

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JANAÍNA FERNANDES MEDEIROS

**ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA  
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2018

JANAÍNA FERNANDES MEDEIROS

**ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA  
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Nehemias Curvelo Pereira  
Coorientadora: Maria Carolina Sérgi Gomes

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

M488e Medeiros, Janaina Fernandes  
Estudo da purificação da glicerina bruta  
proveniente da produção de biodiesel / Janaina  
Fernandes Medeiros. -- Maringá, PR, 2018.  
xv, 139 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Carolina Sérgi  
Gomes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2018.

1. Biodiesel - Adsorção. 2. Glicerina -  
Purificação. 3. Glicerol. 4. Energias renováveis. I.  
Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Gomes, Maria  
Carolina Sérgi, orient. III. Universidade Estadual  
de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de  
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.284235

Márcia Regina Paiva de Brito - CRB-9/1267

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Janáina Fernandes Medeiros perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Maria Carolina Sérgio Gomes  
Coorientadora



Prof.ª Dr.ª Leila Denise Fiorentin Ferrari  
Membro



Prof.ª Dr.ª Sueli Tereza Davantel de Barros  
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Membro



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado me orientando, cuidando e fortalecendo.

Aos meus pais Carlinhos e Loreni por todo o ensinamento de amor, humildade e caráter. Pelo incentivo, para que eu pudesse vencer mais esta etapa da vida. Vocês sempre serão o meu porto seguro. Amo muito vocês!

À minha irmã Dayane e cunhado Flávio por todo apoio, carinho e companhia durante esta caminhada. Aos meus sobrinhos, Rafaela e Arthur, por trazerem felicidade e alegria à minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira e coorientadora Prof Dr. Maria Carolina Sérgi Gomes pela dedicação, paciência, empenho, carinho e amizade, essencial para a realização deste trabalho. Tenho muita sorte em tê-los como orientadores. Obrigada!

Aos amigos do Laboratório de Processos de Separação I e II, em especial a Jéssica, Fernanda, Natália, Matheus e Thiago por estarem presentes sempre que necessário, me ajudando no que fosse preciso dentro e fora do laboratório.

As amigas Jéssica e Carole que estiveram presente em todas as horas, pelo ombro amigo, pelas palavras de apoio e carinho.

A todos os alunos de iniciação científica em especial ao Lucas, Ana Cláudia e Allan que colaboraram com o andamento do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) e Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela oportunidade proporcionada para a consolidação dos nossos conhecimentos científicos e profissionais.

À empresa BSBios (Marialva) pela doação da glicerina bruta e a empresa ALPHACARBO pela doação do carvão ativado para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro na realização desta pesquisa.

# **ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**AUTORA: Janaína Fernandes Medeiros**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira**

**COORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Carolina Sérgi Gomes**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900, Maringá – PR, Brasil, defendida em 22 de fevereiro de 2018, 138 p.

## **RESUMO**

A intensa busca por energias renováveis visando à redução da poluição ambiental e o aquecimento do planeta tem estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. O biodiesel apresenta crescimento na matriz energética nacional, sendo uma fonte de energia limpa, renovável e cada vez mais aplicado como combustível alternativo. Conseqüentemente, devido ao aumento na produção de biodiesel, ocorre uma elevação na disponibilidade dos subprodutos desse processo, sendo a glicerina bruta o principal deles. Portanto, são necessárias metodologias de purificação, para agregar valor a este subproduto, promovendo assim seu aproveitamento e comercialização. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi o estudo da purificação da glicerina bruta, proveniente do processo de produção de biodiesel, utilizando os processos de separação por membranas e adsorção, bem como a combinação dos processos. Inicialmente, foi realizada a caracterização da glicerina bruta, por meio das análises de teor de glicerol, teor de umidade, FTIR, pH, massa específica, índice de acidez, teor de cinzas e viscosidade cinemática. Na purificação da glicerina por micro (MF) e ultrafiltração (UF), foi utilizado um módulo de filtração tangencial com membranas cerâmicas tubulares monocanais, com diâmetro médio de poros de 5 e 20 kDa, 0,05 e 0,2  $\mu\text{m}$ . Analizou-se a influência da temperatura (25, 40 e 60 °C), da pressão (1, 2 e 3 bar), da adição de água acidificada (0,5 e 25 %) com ácido HCl ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com o objetivo de se verificar o comportamento da acidificação da glicerina, na filtração. Foi avaliada a filtração de misturas sintéticas, compostas por glicerina PA e possíveis impurezas da glicerina bruta, como por exemplo, água, catalisador (NaOH), ácido (HCl ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), biodiesel e etanol. As misturas foram submetidas à UF com a membrana de 5 kDa, na pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C. Após as filtrações, o permeado foi analisado por meio do teor de glicerol, FTIR, pH, índice de acidez e fluxo estabilizado. Na purificação da glicerina bruta por adsorção foram realizados testes de velocidade de agitação nas rotações de 50 a 235 rpm, ensaios de equilíbrio de adsorção nos tempos de 1 a 300 min e isotermas de adsorção com diferentes concentrações de carvão ativado (1 a 200 g L<sup>-1</sup>), nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C. Após os ensaios de adsorção as amostras foram caracterizadas por meio das análises

de teor de  $\beta$ -caroteno. No processo combinado de UF e adsorção para purificação da glicerina bruta, primeiramente, foi realizada a filtração com a membrana de 5 kDa, na pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C, logo após foi realizado os ensaios de adsorção avaliando a velocidade de agitação, cinética de adsorção e isothermas de adsorção, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C. Os resultados demonstraram que, nas filtrações, o aumento da pressão, do diâmetro médio de poros e da temperatura causaram uma elevação no fluxo permeado estabilizado. Um maior teor de glicerol (91,1 %) foi obtido a pressão de 3 bar, temperatura de 60 °C e diâmetro médio de poros de 5 kDa. A adição de água acidificada proporcionou uma elevação nos fluxos permeados e teores de glicerol para todas as membranas e pressões utilizadas, porém não proporcionou uma seletividade nas membranas. A utilização de 0,5 % do ácido HCl proporcionou um maior teor de glicerol e menor fluxo permeado estabilizado em relação à adição de 25 % de ácido. A utilização do ácido fosfórico aumentou o fluxo permeado, porém, não promoveu o aumento do teor de glicerol. Portanto, a adição de 0,5 % do ácido HCl apresentou melhores resultados para a purificação da glicerina bruta. De modo geral, o processo de separação por membranas pode ser utilizado para elevar o teor de glicerol e, conseqüentemente, purificar a glicerina bruta obtida do processo de produção de biodiesel. Na purificação da glicerina por adsorção os resultados obtidos mostraram que em 200 rpm foi obtida a maior remoção de  $\beta$ -caroteno. O equilíbrio da adsorção foi atingido a partir de 30 min, com uma capacidade máxima de adsorção de  $25,4 \pm 0,2 \text{ mg g}^{-1}$ , utilizando uma concentração de  $50 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente. De acordo com as isothermas obtidas verificou-se que a capacidade de adsorção aumenta com a elevação da temperatura, indicando que o processo seja endotérmico. As isothermas apresentaram comportamento favorável, com um melhor ajuste do modelo de Langmuir. De modo geral, o processo de adsorção para purificação da glicerina bruta foi eficiente na remoção de  $\beta$ -caroteno, entretanto, não proporcionou uma elevação do teor de glicerol. Os resultados demonstraram que após o processo combinado de separação por membranas e, posterior, adsorção foi obtida uma glicerina com um teor de glicerol acima de 95 %, remoção de 100 % da cor e apenas  $0,01 \text{ mg g}^{-1}$  de teor de  $\beta$ -caroteno, nas condições de: 200 rpm, 300 min, 200 g de adsorvente por litro de glicerina e temperatura de 60 °C. Portanto, esse processo pode ser considerado como eficiente para a purificação da glicerina bruta, proveniente da produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Glicerina, Purificação, Micro/ultrafiltração, Adsorção.

# STUDY OF PURIFICATION OF CRUDE GLYCERIN FROM BIODIESEL PRODUCTION

**AUTHOR:** Janaína Fernandes Medeiros

**SUPERVISORS:** Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

**COSUPERVISOR:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Carolina Sérgio Gomes

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringa; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringa - PR, Brazil, presented on 22<sup>th</sup> February, 2018, 138 p.

## ABSTRACT

The intense search for renewable energies aimed to reducing environmental pollution and global warming has stimulated the global biofuels market. Biodiesel presents growth in the national energy matrix, being a source of clean energy, renewable and increasingly applied as alternative fuel. Consequently, due to the increase in biodiesel production, there is an increase in the availability of by-products of this process, with crude glycerin being the main one. Therefore, purification methodologies are needed to add value to these by-product, thus promoting its use and commercialization. In this sense, the objective of this work was the study of the purification of crude glycerin obtained in the biodiesel production process, using membrane and adsorption separation methods, as well as the combination of the processes. Initially, crude glycerin was characterized by glycerol content, moisture content, FTIR, pH, specific mass, acidity index, ash content and kinematic viscosity. In the purification of glycerine by micro (MF) and ultrafiltration (UF), a tangential filtration module with single-channel tubular ceramic membranes with a mean pore diameter of 5 and 20 kDa, 0.05 and 0.2  $\mu\text{m}$  was used. The influence of temperature (25, 40 and 60 °C), pressure (1, 2 and 3 bar) on the addition of acidified water (0.5 and 25 %) with HCl or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> acid was analyzed with the objective of if the glycerin acidification behavior is verified in the filtration. The filtration of synthetic mixtures, composed of glycerin PA and possible impurities of crude glycerin, such as water, catalyst (NaOH), acid (HCl or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), biodiesel and ethanol, was evaluated. The mixtures were submitted to the UF with the 5 kDa membrane, at a pressure of 3 bar and a temperature of 60 °C. In the purification of the crude glycerin by adsorption, tests were carried out at the rotations of 50 to 235 rpm, adsorption equilibrium tests at 1 to 300 min and adsorption isotherms with different concentrations of activated carbon (1 to 200 g L<sup>-1</sup>) at temperatures of 25, 40 and 60 °C. After the adsorption tests, the samples were characterized by  $\beta$ -carotene content analyzes. In the combined process of UF and adsorption for crude glycerin purification, the filtration with the 5 kDa membrane was carried out, at a pressure of 3 bar and a temperature of 60 °C, after the adsorption tests were carried out, evaluating the rate of agitation, adsorption kinetics and adsorption isotherms at temperatures of 25, 40 and 60 °C. The filtration results showed that



