,9	28,0
Linoléico (C18:2)	33,5	30,4
Linolênico (C18:3)	8,0	33,3
Outros	2,7	

Fonte: Autoria própria (2021)

O principal ácido graxo presente no óleo de soja, avaliado neste trabalho, é o ácido linoléico (33,5%). A composição e os valores percentuais dos ácidos graxos estão de acordo com os dados reportados na literatura para o óleo de soja, o qual é

constituído por cinco ácidos graxos principais: linoléico, oléico, palmítico, linolênico e esteárico. Além disto, o óleo vegetal apresentou uma composição de ácidos graxos insaturados igual a 71,4%. Este perfil resulta em uma baixa estabilidade oxidativa que leva ao acúmulo de materiais viscosos no biodiesel e entupimento de filtros (CLEMENTE; CAHOON, 2009). Contudo, a presença das insaturações torna o óleo adequado à produção de biodiesel em relação às características de fluidez (KNOTHE *et al.*, 2006).

Já as características físico-químicas dos óleos de soja bruto e refinado, utilizados nas reações de transesterificação são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características físico-químicas dos óleos de soja bruto e refinado

Óleo de soja	Viscosidade a 20°C (mPa s)	Densidade a 20°C (g cm ⁻³)	Acidez (%)	Umidade (%)
Refinado	77,1 ± 1,0	0,9215 ± 0,0010	0,02 ± 0,00	0,021 ± 0,003
Bruto	75,8 ± 1,0	0,9209 ± 0,0001	0,18 ± 0,04	0,559 ± 0,051

Fonte: Aatoria própria (2021)

Tanto o óleo de soja refinado quanto o bruto apresentaram viscosidade e densidade similares. Contudo, a acidez e o teor de umidade foram mais elevados para o óleo bruto. De acordo com Ghesti *et al.* (2009), a acidez recomendada para que o óleo seja submetido à transesterificação alcalina é de no máximo 0,5%, indicando a adequação de ambos os óleos ao processo.

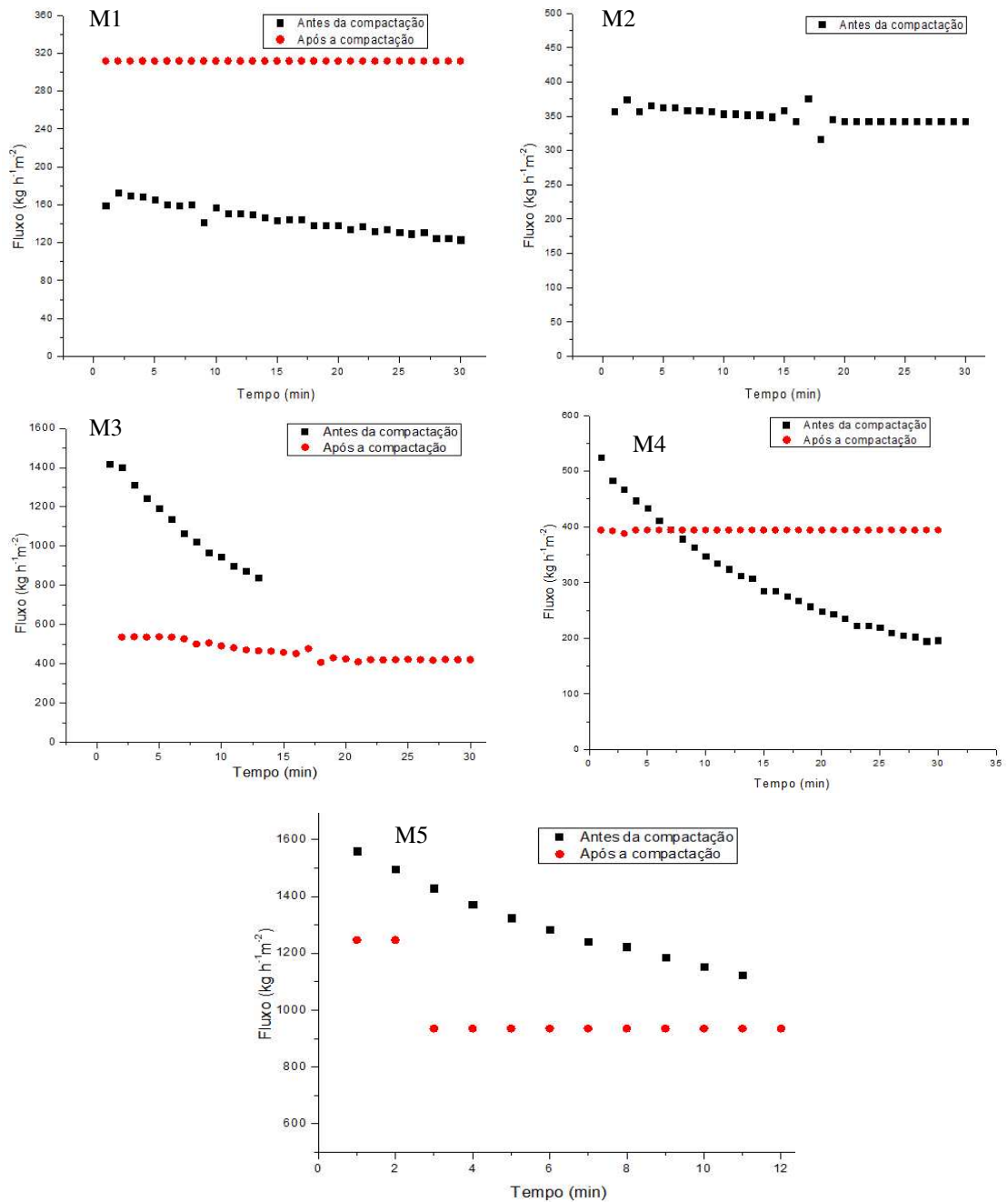
Para o teor de umidade, o percentual máximo indicado para evitar efeitos negativos na produção de biodiesel é 0,06% (GHESTI *et al.*, 2009). Embora o óleo bruto tenha apresentado um percentual acima do recomendado, nenhum pré-tratamento foi realizado neste óleo, levando em consideração dois fatores: a possibilidade de redução de custos no tratamento da matéria-prima e a existência de trabalhos apresentando rendimentos de aproximadamente 80% ao se empregar óleos com teor de umidade de até 5,3% (ATADASHI *et al.*, 2012).

5.2 Processo de separação por membranas

5.2.1 Compactação e permeabilidade hidráulica

Conforme apresentado na Seção 2.6.1, quando uma membrana polimérica é submetida a uma determinada pressão pode ocorrer uma mudança na estrutura do material, devido à mobilidade das cadeias poliméricas, e ocasionar um decréscimo ou aumento no tamanho de poros, que por sua vez gera um fluxo variável ao longo do tempo. Para que este declínio não seja confundido com o *fouling* decorrente da filtração da amostra, deve-se efetuar a acomodação do material polimérico por meio da compactação. O fluxo de água destilada das membranas estudadas neste trabalho, antes e depois da compactação a 3 bar, é exibido na Figura 16.

Figura 16 – Fluxo de água destilada antes e após a compactação das membranas poliméricas



Fonte: Autoria própria (2021)

Inicialmente, o fluxo de água destilada foi determinado para cada uma das membranas. É possível visualizar que em todos os ensaios anteriores à compactação o fluxo decaiu ao longo do tempo, sendo este declínio mais acentuado para algumas membranas. Após a compactação, os fluxos das membranas M3, M4 e M5 sofreram reduções de aproximadamente 70%, 25% e 40% em relação ao fluxo inicial, respectivamente.

A membrana M2, por sua vez, teve um declínio de apenas 4% no fluxo durante um intervalo de 30 minutos, e por isso esta membrana não precisou ser compactada. Já a membrana M1, apresentou um fluxo estabilizado, após a compactação, aproximadamente duas vezes maior do que o inicial, o que poderia indicar um aumento no tamanho de poros devido à pressão aplicada. É importante destacar que após a compactação a 3 bar todas as membranas apresentaram um fluxo de água destilada estabilizado, e antes de cada experimento de filtração do biodiesel este valor foi verificado com o intuito de garantir que não houvesse um relaxamento na estrutura polimérica.

Após a compactação, o fluxo permeado com água foi avaliado em outras duas pressões, durante meia hora, e com estes resultados foi possível obter a permeabilidade hidráulica das membranas (Tabela 7).

Tabela 7 – Permeabilidade hidráulica e classificação das membranas poliméricas quanto à abertura de poros

Membrana	Permeabilidade Hidráulica ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)	Classificação
Mista em ésteres de celulose (0,22 μm) (M1)	13.273,00	Microfiltração
Celulose Regenerada (30 kDa) (M2)	187,02	Ultrafiltração
Fabricada sem aditivo (M3)	172,99	Ultrafiltração
Funcionalizada com farelo de semente de maracujá (M4)	21.861,00	Microfiltração
Funcionalizada com fibra de sisal (M5)	688,6	Ultrafiltração

Fonte: Aatoria própria (2021)

A permeabilidade hidráulica foi utilizada para a caracterização das membranas produzidas e para a comparação com as membranas contendo diâmetros de poros definidos. Com base nos resultados encontrados, nota-se que a membrana funcionalizada com o farelo de semente de maracujá (M4) teve a menor resistência ao fluxo de água destilada dentre todas as membranas avaliadas. Por apresentar uma permeabilidade hidráulica maior do que a membrana M1 sugere-se que a membrana M4 seja uma membrana de microfiltração e com diâmetro de poros maiores do que 0,22 μm .

A membrana funcionalizada com a fibra de sisal (M5) exibiu uma permeabilidade menor do que a obtida pela membrana mista em ésteres de celulose (M1) e maior do que a encontrada para a membrana de celulose regenerada (M2).

Todavia, uma vez que o valor obtido foi de mesma ordem de grandeza da membrana com peso molecular igual a 30 kDa, sugere-se que a membrana M5 seja de ultrafiltração.

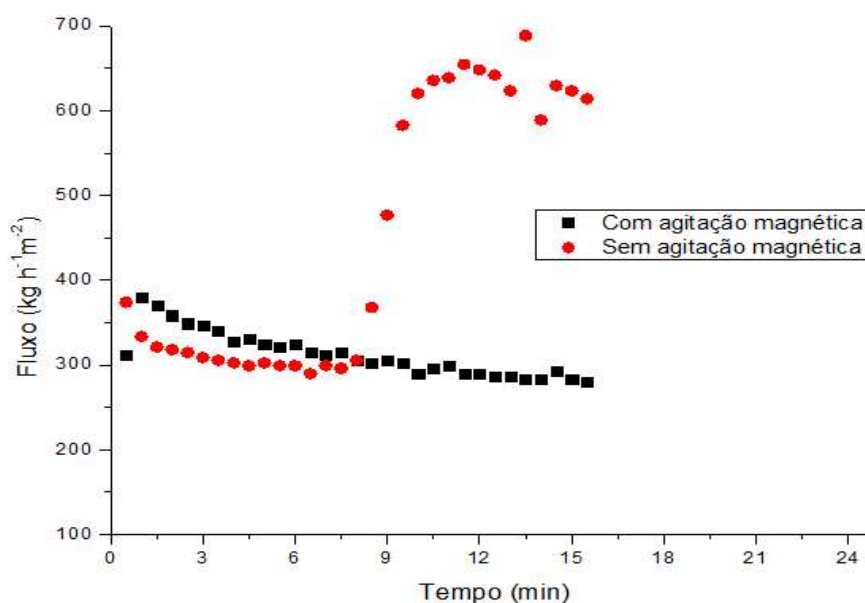
Já a membrana fabricada sem a adição de resíduos (M3) mostrou a menor permeabilidade hidráulica e, possivelmente, trata-se de uma membrana de ultrafiltração. De acordo com Habert, Borges e Nobrega (2006), a permeabilidade hidráulica para as membranas de microfiltração pode atingir valores de $10^3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, já para as membranas de osmose inversa esse valor está em torno de $10^{-2} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Considerando estes resultados, concluiu-se que no processo de separação com membrana, avaliado neste trabalho para a purificação de biodiesel, foram utilizadas duas membranas de microfiltração e três de ultrafiltração.

5.2.2 Separação e purificação da mistura reacional

Em ensaios prévios para a determinação das melhores condições experimentais na separação e purificação da mistura reacional, observou-se a importância da agitação na filtração perpendicular. A recirculação do concentrado nos processos de separação com membranas em modo tangencial garante a homogeneização da amostra a ser filtrada e diminui a formação da torta de filtração. Contudo, em unidades experimentais nas quais são aplicadas o escoamento frontal, a agitação é utilizada com a mesma finalidade da recirculação.

Experimentos na pressão de 0,5 bar com a mistura reacional e sem a adição de água acidificada foram realizados utilizando a membrana M1 para avaliar a influência da agitação no processo de filtração convencional. A Figura 17 exibe o comportamento do fluxo no decorrer do tempo com e sem a agitação magnética.

Figura 17 – Influência da agitação magnética na filtração perpendicular da mistura reacional



Fonte: Autoria própria (2021)

A utilização da agitação magnética proporcionou uma curva característica de fluxo permeado ao longo do tempo, com um decaimento resultante das resistências adicionais causadas pelos fenômenos de bloqueio de poros na membrana. A agitação possibilitou que a mistura reacional dentro do módulo permanecesse homogênea durante todo o processo.

Já no experimento com a ausência da agitação, verifica-se um comportamento diferente do fluxo permeado, sendo que em torno de oito minutos de filtração visualiza-se um aumento significativo do fluxo. Estes resultados indicam que a ausência de agitação permite a separação das fases dentro do módulo e, conseqüentemente, a deposição da camada rica em glicerol na superfície da membrana.

Com a aplicação da pressão, a fase mais densa é a primeira a permear a membrana, seguida da fase contendo o biodiesel. Devido à menor viscosidade da fase composta por ésteres, a membrana oferece menor resistência à passagem deste soluto e leva ao aumento de fluxo permeado observado. Desta maneira, todos os experimentos foram realizados com agitação, pois além de diminuir a formação de torta de filtração, a agitação é um parâmetro importante para possibilitar que a purificação da mistura reacional seja dependente da seletividade da membrana e não do processo de separação por decantação.

A seletividade das membranas foi avaliada em termos da quantidade de glicerol no permeado. Em todos os ensaios do processo de separação com membranas, o biodiesel foi produzido a partir de óleo de soja bruto. De acordo com Gomes, Arroyo e Pereira (2013), a ausência de acidez no óleo refinado prejudica a formação dos aglomerados dispersos na mistura. Os sabões formados na transesterificação, devido à presença de ácidos graxos livres no óleo bruto, juntamente com os sais neutralizados com a água acidificada, favorecem a aglomeração das substâncias da fase dispersa contendo o glicerol, e contribuem para a retenção pela membrana.

Os resultados encontrados para a filtração da mistura reacional sem a adição de água e com a adição de 10% de água, utilizando as cinco membranas poliméricas, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Porcentagem volumétrica da fase polar no permeado e na alimentação

Membrana	Adição de água	Fase polar na alimentação (%)	Fase polar no permeado (%)
M1	–	24,6	35,0
	10%	31,5	36,0
M2	–	24,6	64,0
	10%	31,5	0,025*
M3	–	24,6	28,0
	10%	31,5	22,0
M4	–	24,6	35,0
	10%	31,5	23,5
M5	–	24,6	46,0
	10%	31,5	22,0

Fonte: Autoria própria (2021)

***Concentração mássica de glicerol no permeado**

De maneira geral, a filtração da mistura reacional, sem a adição de água, não proporcionou a retenção do glicerol, de modo que para todas as membranas avaliadas houve a passagem preferencial do glicerol pela membrana, proporcionando o aumento da fase polar no permeado.

A microfiltração da mistura reacional, com a membrana M1, sem a adição de água aumentou em 42,3% a concentração de fase polar no permeado. Este resultado pode ser justificado por dois fatores: o modo de escoamento e a natureza hidrofílica da membrana. Na filtração frontal, a agitação no módulo ajuda a diminuir a

formação de torta de filtração, contudo a ação da pressão sobre as moléculas de glicerol, que ainda podem permanecer acumuladas na superfície, leva a uma deformação do glicerol e favorece sua passagem pela membrana (Alves *et al.*, 2016).

Em relação à natureza hidrofílica da membrana, de acordo com Ochoa, Masuelli e Marchese (2003), a qualidade do permeado não é determinada somente pelo tamanho de poros, mas também pelas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas da membrana. Neste caso, a maior concentração de fase polar na mistura deve-se, também, a maior afinidade dos compostos polares com a membrana hidrofílica, facilitando sua passagem pela membrana M1.

A presença das duas fases no permeado, também foi avaliada por Hu *et al.* (2019) ao utilizarem membranas cerâmicas para separarem emulsões oleosas. Com a membrana cerâmica de caráter hidrofílico e tamanho de poros igual a 4 μm , os autores encontraram baixo fator de separação e o permeado foi constituído pelas fases aquosa e oleosa. Contudo, ao tornarem a superfície da membrana superhidrofóbica, a porcentagem em volume da fase oleosa no permeado foi superior a 99%. Embora com a adição de 10% de água à mistura reacional, também tenha sido notado um aumento na quantidade de fase polar no permeado, a concentração obtida foi 66% menor do que aquela encontrada sem a adição de água.

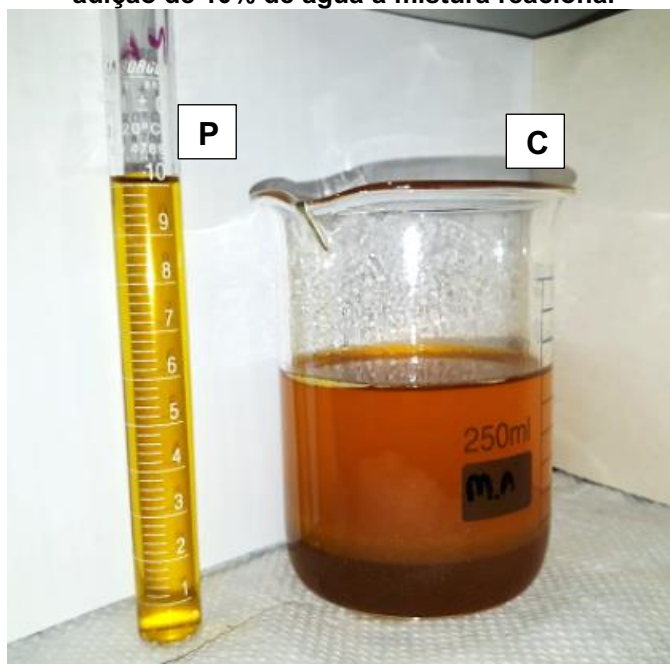
A metodologia de adição de água à mistura reacional baseia-se em estudos prévios realizados por Gomes, Arroyo e Pereira (2011 e 2013). De acordo com o mecanismo proposto pelos autores, o ácido atua neutralizando o catalisador residual presente na mistura e transforma os sabões em sais solúveis em água. A adição de água, por sua vez, proporciona a formação de uma fase aquosa dispersa contendo aglomerados de glicerol de tamanhos maiores. Para este tipo de emulsão, a fase dispersa, presente na forma de aglomerados ou gotículas, é retida enquanto a fase contínua permeia a membrana.

As membranas com a inserção de aditivos (M4 e M5) apresentaram comportamentos semelhantes em relação à retenção da fase polar. Nos ensaios sem adição de água, notou-se o aumento da concentração de glicerol em ambos os permeados enquanto a adição da água acidificada melhorou a rejeição da fase polar pelas membranas contendo o farelo de semente de maracujá e a fibra de sisal. Para

a membrana produzida sem nenhum aditivo (M3), a adição de 10% de água proporcionou uma retenção de 30,2% da fase contendo o glicerol.

Entre as cinco membranas estudadas, o melhor resultado em termos de rejeição de glicerol ocorreu com o emprego da membrana comercial de ultrafiltração de 30 kDa (M2). A natureza hidrofílica da membrana constituída por celulose regenerada aumentou em 160% a porcentagem de fase polar no permeado. Todavia, por se tratar de uma membrana com poros mais fechados o permeado apresentou uma constituição diferente daquela obtida com as demais membranas, ao realizar a adição de 10% de água acidificada. Na Figura 18 é possível visualizar a presença de duas fases no concentrado e uma única fase no permeado, com teor de glicerol livre igual a $0,025 \pm 0,001\%$, indicando a remoção da fase polar pela membrana.

Figura 18 – Permeado (P) e concentrado (C) obtidos pela ultrafiltração com a membrana M2 e adição de 10% de água à mistura reacional



Fonte: Autoria própria (2021)

Com base neste resultado, as quantidades de 1% e 20% de água acidificada também foram adicionadas à mistura reacional com o intuito de avaliar o comportamento da emulsão e do permeado ao utilizar a membrana M2.

Enquanto a ausência de água à mistura aumentou em 160% a quantidade da fase polar no permeado, a adição de 1% de água acidificada proporcionou uma retenção de 5,5%. Isto sugere, com base no mecanismo já discutido, que a adição

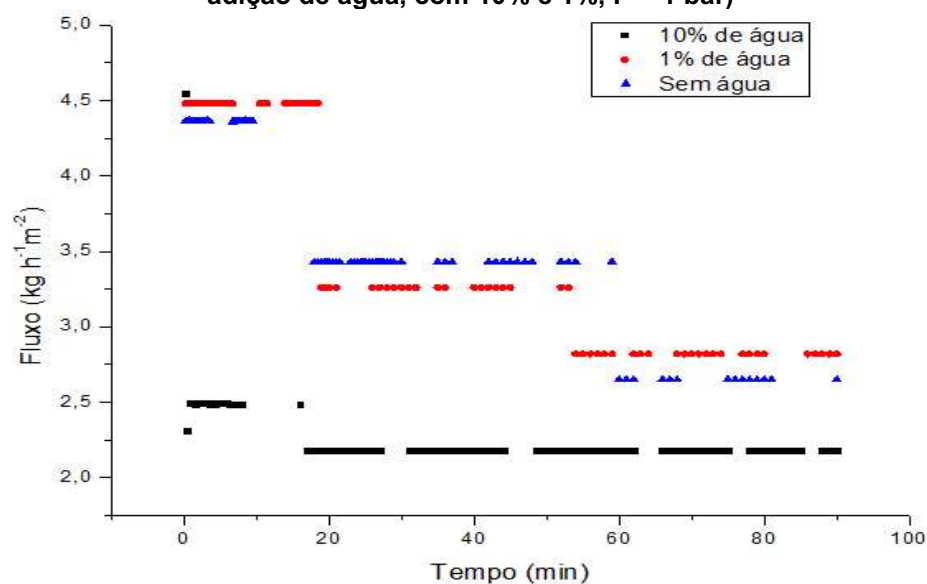
de água acidificada promoveu a formação de aglomerados polares com tamanhos maiores do que o diâmetro de poros da membrana e auxiliou na remoção do glicerol da fase contínua, sendo esta remoção ainda mais significativa com a adição de 10% de água.

No entanto, com a adição de 20% de água, não houve fluxo pela membrana mesmo após 3 horas do início do experimento, indicando que os aglomerados formaram uma torta de filtração que se compactou na superfície da membrana e impediu a passagem do biodiesel. Gomes, Arroyo e Pereira (2013) ao avaliarem a adição da mesma quantidade de água à mistura utilizando membranas cerâmicas, concluíram que houve retenção de glicerol pela membrana, contudo o fluxo permeado obtido foi muito baixo, tornando o processo industrialmente inviável. Além disso, com a adição de 30%, os autores notaram uma inversão da emulsão devido à mudança na distribuição de tamanho dos aglomerados contendo o glicerol, e neste caso o excesso de água proporcionou a passagem da fase polar.

Portanto, a condição que permitiu a melhor separação e purificação da mistura reacional foi a utilização da membrana de ultrafiltração de celulose regenerada, na pressão de 1 bar e com a adição de 10% de água.

As curvas de fluxo permeado em função do tempo mostraram comportamentos semelhantes nos experimentos com e sem adição de água para a membrana M2, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxo permeado na filtração da mistura reacional (Membrana M2 – 30 kDa, sem adição de água, com 10% e 1%, P = 1 bar)



Fonte: Autoria própria (2021)

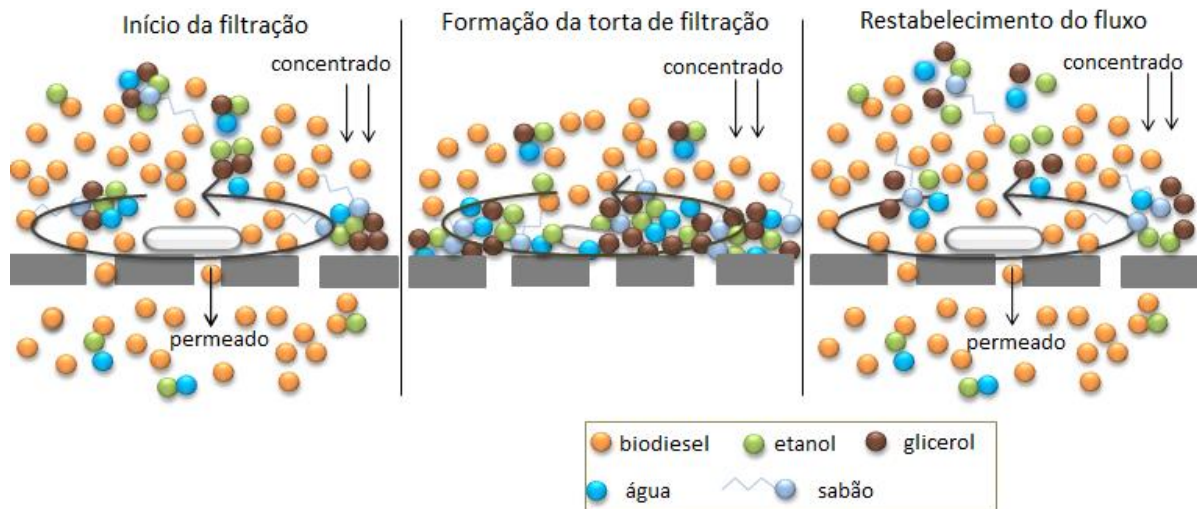
Os fluxos iniciais obtidos nos ensaios sem adição de água e com as adições de 1% e 10% foram iguais a $4,36 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, $4,48$ e $4,55 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e os fluxos estabilizados foram de $2,65 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, $2,82$ e $2,18 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. A adição de 10% de água proporcionou o menor decaimento do fluxo, que ocorreu somente no início da filtração, de modo que o fluxo permeado permaneceu aproximadamente constante durante todo o processo. Nas três condições avaliadas, foi observada uma interrupção do fluxo durante alguns intervalos de tempo, sendo que na sequência ocorria o retorno do fluxo para o valor anterior, indicando, possivelmente a formação de torta de filtração nestes períodos.

Para a condição sem a adição de água, as moléculas de glicerol apresentaram tamanhos inferiores ao diâmetro de poros da membrana e, juntamente com a afinidade pelo material polimérico, houve um favorecimento na passagem de glicerol. Contudo, considerando o modo de operação perpendicular, em que a pressão é exercida diretamente sob a superfície da membrana, e também que nem sempre a agitação é eficiente dentro do módulo, há um aumento na concentração do glicerol próximo à superfície da membrana, ocasionando a formação de uma torta de filtração.

A resistência oferecida pela membrana de ultrafiltração somada à resistência adicional pela formação da torta dificulta, e até mesmo impede, a passagem do soluto, o que explicaria o baixo fluxo obtido e a ausência de fluxo em alguns períodos. Conforme já destacado, a agitação magnética diminui a torta de filtração e consegue romper a camada formada proporcionando o retorno anterior do fluxo. Este comportamento também é sugerido no ensaio com a adição de 1% de água acidificada.

No ensaio com 10% de água acidificada, representado na Figura 20, os aglomerados formados apresentaram diâmetros maiores que o da membrana, sendo então retidos e permitindo a obtenção do permeado constituído apenas pela fase rica em biodiesel. Neste caso, também há a resistência e impedimento ao fluxo ocasionado pela formação da torta de filtração no decorrer do processo de separação. Devido à instabilidade dos aglomerados que se acumulam na superfície da membrana e à agitação, a barreira imposta pela torta de filtração é rompida e o fluxo é restabelecido.

Figura 20 – Mecanismo de separação e purificação da mistura reacional utilizando a ultrafiltração com a membrana M2 e adição de 10% de água à mistura



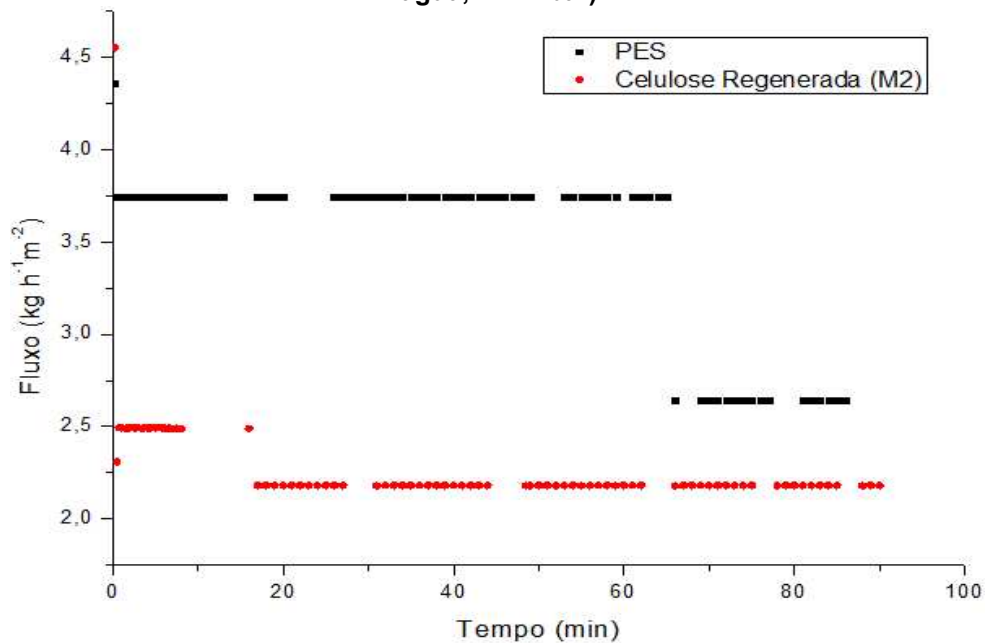
Fonte: Autoria própria (2021)

Além disso, outra evidência para o mecanismo dominante ter sido a formação de torta de filtração foi a recuperação de aproximadamente 97% do fluxo inicial de água destilada após o procedimento de limpeza, o que indica que a membrana não sofreu *fouling* irreversível.

Como o melhor resultado na separação e purificação da mistura reacional foi obtido com a membrana comercial de ultrafiltração (M2) e com a adição de 10% de água acidificada à mistura, realizou-se um experimento para avaliar a influência do polímero constituinte da membrana na separação da mistura reacional. Para isso, foi utilizada uma membrana de PES com o mesmo diâmetro de poros, 30 kDa, da membrana de celulose regenerada.

Em ambos os permeados houve a presença de apenas uma fase: a fase rica em biodiesel, enquanto nos concentrados a relação volumétrica entre as fases foi de, aproximadamente, 31% de fase polar (glicerol) e 74% de biodiesel. A Figura 21 apresenta a curva de fluxo permeado ao longo da filtração para a membrana PES de 30kDa.

Figura 21 – Fluxo permeado na filtração da mistura reacional (Membrana PES – 30 kDa, 10% de água, P = 1 bar)



Fonte: Autoria própria (2021)

O fluxo ao longo de uma hora e meia de filtração apresentou um comportamento semelhante àquele observado para a membrana de celulose regenerada, com valor inicial de $4,36 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, fluxo permeado estabilizado em $2,64 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e com períodos de ausência de fluxo. Estes resultados mostram que estas duas membranas comerciais de ultrafiltração de 30 kDa proporcionaram a retenção da fase polar contendo o glicerol, indicando que o diâmetro de poros foi o que influenciou na separação e não o material que as constituem.

5.2.3 Purificação da fase rica em ésteres

Para a purificação da fase rica em ésteres, as membranas funcionalizadas com os resíduos lignocelulósicos (M4 e M5) foram avaliadas, uma vez que a existência de glicerol em baixas concentrações favorece a aplicação das membranas com aditivos quando há interesse de se avaliar a propriedade adsorptiva destas membranas. A membrana mista em ésteres de celulose (M1) também foi utilizada para esta etapa, tendo em vista que esta membrana já havia sido reportada por Alves *et al.* (2013) na purificação de biodiesel de óleo de soja, sendo assim um parâmetro de comparação. Os resultados referentes à purificação da fase rica em

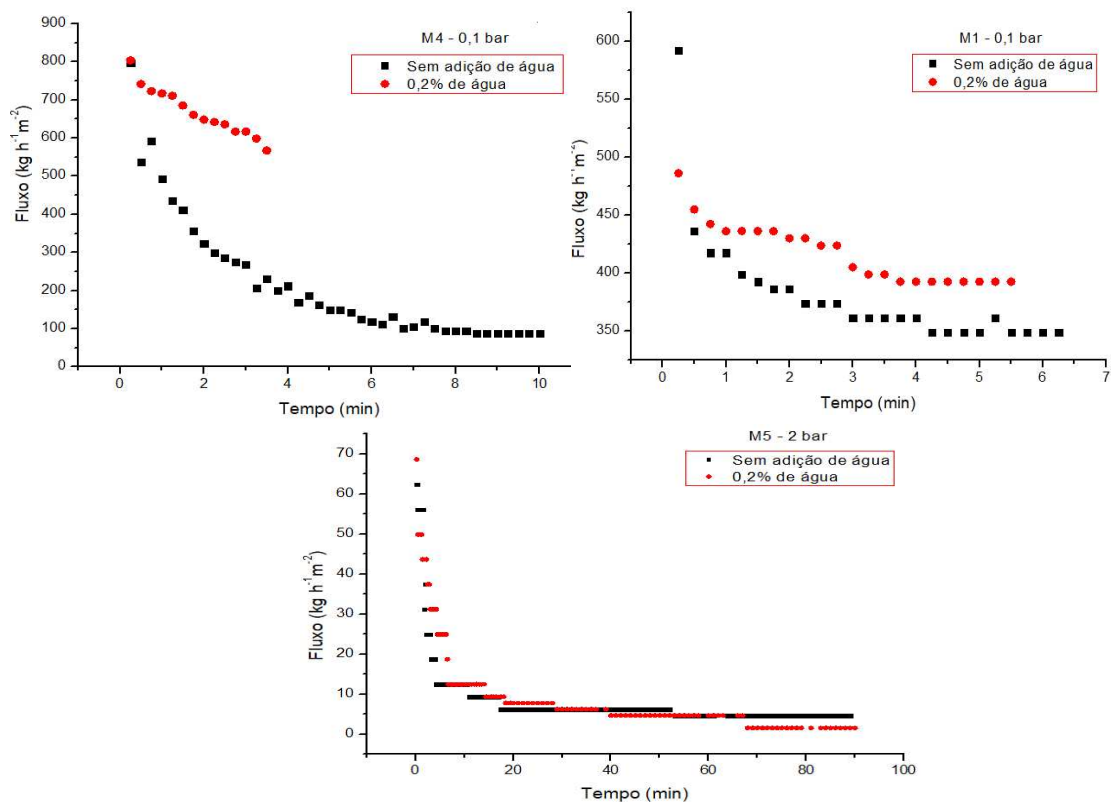
ésteres, com e sem adição de água, são exibidos na Tabela 9. Na Figura 22 apresenta-se os gráficos de fluxo em função do tempo para as membranas M4, M1 e M5.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios utilizando as membranas M1, M4 e M5 para a remoção de glicerol livre da fase rica em ésteres

M1	Teor de glicerol livre (%)	Remoção (%)
Biodiesel não purificado	0,171 ± 0,010	-
Sem adição de água	0,148 ± 0,000	13,4%
0,2% de água	0,143 ± 0,010	16,4%
M4	Teor de glicerol livre (%)	Remoção (%)
Biodiesel não purificado	0,158 ± 0,009	-
Sem adição de água	0,089 ± 0,009	43,7%
0,2% de água	0,074 ± 0,002	53,3%
M5	Teor de glicerol livre (%)	Remoção (%)
Biodiesel não purificado	0,277 ± 0,001	-
Sem adição de água	0,291 ± 0,004	-5,1%
0,2% de água	0,017 ± 0,002	93,4%

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 22 – Fluxo permeado obtido na purificação da fase rica em ésteres com as membranas M4, M1 e M5.