an increase of pressure, mean pore diameter and temperature lead a rise of stabilized permeate flow. Higher glycerol content (91.1 %) was obtained at a pressure of 3 bar, temperature of 60 °C and mean pore diameter of 5 kDa. The addition of acidified water provided an increase in permeate fluxes and glycerol contents for all membranes and pressures used, but did not provide membrane selectivity. The use of 0.5 % of HCl acid provided a higher glycerol content and lower permeate flux stabilized over the addition of 25 % acid. The use of phosphoric acid increased the permeate flow, but did not promote the increase of the glycerol content. Therefore, the addition of 0.5 % of HCl acid presented better results for crude glycerin purification. In general, the membrane separation process can be used to raise the glycerol content and, consequently, to purify the crude glycerine obtained from the biodiesel production process. In the purification of the glycerine by adsorption the results obtained showed that at 200 rpm the highest removal of  $\beta$ -carotene was obtained. Adsorption equilibrium was reached after 30 min with a maximum adsorption capacity of  $25.4 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ , using a concentration of  $50 \text{ g L}^{-1}$  adsorbent. According to the isotherms obtained, it was verified that the adsorption capacity increases with the elevation of temperature, indicating that the process is endothermic. The isotherms presented a favorable behavior, with a better fit of the Langmuir model. In general, the adsorption process for crude glycerin purification was efficient in the removal of  $\beta$ -carotene, however, it did not provide an elevation of the glycerol content. The results demonstrated that after the combined membrane separation process and subsequent adsorption a glycerol with a glycerol content above 95 %, 100 % color removal and only  $0.01 \text{ mg g}^{-1}$  content of  $\beta$ -carotene, under the conditions of: 200 rpm, 300 min, 200 g of adsorbent per liter of glycerin and temperature of 60 °C. Therefore, this process can be considered as efficient for the purification of crude glycerin from the production of biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel, Glycerin, Purification, Micro / ultrafiltration, Adsorption.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>4</b>
2.1. BIODIESEL.....	4
2.2. GLICEROL/GLICERINA .....	5
2.2.1. <i>Tipos de glicerina</i> .....	8
2.2.2. <i>Parâmetros de cor da glicerina</i> .....	9
2.3. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA .....	10
2.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	11
2.4.1. <i>Membranas</i> .....	12
2.4.2. <i>Microfiltração e ultrafiltração</i> .....	15
2.4.3. <i>Tipo de escoamento e polarização de concentração</i> .....	15
2.4.4. <i>Força motriz</i> .....	18
2.5. ADSORÇÃO.....	20
2.5.1. <i>Adsorventes</i> .....	23
2.5.2. <i>Métodos de caracterização dos adsorventes:</i> .....	25
2.5.3. <i>Efeito da velocidade de agitação</i> .....	27
2.5.4. <i>Cinética de adsorção</i> .....	28
2.5.5. <i>Isotermas de adsorção</i> .....	30
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>36</b>
3.1. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GLICERINA BRUTA .....	36
3.2. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	44
3.3. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁGUA E ÁGUA ACIDIFICADA NA MF E UF .....	49
3.4. CONCLUSÕES DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	50
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA .....	53
4.1.1. <i>Teor de glicérol</i> .....	54
4.1.2. <i>Teor de <math>\beta</math>-caroteno</i> .....	55
4.1.3. <i>Massa específica</i> .....	55
4.1.4. <i>Viscosidade cinemática</i> .....	55
4.1.5. <i>Teor de umidade (método Karl Fischer)</i> .....	55
4.1.6. <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i> .....	56

4.1.7. Índice de acidez.....	56
4.1.8. Análise da remoção de cor.....	56
4.1.9. Teor de cinzas .....	57
4.2. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA POR MEIO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	58
4.2.1. Membranas .....	58
4.2.2. Módulo de filtração.....	59
4.2.3. Ensaios de micro e ultrafiltração.....	60
4.2.4. Limpeza do módulo e das membranas .....	61
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	62
4.3.1. Carvão ativado .....	62
4.3.2. Caracterização textural - Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.....	62
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	63
4.3.4. Ponto de carga zero .....	63
4.4. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	64
4.4.1. Determinação da velocidade de agitação.....	64
4.4.2. Cinética de adsorção .....	64
4.4.3. Isoterma de adsorção.....	65
4.5. PROCESSO COMBINADO DE ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO.....	65
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA .....	67
5.2. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA POR MEIO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	68
5.2.1. Influência da temperatura.....	68
5.2.2. MF e UF da glicerina bruta.....	71
5.2.3. Influência da adição de água acidificada na MF e UF da glicerina bruta .....	78
5.2.4. Influência do aumento da concentração do ácido na água acidificada.....	85
5.2.5. Influência da substituição do ácido clorídrico por ácido fosfórico. ....	87
5.2.6. Misturas sintéticas com glicerina PA, água, catalisador (NaOH), ácido (HCl ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), biodiesel e etanol. ....	90
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	97
5.3.1. Caracterização textural .....	97
5.3.2. Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.....	98
5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	99
5.3.4. Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	100
5.3.5. Ponto de carga zero .....	101
5.4. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA POR ADSORÇÃO .....	101
5.4.1. Velocidade de agitação.....	102
5.4.2. Cinética de adsorção .....	105
5.4.3. Isotermas de adsorção .....	109
5.4.4. Caracterização da glicerina .....	114
5.5. PROCESSO COMBINADO DE ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO.....	115

5.5.1. <i>Purificação por ultrafiltração</i> .....	116
5.5.2. <i>Purificação por adsorção</i> .....	116
5.5.3. <i>Caracterização da glicerina</i> .....	125
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>128</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>130</b>
<b>APÊNDICE 1</b> .....	<b>139</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação.....	4
Figura 2 - Fórmula estrutural do glicerol.....	6
Figura 3 - Projeção da produção e dos preços de glicerina no mundo.....	7
Figura 4. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. ....	13
Figura 5. Comparação entre filtração convencional (frontal) e tangencial. ....	16
Figura 6. Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada pela polarização de concentração e incrustação, em escoamento tangencial.....	17
Figura 7. Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz. ....	18
Figura 8. Medida de seletividade em processos com membranas. ....	19
Figura 9. Representação de tipos de isotermas para gases.....	26
Figura 10. Etapas envolvidas na adsorção em adsorventes porosos. ....	28
Figura 11. Isotermas de adsorção em fase líquida. ....	31
Figura 12. Tratamento realizado em todas as amostras de glicerina - Processo 1. ....	40
Figura 13. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 2	40
Figura 14. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 3.	41
Figura 15. Ilustração do processo de pervaporação tubular com polarização de concentração e camadas de gel de glicerina.....	47
Figura 16. Representação esquemática do mecanismo de separação do glicerol por microfiltração com membrana cerâmica. ....	50
Figura 17. Glicerinas: a) Glicerina pura; b) Glicerina bruta. ....	53
Figura 18. Amostras de glicerina com variação de cor.....	57
Figura 19. Membranas cerâmicas tubulares: a) monocanal; b) multicanal. ....	58
Figura 20. Unidade piloto de micro e ultrafiltração.....	59
Figura 21. Esquema da unidade piloto de micro e ultrafiltração. ....	59
Figura 22. Carvão ativado vegetal utilizado como adsorvente. ....	62
Figura 23. Espectros de FTIR da glicerina bruta e PA. ....	68
Figura 24. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com variação da temperatura (25, 40 e 60°C). Membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar. ....	69
Figura 25. Variação da viscosidade da glicerina bruta e glicerina PA <i>versus</i> temperatura. ....	70
Figura 26. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 5 kDa, T: 60 °C. ....	72
Figura 27. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 20 kDa, T: 60 °C. ....	73
Figura 28. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,05 µm, T: 60 °C. ....	74
Figura 29. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,2 µm, T: 60 °C. ....	74
Figura 30. Amostras obtidas da ultrafiltração da glicerina bruta com a membrana de 5 kDa e 3 bar. ....	75
Figura 31. Influência da pressão no fluxo de permeado estabilizado da glicerina bruta. ....	75
Figura 32. Efeito da pressão transmembrana no teor de glicerol no permeado. ....	76
Figura 33. Espectro de FTIR da glicerina ultrafiltrada (5kDa, 3bar e 60 °C).....	78
Figura 34. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 5 kDa, T: 60 °C. ....	80
Figura 35. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 20 kDa, T: 60 °C. ....	80
Figura 36. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,05 µm, T: 60 °C. ....	81
Figura 37. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,2 µm, T: 60 °C. ....	81
Figura 38. Influência da pressão no fluxo permeado estabilizado (filtração da glicerina bruta com adição de água acidificada). ....	82
Figura 39. Efeito da pressão transmembrana no teor de glicerol no permeado (filtração da glicerina bruta com adição de água acidificada). ....	83
Figura 40. Espectro de FTIR da amostra de glicerina ultrafiltrada com adição de água acidificada. ....	85

Figura 41. Fluxos permeados da filtração da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 e 25 %). Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.....	86
Figura 42. FTIR das amostras de glicerina da UF com adição de água acidificada a 0,5 e 25 % de HCl. ....	87
Figura 43. Fluxos permeados da filtração da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e 0,5 % de HCl). Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.....	88
Figura 44. FTIR das amostras de glicerina da UF com adição de água acidificada a 0,5 % de HCl e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	90
Figura 45. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 1 e 2. Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.....	91
Figura 46. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 3, 4 e 5. Pressão: 3 bar. Membrana: 5kDa. T: 60 °C.....	92
Figura 47. Espectro de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 3, 4 e 5. ....	94
Figura 48. Amostras de permeado e retido da UF das misturas sintéticas a) 3; b) 4 e c) 5. ....	95
Figura 49. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 6 e 7. Pressão: 3 bar. Membrana: 5kDa. T: 60 °C.....	95
Figura 50. Espectro de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 6 e 7. ....	96
Figura 51. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para o carvão ativado vegetal. ....	98
Figura 52. Carvão ativado vegetal antes da adsorção ampliação de: a) 450x; b)1500x). ....	99
Figura 53. Carvão ativado após a adsorção (ampliação de a) 450x; b) 2400x). ....	100
Figura 54. Espectrometria de energia dispersiva de raios X do carvão ativado. ....	100
Figura 55. Ponto de carga zero do carvão ativado vegetal. ....	101
Figura 56. Resultados das análises do teor de glicerol das amostras de glicerina bruta obtida após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min. ....	102
Figura 57. Resultados das análises do pH das amostras de glicerina bruta obtida após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min. ....	103
Figura 58. Remoção de cor das amostras de glicerina bruta após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min. ....	103
Figura 59. Efeito da velocidade de agitação na adsorção da glicerina bruta. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min. ....	104
Figura 60. Amostras obtidas após os ensaios de adsorção com variação da velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm. ....	105
Figura 61. Remoção de β-caroteno com relação ao tempo de adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g de adsorvente, 200 rpm, 25 °C. ....	105
Figura 62. Cinética de adsorção do β-caroteno. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g L <sup>-1</sup> , 200 rpm, 25 °C. ....	106
Figura 63. Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas em diferentes tempos de adsorção (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) na temperatura de 25°C e concentração de 30 g L <sup>-1</sup> . ....	107
Figura 64. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g L <sup>-1</sup> , 200 rpm, 25 °C. ....	107
Figura 65. Remoção de β-caroteno com o aumento da concentração de carvão ativado na adsorção em diferentes temperaturas. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos. ....	109
Figura 66. Isotermas de adsorção da glicerina bruta. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos. ....	110
Figura 67. Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas após a adsorção com diferentes concentrações de adsorvente (1, 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L <sup>-1</sup> ) nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. ....	111
Figura 68. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	111
Figura 69. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	112
Figura 70. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	112
Figura 71. FTIR das amostras de glicerina após a adsorção e glicerina PA. ....	115
Figura 72. Efeito da velocidade de agitação na adsorção da glicerina UF. Condições: 50 mL de permeado, 25 °C, 2,5 g de adsorvente por 1 hora. ....	117
Figura 73. Amostras obtidas após os ensaios de adsorção com variação da velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm. ....	117
Figura 74. Cinética de adsorção do β-caroteno. Condições: 50 mL de glicerina, 30 e 50 g L <sup>-1</sup> , 200 rpm, 25 °C. ....	118
Figura 75. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem. Condições: 50 mL de glicerina, 30 e 50 g L <sup>-1</sup> , 200 rpm, 25 °C. ....	119
Figura 76. Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas em diferentes tempos de adsorção (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) na temperatura de 25°C e concentração de 50 g L <sup>-1</sup> . ....	120