Fonte: Autoria própria (2021)

Para as três membranas avaliadas, sem a adição de água acidificada à amostra não foi possível obter o biodiesel com teor de glicerol menor do que 0,02%. Com a utilização da membrana com o farelo de semente de maracujá (M4), a maior remoção de glicerol, 53,3%, foi obtida com a adição de água.

No teste sem adição de água, o tempo de filtração total foi de, aproximadamente, 10 minutos, com um fluxo estabilizado em $87,3 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Já com a adição de água, o intervalo de tempo para a coleta do mesmo volume de permeado foi, aproximadamente, 4 minutos, com um fluxo final igual a $567,3 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. O teor de glicerol livre no permeado foi de $0,074\% \pm 0,002$ e a remoção alcançada para esta membrana foi três vezes maior do que aquela obtida com a membrana comercial mista em ésteres de celulose (M1).

Considerando que o diâmetro de poros da membrana M4 é maior do que o diâmetro da membrana M1, a principal justificativa para a remoção ter sido maior deve-se à incorporação do farelo de semente de maracujá na composição da membrana, que proporcionou a adsorção do glicerol. Alves *et al.* (2013) avaliaram a purificação de biodiesel metílico na pressão de 1 bar com a membrana mista em ésteres de celulose (M1) e o teor de glicerol livre sem adição de água foi de 0,022%. Além disso, os autores concluíram que a adição de apenas 0,2% de água no biodiesel melhora a retenção de glicerol pela membrana.

No presente estudo, ao adicionar 0,2% de água ao biodiesel não purificado notou-se um aumento de apenas 3% na remoção de glicerol livre do biodiesel ao utilizar a membrana M1. Já em relação ao fluxo, os valores finais de 349,1 e 392,7 $\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ foram obtidos para os ensaios sem a adição de água e com a adição de 0,2% de água, respectivamente.

Para a membrana contendo fibra de sisal (M5), os valores de fluxos estabilizados foram de 4,67 e 1,56 $\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, nos ensaios sem e com adição de água, respectivamente, apresentando declínios de 92,5 e 97,7%. De maneira semelhante, na purificação da mistura reacional sem a adição de água notou-se um aumento na quantidade de glicerol livre presente no permeado. O maior favorecimento à passagem do glicerol está relacionado com a natureza hidrofílica da membrana proporcionada pela incorporação da fibra de sisal, conforme salientado por Agboola *et al.* (2020a).

Por outro lado, a adição de 0,2% de água atuou positivamente na retenção de glicerol pela membrana proporcionando um permeado com $0,017\% \pm 0,002$ de glicerol livre. Neste caso, a separação do glicerol e do biodiesel poderia ser explicada pela junção de dois fatores: a formação de aglomerados maiores que são retidos pela membrana e a adsorção por meio da interação do glicerol com a fibra de sisal presente na superfície da membrana.

Agboola *et al.* (2020a e 2020b) estudaram a influência da fibra de sisal na estrutura de membranas poliméricas contendo polietileno e quitosana e concluíram que, além de prover resistência, este aditivo aumenta a rugosidade da superfície da membrana. A rugosidade, por sua vez, proporciona maior interação das partículas na superfície da membrana, auxiliando na adsorção e, conseqüentemente, na separação. Entretanto, o aumento da rugosidade ocasiona, também, um maior *fouling* na membrana, o que poderia explicar o baixo fluxo estabilizado encontrado com a membrana M5.

Para regeneração e reuso das membranas adsorptivas, a metodologia de limpeza com detergente e NaOH foi realizada após a utilização das membranas e a recuperação do fluxo inicial com água destilada foi determinada. As recuperações do fluxo inicial foram iguais a 97% para as duas membranas. O ensaio com a adição de 0,2% de água foi repetido e as remoções de glicerol livre foram iguais a 95,9% e 92,0% com as membranas M4 e M5, respectivamente, indicando que as membranas mantiveram sua capacidade de adsorção.

Saiful *et al.* (2018) avaliaram a regeneração de uma membrana adsorptiva, contendo partículas de purolite e quitosana, na remoção de contaminantes do biodiesel. Para este fim, metanol e etanol foram empregados, sendo capazes de retirar as partículas adsorvidas na superfície da membrana. Apesar da remoção não ter sido completa, os autores observaram que a propriedade adsorptiva da membrana foi restaurada.

Além disso, com base na estrutura lignocelulósica do farelo de semente de maracujá e da fibra de sisal, os quais são compostos por grupos oxigenados (hidroxilas, carboxilas e outros), e considerando, também, que a temperatura no módulo correspondeu à temperatura ambiente, a adsorção ocorreu possivelmente por interações de hidrogênio entre o glicerol e os biossorventes, e não por

quimissorção. E por se tratar de uma adsorção reversível, o glicerol adsorvido pode ser facilmente separado do adsorvente com o procedimento de limpeza.

Desta maneira, a rejeição de glicerol da fase rica em ésteres, utilizando as membranas funcionalizadas com os resíduos, ocorreu tanto por exclusão de tamanho de poros, que é uma característica das membranas de micro (M4) e ultrafiltração (M5), e também por adsorção física do glicerol com o farelo de semente de maracujá e com a fibra de sisal incorporados nas superfícies das membranas.

5.3 Adsorção

5.3.1 Caracterização do adsorvente

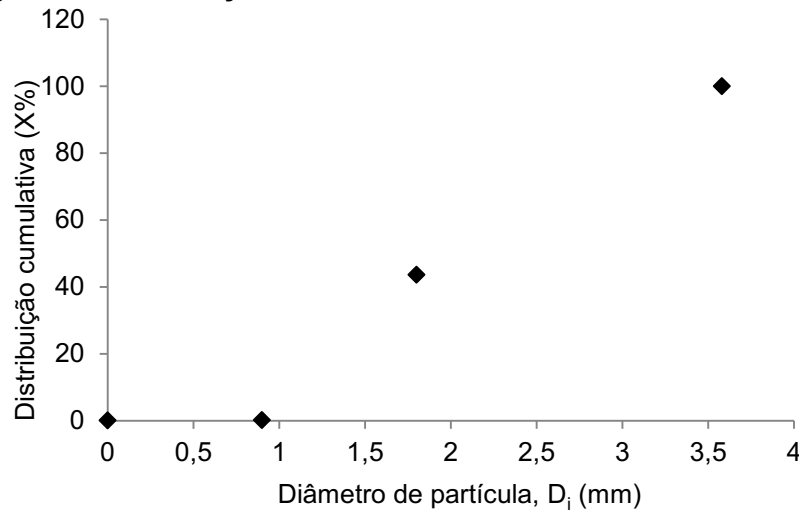
5.3.1.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica é uma técnica utilizada para se obter a frequência relativa das partículas que detêm certo diâmetro, e com base neste diâmetro é possível classificar os sólidos em grosseiros, finos ou ultrafinos (CREMASCO, 2014). De maneira geral, quanto menor o tamanho das partículas maior a área externa disponível do sólido adsorvente, e maior é a sua capacidade de adsorção (RAMOS *et al.*, 2017). Os resultados da análise granulométrica do farelo de semente de maracujá são detalhados na Tabela 10 e nas Figuras 23 e 24.

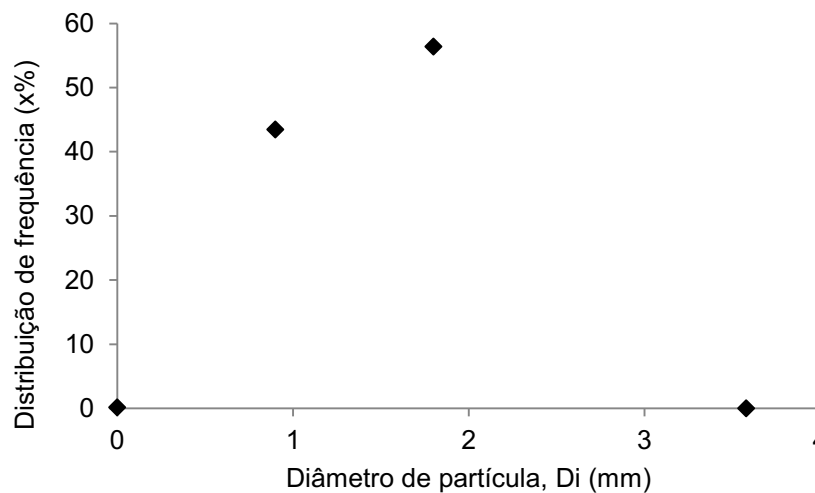
Tabela 10 – Análise granulométrica referente ao peneiramento do farelo de semente de maracujá

Peneiras (mesh)	x_i	X_i	$-D_i$ (mm)	$+D_i$ (mm)	D_i (mm)
-4+8	0	1	4,75	2,40	3,58
-8+14	0,5639	0,4361	2,40	1,20	1,80
-14+28	0,4346	0,0015	1,20	0,60	0,90
-28	0,0015	fundo	fundo	fundo	fundo

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 23 – Distribuição cumulativa do farelo de semente de maracujá

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 24 – Distribuição de frequência do farelo de semente de maracujá

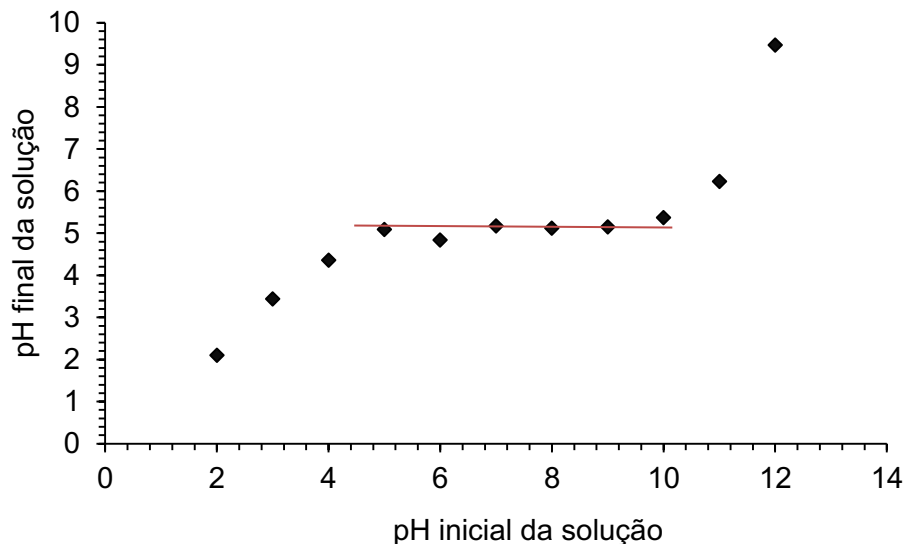
Fonte: Autoria própria (2021)

As partículas analisadas apresentaram distribuição granulométrica entre os *mesh* 14 e 28, sendo classificadas como sólidos finos (CREMASCO, 2014). Além disso, observa-se que o farelo de semente de maracujá utilizado nos ensaios de adsorção apresenta uma distribuição de tamanhos heterogênea com a predominância de partículas com diâmetro médio de 1,8 mm. Já o diâmetro médio de Sauter, que é um parâmetro muito útil para o dimensionamento de colunas de adsorção em leito fixo, obtido para o farelo de semente de maracujá foi igual a 1,26 mm.

5.3.1.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH é um parâmetro significativo na adsorção, uma vez que afeta a carga superficial dos adsorventes e determina o grau de distribuição das espécies químicas. O PCZ, por sua vez, é um índice que avalia o valor do pH no qual a carga líquida do adsorvente seja nula. Por meio da Figura 25 foi possível observar que o farelo de semente de maracujá é neutro na faixa de pH entre 5 e 10, e o PCZ apresentado foi igual a $5,1 \pm 0,1$. Isto indica que para valores inferiores ao PCZ a remoção de adsorvatos com característica aniônica pode atingir valores mais significativos, e em pHs superiores ao PCZ favorece-se a adsorção dos contaminantes com carga positiva.

Figura 25 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

A influência do pH do biodiesel na adsorção poderia, em conjunto com o resultado do ponto de carga zero, identificar de maneira mais concreta o pH mais adequado para a remoção do glicerol livre. Devido à transesterificação alcalina, o biodiesel utilizado nos ensaios de adsorção apresentou pH igual a 11,0. Considerando que o biodiesel é apolar, a adição de uma solução ácida para obter os valores de pH desejados, acarreta a formação de duas fases completamente imiscíveis entre si, o que inviabiliza o processo de adsorção. Assim, não foi possível

investigar experimentalmente o efeito de diferentes valores de pH na remoção de glicerol livre do biodiesel.

Todavia, a influência do pH na adsorção pode ser avaliada com base no diagrama de especiação do glicerol. Para valores de pH menores do que 11 o glicerol apresenta uma estrutura neutra com as três hidroxilas, mas para valores de pH acima de 11,5 as hidroxilas começam a perder os prótons dando origem a um composto aniônico. Com base no PCZ, para valores de pH na solução acima de 10 a superfície do farelo também apresenta carga negativa. Dessa maneira, para que a adsorção não seja desfavorecida por efeitos de repulsão eletrostática o biodiesel deve apresentar um pH máximo igual a 11.

Além disso, segundo Vasques *et al.* (2013) o pH do adsorvente apresenta forte influência na capacidade de adsorção de glicerol, sendo a remoção mais significativa em valores de pH mais ácidos. Neste trabalho, os autores avaliaram dois carvões ativados com pH inicial igual a 9,4 e 7,9. Após uma modificação química com ácido nítrico, os valores de pH foram reduzidos para 3,4 e 2,3, enquanto a remoção do glicerol aumentou de 29% para 83% e de 53% para 86%, respectivamente.

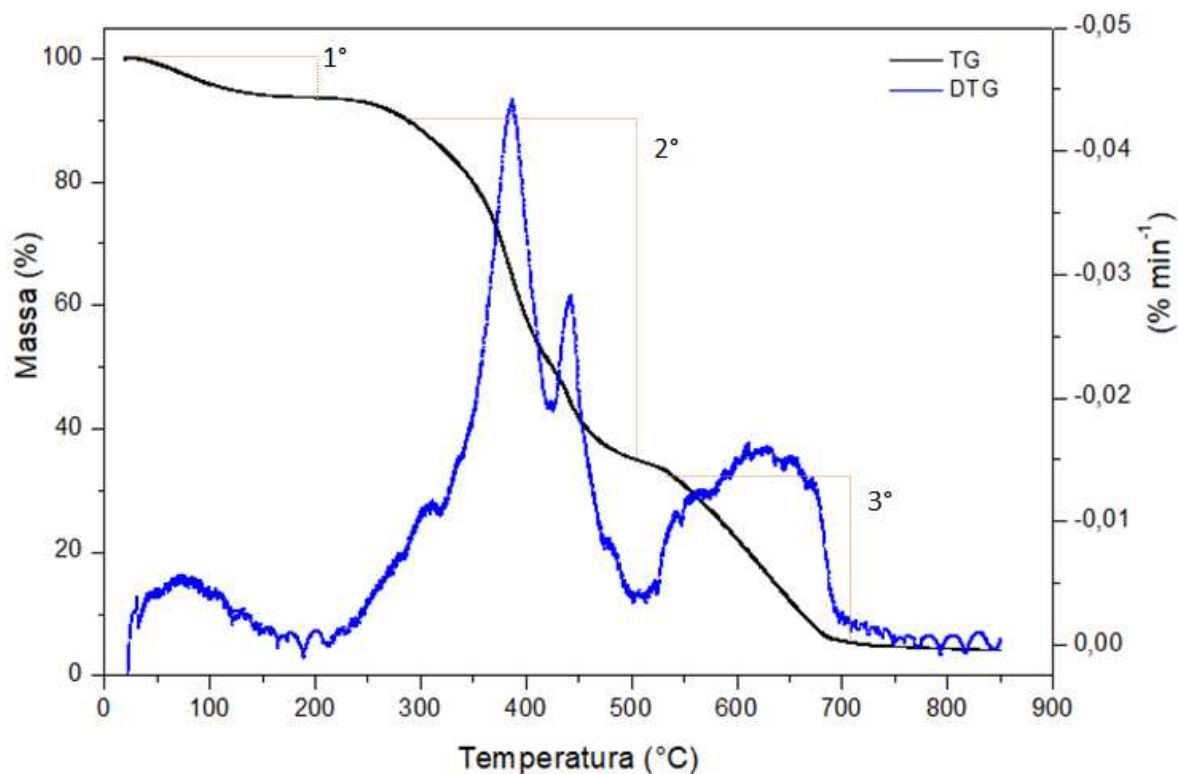
No presente trabalho, após manter em agitação o farelo de semente de maracujá com água destilada, o pH obtido para o bioissorvente, com base na água de lavagem, foi de 5,2, o que permite inferir que a acidez do farelo pode favorecer a adsorção do glicerol. Ademais, o caráter mais ácido do farelo pode ser evidenciado com a redução do pH inicial do biodiesel de 11,0 para 9,2 após o ensaio de adsorção, indicando também que o pH do biodiesel foi mantido na faixa em que não houve repulsão de cargas entre o farelo e o glicerol.

5.3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Com a análise termogravimétrica foi possível verificar o perfil de degradação do bioissorvente com a elevação da temperatura. As curvas TG e DTG, apresentadas na Figura 26, exibiram um comportamento correspondente à decomposição de materiais lignocelulósicos. De acordo com Fachinello *et al.* (2016), a semente de maracujá é constituída por 5,77% de lignina, 6,51% de hemicelulose e 37,05% de celulose. Na curva TG é possível analisar três eventos térmicos, o

primeiro referente à perda de água ou compostos voláteis, o segundo pela decomposição da hemicelulose, celulose e início da decomposição da lignina, e o terceiro pela degradação final da lignina.

Figura 26 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) do farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

A primeira rampa de degradação visualizada na curva TG e acompanhada pelo pico na curva DTG, ocorreu na faixa entre 30 e 200°C. Nesta faixa, houve uma perda de massa de 6,3% relacionada com a liberação de umidade ou de compostos com baixo ponto de ebulição. O segundo evento térmico (200 – 500°C) corresponde à decomposição simultânea da hemicelulose e celulose e também, à lignina, proporcionando uma perda significativa de massa de 58,4%. Para a faixa entre 200 e 400°C a perda de massa refere-se à degradação da celulose e da hemicelulose, enquanto acima de 400°C começa a ocorrer a degradação da lignina.

O último evento térmico, em temperaturas acima de 500°C está relacionado com a decomposição final da lignina e ocasionou uma perda de massa de 29,7%. E por fim, a partir de 700°C, ocorre a formação de cinzas, indicando o final do processo de degradação.

A análise termogravimétrica do farelo de semente de maracujá apresentou eventos térmicos semelhantes aos obtidos por Santos *et al.* (2020) ao estudarem a semente de açaí. Na faixa de temperatura entre 30 e 187°C a perda de 6% em massa foi atribuída à evaporação da água ou de compostos voláteis, enquanto 44% de toda a massa do material decorreu da degradação da celulose e da hemicelulose em temperaturas variando de 187 a 400°C. A terceira etapa relacionou-se, também, com a perda de lignina e com o processo de carbonização em temperaturas acima de 400°C.

Os resultados obtidos com a análise termogravimétrica indicaram que para este estudo, as temperaturas aplicadas na construção das isotermas de adsorção (30, 45 e 60°C) não ocasionaram alterações na estrutura vegetal do farelo de semente de maracujá. Além disso, considerando que a degradação da estrutura do farelo ocorre para temperaturas acima de 200°C, a sua incorporação na membrana M4 (16,4% PES / 5% PSf / 3% NaCl) não diminui a funcionalidade da membrana, uma vez que as temperaturas de transição vítrea dos polímeros PSf e PES são iguais a 190°C e 230°C (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

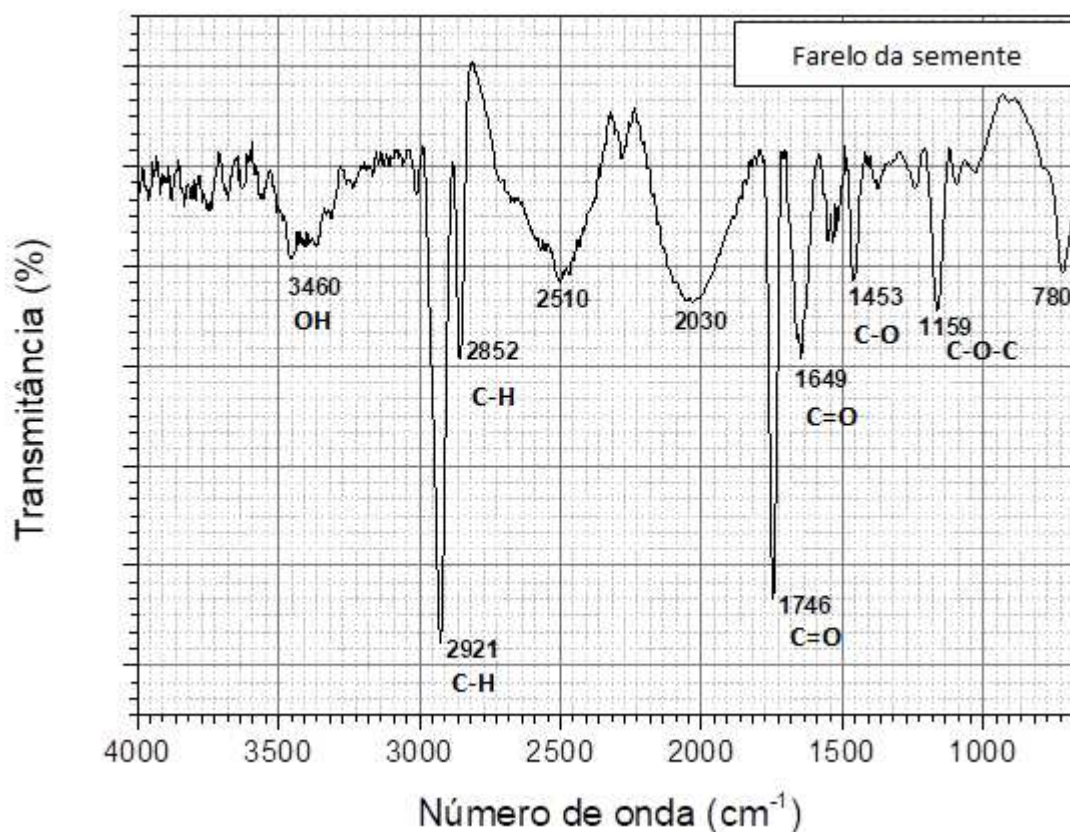
5.3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho (Figura 27) possibilitou identificar grupamentos funcionais orgânicos do farelo de semente de maracujá que podem ter sido os principais responsáveis pela adsorção de glicerol.

A banda larga centrada em 3460 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (álcool/fenol/ácido carboxílico) presente na celulose (SQUISSATO *et al.*, 2015). A absorção em 2921 e 2852 cm^{-1} decorre do alongamento dos alifáticos CH, CH₂ e CH₃ existentes na estrutura da celulose (FADHIL, DHEYAB, ABDUL-QADER, 2012; PAVAN *et al.*, 2008). As bandas em 1746 e 1649 cm^{-1} sugerem a existência do grupo C=O proveniente de ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos (MINAMISAWA *et al.*, 2004).

Com base no que foi descrito por Pavan *et al.* (2008) e Nascimento *et al.* (2014), a absorção em 1453 cm^{-1} pode ser originada do alongamento da ligação C-O do anel aromático da lignina. Já a banda em 1159 cm^{-1} é atribuída às vibrações C-O-C de ligações glicosídicas presentes na celulose (SQUISSATO *et al.*, 2015).

Figura 27 – Espectro de FTIR do farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

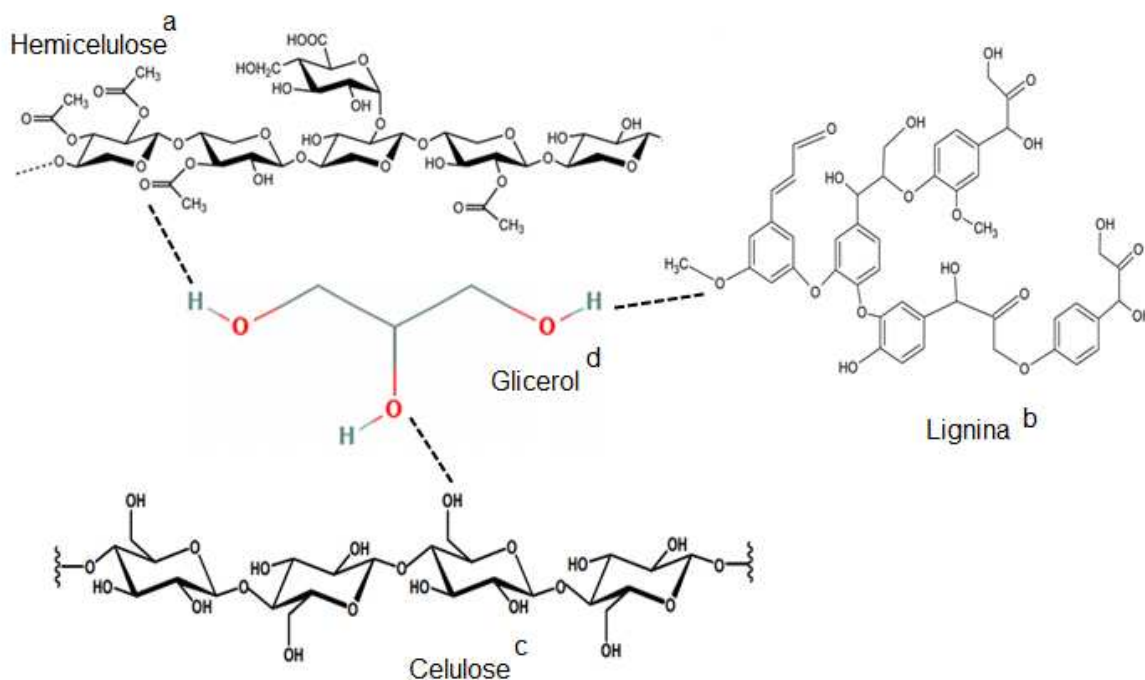
Estes resultados, em conjunto com a análise termogravimétrica, evidenciam a constituição lignocelulósica (Figura 28) do farelo e indicam que os grupos oxigenados (hidroxilas, carbonilas) são predominantes no adsorvente. Fadhil, Dheyab e Abdul-Qader (2012) constataram que a purificação do biodiesel por meio do carbono ativado produzido a partir de resíduos de chá foi mais satisfatória frente à sílica em gel devido às interações dos adsorvatos com os grupos oxigenados presentes na superfície do carbono ativado.

Reis *et al.* (2020) produziram membranas densas e não porosas de celulose regenerada a partir de casca de amendoim para a remoção de glicerol residual do biodiesel. De maneira semelhante ao trabalho de Fadhil, Dheyab e Abdul-Qader (2012), os autores concluíram que a purificação do biodiesel ocorre devido à aderência do glicerol na membrana de celulose regenerada por meio da interação deste contaminante com os grupos hidroxilas da celulose.

Com base nestes estudos e no resultado do espectro de FTIR pressupõe-se que a adsorção de glicerol deve-se às interações de hidrogênio (Figura 28) entre as hidroxilas da molécula de glicerol com os grupos oxigenados (hidroxilas, carbonilas,

carboxilas, entre outros) da estrutura lignocelulósica do farelo de semente de maracujá.

Figura 28 – Representação das interações de hidrogênio entre o glicerol e a estrutura lignocelulósica do farelo de semente de maracujá

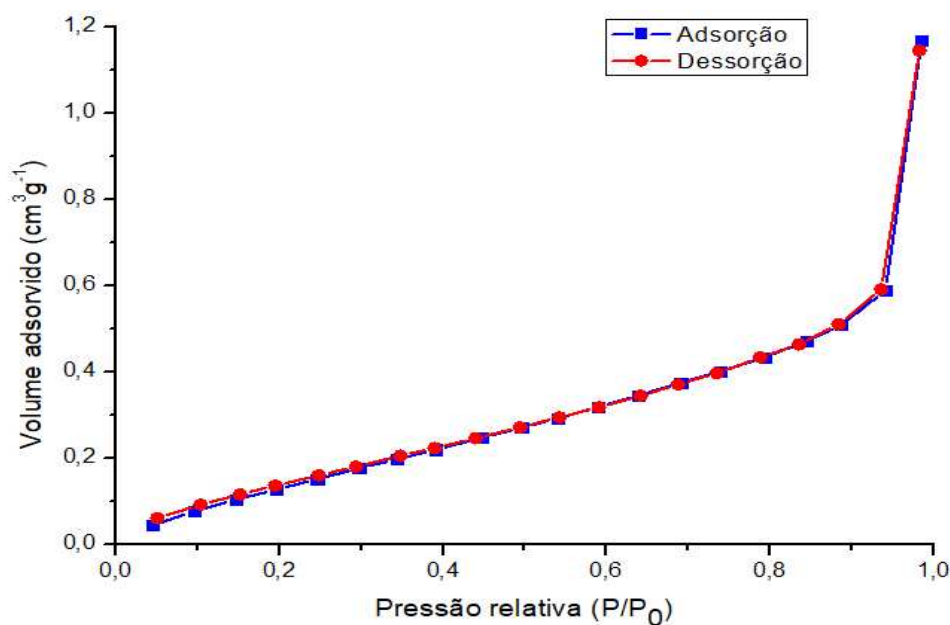


Fonte: Adaptado de: a – HU; DU; ZHANG (2018) b – MAHMOOD *et al.* (2018) c – DONATE (2014) d – WERNKE (2014)

5.3.1.5 Parâmetros texturais

A análise da área de superfície utilizando o modelo de BET indicou que o farelo de semente de maracujá apresenta baixa área superficial e a isoterma obtida na Figura 29 é consistente com uma isoterma do tipo II de BET, que é típica de sólidos não porosos. A área superficial do biossorbente é igual a $0,711 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com volume estimado de poros de $0,0018 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área de microporos nula. Já a isoterma de dessorção do N_2 não apresentou histerese em relação à isoterma de adsorção.

Figura 29 – Curva de adsorção e dessorção do farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria

Resultados similares em relação à característica não porosa do adsorvente e à área superficial foram encontrados por Ott *et al.* (2018) e Gomes *et al.* (2015). No primeiro trabalho, a purificação de biodiesel foi efetuada utilizando um resíduo proveniente da casca do coco, e a partir da isoterma de BET os autores concluíram que este biossorvente é um material não poroso e com área superficial baixa ($2,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Contudo, apesar desta característica, o adsorvente foi capaz de remover sabões, metanol e glicerol livre do biodiesel, enquadrando o biocombustível dentro dos limites aceitáveis para os respectivos parâmetros.

No segundo estudo, os autores avaliaram a remoção de contaminantes do biodiesel, empregando para este fim adsorventes naturais. As áreas de superfície foram iguais a 1,0449, 0,9641, 0,3270, 1,8587 e $3,1415 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para os amidos de batata, milho, mandioca e de arroz e para a celulose, respectivamente. Todos os biossorventes foram eficientes na purificação do biodiesel, sendo que em determinadas porcentagens de adsorvente, houve uma remoção completa do glicerol livre.

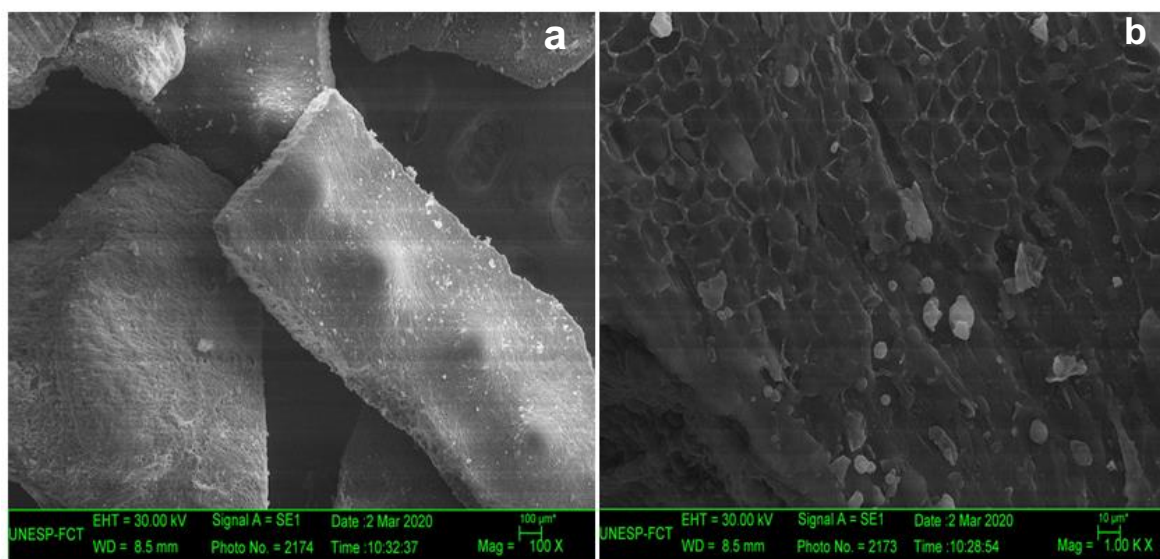
Estas análises apontam a ideia de que a adsorção de contaminantes do biodiesel não é afetada exclusivamente pela existência de uma alta área de superfície no material adsorvente, mas sim, que a possibilidade de interações

polares, a depender da superfície do sólido, é um fator mais significativo neste processo.

5.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (MEV/EDS)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 100 e 1000 vezes (Figura 30) mostram a estrutura não porosa do farelo de semente de maracujá, sendo coerente com os resultados obtidos na fisissorção de nitrogênio. Além disso, a composição química do biossorvente, avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, é de 68,20% de C e 31,80% de O. A presença de carbono e oxigênio está relacionada à estrutura lignocelulósica do material, que foi confirmada com as análises termogravimétrica e de FTIR.