Figura 77. Remoção de $\beta$ -caroteno com o aumento da concentração de carvão ativado na adsorção em diferentes temperaturas. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos. ....	121
Figura 78. Isotermas de adsorção da glicerina UF. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos. ....	122
Figura 79. Remoção de cor das amostras de glicerina UF obtidas após a adsorção com diferentes concentrações de adsorvente (1, 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L <sup>-1</sup> ) nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. ....	122
Figura 80. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	123
Figura 81. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	123
Figura 82. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na.....	124
Figura 83. Amostras de glicerina bruta, glicerina UF e glicerina adsorvida.....	126
Figura 84. Curva de calibração da variação de cor da glicerina bruta, no comprimento de onda de 397 nm. ....	139
Figura 85. Curva de calibração do $\beta$ -caroteno em solução (glicerina PA+etanol), no comprimento de onda de 450 nm. ....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações de qualidade para cada grau de glicerina. ....	9
Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e química. ....	21
Tabela 3. Composição das amostras para curva de calibração. ....	56
Tabela 4. Misturas sintéticas do Estudo 6. ....	61
Tabela 5. Caracterização físico-química das gliceras bruta e pura. ....	67
Tabela 6. Caracterização das amostras de permeado após a UF da glicerina bruta em diferentes temperaturas. ....	70
Tabela 7. Caracterização das amostras de permeado após as MF e UF da glicerina bruta. ....	77
Tabela 8. Caracterização das amostras de permeado após as MF e UF da glicerina bruta com adição de água acidificada. ....	84
Tabela 9. Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração de glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 e 25 % de HCl). ....	86
Tabela 10. Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração de glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e 0,5 % de HCl). ....	89
Tabela 11. Caracterização das amostras obtidas da UF das misturas sintéticas 1 e 2. ....	92
Tabela 12. Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração das misturas sintéticas 3, 4 e 5. ....	93
Tabela 13. Caracterização das amostras de permeado obtidas da ultrafiltração das misturas sintéticas 6 e 7. ....	96
Tabela 14. Informações do carvão ativado fornecidas pela empresa ALPHACARBO. ....	97
Tabela 15. Caracterização textural do carvão utilizado como adsorvente. ....	98
Tabela 16. Parâmetros estimados dos modelos cinéticos e análise estatística. ....	108
Tabela 17. Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich. ....	112
Tabela 18. Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir <i>RL</i> . ....	114
Tabela 19. Caracterização da amostra do melhor resultado da adsorção da glicerina bruta. ....	114
Tabela 20. Caracterização da amostra de permeado nas melhores condições de ultrafiltração. ....	116
Tabela 21. Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais. ....	120
Tabela 22. Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich. ....	124
Tabela 23. Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir <i>RL</i> . ....	125
Tabela 24. Caracterização da amostra de glicerina obtida após o processo combinado de purificação por separação com membranas e adsorção. ....	125



## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um aumento na produção e utilização de biocombustíveis (bioésteres, bioetanol), destacando-se o biodiesel, que é produzido a partir de recursos renováveis (óleos e gorduras), sendo atraente do ponto de vista ambiental (QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013). O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, proveniente do óleo diesel mineral. O mesmo é constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por meio da reação de transesterificação, que consiste na mistura de um triacilglicerol (óleos, gorduras vegetais ou animais) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico, ácido ou enzimático), formando biodiesel e glicerol (PARENTE, 2003).

Com o aumento da produção de biodiesel ocorre uma elevação na quantidade dos coprodutos do processo, sendo a glicerina o principal, pois para a produção de 10 kg de biodiesel, produz-se aproximadamente 1 kg de glicerina bruta, ou seja, cerca de 10 % (m m<sup>-1</sup>) de glicerina bruta é produzida durante a reação de transesterificação (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009; TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013).

Devido ao aumento de glicerina bruta no mercado, os preços foram reduzidos, atingindo os menores valores históricos. Entretanto, quando refinada para um percentual maior que 95 %, a glicerina pode ser um subproduto muito valioso do processo de produção de biodiesel, com centenas de utilizações, como, por exemplo, nas indústrias de medicamentos, produtos de higiene bucal e de cosméticos (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009; QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013). Portanto, as tecnologias de purificação oferecem oportunidades promissoras, no sentido de estabelecer uma glicerina com várias finalidades, bem como na conversão de glicerol para produtos químicos com maior valor agregado (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015).

Atualmente a glicerina bruta é purificada convencionalmente por bidestilação, entretanto, esse processo apresenta um custo elevado devido a necessidade de alta utilização de energia elétrica. Portanto, várias técnicas de purificação de glicerina estão sendo desenvolvidas, como, por exemplo, os processos químicos (acidificação, neutralização), os processos de separação por membranas, a adsorção utilizando carvão ativado e resinas de troca iônica, visando a obter uma glicerina com alto grau de pureza (TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013; LOPES et al., 2014; NANDA et al., 2014; DHABHAI et al., 2016;

MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011). Entretanto, a adsorção com carvão ativado é usada, principalmente, como a etapa final de refino da glicerina, com o objetivo de remover a cor (proveniente de pigmentos como  $\beta$ -caroteno e clorofilas), alguns ácidos graxos e outros componentes (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015).

Os processos de separação por membranas, para a purificação de glicerina, podem ser considerados como uma tecnologia com um futuro bastante promissor, embora seja necessário o desenvolvimento de mais pesquisas (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015). Neste processo, membranas com diferentes diâmetros de poros são utilizadas para a filtração, que envolve a separação de partículas com diversos tamanhos (MADAENI, 1999). Os processos com membranas ainda são pouco utilizados na área de biocombustíveis e seus coprodutos e a escassez de trabalhos indica a necessidade do desenvolvimento de rotas de purificação mais eficientes.

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias de purificação da glicerina bruta que sejam mais viáveis, este trabalho teve como objetivo o estudo da purificação da glicerina bruta, obtida como subproduto da produção de biodiesel, por meio dos processos de separação por membranas, adsorção e a combinação destes. Para que o objetivo geral fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- ✓ Caracterização físico-química da glicerina PA e glicerina bruta;
- ✓ Estudo da purificação da glicerina bruta por meio do processo de separação por micro e ultrafiltração, utilizando membranas cerâmicas com diferentes diâmetros de poros, variando a pressão, a temperatura e os componentes presentes na glicerina bruta, avaliando a filtração de acordo com o fluxo permeado estabilizado e teor de glicerol obtido;
- ✓ Caracterização do carvão ativado;
- ✓ Estudo da purificação da glicerina bruta por meio do processo de adsorção, variando os parâmetros velocidade de agitação, tempo, temperatura e concentração do carvão ativado, avaliando a adsorção de acordo com a remoção de  $\beta$ -caroteno;
- ✓ Estudo da purificação da glicerina bruta por meio do processo combinado de separação por membranas e adsorção, avaliando a purificação de acordo com o teor de glicerol e remoção de  $\beta$ -caroteno obtido;
- ✓ Caracterização final da glicerina purificada, para avaliar a qualidade do produto obtido.

A apresentação da tese está dividida em sete capítulos. Após este capítulo introdutório, é apresentada, no Capítulo 2, uma fundamentação teórica dos assuntos e alguns conceitos abordados na tese. No Capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica em que são apresentados alguns trabalhos relevantes sobre a purificação da glicerina bruta. Os materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais efetuados estão descritos em detalhes no Capítulo 4. Em seguida, no Capítulo 5, são avaliados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais. As conclusões do trabalho são destacadas no Capítulo 6. Finalmente, no Capítulo 7, são listadas as referências utilizadas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Biodiesel

As mudanças climáticas, causadas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, tornaram extremamente necessárias as fontes de energia renováveis. No Brasil e no mundo, a demanda por sistemas energéticos que se enquadrem nas metas estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto tem gerado a necessidade de substituir os combustíveis fósseis, por fontes biodegradáveis e renováveis (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

A utilização do biodiesel, em substituição aos combustíveis fósseis, é uma alternativa que promove benefícios ambientais, uma vez que, por não conter enxofre e compostos aromáticos, proporciona uma queima mais limpa, sem a formação de dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e materiais particulados. Além disso, o biodiesel apresenta uma composição química homogênea com a presença de oxigênio, o que contribui para uma combustão mais eficiente (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel é denominado como um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, substituto ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta, podendo ser metanol ou etanol (PARENTE, 2003), como mostra a Figura 1. A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção de biodiesel (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

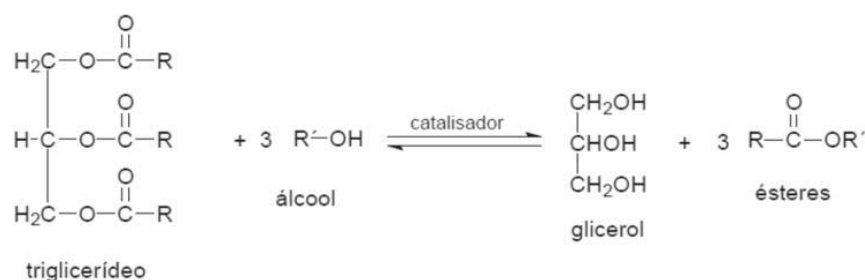


Figura 1 - Reação de transesterificação.

O biodiesel representa uma alternativa energética que traz uma série de vantagens, quando comparado ao diesel: equilibra o balanço negativo gerado pela emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, reduzindo, desta forma, o aquecimento global; permite a valorização de

subprodutos de atividades agroindustriais; aumenta a fixação do homem no campo; reduz a emissão de compostos sulfurados ( $\text{SO}_x$ ) e materiais particulados. Essas vantagens podem explicar o crescimento da produção de biodiesel no Brasil.

Outro fator que facilita o desenvolvimento da produção de biodiesel é o incentivo governamental. De acordo com a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, desde o dia 1 de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado no país contém 7 % de biodiesel, isto significa um aumento de 2 % em comparação com a legislação anterior, estabelecido pelo Conselho Nacional de Política Energética - CNPE (AYOUB e ABDULLAH, 2012; VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013). Outra vantagem do biodiesel é por ser totalmente miscível e semelhante ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou misturado ao diesel em quaisquer proporções, em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de adaptações (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

A produção do biodiesel por meio da reação de transesterificação pode ser realizada utilizando-se diversas matérias-primas. Entretanto, a natureza da matéria-prima e do catalisador utilizado durante o processo influencia na pureza e na qualidade do biodiesel e glicerina obtida (TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013). Outro fator que afeta a qualidade do biodiesel obtido é a etapa de purificação, que ocorre após a reação.

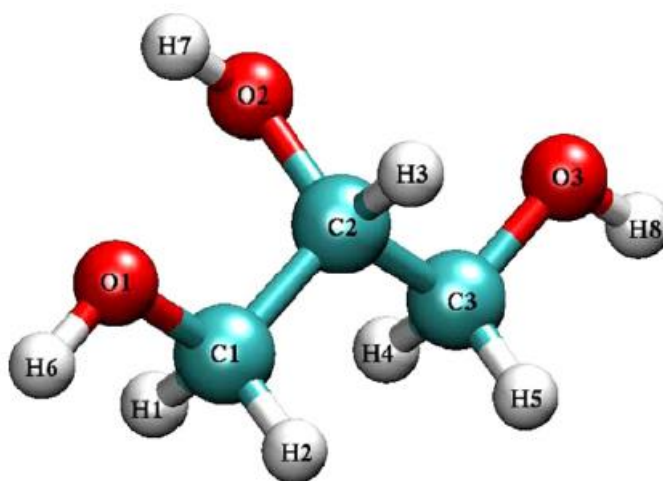
Quando o processo de purificação do biodiesel não é eficaz, a presença de glicerol livre pode causar uma série de problemas durante o armazenamento do biodiesel e, após a sua mistura com o diesel de petróleo e posterior queima, pode causar o entupimento do injetor ou uma maior emissão de aldeídos (LUETKMEYER et al., 2010). A queima de glicerina a partir de 180 °C juntamente com o biodiesel, pode acarretar na emissão de uma substância altamente tóxica para o ambiente, conhecida como acroleína (NEHER et al., 1993). Além disso, a presença da glicerina no biodiesel pode gerar um baixo desempenho nos atuais motores (MITTELBAACH, 1996).

## 2.2. Glicerol/glicerina

Glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) é um composto orgânico pertencente à função álcool, sendo que na temperatura ambiente (25 °C) é um líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. O termo *glicerol* aplica-se somente ao componente puro propano-1,2,3-triol, já o termo *glicerina* refere-se ao glicerol impuro. O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos

graxos, como por exemplo o ácido esteárico, oleico, palmítico e láurico, para formar a molécula de triacilglicerol (KNOTHE, 2005; APOLINÁRIO, PEREIRA e FERREIRA, 2010).

O glicerol foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação do azeite de oliva. É um poliálcool de fórmula estrutural como a apresentada na Figura 2, o qual está presente em diferentes espécies (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2007).



**Figura 2 - Fórmula estrutural do glicerol.**

**Fonte: (BLIECKF et al., 2005)**

O glicerol é um líquido contendo três grupos hidroxílicos hidrofílicos que são responsáveis por sua higroscopia e sua solubilidade em água (BEATRIZ e ARAÚJO, 2011; QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013). O glicerol também é praticamente não tóxico para a saúde humana e para o meio ambiente. O glicerol é um substrato não tóxico, biodegradável e versátil com diversas aplicações na indústria química, de alimentos, terapêuticas e em diagnósticos, sendo, ainda, empregado para a produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional, e, também, como lubrificante na indústria têxtil (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O glicerol pode ser extraído de óleos e gorduras, por meio da produção de sabão, de ácidos graxos, de ésteres, porém, sua maior produção é alcançada, atualmente, por meio da reação de transesterificação (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009; TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013). Portanto, atualmente, o glicerol é obtido, na maior parte, como um

subproduto da produção de biodiesel, que está contido na fase de glicerina, também chamada de glicerina bruta.

A glicerina bruta apresenta-se na forma de líquido viscoso pardo escuro, que contém quantidades variáveis de impurezas provenientes do processo, tais como, sabões, catalisador, sais inorgânicos proveniente do catalisador, mono, di e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, oligômeros de glicerol, polímeros, água, álcool (metanol ou etanol) e ésteres metílicos ou etílicos formados durante o processo e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo e da maneira com que o procedimento foi efetuado. Portanto, percebe-se que um grande obstáculo para a utilização da glicerina é a sua pureza (OOI et al., 2004; ZHOU et al., 2008; HÁJEK e SKOPAL, 2010).

Outro problema atual da glicerina, é que com o aumento da produção de biodiesel, sua quantidade disponível no mercado é muito maior que a demanda, o que faz com que seu preço diminua consideravelmente (ZHOU et al., 2008). Na Figura 3 pode-se observar a variação da produção e do preço da glicerina no mundo até 2011. Percebe-se que à medida que a quantidade de glicerina aumenta no mercado, o seu preço diminui.

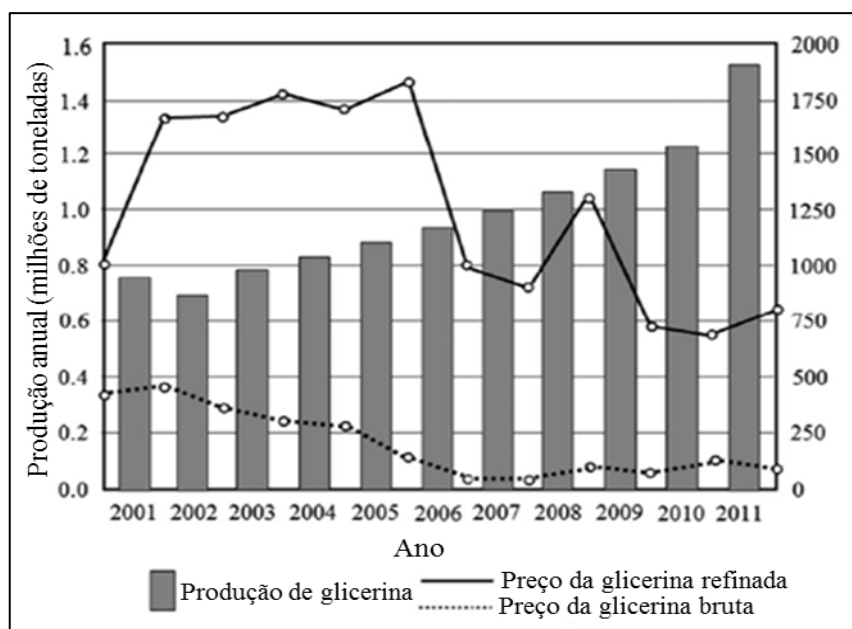


Figura 3 - Projeção da produção e dos preços de glicerina no mundo.

Fonte: (QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013)

Atualmente, o valor da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel encontra-se entre 0,2 e 0,4 R\$/kg. Este baixo valor é atribuído ao conteúdo de aproximadamente

30 % (m m<sup>-1</sup>) de impurezas e ao grande volume gerado deste subproduto (OOI et al., 2004). Já o preço do glicerol puro é mais estável (~ 1,00 R\$/kg). Além disso, está previsto que, até 2024, a produção global de glicerol seja de cerca de 6 milhões de toneladas, ou seja, o triplo do de 2013 (DHABHAI et al., 2016).

A glicerina excedente no mercado é um fator preocupante, pois caso seja descartada de maneira irresponsável no meio ambiente, pode provocar um elevado nível de poluição. Além da preocupação ambiental, segundo Costa Neto e Rossi (2000), se o processo de recuperação e aproveitamento da glicerina for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo em comparação com o preço comercial do óleo diesel, potencializando a situação econômica do biodiesel no mercado.

### 2.2.1. Tipos de glicerina

Três tipos de glicerina são identificadas comercialmente, de acordo com sua pureza:

- glicerina bruta, com uma pureza de 80 a 88 %;
- glicerina de grau técnico, com 97 % de pureza;
- glicerina refinada (USP e FCC), com uma pureza de 99,7 %.

A glicerina bruta já foi descrita no tópico anterior, pois geralmente é obtida da produção de biodiesel, e possui diversas impurezas provenientes do processo que causam essa baixa porcentagem de pureza.

A glicerina de grau técnico é utilizada principalmente como elemento fundamental para produtos químicos e não para alimentos e medicamentos. Já a glicerina USP (United States Pharmacopeia) é derivada de gordura animal ou óleo vegetal sendo adequada para produtos farmacêuticos e produtos alimentícios, enquanto que a glicerina FCC (Food Chemicals Codex) é derivada de fontes de óleo vegetal, sendo adequada para utilização em alimentos (POSADA-DUQUE e CARDONA-ALZATE, 2010). Portanto, a glicerina proveniente do processo de biodiesel pode ser somente glicerina bruta ou de grau técnico. Os teores de glicerol de acordo com suas purezas e as especificações de qualidade de cada glicerina são mostrados na Tabela 1.



**Tabela 1 - Especificações de qualidade para cada grau de glicerina.**

<b>Propriedades</b>	<b>Glicerina bruta</b>	<b>Glicerina de grau técnico</b>	<b>Glicerina USP</b>
Teor de glicerol	40-88 %	98 % máx.	99,70 %
Cinzas	2 % máx.	N/A	N/A
Teor de umidade	N/A	2 % máx.	0,3 % máx.
Cloretos	N/A	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Cor	N/A	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Densidade específica	N/A	1,262 (25 °C)	1,2612 min.
Sulfatos	N/A	N/A	20 ppm máx.
	N/A	N/A	99-101 % (seco)
Metais pesados	N/A	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Compostos clorados	N/A	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Resíduo de ignição	N/A	N/A	100 ppm máx.
Ácidos graxos e ésteres	N/A	1,00 máx.	1,0 máx.
Água	12,0 % máx.	5,0 % máx.	0,5 % máx.
pH (10 % solução)	4,0 - 9,0	4,0 - 9,1	N/A
DEG e compostos relacionados	N/A	N/A	-
Impurezas voláteis orgânicas	N/A	N/A	-
Resíduo orgânico	2,0 % máx.	2,0 % máx.	N/A

\*ppm: partes por milhão, N/A: não aplicável

Fonte: QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR (2013).

### 2.2.2. Parâmetros de cor da glicerina

Essa glicerina bruta é um pouco diferente da produzida via derivado de petróleo, em vez de transparente, ela possui, em geral, uma cor marrom escuro. Como o glicerol é incolor, essa coloração escura da glicerina bruta indica a presença de impurezas, provavelmente, derivadas do processo de produção de biodiesel, em que, são utilizadas como matéria-primas alguns tipos de óleos vegetais, que possuem pigmentos em sua composição, como as clorofilas e os carotenoides (PATRICIO, HOTZA e NONI JÚNIOR, 2014). De acordo com Sena (2008), a glicerina bruta não apresenta teores significativos de clorofila  $\alpha$  ou  $\beta$ , já o  $\beta$ -caroteno é considerado o pigmento de referência, ou seja, presente em maior quantidade.