Figura 30 – MEV do farelo de semente de maracujá com ampliação de (a) 100 vezes e (b) 1000 vezes



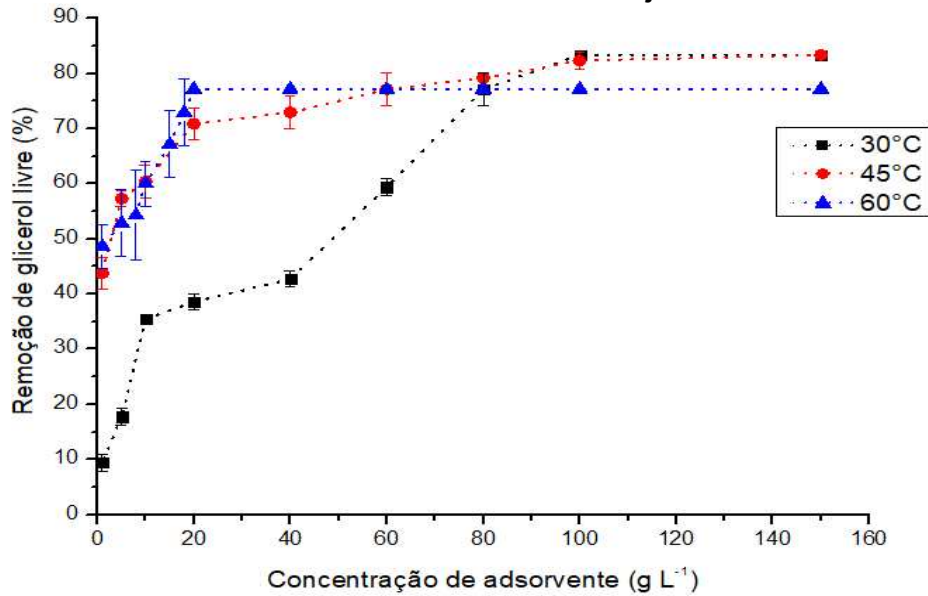
Fonte: Autoria própria (2021)

5.3.2 Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção das isotermas de adsorção de glicerol livre foram realizados nas temperaturas de 30, 45 e 60°C utilizando biodiesel de óleo de soja refinado. Este óleo foi escolhido para a produção do biodiesel empregado nos testes de adsorção com o objetivo de minimizar a presença de impurezas

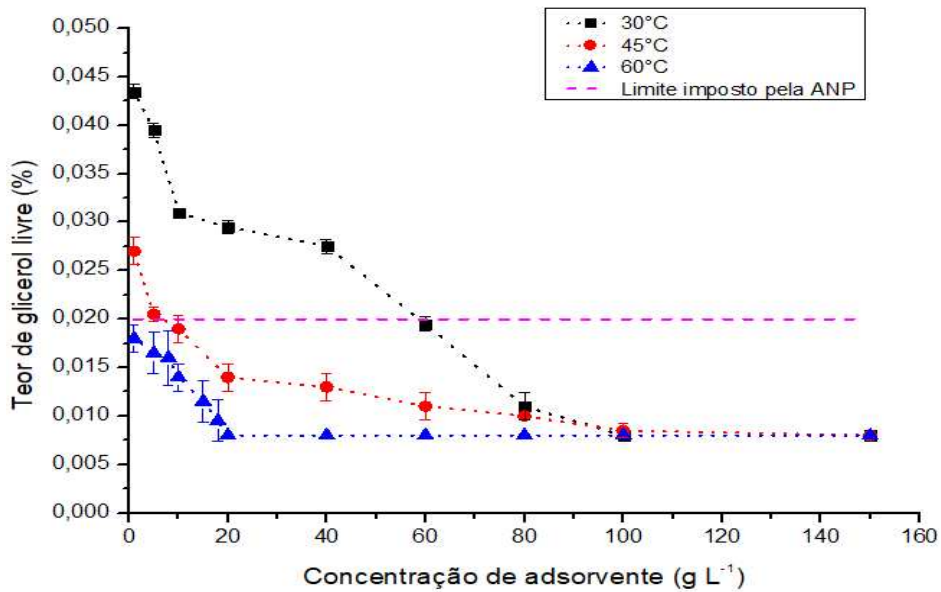
provenientes do óleo bruto e diminuir a formação de sabão, e dessa forma avaliar o potencial do farelo em termos da remoção de glicerol livre. Inicialmente, foi avaliada a melhor concentração de adsorvente na remoção de glicerol livre para cada uma das temperaturas, conforme apresentado nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Influência das temperaturas de 30, 45 e 60°C na remoção de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 32 – Teor de glicerol livre do biodiesel purificado pelo farelo de semente de maracujá em função das temperaturas de 30, 45 e 60°C



Fonte: Autoria própria (2021)

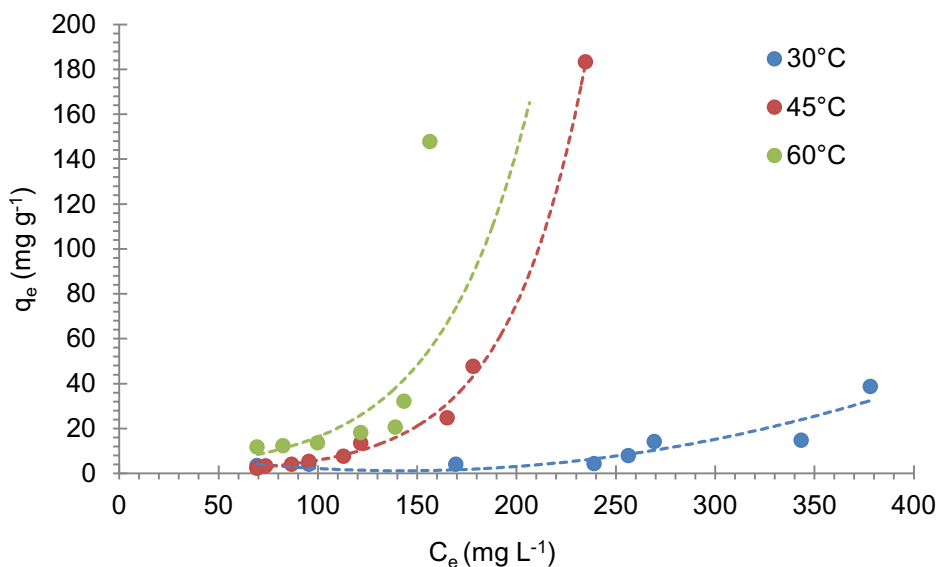
Ao comparar os resultados é possível visualizar que para baixas concentrações de adsorvente houve remoções muito baixas de glicerol a 30°C. Enquanto a 30°C, utilizando a menor concentração de adsorvente (1 g L⁻¹), a remoção foi de 9,4%, com incrementos de 15°C e 30°C na temperatura, as remoções foram 4,4 e 4,9 vezes maiores, respectivamente. Contudo, em concentrações de adsorvente maiores do que 60 g L⁻¹ as remoções de glicerol nas três temperaturas foram praticamente iguais.

Após a realização da adsorção a 60°C nas concentrações de adsorvente de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 150 g L⁻¹, observou-se que para valores acima de 20 g L⁻¹ a remoção de glicerol foi constante e igual a 77,1%. Com o objetivo de avaliar o comportamento da isoterma antes de atingir o equilíbrio, avaliou-se, também, as concentrações de 8, 15 e 18 g L⁻¹. Até a concentração de 18 g L⁻¹, a remoção de glicerol aumentou com o aumento do adsorvente no meio, sendo que para as temperaturas de 30 e 45°C observou-se a mesma tendência. A remoção máxima de glicerol foi de 83,3% para as duas menores temperaturas na concentração de 100 g L⁻¹.

De maneira semelhante, Alves *et al.* (2016) e Squissato *et al.* (2015) concluíram que maiores remoções de glicerol são alcançadas com o aumento na quantidade dos biossorventes utilizados devido ao maior número de sítios adsorptivos disponíveis. Visualiza-se, também, que na temperatura de 60°C, e com a menor concentração de adsorvente, foi obtido um teor de glicerol de 0,017%, sendo este valor inferior ao limite máximo permitido para a comercialização do biodiesel. Na máxima concentração de adsorvente, os teores de glicerol livre foram iguais a 0,008% para as três temperaturas analisadas.

Além da quantidade de glicerol removida, a influência da temperatura foi avaliada em termos da capacidade de adsorção (q_e) (Figura 33). Nas concentrações de farelo acima de 40 g L⁻¹, em que são observados os menores valores de C_e , a capacidade de adsorção apresentou valores similares nas três temperaturas. Contudo, os valores de Q_e foram maiores a 45 e 60°C em concentrações de adsorvente variando de 1 a 20 g L⁻¹. A capacidade máxima de adsorção obtida foi igual a 183,33 mg g⁻¹, a 45°C e com a concentração de farelo igual a 1 g L⁻¹.

Figura 33 – Influência das temperaturas de 30, 45 e 60°C na capacidade de adsorção (q_e) de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá



Fonte: Autoria própria (2021)

Pela Figura 33, é possível visualizar, também, que as isotermas de equilíbrio apresentaram comportamento correspondente à adsorção não favorável ou cooperativa (curva S). A isoterma não favorável mostra que a adsorção se torna mais significativa em maiores concentrações de adsorvato. Nos ensaios realizados, diferentes concentrações do farelo foram adicionadas no meio com uma concentração fixa de glicerol. Isso indica que quanto menor a massa do farelo presente no meio, maior a concentração de glicerol em relação à quantidade de sítios disponíveis para a adsorção, e nestes casos houve um favorecimento na quantidade adsorvida.

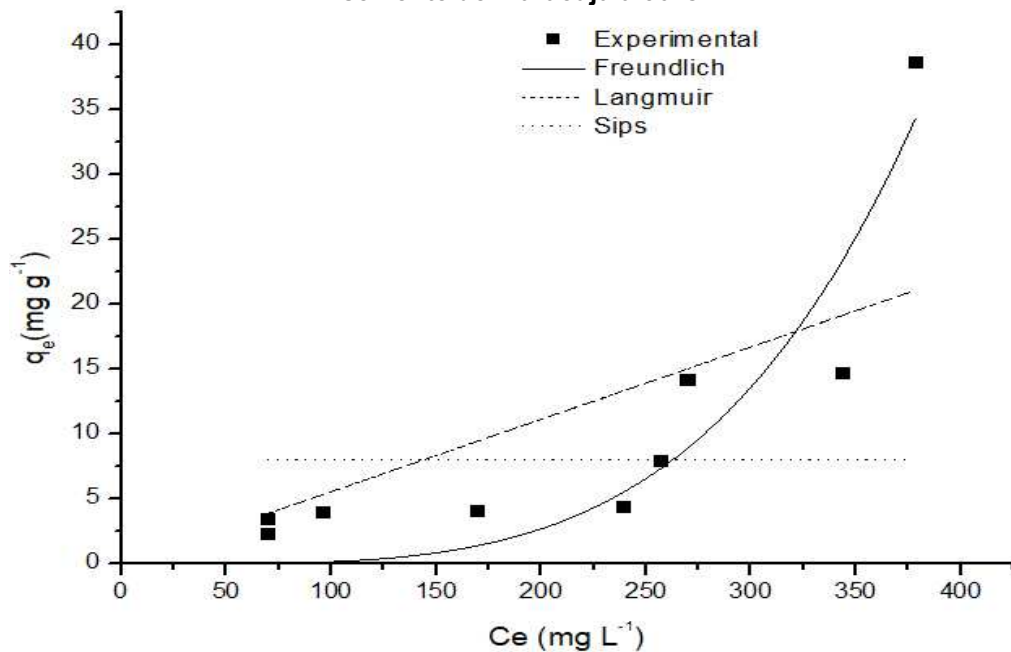
Já a curva S é esperada quando o adsorvato é monofuncional (é adsorvido como uma unidade e não como uma micela), possui moderada interação intermolecular e encontra competições pelos sítios de adsorção. Em relação à interação intermolecular, o grupo hidroxila presente na molécula de glicerol pode interagir com a superfície do adsorvente e resultar em um alinhamento vertical das moléculas na superfície.

Uma adsorção adicional pode ser motivada pela interação entre as moléculas do adsorvato, uma vez que o glicerol pode encontrar dificuldades de acesso à superfície do farelo, tanto pela competição de outras moléculas (sabões, ácidos graxos livres e resíduos de etanol) pelos sítios de adsorção quanto pela resistência à difusão promovida pelo meio (biodiesel). A interação entre as espécies

do adsorvato dá origem à adsorção cooperativa e a curva do tipo S (AKGERMAN; ZARDKOOHI, 1996; FUNGARO; BRUNO, 2009). Este perfil de isoterma também foi encontrado por Vasques *et al.* (2013) para a adsorção de glicerol e monoglicerídeos em carvões ativados.

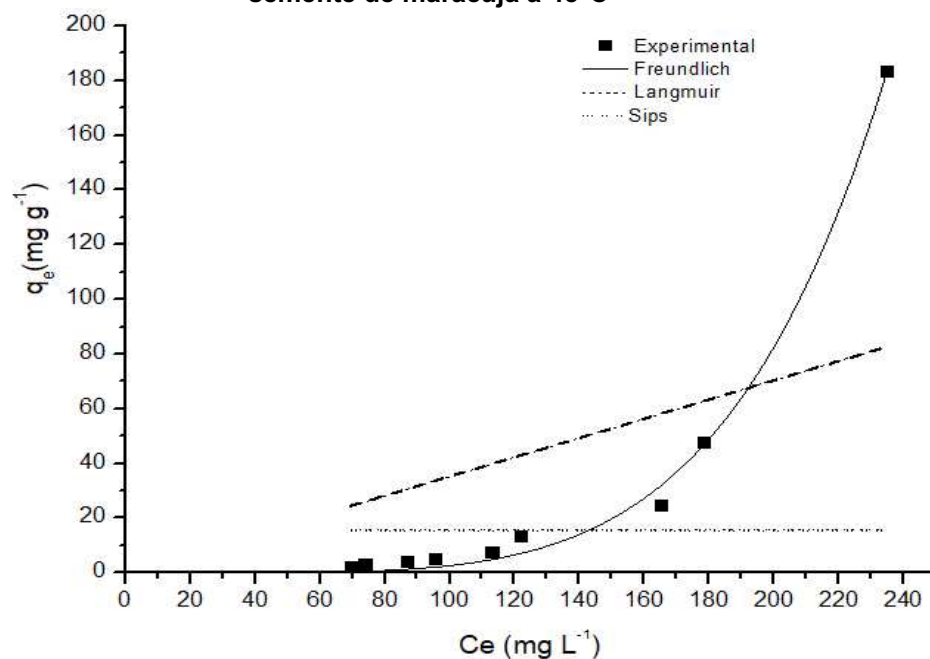
Os modelos de Langmuir, Sips e Freundlich (Figuras 34 – 36) foram ajustados aos dados experimentais obtidos nas três temperaturas, porém os dois primeiros modelos apresentaram valores das constantes negativos. O modelo de Freundlich descreveu de maneira mais adequada o processo de adsorção de glicerol no farelo de semente de maracujá com o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9945$) a 45°C. Neste modelo, os parâmetros K_F e n indicam, respectivamente, a capacidade e a intensidade de adsorção, e estão listados na Tabela 11.

Figura 34 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 30°C



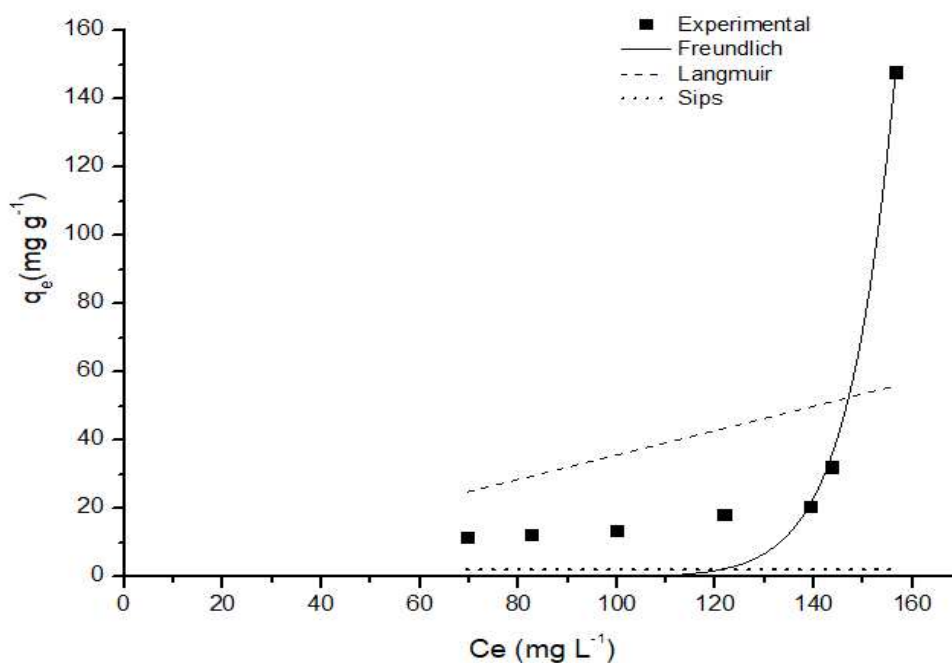
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 35 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 45°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 36 – Modelos de Langmuir, Sips e Freundlich na adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá a 60°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 11 – Parâmetros de Freundlich para a adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá

Temperatura (°C)	Parâmetros	Valor	Erro padrão	χ^2	R^2
30	Kf	$1,865 \cdot 10^{-9}$	$1,048 \cdot 10^{-8}$	23,31	0,8253
	n	0,251	0,901		
45	Kf	$3,157 \cdot 10^{-9}$	$4,007 \cdot 10^{-10}$	18,76	0,9945
	n	0,201	0,218		
60	Kf	$8,833 \cdot 10^{-35}$	$1,157 \cdot 10^{-33}$	147,04	0,9401
	n	0,061	2,092		

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme descrito por Akgerman e Zardkoohi (1996) devido ao formato da curva S, o modelo de Freundlich é o mais apropriado para o ajuste dos dados. Os valores de n menores do que a unidade indicam que em todas as temperaturas a adsorção foi desfavorável, sendo coerente com os perfis de isotermas obtidos. O modelo de Freundlich supõe a irregularidade da superfície do adsorvente, levando a uma distribuição heterogênea com energias não uniformes de adsorção. Além disso, o modelo também prevê a formação de multicamadas, o que pode ser esperado considerando a adsorção cooperativa entre as moléculas de glicerol.

Considerando que a remoção de glicerol livre nas temperaturas de 45°C e 60°C apresentou resultados similares, e que ao utilizar uma concentração de adsorvente de 40 g L⁻¹ as remoções foram iguais a 72,9 e 77,1%, a cinética de adsorção foi avaliada nesta concentração para as duas temperaturas.

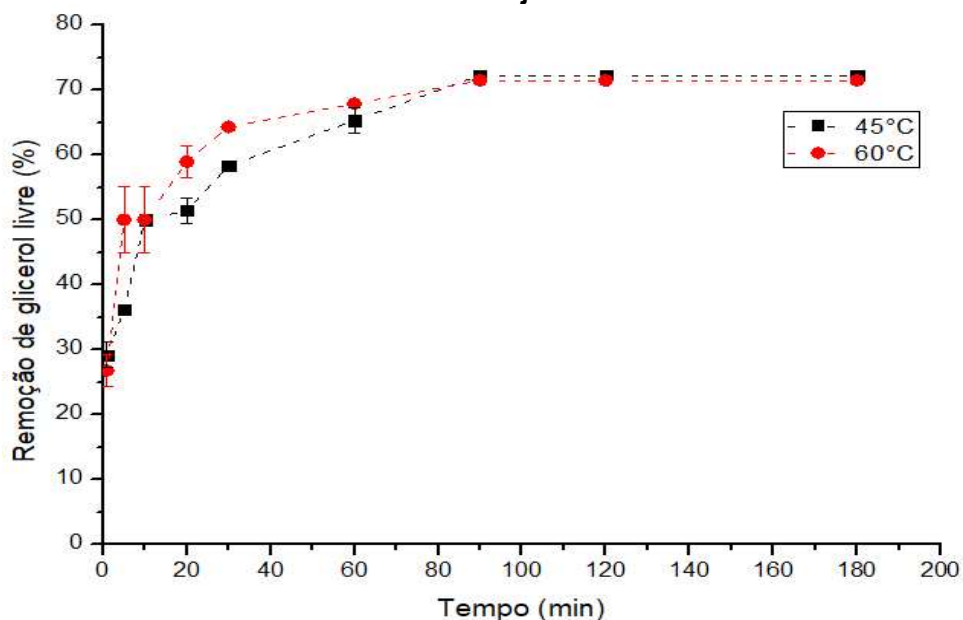
5.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção, apresentada na Figura 37, permitiu avaliar o tempo de equilíbrio necessário para a remoção de glicerol livre nas temperaturas de 45°C e 60°C. Os percentuais de remoção do adsorvato em função do tempo foram semelhantes para ambas as temperaturas. O equilíbrio de adsorção foi atingido com 90 minutos, e neste intervalo de tempo foram alcançadas remoções de 72,2% e 71,4% que possibilitaram a obtenção do biodiesel com teores de glicerol livre iguais a 0,010% e 0,008%, nas temperaturas de 45°C e 60°C, respectivamente.

Vasques *et al.* (2013) encontraram um tempo de equilíbrio em torno de 30 horas para a adsorção de glicerol pelo carbono ativado comercial e Alves *et al.*

(2016) concluíram que o equilíbrio era atingido após 100 minutos de contato do biodiesel com o bagaço de cana-de-açúcar.

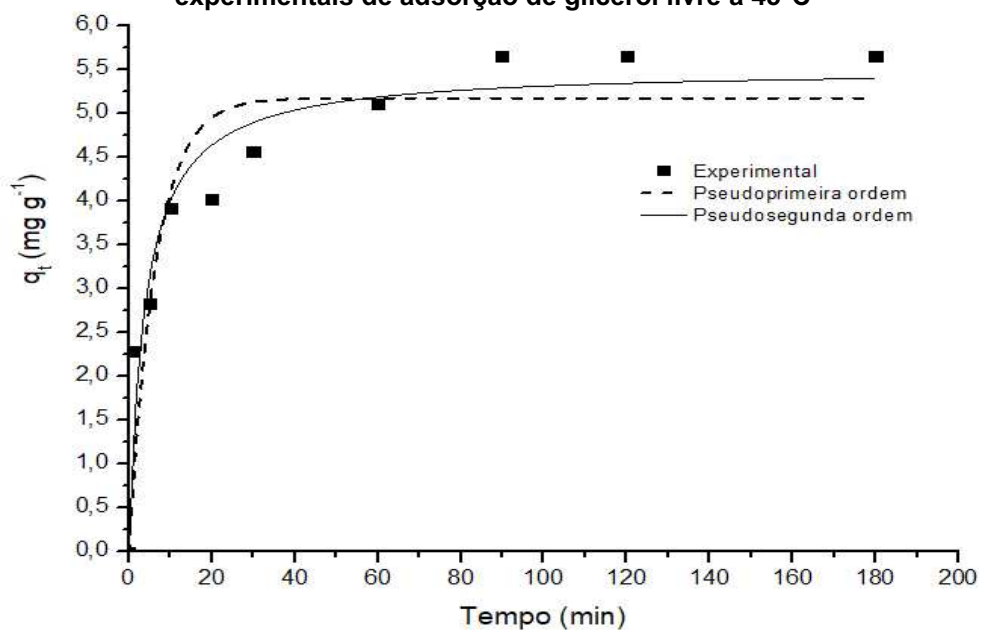
Figura 37 – Influência do tempo de adsorção na remoção de glicerol livre com o farelo de semente de maracujá a 45 e 60°C



Fonte: Autoria própria (2021)

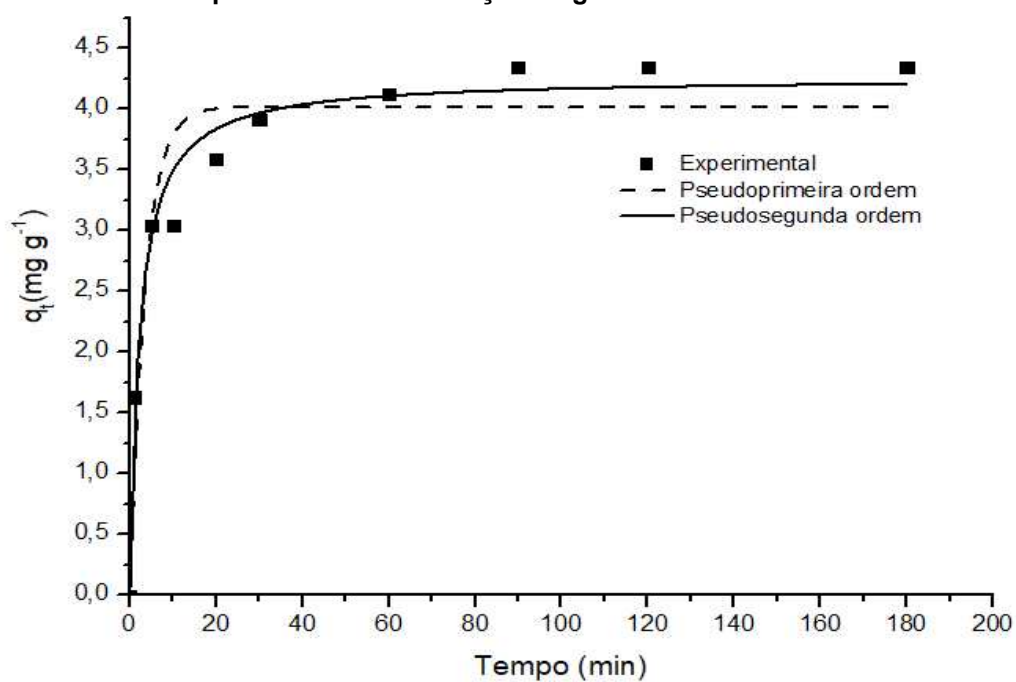
Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber e Morris foram ajustados aos dados experimentais, conforme apresentado nas Figuras 38–40. Os parâmetros de cada modelo são descritos na Tabela 12. A quantidade de glicerol livre adsorvida no equilíbrio, obtida experimentalmente, por grama de farelo de semente de maracujá (q_e) foi de $5,65 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,35 \text{ mg g}^{-1}$ a 45°C e 60°C , respectivamente.

Figura 38 – Modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 45°C



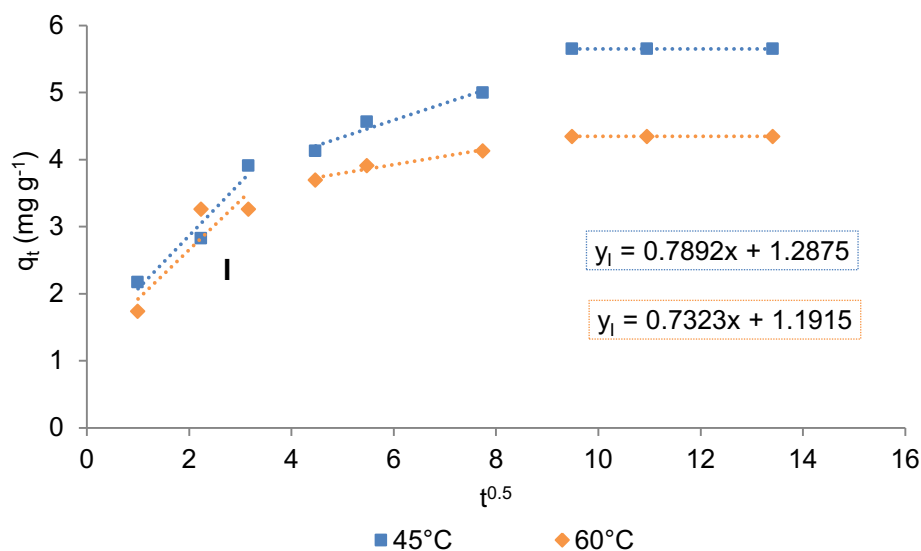
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 39 – Modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 60°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 40 – Modelo de Weber e Morris ajustado aos dados experimentais de adsorção de glicerol livre a 45°C e 60°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos da adsorção de glicerol livre em farelo de semente de maracujá

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	R ²	χ ²
Pseudoprimeira ordem	45	q _e (mg g ⁻¹)	5,174	0,3158	0,8411	0,5306
		k ₁ (min ⁻¹)	0,157	0,0481		
	60	q _e (mg g ⁻¹)	4,021	0,1716		
		k ₁ (min ⁻¹)	0,286	0,0768		
Pseudossegrunda ordem	45	q _e (mg g ⁻¹)	5,511	0,2814	0,9190	0,2704
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,048	0,0169		
	60	q _e (mg g ⁻¹)	4,263	0,1141		
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,106	0,0226		
Weber e Morris	45	K _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	1,374	0,1269	0,9356	0,1013
		C (mg g ⁻¹)	1,115	0,3222		
	60	K _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,944	0,1478		
		C (mg g ⁻¹)	1,338	0,3751		

Fonte: Autoria própria (2021)

Para a temperatura de 60°C, o modelo de pseudossegrunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, seguido pelo modelo de Weber e Morris. Já a 45°C, a adsorção de glicerol livre no farelo de semente de maracujá foi melhor representada pelo modelo de Weber e Morris. Com base nos resultados encontrados com o ajuste de isotermas e com as caracterizações do

biossorvente, as hipóteses apontadas pelo modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris) descrevem de maneira mais adequada a cinética de adsorção de glicerol.

Os coeficientes lineares encontrados com o modelo de Weber e Morris, para ambas as temperaturas, no estágio inicial foram diferentes de zero. Isto indica que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante da adsorção, e considerando principalmente a resistência oferecida pelo meio em que o glicerol está disperso e a não porosidade do farelo, a difusão externa é a etapa que limita o processo.

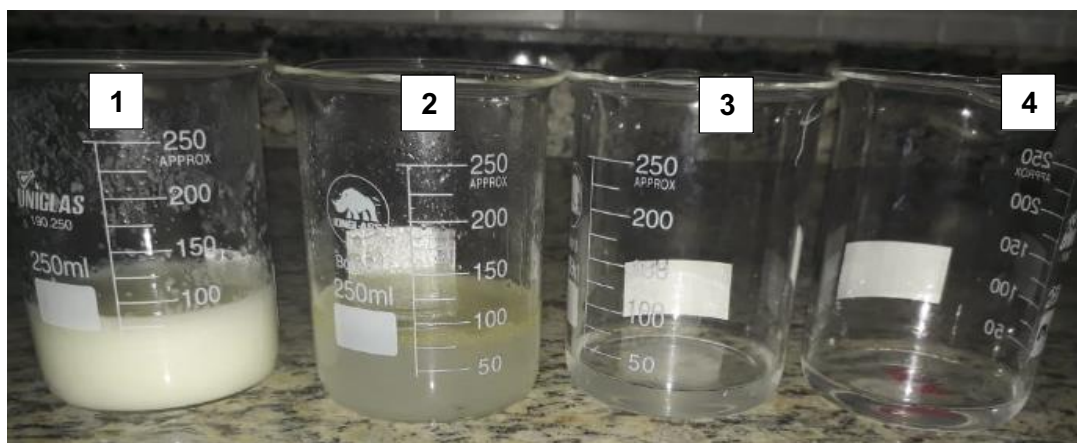
No primeiro estágio, a adsorção externa ocorre no intervalo de tempo de 1 a 10 minutos, sendo expressiva devido à dificuldade de mobilidade do glicerol no meio. Em sequência, o segundo estágio de difusão tem início, o qual corresponde à adsorção de glicerol nos sítios ativos do farelo por meio das interações de hidrogênio na superfície. Por fim, após 90 minutos, o equilíbrio é, então, alcançado.

Com base no estudo de adsorção, concluiu-se que ao empregar o farelo de semente de maracujá como biossorvente, na concentração de 40 g L^{-1} , a 45°C , por um tempo de contato de 90 minutos, é possível remover até 72,2% de glicerol livre do biodiesel. Desta maneira, as demais caracterizações do biodiesel (umidade, densidade e índice de acidez) foram realizadas após a purificação nas condições descritas.

5.3.4 Lavagem aquosa

A fim de comparar os resultados obtidos na purificação por adsorção, o biodiesel também foi purificado por lavagens com água. Para a obtenção de uma água de lavagem translúcida e neutra foi necessária a realização de quatro ciclos de lavagens (Figura 41). A água residual é um líquido viscoso e de coloração branca (Figura 41 – 1) e apresenta uma alta quantidade de biodiesel residual (Figura 41 – 2), sais solúveis, catalisador remanescente, glicerol, sabões e outras impurezas orgânicas, sendo prejudicial ao meio ambiente (VELIJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014).

Figura 41 – Água residual após a primeira (1), segunda (2), terceira (3) e quarta (4) lavagem



Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 13 sumariza os resultados encontrados para o teor de glicerol após cada uma das lavagens.

Tabela 13 – Teor de glicerol no biodiesel purificado após cada ciclo de lavagem

Amostra	Teor de glicerol (%)	Remoção (%)
Biodiesel não purificado	0,064 ± 0,002	-
1ª Lavagem	0,023 ± 0,001	64,1
2ª Lavagem	0,017 ± 0,003	73,4
3ª Lavagem	0,015 ± 0,001	76,6
4ª Lavagem	0,010 ± 0,003	84,4

Fonte: Autoria própria (2021)

O método convencional de purificação do biodiesel possibilitou remoções de glicerol livre de até 84,4% com a última lavagem. Já o teor de glicerol foi inferior a 0,02% após o segundo ciclo, com uma remoção de 73,4%. Ao comparar este resultado com a remoção obtida na adsorção, a purificação do biodiesel utilizando o farelo de semente de maracujá seria equivalente à substituição de duas lavagens no biodiesel.

Cabe ressaltar que para cada ciclo de lavagens foram necessárias no mínimo duas horas de decantação, levando a um tempo total de operação superior a 8 horas. Além disso, para a purificação de 150 g do biodiesel, foram gerados 288 g de água residual, valor este aproximadamente o dobro da massa de biodiesel a ser purificada. Neste contexto, a adsorção com o biossorvente proporciona benefícios como a redução do consumo de água no processo e, conseqüentemente, da

geração de efluente, além de diminuir o tempo necessário para que ocorra à purificação.

5.4 Processo combinado de separação por membranas e adsorção

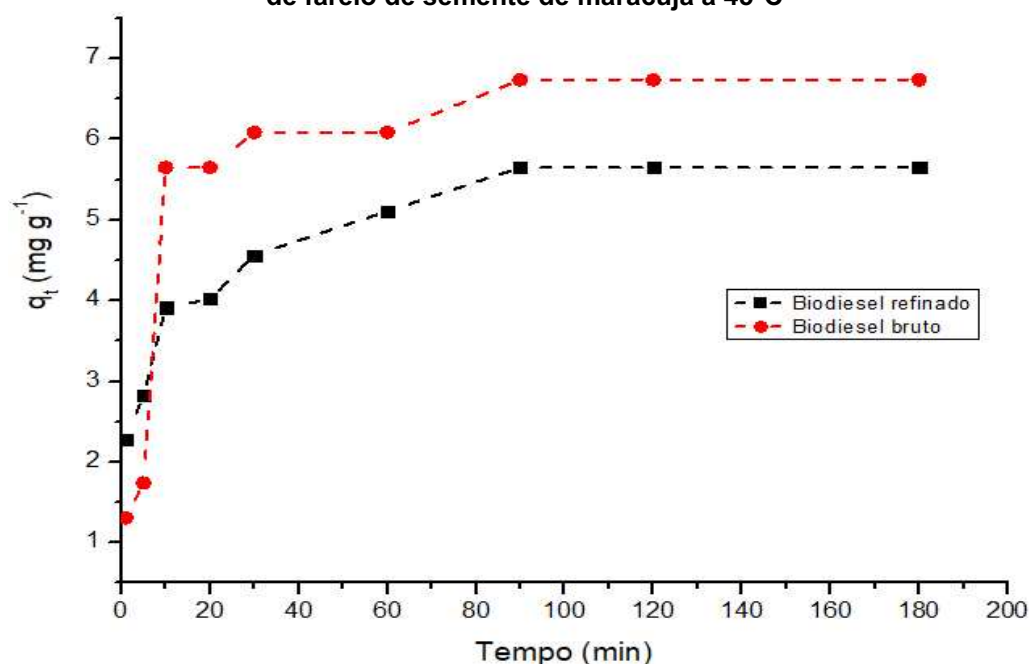
Com o intuito de garantir uma maior remoção de glicerol livre, o permeado proveniente da ultrafiltração com a membrana de celulose regenerada e adição de 10% de água acidificada, foi destinado à adsorção com o farelo de semente de maracujá.