Os carotenóides são compostos notáveis por possuírem ampla distribuição na natureza, estruturas químicas diversas e funções variadas. Embora sejam micronutrientes, presentes em níveis muito baixos (microgramas por grama), os carotenoides estão entre os constituintes mais importantes, responsáveis pelas cores de amarelo a laranja ou vermelho, dependendo da combinação com outros pigmentos presentes. Os carotenoides são moléculas lipossolúveis e, portanto, solúveis em solventes orgânicos clássicos como éter de petróleo, metanol, sulfeto de carbono, acetona, gorduras, também aparecem dissolvidos nos lipídeos

e, em alguns casos, formando soluções coloidais e, são insolúveis em água. São mais estáveis em álcalis e instáveis aos ácidos, ao calor e à oxidação. Os carotenoides são tetraterpenóides C<sub>40</sub> formados pela união cauda-cabeça de oito unidades isoprenóides C<sub>5</sub>, exceto na posição central, onde a junção ocorre no sentido cauda-cauda, invertendo assim a ordem e resultando numa molécula simétrica. Os grupos metila centrais estão separados por seis carbonos, ao passo que os demais, por cinco. O esqueleto básico desta família de moléculas pode ser modificado de muitas maneiras, as quais incluem ciclização, hidrogenação, desidrogenação, introdução de grupos contendo oxigênio, rearranjos, encurtamento de cadeias ou combinações dessas modificações, resultando numa imensa variedade de estruturas. Mais de 650 diferentes carotenóides naturais já foram isolados e caracterizados, sem considerar os isômeros trans e cis. Carotenóides hidrocarboneto (p.ex.:  $\beta$ -caroteno, licopeno) são denominados simplesmente de carotenos e aqueles com funções químicas oxigenadas são chamados de xantofilas (KULL e PFANDER, 1995; RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FARFAN, 2008; PATRICIO, HOTZA e NONI JÚNIOR, 2014).

### 2.3. Purificação da glicerina

O processo convencional de purificação da glicerina bruta consiste na bi-destilação, porém, o processo tem custo elevado devido ao alto consumo de energia e à necessidade de equipamentos de grande porte. Esta operação nem sempre pode ser realizada de forma contínua, além das perdas consideráveis de glicerol. Portanto, como esse é um processo com um alto custo e o preço da glicerina é baixo, várias técnicas de purificação estão sendo desenvolvidas, com o objetivo de encontrar um método técnico-econômico mais viável (SDRULA, 2010).

Como a glicerina bruta, obtida do processo de produção de biodiesel, apresenta grande quantidade de impurezas orgânicas (ácidos graxos, mono, di e triglicerídeos, sabões, sais etc.), no processo de purificação é necessária a neutralização para que ocorra a precipitação das substâncias orgânicas e, conseqüentemente, uma melhor separação dessas impurezas da glicerina (SDRULA, 2010). A neutralização envolve uma reação química, utilizando um ácido forte, que reage com sabão produzindo ácidos graxos livres e, também, reage com o catalisador básico formando sais e água. O processo de acidificação normalmente separa a glicerina bruta em três camadas: ácidos graxos livres (fase superior), uma camada rica em glicerol (fase intermediária) e sais inorgânicos (fase inferior) (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015).

Outro passo necessário na purificação consiste em concentrar a solução por evaporação, eliminando o álcool (metanol ou etanol) e água presentes na glicerina bruta (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015). A maior preocupação para o metanol residual na glicerina é devido à sua toxicidade, que pode ter efeitos graves para o ambiente e para a saúde pública. Portanto, a quantidade em excesso de metanol precisa ser removida da fase de glicerina (DHAR e KIRTANIA, 2009).

Para a etapa de purificação, alguns trabalhos estão sendo desenvolvidos, buscando o grau de pureza desejado, por meio dos métodos de separação por membranas (AMIN et al., 2010a; AMIN et al., 2010b; AMIN et al., 2010c; DHABHAI et al., 2016), adsorção (GOMES et al., 2013; LOPES et al., 2014), troca iônica (LOPES et al., 2014), químico (HÁJEK e SKOPAL, 2010; MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; NANDA et al., 2014) etc. Entretanto, na maioria dos processos para a purificação de glicerina são utilizadas duas ou mais operações unitárias, para que o percentual de pureza desejado seja alcançado (FIUZA, MIRANDA e FIUZA JUNIOR, 2014).

Dentre as diversas técnicas citadas para a purificação da glicerina, a tecnologia de membranas tem um grande potencial por ser capaz de recuperar produtos valiosos sem causar danos à atmosfera. O uso de membranas cerâmicas de ultrafiltração para purificação de glicerol é relativamente novo e oferece algumas vantagens potenciais, tais como: seletividade; facilidade de operação; robustez; e eficiência em relação a outros métodos. Segundo Mota et al. (2012) e Fiuza, Miranda e Fiuza Jr (2014) a adsorção também desponta com uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes na glicerina bruta, principalmente, como uma etapa final, reduzindo sua cor, removendo alguns ácidos graxos e outros componentes. Assim sendo, serão detalhados os conceitos envolvidos em ambos os fenômenos nos próximos tópicos.

## **2.4. Processos de separação por membranas**

Em aplicações de separação com membranas, o objetivo é permitir que um ou mais componentes de uma mistura permeie a membrana livremente, porém, ao mesmo tempo, impedir a permeação de outros componentes de maior tamanho (BAKER, 2004).

Esses processos são utilizados em diversos ramos industriais, como por exemplo, na indústria química, biotecnológica, alimentícia, farmacêutica e em tratamentos de água (HABERT et al., 2006). A filtração por membrana tem vantagens em relação aos processos convencionais, tais como, precipitação e destilação, por ser um processo que não necessita

de aquecimento ou modificação química da solução e, também, por não ser excessivamente caro (STRATHMANN, 1980).

Algumas das vantagens dos processos de separação com membranas são:

- *Economia de energia*: promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, portanto, são processos energeticamente favoráveis.
- *Seletividade*: em algumas aplicações se apresentam como a única alternativa de separação, porém, a combinação de processos clássicos com membranas tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.
- *Separação de compostos termolábeis*: geralmente os processos de separação com membranas são operados a temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis.
- *Simplicidade de operação*: a operação dos equipamentos com membranas é simples e a mão-de-obra necessária não é intensiva (HABERT et al., 2006).

#### 2.4.1. Membranas

A membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e limita o transporte de várias espécies químicas de uma forma seletiva. Podem variar na sua estrutura e no seu funcionamento, dependendo da área de aplicação. As membranas podem ser homogêneas ou heterogêneas, com estruturas simétricas ou assimétricas, podem ser neutras ou transportar cargas positivas e/ou negativas (STRATHMANN, 1980). As membranas homogêneas são completamente uniformes, em composição e estrutura, e as heterogêneas contêm poros, de dimensões finitas (BAKER, 2004).

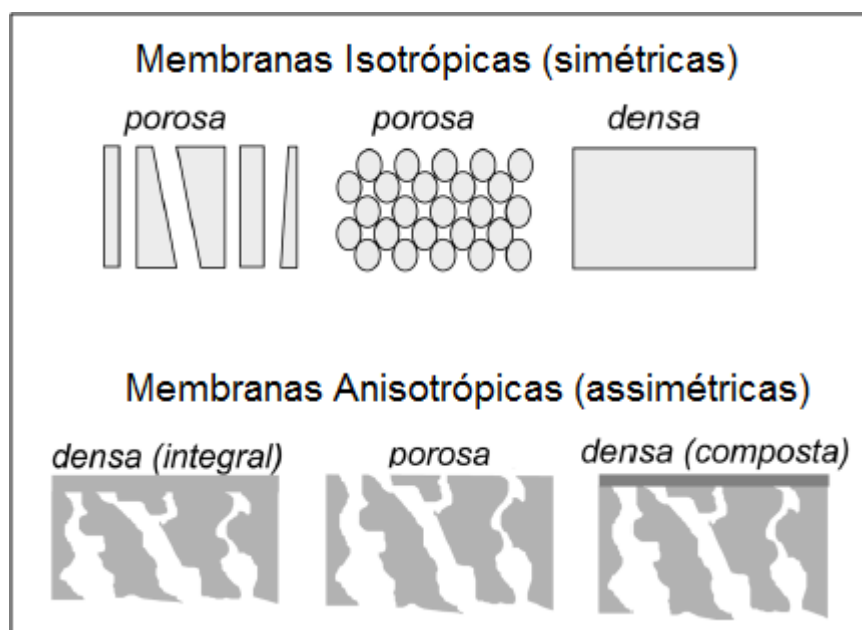
Uma membrana microporosa é muito semelhante em estrutura e função a um filtro convencional. Tem uma estrutura rígida, com distribuições aleatórias de poros interconectados. No entanto, estes poros diferem daqueles de um filtro convencional, por serem extremamente pequenos, da ordem de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro (BAKER, 2004).

Segundo Habert et al. (2006), as membranas apresentam diferentes morfologias e podem ser classificadas da seguinte maneira (Figura 4):

- Membranas isotrópicas/simétricas:
  - Porosa
  - Densa

- Membranas anisotrópicas/assimétricas:

- Densa integral
- Densa composta
- Porosa



**Figura 4. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.**

**Fonte: HABERT et al. (2006)**

As *membranas isotrópicas/simétricas*, têm uma composição e estrutura uniforme, podendo ser porosas ou densas. Funcionam como filtros de profundidade retendo a maioria das partículas dentro da sua estrutura interna. Estas partículas entopem a membrana e provocam um declínio do fluxo no decorrer do tempo (STRATHMANN, 1980; NOBLE e STERN, 2005).

*Membranas anisotrópicas/assimétricas* possuem estruturas em camadas, ou seja, apresentam uma camada muito fina ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), mais fechada, com alteração da porosidade e/ou da composição, suportada sobre uma estrutura microporosa, altamente permeável e muito mais espessa. Portanto, consistem de uma série de camadas, cada uma com diferentes estruturas e permeabilidades. Essa característica de possuir um revestimento mais fechado na superfície da membrana proporciona altas taxas de filtração, pois as mesmas atuam como filtros de retenção de materiais que ficam rejeitados na superfície da membrana (formando uma torta), podendo ser removido por forças de cisalhamento aplicadas pela solução de

alimentação em movimento paralelo à superfície da membrana, impedindo que as partículas entrem nos poros e causem seu entupimento (STRATHMANN,1980; BAKER, 2004).

Nas *membranas densas*, o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana.

Nas *membranas porosas*, o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade de seletividade está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies e o tamanho dos poros da membrana. Portanto, no caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição de tamanhos, principalmente, irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar por seus poros. Este é o caso de processos como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e a diálise (HABERT et al., 2006).

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os *materiais orgânicos*, em sua grande maioria polímeros, e os *inorgânicos*, como metais e cerâmicos. As de natureza orgânica apresentam menor custo de produção, porém, as inorgânicas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes (NOBLE e STERN, 2005).

Os materiais cerâmicos representam uma opção que permite aumentar os limites de operação a temperaturas mais elevadas (acima de 150 °C) e em meios quimicamente mais agressivos. A alumina, o zircônio e a sílica são representantes clássicos desta categoria. Acredita-se que os materiais cerâmicos participem pouco do processo de transporte das moléculas permeantes. Sua importância maior reside no fato de que permitem a fabricação de estruturas microporosas bem variadas com um bom controle de distribuição do tamanho de poros, sendo caracterizado por resistências térmicas e químicas elevadas e baixa plasticidade (são duros e quebradiços) (HABERT et al., 2006).