Inicialmente foi realizado um ensaio cinético a 45°C utilizando biodiesel de óleo de soja bruto, após a separação das fases por decantação, para verificar a porcentagem de glicerol livre a ser removida quando a matéria-prima do biodiesel apresenta menor grau de refino.

Cabe ressaltar, que devido à influência positiva da acidez do óleo no processo de separação por membranas, optou-se pela utilização do biodiesel de óleo de soja bruto nestes ensaios. Contudo, para melhor avaliação da capacidade do farelo em adsorver glicerol livre, os experimentos de adsorção discutidos na Seção 5.3, foram efetuados com o biodiesel de óleo de soja refinado, o qual apresenta menores quantidades de impurezas, de ácidos graxos livres e minimiza a formação de sabão durante a transesterificação.

Com o biodiesel de óleo de soja bruto a remoção máxima alcançada para o glicerol foi de 67,4%. Esta remoção é levemente inferior àquela alcançada com o biodiesel refinado (72,2%) e deve-se, possivelmente, à competição dos sítios de adsorção por outros contaminantes do biodiesel bruto. Contudo, a capacidade de adsorção do farelo de semente de maracujá foi ligeiramente superior com o biodiesel de óleo bruto, apresentando um q_e de 6,74 mg g⁻¹, conforme apresentado na Figura 42.

Figura 42 – Cinética de adsorção de glicerol livre do biodiesel de óleo bruto utilizando 40 g L^{-1} de farelo de semente de maracujá a 45°C

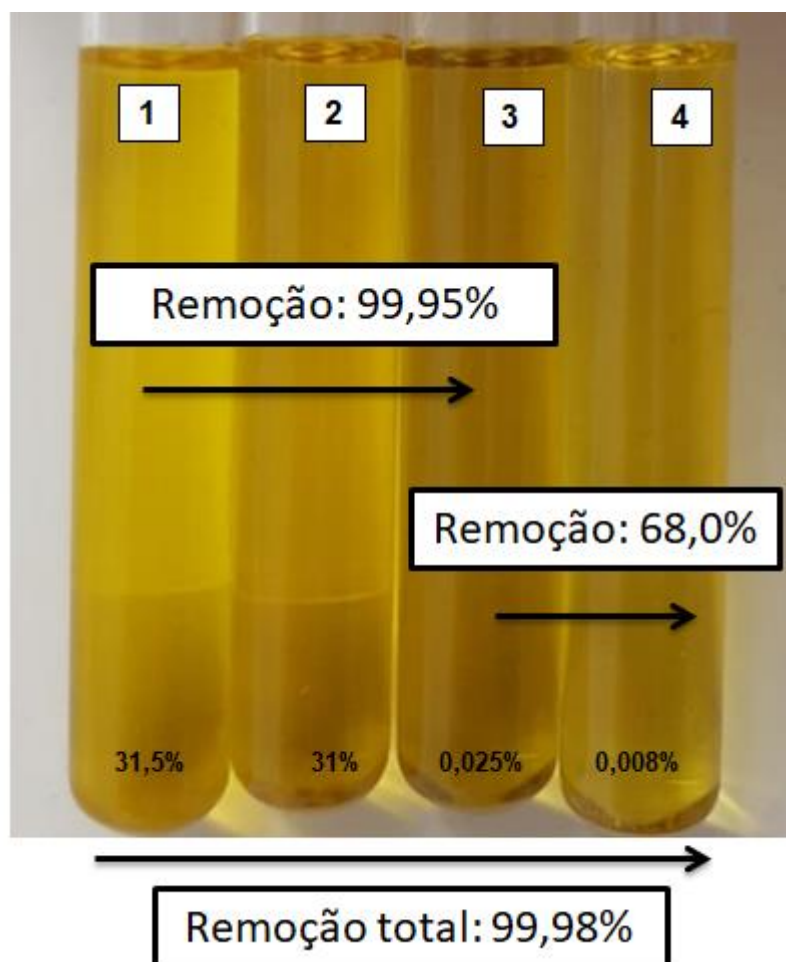


Fonte: Autoria própria (2021)

Assim como na purificação do biodiesel refinado, o tempo de equilíbrio para a adsorção de glicerol livre do biodiesel de óleo bruto foi de 90 minutos. Desta maneira, nos ensaios para a avaliação do processo combinado sequencial de membranas e adsorção, o permeado foi submetido ao ensaio de adsorção a 45°C , empregando uma concentração do adsorvente igual a 40 g L^{-1} , por 90 minutos.

O teor de glicerol do permeado foi reduzido de $0,025 \pm 0,001\%$ para $0,008 \pm 0,001\%$ após a adsorção com o farelo de semente de maracujá, enquadrando o biodiesel dentro do limite máximo de $0,02\%$ exigido para a sua comercialização. Na Figura 43 é apresentado o biodiesel proveniente do processo de separação por membranas e após a purificação com o biossorvente.

Figura 43 – Comparativo do teor de glicerol em cada etapa do processo combinado: alimentação (1), concentrado (2), permeado (3) e o biodiesel proveniente do processo sequencial (4)



Fonte: Autoria própria (2021)

É possível visualizar que a alimentação e o concentrado do processo de separação com a membrana M2 foram compostos por duas fases, com porcentagem volumétrica da fase polar igual a 31,5%, enquanto o permeado apresentou apenas a fase rica em biodiesel com 0,025% (m/m) de glicerol livre. Com o processo de separação por membrana a remoção de glicerol foi igual a 99,95%. Já no processo combinado de separação por membranas e adsorção, a remoção total de glicerol foi de 99,98% e o biodiesel além de conter apenas 0,008% de glicerol, apresentou uma coloração mais clara, indicando que, provavelmente, o farelo de semente de maracujá poderia ter adsorvido também algum pigmento ou impureza do biodiesel bruto.

5.5 Caracterização do biodiesel purificado

Na Tabela 14 são exibidos os teores iniciais e finais de glicerol livre nas melhores condições de cada método de purificação utilizado no presente trabalho. O teor de glicerol foi estudado como o parâmetro principal da qualidade do biodiesel, pois além de reduzir a vida útil do motor, a sua queima junto com o biodiesel libera a acroleína, que é uma substância tóxica ao meio ambiente e cancerígena (RINALDI *et al.*, 2007).

Tabela 14 – Teor de glicerol livre para cada método de purificação avaliado

Método de purificação	Teor de glicerol livre (%)	
	Inicial	Final
Processo de separação por membrana na purificação da mistura reacional	31,5	0,025 ± 0,001
Processo de separação por membrana na purificação da fase rica em ésteres	0,277 ± 0,001	0,017 ± 0,002
Adsorção com farelo de semente de maracujá	0,036 ± 0,004	0,010 ± 0,002
Lavagem aquosa	0,064 ± 0,002	0,010 ± 0,003
Processo combinado de separação por membrana e adsorção	0,025 ± 0,001	0,008 ± 0,001
Limite máximo (% massa)		0,02

Fonte: Autoria própria (2021)

Os métodos de purificação da fase rica em ésteres com a membrana contendo fibra de sisal e empregando a adsorção com o farelo de semente de maracujá foram tão eficientes na remoção de glicerol livre do biodiesel quanto o método convencional, proporcionando um teor de glicerol livre abaixo do limite máximo de 0,02%.

Vale ressaltar que com o processo de separação e purificação direta da mistura reacional utilizando a membrana M2 seria possível eliminar, além da lavagem aquosa, a etapa de decantação. E, embora o permeado tenha apresentado 0,025% de glicerol livre, com o processo combinado de membranas e adsorção o biodiesel apresentou o menor teor dentre todos os outros métodos analisados.

O biodiesel purificado pela adsorção com o farelo de semente de maracujá foi caracterizado, também, em termos da umidade, densidade e índice de acidez,

que estão apresentados na Tabela 15. Já no processo de separação e purificação da mistura reacional com a membrana M2 e na purificação da fase rica em ésteres com a membrana M5, não foi possível realizar as demais caracterizações do biodiesel devido aos fluxos estabilizados terem sido baixos.

Tabela 15 – Caracterizações do biodiesel purificado pela adsorção com o farelo de semente de maracujá (90 minutos, 45°C, $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g L}^{-1}$)

	Densidade a 20°C (kg m^{-3})	Índice de acidez (mgKOH g^{-1})	Umidade (mg kg^{-1})
Biodiesel não purificado	$874,9 \pm 0,1021$	$0,256 \pm 0,002$	$991,3 \pm 4,7$
Biodiesel após a adsorção ANP	$876,5 \pm 0,7141$ 850 – 900	$0,427 \pm 0,001$ 0,5 (máx.)	$1308,4 \pm 12,4$ 200 (máx.)

Fonte: Autoria própria (2021)

Como demonstrado na Tabela 15, o biodiesel não purificado e aquele obtido após a adsorção apresentaram a densidade e o índice de acidez dentro dos limites da legislação vigente. Quando o índice de acidez é elevado, ou seja, a presença de ácidos graxos livres é alta, pode ocorrer um processo de oxidação do combustível que compromete a vida útil das peças no motor. Já a densidade afeta a injeção e circulação do combustível e, também, a combustão, sendo um importante parâmetro do estado de conservação do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A umidade, no entanto, não se adequou ao limite máximo especificado, e o teor foi maior para o biodiesel purificado. A característica higroscópica do biodiesel é a principal justificativa para a obtenção destes valores, e neste caso a etapa de secagem, já utilizada na purificação do biodiesel, seria necessária, uma vez que a umidade está relacionada com problemas de corrosão e de proliferação de micro-organismos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O processo de separação da mistura reacional com a membrana polimérica de ultrafiltração pode proporcionar grande redução na quantidade de glicerol e ser capaz de eliminar a etapa de decantação. Além disso, em substituição à lavagem convencional, que causa a geração de grandes volumes de efluentes, a utilização de resíduos como o farelo de semente de maracujá diminui o custo no processo produtivo e pode levar a uma purificação adequada do biodiesel.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta perspectivas para a melhoria das etapas de separação e purificação de biodiesel, com destaque para a proposta

de um novo processo combinado de filtração com membrana polimérica e adsorção com farelo de semente de maracujá.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base no objetivo geral deste trabalho, a aplicabilidade dos processos de separação por membranas poliméricas e a adsorção com farelo de semente de maracujá foram avaliados como métodos substitutos à metodologia tradicional de decantação e lavagem aquosa na purificação de biodiesel. Ambos os métodos apresentaram-se promissores na purificação de biodiesel, diminuindo o impacto ambiental ocasionado pela lavagem com água. As conclusões alcançadas por meio dos resultados obtidos neste trabalho são apresentadas a seguir:

- De acordo com a permeabilidade hidráulica foi estimada a abertura de poros das membranas sintetizadas pela técnica de inversão de fases, sendo utilizadas neste trabalho, três membranas de ultrafiltração e duas de microfiltração;
- De maneira geral a filtração direta da mistura reacional, sem a adição de água, não proporcionou a retenção do glicerol, sendo favorecida a sua passagem em todas as membranas avaliadas. Já a adição de 10% de água à mistura, utilizando a membrana de celulose regenerada de 30 kDa (M2) foi capaz de reduzir a concentração de glicerol de 31,5% na alimentação para 0,025% no permeado;
- A filtração perpendicular, bem como a natureza hidrofílica das membranas poliméricas são parâmetros que afetam o processo de separação da mistura reacional tanto quanto a quantidade de água adicionada à mistura. Além disso, a agitação no módulo ajuda a diminuir a formação de torta de filtração e evita a separação das fases na superfície da membrana;
- Na purificação da fase rica em ésteres, a membrana com o farelo de semente de maracujá (M4) possibilitou uma remoção três vezes maior do que aquela obtida com a membrana comercial mista em ésteres de celulose (M1) de menor diâmetro de poros. Já a membrana com fibra de sisal (M5) promoveu uma remoção de 93,4% de glicerol livre, após a adição de 0,2% de água acidificada ao biodiesel;

- A adsorção com o farelo de semente de maracujá levou a uma remoção de glicerol livre igual a 72,2%. Em comparação com o método convencional, esta remoção seria equivalente a se realizar dois ciclos de lavagens no biodiesel;
- As isotermas obtidas apresentaram um perfil característico de adsorção desfavorável, ou, cooperativa (curva S), indicando o alinhamento vertical das moléculas de glicerol na superfície do adsorvente e interações entre as próprias moléculas adsorvidas. O modelo de Freundlich descreveu de maneira mais adequada os dados experimentais, sugerindo a formação de multicamadas e de fisissorção. Já pelo modelo cinético de Weber e Morris, observou-se que a difusão externa é a etapa limitante da adsorção;
- Por fim, o processo combinado de filtração com a membrana de celulose regenerada e a adsorção com o farelo de semente de maracujá possibilitou a remoção adequada de glicerol livre do biodiesel. Enquanto no processo de separação por membrana, o permeado foi constituído por 0,025% (m/m) de glicerol livre, após a adsorção, este valor decaiu para 0,008%, possibilitando a obtenção do teor de glicerol abaixo do limite máximo permitido.

Assim, destaca-se a contribuição e a viabilidade técnica deste trabalho dentro da área de desenvolvimento de processos, com a proposta de uma nova metodologia capaz de substituir as etapas de decantação e de lavagem aquosa na purificação de biodiesel. Com o processo combinado e sequencial de separação por membrana polimérica e a adsorção com um resíduo proveniente da semente de maracujá seria possível reduzir o consumo de água na indústria do biodiesel, além de se evitar a etapa de tratamento de efluentes.

Com base nos resultados obtidos as seguintes sugestões para trabalhos futuros são apresentadas:

- Produção de carvão ativado a partir do farelo de semente de maracujá para a avaliação como adsorvente na remoção de glicerol livre e de outros contaminantes do biodiesel;

- Fabricação de membranas poliméricas funcionalizadas com adsorventes, como o grafeno e a zeólita, para a purificação da fase rica em ésteres;
- Avaliação da fibra de sisal como bioissorvente na remoção de glicerol livre do biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ADEWURY, A. Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System. **Water**, v. 12, n. 6, p. 1-31, 2020. DOI: 10.3390/w12061551.
- AGBOOLA, O.; FAYOMI, O.S.I.; SADIKY, E.R.; AYOOLA, A.; MOKRANI, T.; MBULI, B.S.; POPOOLA, P.; PERRY, G. Evaluation of chitosan/sisal fiber/polyethylene membranes. **Materials Today: Proceedings**. 2020a. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.531.
- AGBOOLA, O.; SADIKU, E.R.; POPOOLA, P.; FAYOMI, O.S.I.; AYENI, A.O.; DICK, D.T.; ADEGBOLA, A.T.; MOROPENG, L.; RAMAKHOKHOVHU, M. Surface roughness of ternary blends: Polypropylene/chitosan/sisal fiber membranes. **Materials Today: Proceedings**. 2020b. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.513.
- AHMAD, T.; GURIA, C.; MANDAL, A. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101289.
- AKGERMAN, A.; ZARDKOOHI, M. Adsorption of Phenolic Compounds on Fly Ash. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 41, n. 2, p. 185-187, 1996. DOI: 10.1021/je9502253.
- AKTAR, J. Batch adsorption process in water treatment. *In*: BHATTACHARYYA, S.; MONDAL, N.K.; PLATOS, J.; SNASEL, V.; KROMER, P. (ed.). **Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management**. Academic Press, 2020. 1 ed, cap. 1, p. 1-24. DOI: 10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4.
- ALMEIDA, J.M.; LIMA, V.A.; GILONI-LIMA, P.C.; KNOB, A. Passion fruit peel as novel substrate for enhanced β -glucosidases production by *Penicillium verruculosum*: Potential of the crude extract for biomass hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 72, p. 216-226, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.002.
- ALMEIDA, R. P.; ACIOLE, R. C. G.; INFANTES-MOLINA, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; PACHECO, J. G. A.; BARROS, I. V. L. Residue-based activated carbono from passion fruit seed as support to $H_3PW_{12}O_{40}$ for the esterification of oleic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 282, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124477.
- ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15–20, 2013. DOI: 10.1016/j.renene.2013.02.035.
- ALVES, M.J.; CAVALCANTI, I. V.; RESENDE, M. M. de; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 119-127, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.05.005.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.069.

ANP. Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Processamento de matérias-primas**. 2018.

ANP. Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados estatísticos**. 2020. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 01 ago. 2020a.

ANP. Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Oil, Natural Gas and Biofuels Statistical Yearbook 2020**. 2020b.

ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *Moringa oleifera* Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of Ag^I in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 9, p. 1727-1732, 2010. DOI: 10.1590/S0103-50532010000900019.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R. A.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, 2011. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R. A.; SULAIMAN, N.M.N. Removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst using membrane ultra-filtration technique: An optimization study. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, p. 705-715, 2014. DOI: 10.1016/j.aej.2014.07.002.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 345-3470, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.03.004.

AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, C. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 87, n. 1, p. 37-45, 2008. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. California: John Wiley & Sons, 2004.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144. p. 459-465, 2008. DOI: 10.1016/j.cej.2008.07.019.