Membranas cerâmicas, são uma classe especial de membranas microporosas, estão sendo usadas em aplicações de ultrafiltração e microfiltração para os quais são necessários resistência à solventes e estabilidade térmica, podendo ser isotrópicas ou anisotrópicas (BAKER, 2004).

Atualmente, com a grande disponibilidade de membranas, quase todos os problemas de separação, envolvendo material macromolecular ou partículas, podem ser resolvidos por microfiltração ou ultrafiltração (STRATHMANN, 1980).

### 2.4.2. Microfiltração e ultrafiltração

A *microfiltração* (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com diâmetro de poros na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , sendo, portanto, indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsões. Já a *ultrafiltração* (UF) é o processo de separação com membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. Utiliza membranas com diâmetro de poros na faixa de 1 a 100 nm, portanto, os poros são mais fechados que nas membranas de microfiltração. A ultrafiltração é eficiente somente quando há uma diferença de, pelo menos, 10 vezes no tamanho das espécies envolvidas (HABERT et al., 2006).

A MF e UF podem ser realizadas em batelada ou em processo contínuo. As operações em batelada são normalmente realizadas em aplicações laboratoriais, enquanto que, as contínuas, são preferidas em processos industriais (STRATHMANN, 1980). Um fator chave que determina o desempenho das filtrações é o *fouling* e a polarização de concentração, que provocam o entupimento da membrana devido ao depósito de material na superfície da membrana (BAKER, 2004).

### 2.4.3. Tipo de escoamento e polarização de concentração

Uma das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados em escoamento tangencial, além da operação clássica do tipo filtração frontal (Figura 5). Na *filtração frontal*, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, ficam retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação transiente, uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo. Já na *filtração com escoamento tangencial* a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, enquanto que o permeado, é transportado transversalmente à mesma. Nesse escoamento há um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, o soluto que é arrastado pelo fluxo que permeia a membrana, e a quantidade de soluto que se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção ao seio da solução. Este equilíbrio é conhecido como perfil de concentração do soluto, próximo à membrana, independente do tempo, o que possibilita o sistema ser operado com fluxo permeado constante. Este fenômeno conhecido como polarização de concentração, é inerente a qualquer processo de transporte seletivo (HABERT et al., 2006).

Um dos maiores problemas em todos os processos de separação por membrana é o controle dessa polarização de concentração, que é uma consequência de todos os processos de separação. Os seus efeitos adversos, no entanto, são especialmente mais graves em processos de separação por membrana (STRATHMANN, 1980). Como pode ser observado na Figura 5, a polarização de concentração é responsável por uma queda acentuada do fluxo permeado, estabelecida logo no início da operação, e depende das condições de escoamento, da concentração da corrente de alimentação, da capacidade seletiva da membrana e da pressão de operação (HABERT et al., 2006).

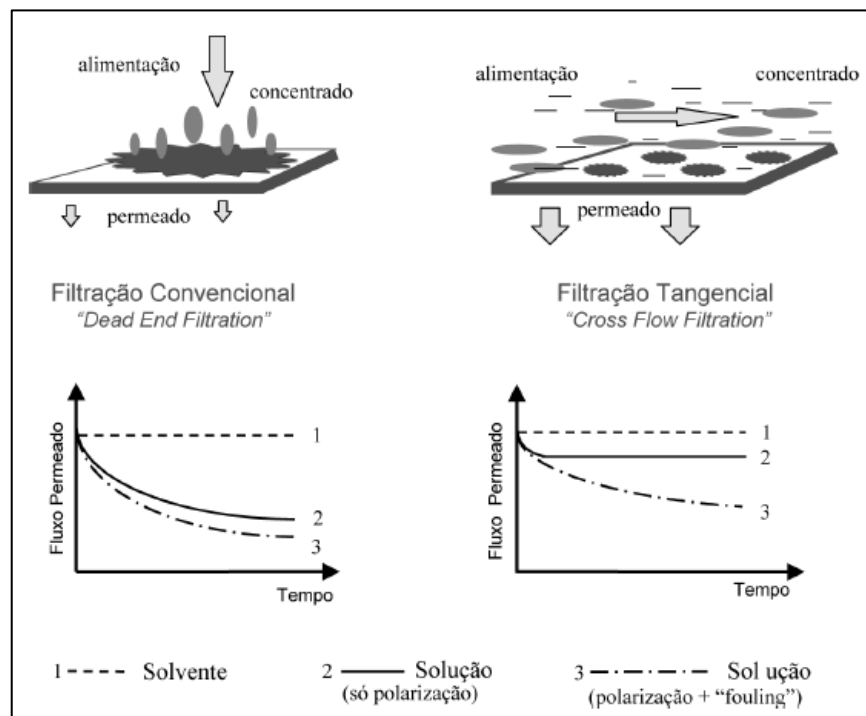


Figura 5. Comparação entre filtração convencional (frontal) e tangencial.

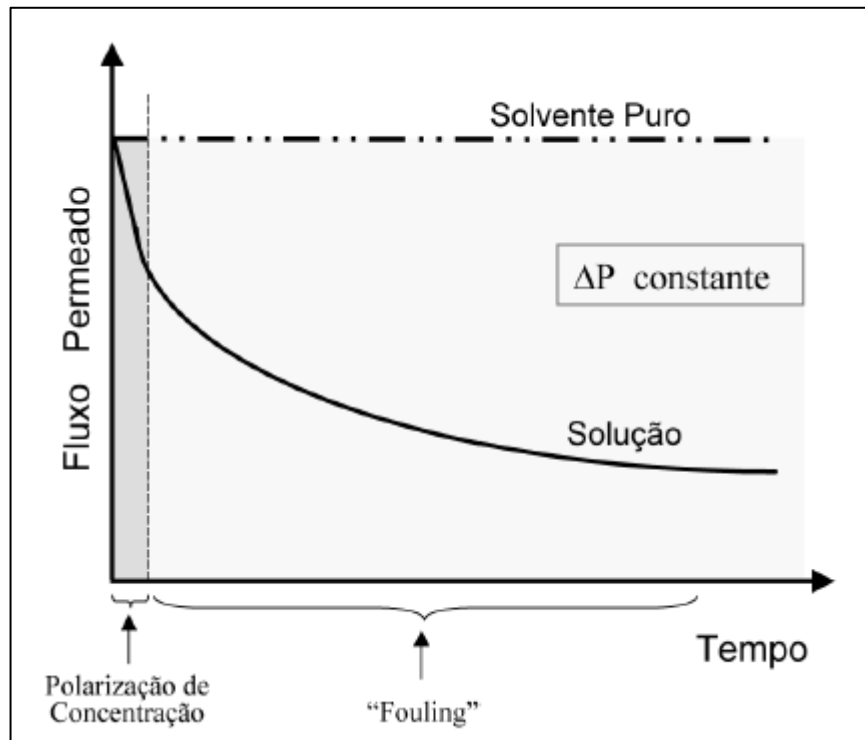
Fonte: HABERT et al. (2006).

Strathmann (1980) afirma que o fenômeno de polarização de concentração ocorre quando uma mistura molecular é levada à superfície da membrana, por qualquer força motriz, dessa forma, algumas moléculas permeiam a membrana, enquanto que outras serão retidas. Isto leva a uma acumulação dos componentes retidos e ocorre um bloqueio dos poros.

Deve ser lembrado, que nas operações em escoamento tangencial a polarização de concentração se estabiliza nos instantes iniciais do processamento. Entretanto, a estabilização do fluxo permeado pode demorar minutos, horas ou dias. Esta variação



contínua do fluxo com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana, provocada pelas espécies presentes na solução. O conjunto dessas alterações é conhecido como incrustação (*fouling*) da membrana (HABERT et al. 2006). Na Figura 6 é apresentado o efeito da polarização de concentração e da incrustação (*fouling*) no comportamento do fluxo permeado.



**Figura 6.** Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada pela polarização de concentração e incrustação, em escoamento tangencial.

Fonte: HABERT et al. (2006)

Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* são:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou no interior de seus poros;
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão;
- Deposito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração.

Uma alternativa para se melhorar o fluxo permeado é a limpeza periódica da membrana, seja com soluções ácidas, alcalinas ou surfactantes (HABERT et al., 2006). Um estudo do comportamento do fluxo de permeado em relação ao tempo de filtração pode

fornecer informações da ocorrência de polarização de concentração, *fouling* e do tempo de filtração que uma determinada membrana.

#### 2.4.4. Força motriz

Para que ocorra o transporte de uma espécie através da membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma.

A transferência de massa através de uma membrana pode ser causada por difusão de moléculas ou por fluxo convectivo induzido por um campo elétrico, por uma diferença de concentração, de pressão ou de temperatura. Os processos comerciais utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico (gradiente de pressão e de concentração) e/ou o gradiente de potencial elétrico. No caso da micro, ultra e nanofiltração, a força motriz é o gradiente de pressão e o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Na diálise, a força motriz é o gradiente de concentração e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Portanto, o tipo de membrana e a força motriz necessária para uma determinada separação de massa, vai depender das propriedades específicas das espécies químicas na mistura (STRATHMANN, 1980; HABERT et al., 2006).

Na Figura 7 são apresentadas as principais características dos processos de separação por membranas que utilizam como força motriz, a diferença de pressão.

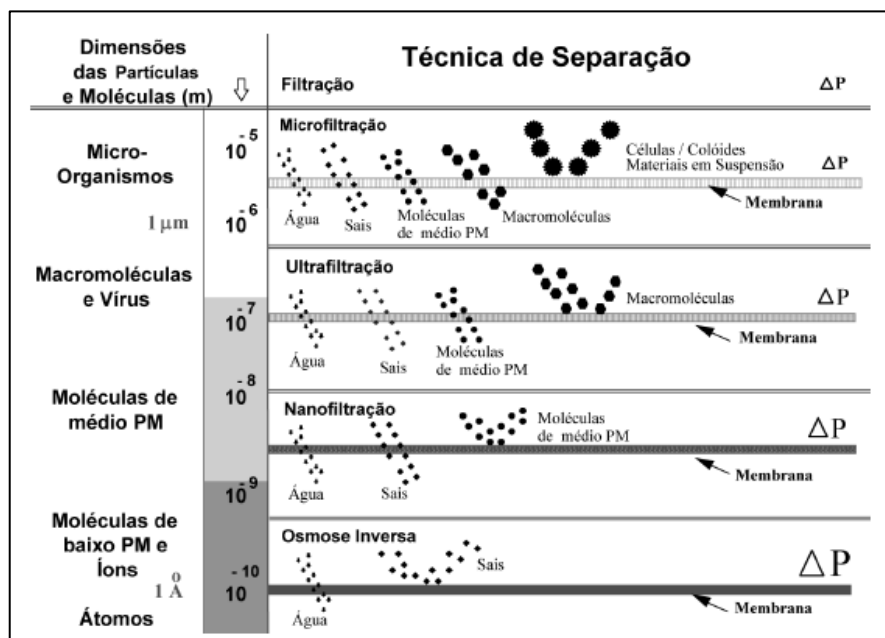
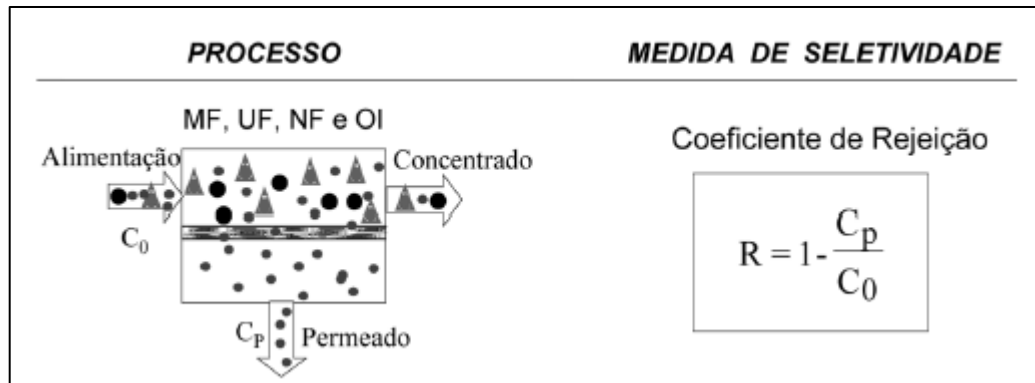


Figura 7. Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz.

Fonte: HABERT et al. (2006)

Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida por meio do Coeficiente de Rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação ( $C_0$ ) e sua concentração no permeado ( $C_p$ ), como mostra a Figura 8. Portanto, para  $R=0$  a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie, para  $R=1$  a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.



**Figura 8. Medida de seletividade em processos com membranas.**

Fonte: HABERT et al. (2006)

O princípio de funcionamento básico dos processos de ultrafiltração e microfiltração é mostrado esquematicamente na Figura 8. Considerando uma solução de alimentação, que passa por convecção pela superfície de uma membrana microporosa, sob a força motriz de uma diferença de pressão, as partículas pequenas de soluto e de solvente passam através da membrana como permeado, enquanto que, as partículas maiores são retidas pela membrana e seguem para o produto concentrado. Quando as partículas e impurezas macromoleculares têm de ser removidas de um solvente, o permeado é o produto valioso. Entretanto, as vezes tanto permeado como o concentrado são de interesse, por exemplo, no fracionamento de uma mistura molecular (STRATHMANN, 1980).

Para a aplicação bem sucedida da ultrafiltração como um processo de separação eficiente, o módulo da membrana é tão importante quanto a seleção da membrana adequada. Uma formação de torta na superfície da membrana pode mudar as características de separação da membrana, reduzindo o fluxo permeado e afetando a economia do processo. As vantagens dos sistemas tubulares são de que a velocidade do fluxo de alimentação pode ser ajustada, controlando os efeitos de polarização de concentração e do entupimento da membrana, e que o sistema pode ser limpo mecanicamente. As desvantagens do sistema

tubular são elevados custos de investimento e baixa área de filtração para sistemas com membranas (STRATHMANN, 1980).

Na literatura não são encontradas técnicas utilizando a MF e UF com membranas cerâmicas tubulares para a purificação da glicerina bruta, proveniente do processo de produção de biodiesel, portanto, este trabalho tem um objetivo que irá preencher essa lacuna da literatura.

## 2.5. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), ou seja, alguns dos componentes da fase fluida são atraídos de forma seletiva para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas, na superfície do adsorvente. Portanto, a adsorção é uma operação de transferência de massa na qual se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar na sua superfície determinadas substâncias de soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. (RUTHVEN, 1984; GOMIDE, 1987; McCABE et al., 2001).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física; e adsorção química (NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Normalmente ocorre em baixas temperaturas, de forma rápida e reversível, possibilitando o adsorvente ser regenerado. Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica e ocorre em toda a superfície do adsorvente, por isso é dita ser não localizada. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs ( $G$ ) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia ( $S$ ) é menor do que zero. Como  $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$ , a variação de entalpia ( $H$ ) será negativa, mostrando que a adsorção é, também, um processo exotérmico. As forças envolvidas na adsorção física incluem: as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as

interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de alguns adsorventes, tais como as zeólitas, uma vez que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984; GOMIDE et al., 1987; NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção química (quimissorção), ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. A adsorção química é irreversível e ocorre somente em monocamada e, geralmente, é precedida de adsorção física. Só pode ocorrer nos sítios ativos do adsorvente, sendo assim, é dita localizada. A variação de entalpia é positiva, indicando que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. Na adsorção química, as temperaturas são altas, porém, é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes ocorra (FOGLER, 1999; YOUSSEF et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2014). Na Tabela 2 é apresentada, de uma maneira mais clara, as diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

**Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e química.**

<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>QUIMISSORÇÃO</b>
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: RUTHVEN (1984)

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na

adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  (NASCIMENTO et al., 2014).

Existem três fatores principais que afetam o processo de adsorção (HAGHSERESHT et al., 2002; NASCIMENTO et al., 2014), são estes:

- natureza do adsorvente: matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área específica, porosidade, processo de ativação e hidrofobicidade do material;
- natureza do adsorvato: grupos funcionais, polaridade, massa molar, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade;
- condições da solução e do processo: temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato.

O número de moléculas que podem se acumular sobre a superfície depende de vários fatores. Uma vez que, em geral, o processo é reversível, uma baixa concentração no fluido cobrirá a superfície do adsorvente até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida seja igual à que reina no fluido. Assegurada uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até terem-se acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas. Se a superfície apresentar poros estreitos, nesse caso, o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro (COULSON e RICHARDSON, 1982).

O efeito da temperatura sobre o sistema dos processos de adsorção afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. De acordo com a literatura (KHATTRI e SINGH, 1999; JIMENEZ, BOSCO e CARVALHO, 2004; DOGAN et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2014) o aumento na temperatura pode:

- afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato;
- provocar uma mudança na capacidade de adsorção do processo;
- aumentar a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução;
- alterar o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato;
- produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato;
- aumentar a velocidade de adsorção de vários processos físico-químicos.

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o

adsorvato. As cargas do adsorvente e adsorvato devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais haverá repulsão eletrostática e o processo de adsorção será prejudicado (TOLEDO et al., 2005).

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, conseqüentemente baixo custo, a possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, simplicidade de projeto e operação e, também, devido à seletividade de alguns adsorventes.

### 2.5.1. Adsorventes

Os adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção, dentre os quais podem ser citados os adsorventes porosos tradicionais como o carvão ativado, alumina silicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada (RUTHVEN, 1984). Como os adsorventes possuem uma determinada porosidade, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), propõe uma classificação de poros, com base nos seus diâmetros:

*Microporos*: com diâmetro médio menor que 2 nm, contribuem para a maior parte da área específica do adsorvente e proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas com dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns;

*Mesoporos*: com diâmetro médio entre 2 e 50 nm, são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maior parte da área específica de adsorventes;

*Macroporos*: com diâmetro médio maior que 50 nm, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é permitir que as moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros menores situados mais no interior do adsorvente.

O tamanho dos poros influencia o processo de adsorção. Na adsorção por microporos, caso o tamanho do poro seja comparável à molécula do adsorvato, todos os átomos ou moléculas do adsorvente podem interagir com a espécie do adsorvato (DABROWSKI, 2001).

*Carvão ativado*:

O carvão ativado é um adsorvente proveniente da decomposição térmica de material carbonáceo, seguido por ativação com vapor ou dióxido de carbono a altas temperaturas (700

a 1100 °C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção dos produtos formados durante a pirólise, e serve para aumentar o número de poros do material (RUTHVEN, 1984). É, ainda, um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos devido à sua alta capacidade de adsorção. Possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente, com a distribuição do tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas, pois a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível em comparação àquela nos microporos (DUBININ, 1960).

A estrutura de um carvão ativado é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300 °C. É exatamente esta característica que contribui para a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos (ROY, 1995).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são as cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos.

A capacidade de adsorção do carvão ativado pode ser avaliada por meio de diferentes índices, como seguem (DI BERNARDO E DANTAS, 2005):

- número de melaço ou índice de descoloração;
- índice de fenol;
- índice de azul de metileno;
- número de iodo.

Sendo os mais importantes o número de iodo, índice de azul de metileno, distribuição de tamanhos dos poros e área específica dos poros.

A principal característica do carvão ativado é a de conter uma alta superfície específica, a qual depende da sua alta micro porosidade. A área específica do carvão varia entre 600 e 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, podendo alcançar valores ainda maiores (ROY, 1995).



## 2.5.2. Métodos de caracterização dos adsorventes:

### 2.5.2.1. Determinação da carga superficial

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) é um índice conveniente para verificar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. O potencial de carga zero é o potencial no qual a carga superficial do adsorvente é nula. Para valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APPEL et al., 2003).

### 2.5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos em resoluções espaciais em nível micrométrico. Isso pode ser alcançado pela exposição das espécies dos adsorventes sob um feixe de elétrons. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, podem fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional. Acoplado ao MEV, pode ser realizada uma análise elementar através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes na área selecionada (WEITKAMP et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.5.2.3. Caracterização textural

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de nitrogênio, porém, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio também podem ser utilizados.

O método de adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção em camadas seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio. Para a determinação da área específica geralmente emprega-se  $\text{N}_2$  e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) (GREGG e SING, 1982). O modelo BET não é o mais indicado para

materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e, por isso, não se aplica a microporos, porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINASABIO, 1998).

Para o cálculo do volume de poros, o modelo de Barret, Joyner, Halenda (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece uma avaliação da área específica total e do volume dos microporos, para materiais microporosos. O modelo DR considera, ainda, os microporos do tipo fenda, sendo este modelo utilizado usualmente para materiais relativamente duros e com alta área específica (GREGG e SING, 1982).

Quanto ao tipo de isoterma obtida por adsorção de gases, a IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos, sendo que a isoterma ideal tipo I pode ser aplicada a materiais microporosos e as isoterma tipo IV e V a materiais mesoporosos (Figura 9).

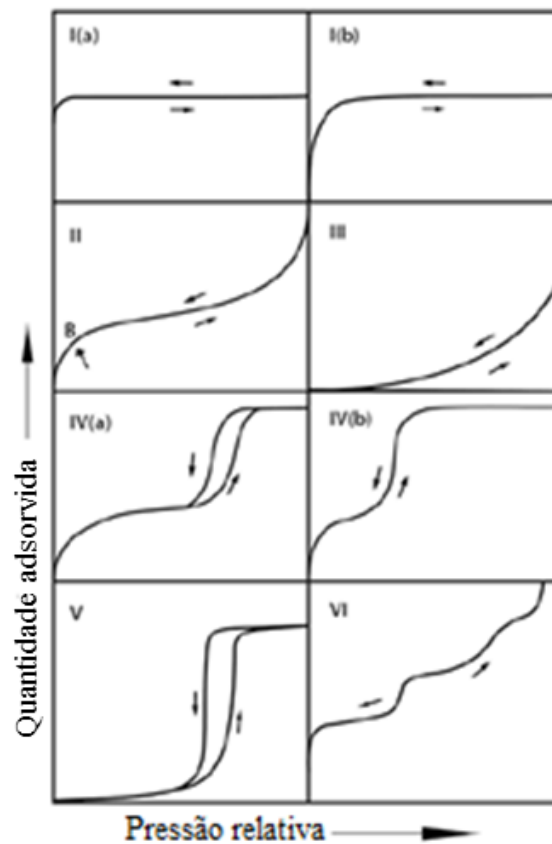


Figura 9. Representação de tipos de isotermas para gases.