BRASIL. Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**: seção 1, p. 8. 14 de janeiro de 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP n° 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP n°3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**: 26 de agosto de 2014.

BRASIL. Lei n° 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, p. 12. 27 de dezembro de 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n° 798, de 1 de agosto de 2019. **Diário Oficial da União**: seção 1, ed. 148, p. 49. 02 de agosto de 2019.

BRASIL. Governo do Brasil. **Com meta ambiciosa, Brasil anuncia redução de 50% nas emissões de carbono até 2030**. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/11/com-meta-ambiciosa-brasil-anuncia-reducao-de-50-nas-emissoes-de-carbono-ate-2030>>. Acesso em: 12 nov. 2021.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283–301, 2012. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.11.001.

CHAO, H.-P.; CHANG, C.-C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit sheel, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n.5, p. 3408-3414, 2014. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.027.

CHEOK, C. Y.; ADZAHAN, N. M.; RAHMAN, R. A.; ABEDIN, N. H. Z.; HUSSAIN, N.; SULAIMAN, R.; CHONG, G. H. Current trends of tropical fruit waste utilization. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 3, p. 335-361, 2018. DOI: 10.1080/10408398.2016.1176009.

CLEMENTE, T. E.; CAHOON, E. B. Soybean Oil: genetic approaches for modification of functionality and total content. **Plant Physiology**, v. 151, n. 3, p. 1030-1040, 2009. DOI: 10.1104/pp.109.146282.

COZENDEY, D. A.; MUNIZ, R. O.; SANTOS, R. C.; SOUZA, C. G.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. Quantitative analysis of free glycerol in biodiesel using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Microchemical Journal**, v. 168, 106347, 2021. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106347.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2014. 423 p.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DAVIS, T.A.; GREBENYUK, V.; GREBENYUK, O. Electromembrane Processes. *In*: NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.-V (ed.). **Membrane Technology in the Chemical Industry**. República Federal da Alemanha: WILEY - VCH, 2006. cap. 6, p. 259-301.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer, 2010.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, 2014.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.9, n. 1, p. 51-59, 2014.

EMBRAPA. Embrapa Mandioca e Fruticultura. **Produção brasileira de maracujá em 2019**. 2019. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/maracuja/b1_maracuja.pdf> Acesso em: 07 abr. 2021.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011. DOI: 10.1590/s0103-50532011000300021.

FACHINELLO, M. R.; POZZA, P. C.; FURLAN, A. C.; PAULA, V. R. C.; BONAGURIO, L. P.; MARCATO, S. M.; LEAL, I. F.; HUEPA, L. M. D. Nutritional evaluation of passion fruit seed meal for meat quails. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 17, n. 2, p. 202-213, 2016. DOI: 10.1590/S1519-99402016000200008.

FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M.; ABDUL-QADER, Y. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 11, p. 45-49, 2012. DOI: 10.1016/j.jaubas.2011.12.001.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da Silva; SCABIO, A. Biodiesel de Soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100004.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variable affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984. DOI: 10.1007/BF02541649.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000400024.

GEROLA, G. P.; BOAS, N. V.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T.; Jr, A. C. G.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead (II) Ion Biosorbent. **Water Air Soil Pollut**, v. 224, n. 1446, 2013. DOI: 10.1007/s11270-013-1446-z.

GHESTI, G.F.; MACEDO, J.L.; PARENTE, V.C.I.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 139-147, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.12.008.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 14, p. 3973-3993, 1960. DOI: 10.1039/jr9600003973.

GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T. de. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 271-276, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.02.030.

GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 453-461, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.05.033.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 28–36, 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.036.

GOMES, M.C.S; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 496, p. 242-249, 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.004.

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

GONÇALVES Jr., A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L. The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal of metals from water. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 306-311, 2013. DOI: 10.1590/S1415-43662013000300009.

GÜNAY, M.E.; TÜRKER, L.; TAPAN, N. A. Significant parameters and technological

advancements in biodiesel production systems. **Fuel**, v. 250, p. 27-41, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.147.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HADI, M.; MCKAY, G.; SAMARGHANDI, R. S.; MALEKI, A.; AMINABAD, M. S. Prediction of optimum adsorption isotherm: Comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. **Desalination and Water Treatment**, v. 49, n. 1-3, p. 81-94, 2012. DOI: 10.1080/19443994.2012.708202.

HADI, P.; YEUNG, K. Y.; BARFORD, J.; AN, K. J.; MCKAY, G. Significance of "effective" surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1029-1037, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.03.005.

HAJILARY, N.; REZAKAZEMI, M.; SHIRAZIAN, S. Biofuel types and membrane separation. **Environmental Chemistry Letters**. 2018. DOI: 10.1007/s10311-018-0777-9.

HAMEED, B.H. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 939-944, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.120.

HANDGE, U.A. Analysis of compaction and life-time prediction of porous polymer membranes: influence of morphology, diffusion and creep behaviour. **Polymer International**, v. 66, n. 4, p. 521-531, 2016. DOI: 10.1002/pi.5284.

HAO, S.; JIA, Z.; WEN, J.; LI, S.; PENG, W.; HUANG, R.; XU, X. Progress in adsorptive for separation - A review. **Separation and Purification Technology**, v. 255, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117772.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. *In*: REN, H.; ZHANG, X. (ed.). **High-Risk Pollutants in Wastewater**. 1 ed. Elsevier, 2020. cap. 8, p. 169-207. DOI: 10.1016/C2018-0-00194-2.

HU, L.; DU, M.; ZHANG, J. Hemicellulose-Based Hydrogels Present Status and Application Prospects: A Brief Review. **Open Journal of Forestry**, v. 8, n. 1, p. 15-28, 2018. DOI: 10.4236/ojf.2018.81002.

HU, M.Z.; BISCHOFF, B.L.; MORALES-RODRIGUEZ, M.E.; GRAY, K.A.; DAVISON, B.H. Superhydrophobic or Hydrophilic Porous Metallic/Ceramic Tubular Membranes for Continuous Separations of Biodiesel - Water W/O and O/W Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 2, p. 1114-1122, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04888.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and**

Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier Science, 2006. DOI: 10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. **Proc. R. Soc. A**, v. 476, n. 2243, p. 1-37, 2020. DOI: 10.1098/rspa.2020.0351.

JULBE, A.; DROBEK, M.; AYRAL, A. About the role of adsorption in inorganic and composite membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 24, p. 88-97, 2019. DOI: 10.1016/j.coche.2019.03.007.

KHADIR, A.; NEGARESTANI, M.; GHIASINEJAD, H. Low-cost sisal fibers/polypyrrole/polyaniline biosorbent for sequestration of reactive orange 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103956.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006, 340p.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916. DOI: 10.1021/ja02268a002.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006.

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

LU, G.Q.; COSTA, J.C.D.; DUKE, M.; GIESSLER, S.; SOCOLOW, R.; WILLIAMS, R.H.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 589-603, 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.067.

LUO, W.-J.; GAO, Q.; WU, X.-L.; ZHOU, C.-G. Removal of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution by humic acid-modified expanded perlite: experiment and theory. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 15, p. 2400-2411, 2014. DOI: 10.1080/01496395.2014.920395.

MACHROUHI, A.; ELHALIL, A.; FARNANE, M.; MAHJOUBI, F.Z.; TOUNSADI, H.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Adsorption behavior of methylene blue

onto powdered Ziziphus lotus fruit peels and Avocado kernels seeds. **Journal of Applied Surfaces and Interfaces**, v. 1, n. 1-3, p. 49-56, 2017.

MAHMOOD, Z.; YAMEEN, M.; JAHANGEER, M.; RIAZ, M.; GHAFAR, A.; JAVID, I. Lignin as Natural Antioxidant Capacity. *In*: POLETO, M. (ed.). **Lignin: Trends and Applications**. IntechOpen, 2018. cap. 8, p. 181-206. DOI: 10.5772/intechopen.68464.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 56-61, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.07.024.

MINAMISAWA, M.; MINAMISAWA, H.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 18, p. 5606-5611. DOI: 10.1021/jf0496402.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. 2016. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 02 ago. 2020.

MOAZENI, F.; CHEN, Yen-Chih; ZHANG, G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 117-228, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.181.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 593-605, 2008. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.07.001.

MOZAFFARIKHAH, K.; KARGARI, A.; TABATABAEI, M.; GHANAVATI, H.; SHIRAZI, M. M. A. Membrane treatment of biodiesel wash-water: A sustainable solution for water recycling in biodiesel production process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 331-337, 2017. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.09.007.

MULDER, M.H.V. Polarization phenomena and membrane fouling. *In*: NOBLE, R.D.; STERN, S.A. (ed.). **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. cap. 2, p. 45-82.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVAS, M. B.; BOLLA, P. A.; LICK, I.D.; CASELLA, M.L; RUGGERA, J. F. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 444–454, 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.04.068.

NAVIGLIO, D.; ROMANO, R.; PIZZOLONGO, F.; SANTINI, A.; DE VITO, A.; SCHIAVO, L.; NOTA, G.; MUSSO, S. S. Rapid determination of esterified glycerol and glycerides in triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification. **Food Chemistry**, v. 102, n.1, p. 399-405, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.05.034.

NORIEGA, M. A.; NARVÁEZ, P. C.; HABERT, A. C. Biodiesel separation using ultrafiltration poly (ether sulfone) hollow fiber membranes: Improving biodiesel and glycerol rich phases settling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 138, p. 32-42, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.08.013.

NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.-V. Membrane Preparation. *In*: NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.-V (ed.). **Membrane Technology in the Chemical Industry**. República Federal da Alemanha: WILEY - VCH, 2006. cap. 3, p. 9-10.

OCHOA, N.A.; MASUELLI, M.; MARCHESE, J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 226, p. 203-211, 2003. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.004.

OTT, L.S.; RIDDELL, M.M.; O'NEILL, E. L.; CARINI, G.S. From orchids to biodiesel: Coco coir as an effective drywash material for biodiesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 1-6, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.02.023.

PARENTE, E. J de S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnologia num País Engraçado**. Fortaleza, 2003. 66 p.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000100018.

PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; MAZZOCATO, A. C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703-712, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.023.

PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol b de soluções aquosa usando adsorventes a base de casca de pinhão**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RAMOS, J. P.; PAVÃO, M. F. U.; BARRA, E. C.; VILHENA, K. S. S.; GOUVEIA, F. P. Potencial de adsorção do resíduo proveniente do processo de obtenção do silício metálico. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 751-763, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170046.

REIS, A. M. S.; VIEIRA, A. T.; SANTOS, A. L. R.; FERREIRA, M. V.; BATISTA, A. C. F.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; FILHO, G. R.; RIBEIRO, E. A. M.; FARIA, A. M. Regenerated cellulose membrane from peanut shell for biodiesel purification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 1011-1020, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20190267.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A. V.; SCHUDCHARDT, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000500054.

RODRIGUEZ, N. E.; TORRES, J.J.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C. Application of a composite ultrafiltration membrane for biodiesel purification. **Revista Matéria**, v. 23, n. 2, 2018. DOI: 10.1590/s1517-707620180002.0417.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, n. 5, p. 799-803, 2010. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.01.007.

SAHU, O.; SINGH, N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. *In*: ISLAM, S.U.; BUTOLA, B.S. (ed.). **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. Woodhead Publishing, 2019. cap. 13, p. 367-416. DOI: 10.1016/C2017-0-01957-2.

SAIFUL *et al.* Preparation of Mixed Matrix Polymeric Membrane for removing of contaminants in Crude Biodiesel. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 22, 2018.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2260–2266, 2010a. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.04.025.

SALEH, J.; DUBÉ, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 6179-6186, 2010b. DOI: 10.1021/ef1011353.

SALEH, J.; DUBÉ, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1305-1310, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.02.005.

SANDOUQA, A.; AL-SHANNAG, M.; AL-HAMAMRE, Z. Biodiesel purification using biomass-based adsorbent manufactured from delignified olive cake residues. **Renewable Energy**, v. 151, p. 103-117, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.009.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, E. M.; REIS, E.M.; SILVA, J.L.; TARANTO, O.P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 752–762, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.122.

SANTOS, F. D.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; CERON, A.; CASTRO, H. F. Chamotte clay as potencial low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification. **Applied Clay Science**, v. 149, p. 41-50, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.09.009.

SANTOS, V.O.; QUEIROZ, L.S.; ARAUJO, R.O.; RIBEIRO, F.C.P.; GUIMARÃES, M.N.; COSTA, C. E. F.; CHAAR, J.S.; SOUZA, L.K.C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, 100553, 2020. DOI: 10.1016/j.biteb.2020.100553.

SANTOS, W. N. L.; CAVALCANTE, D. D.; SILVA, E. G. P.; VIRGENS, C. F.; DIAS,

F. S. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). **Microchemical Journal**, v. 97, n. 2, p. 269-273, 2011. DOI: 10.1016/j.microc.2010.09.014.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732-4745, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.079.

SINGH, S.; WASEWAR, K. L.; KANSAL, S. K. Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater. *In*: DEVI, P.; SINGH, P.; KANSAL, S. K. (ed.). **Inorganic Pollutants in Water**. Elsevier, 2020. cap. 10, p. 173-203.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equation. **J. Chem. Phys.** v. 16, p. 490-495, 1948.

SOKAČ, T.; GOJUN, M.; TUŠEK, A.J.; ŠALIĆ, A. ; ZELIĆ, B. Purification of biodiesel produced by lipase catalysed transesterification by ultrafiltration: Selection of membranes and analysis of membrane blocking mechanisms. **Renewable Energy**, v. 159, p. 642-651, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2020.05.132.

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

TAN, H.W.; AZIZ, A.R.A.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 27, p. 118-127, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.035.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis and Application**. Elsevier Science, 2019. DOI: 10.1016/C2018-0-00297-2.

TYAGI, V.K.; VASISHTHA, A.K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 499-506, 1976. DOI: 10.1007/BF02523926.

TORRES, J. J.; RODRIGUEZ N.E.; ARANA, J.T.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 641-647, 2017a. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.09.130.

TORRES, J.J.; ARANA, J.T.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C. Biodiesel purification using polymeric nanofiltration composite membranes highly resistant to harsh conditions. **Chemical Engineering & Technology**, v. 41, n. 2, p. 253-26, 2017b. DOI: 10.1002/ceat.201600257.

UFOP. União para a Promoção de Plantas Oleaginosas e Proteicas. **UFOP Report on Global Market Supply 2019/2020**. 2019.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing**

Technology, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.

VASQUES, É. C.; TAVARES, C. R. G.; YAMANOTO, C. I.; MAFRA, M.R.; MAFRA-IGARASHI, L. Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. **Environmental Technology**, v. 34, n. 16, p. 2361-2369, 2013. DOI: 10.1080/21622515.2013.770558.

VELIJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40-60, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.01.007.

VOLKOV, A. Membrane Compaction. *In*: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (ed). **Encyclopedia of Membranes**. Springer, 2016.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-39, 1963.

WERNKE, M. J. Glycerol. *In*: WEXLER, P. (ed.). **Encyclopedia of Toxicology**. 3 ed. Academic Press, 2014, p. 754-756. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00510-8.

YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol - a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 13, p. 1-10, 2012. DOI: 10.1186/1754-6834-5-13.

**ANEXO A – Metodologia para a determinação do índice de
acidez**

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a aplicação desta metodologia preparou-se soluções de éter-álcool etílico (2:1) neutra (v/v), de fenolftaleína e de hidróxido de sódio 0,1M ou 0,01M. No caso de produtos com baixo teor de ácidos graxos (óleos e gorduras refinados), utiliza-se solução de hidróxido de sódio a 0,01M.

O procedimento consistiu em pesar 2 gramas de amostra homogênea e completamente líquida em um erlenmeyer de 125 mL. Após, adicionou-se 25 mL da solução éter-álcool e duas gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio até o aparecimento da coloração rósea que deve persistir por trinta segundos. O índice de acidez e a acidez da amostra foram calculados pelas Equações 6 e 7.

$$\text{Índice de acidez} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g de amostra}} \right) = \frac{v \cdot C \cdot f \cdot 56,1}{m} \quad (6)$$

$$\text{Acidez (\%)} = \left(\frac{v \cdot C \cdot f \cdot 282}{m} \right) \div 100 \quad (7)$$

Sendo:

v – volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

f – fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

C – concentração da solução de hidróxido de sódio (mol L^{-1});

m – massa da amostra (gramas).

ANEXO B – Metodologia para a determinação do teor de glicerol livre no biodiesel

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL LIVRE NO BIODIESEL

O teor de glicerol livre no biodiesel foi determinado por uma metodologia adaptada do método oficial da American Oil Chemists Society (AOCS) para a análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56) (DANTAS, 2006).

Embora o teor de glicerol possa ser determinado por cromatografia, o método titulométrico é uma opção que além da rapidez e exatidão apresenta baixo custo quando comparado com o primeiro método (NAVIGLIO *et al.*, 2007).

Para a realização desse método, 3 g de amostra foram adicionados em um funil de decantação e adicionou-se 20 mL de água destilada juntamente com 0,5 mL de solução de H₂SO₄ (1:4). A mistura foi homogeneizada e mantida em repouso até a separação de fases. Em seguida, retirou-se a fase mais densa, que foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g L⁻¹. Transcorridos dez minutos, em repouso, acrescentou-se à solução 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra foi homogeneizada e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol L⁻¹ até que a solução se tornasse mais clara. Por fim, adicionou-se algumas gotas de solução de amido e titulou-se até o ponto de viragem, no qual a solução tornou-se incolor. O percentual mássico de glicerol foi, então, calculado pela Equação 8.

$$\%glicerol = \frac{0,059077 C (V_b - V_a)}{m} \cdot 100 \quad (8)$$

Sendo:

C - concentração exata da solução de arsenito de sódio (g mL⁻¹);

V_b - volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

V_a - volume gasto na titulação do biodiesel (mL);

m - massa total da amostra de biodiesel (g).