Fonte: (THOMMES et al., 2015)

As *isotermas do tipo I* são reversíveis e são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Para a adsorção de nitrogênio e argônio em 77 K e 87 K, as isotermas do *tipo I (a)* são características de materiais microporosos com poros de largura  $< \sim 1$  nm, já as isotermas do *tipo I (b)* são características de materiais com distribuições de tamanho de poros maiores, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ( $< \sim 2,5$  nm).

As *isotermas do tipo II* reversíveis são características de adsorventes não porosos ou macroporosos. A forma é o resultado de uma adsorção em monocamada e multicamada. O ponto B geralmente corresponde ao final da monocamada. Logo após é o início da adsorção em multicamada.

No caso de uma *isoterma do Tipo III*, não há ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada é identificada; as interações adsorvente-adsorvato são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos sítios mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.

As *isotermas do tipo IV* são características de adsorventes mesoporosos. O comportamento da adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. No caso de uma isoterma *tipo IVa*, a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. Com adsorventes com mesoporos de menor largura, observa-se isotermas de *tipo IVb* completamente reversíveis. Em princípio, as isotermas *tipo IVb* também são fornecidas por mesoporos cônicos e cilíndricos que estão fechados na extremidade cônica.

Em baixas pressões, a forma isotérmica do *tipo V* é muito semelhante à do tipo III e isso pode ser atribuído a interações de adsorvente-adsorvato relativamente fracas. Em altas pressões, o agrupamento molecular é seguido pelo preenchimento de poros.

A isoterma inversa passo a passo VI é representativa da adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES et al., 2015).

### 2.5.3. Efeito da velocidade de agitação

Segundo Fogler (2009), a análise da velocidade de agitação é muito importante para o estudo da etapa controladora da transferência de massa do processo de adsorção. Se a difusão externa for a etapa controladora do processo, com o aumento da velocidade de agitação deve-

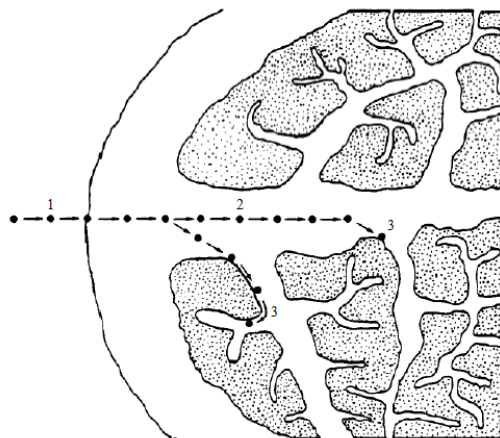
se obter uma melhor resposta para o processo de adsorção, uma vez que, quanto maior a velocidade de agitação menor será o filme estagnado ao redor da partícula do adsorvente. No entanto, se a difusão interna for a etapa controladora do processo a velocidade de agitação não influencia na resposta.

#### 2.5.4. Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo de adsorção, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. Portanto, relaciona a concentração do adsorvato com o tempo, a qual decresce até atingir um valor constante, alcançando o tempo de equilíbrio, ou seja, a quantidade adsorvida é a mesma quantidade que está se desorvendo (WEBER & SMITH, 1986; NASCIMENTO et al., 2014).

No caso de adsorventes microporosos como o carvão ativado, a adsorção de um soluto consiste nos quatro passos básicos ilustrados esquematicamente na Figura 10:

1. *Transferência de massa externa:* corresponde a transferência de moléculas do adsorvato para superfície externa, ou seja, a camada-limite de líquido existente nas proximidades da superfície externa do adsorvente.
2. *Difusão externa:* trata-se da difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite para o interior dos poros do adsorvente.
3. *Difusão na superfície:* a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.



**Figura 10. Etapas envolvidas na adsorção em adsorventes porosos.**  
Fonte: Adaptado de WEBER & SMITH (1986).

A velocidade da adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos cinéticos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) e de pseudossegunda ordem de (HO e MCKAY, 1998).

#### 2.5.4.1. Modelos cinéticos

##### Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 e apresentou uma equação da taxa de primeira ordem para descrever o processo cinético de adsorção de ácido oxálico e do ácido malônico sobre o carvão vegetal. Acredita-se que este é o modelo mais antigo pertencente à taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção. Este modelo recebe a denominação de pseudo-primeira ordem para que possa ser distinguido das taxas de primeira ordem baseados na concentração do soluto (QIU et al., 2009).

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa conforme a equação a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que:

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),

$t$ : o tempo (min).

Após a integração da equação anterior e aplicando as condições de contorno:  $q_t=0$ ,  $t=0$ ; quando  $q_t= q_t$ ,  $t=t$  obtém-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de  $k_1$  pode ser determinado através por meio do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

### Pseudo-segunda ordem

A Equação 3 apresenta o modelo não-linear de pseudo-segunda ordem, que é representada pela equação diferencial de Ho (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

$k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Integrando e linearizando a equação anterior, similarmente à Equação 4, obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$ . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

#### 2.5.5. Isotermas de adsorção

Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (BARROS et al., 2001).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa. A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (McCABE et al., 2001).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume ( $V$ ) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_o$ ) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Para obter os valores de  $C_e$ , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a

concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas, tais como, cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta/visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de  $q$ , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente precisa ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Em que,  $q$  é a capacidade de adsorção,  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $V$  é o volume da solução e  $m$  é a massa de adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Após a determinação das variáveis é possível obter um gráfico de  $q$  (ordenada) versus  $C_e$  (abscissa), que tem como resultado uma isoterma de adsorção. O termo isoterma está relacionado com o fato dos ensaios serem realizados em temperatura constante, ou seja, isotérmicos. Pode-se, naturalmente, gerar outras isotermas para cada temperatura, repetindo os testes de batelada, em diferentes temperaturas (KINNIBURGH, 1986).

Alguns tipos de isotermas de adsorção são apresentados na Figura 11, em que cada uma fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

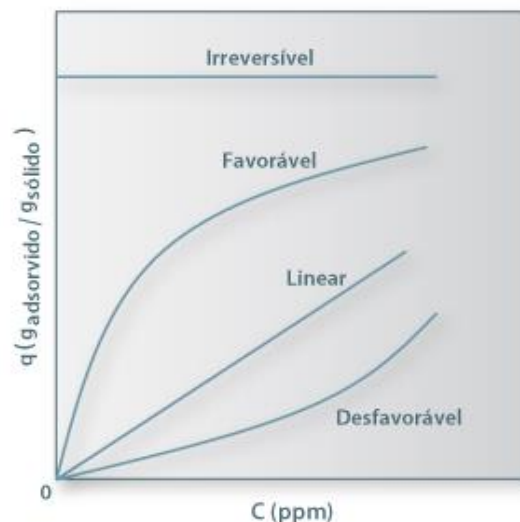


Figura 11. Isotermas de adsorção em fase líquida.

Fonte: Adaptado de McCABE et al. (2001)

Ao analisar as isotermas pode-se retirar informações relevantes do processo de adsorção. Na *isoterma linear* é possível perceber que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já as isotermas convexas, que são consideradas *favoráveis*, nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. As isotermas côncavas, que são consideradas *desfavoráveis*, nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Estas isotermas são raras, mas auxiliam no entendimento do processo de dessorção (McCABE et al., 2001).

Vários são os modelos matemáticos apresentados na literatura que procuram descrever o comportamento das isotermas, destacando-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET), sendo Langmuir e Freundlich os mais utilizados.

#### 2.5.5.1. Modelos isotérmicos

##### Isoterma de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir (1918) constitui um modelo simples, amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Esta isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite na adsorção, assumindo a formação de uma monocamada. As isotermas do tipo I, geralmente são bem representadas pelo modelo de Langmuir, que se constitui em um modelo teórico fundamentado nas seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984):

- o sistema é ideal;
- existe um número definido de sítios;
- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- cada sítio pode comportar somente uma molécula adsorvida;
- a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos



sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Devido à existência de um número fixo de sítios por unidade de massa de adsorvente, a adsorção somente pode ocorrer até que todos estes estejam ocupados. Isto corresponde à condição de uma monocamada molecular completa de adsorvato na superfície do adsorvente e, por isso, assume-se que multicamadas não ocorrem (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

A isoterma de Langmuir, aplicada a adsorção de líquidos, tem a forma não-linear apresentada na Equação 6 e na forma linearizada na Equação 7 (RUTHVEN, 1984; McCABE et al., 2001; FOO e HAMEED, 2010):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (7)$$

em que:

$q_e$ : a quantidade do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação entre adsorvato e adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

Com base na equação linearizada (Equação 7), a construção de um gráfico de  $1/q$  versus  $1/C_e$  produzirá uma linha reta com inclinação  $1/(K_L q_{max})$  e intercepção  $1/q_{max}$ . E conhecendo os valores da inclinação e intercepção, pode-se calcular os valores dos parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ . Entretanto, o método não-linear é preferível, devido à algumas discrepâncias nos dados obtidos por meio das equações linearizadas e também devido os modelos não-lineares apresentarem um menor valor da função erro, indicando que a análise de regressão não-linear é mais eficiente (SONG, 2009). Como o método não-linear se baseia em tentativas de estimação de valores para, em seguida, o programa calcular os melhores valores dos parâmetros dentro de um menor erro, uma estratégia importante é a estimação dos parâmetros pela forma linear e depois, com os valores definidos, submetê-los ao programa e, assim, este deverá ajustar os valores obtidos de maneira a obter um menor erro possível (NASCIMENTO et al., 2014).

Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $q_{\max}$  e  $K_L$ , pois a constante  $K_L$  corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir é o valor de  $R_L$  (parâmetro de equilíbrio), que indica o tipo de isoterma de adsorção, o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $C_0$  e  $K_L$  (Equação 8).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável, indicando que o soluto prefere a fase líquida à sólida; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável, ou seja, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível (CIOLA, 1981).

### Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich (Equação 9) é empírico e foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). Porém, é falho quando a concentração (ou pressão) do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 1986).

A isoterma de Freundlich tem a capacidade de se ajustar a quase todos os dados de adsorção-dessorção, e é excelente especialmente para ajuste dos dados a partir de adsorventes altamente heterogêneos (FEBRIANTO et al., 2009).

Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste, para  $K_F$  e  $n$  constantes, e  $n > 1$ , para adsorção de líquidos (McCABE et al., 2001).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

A Equação 9 pode ser expressa na forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Em que:

$q_e$ : a quantidade do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$ ).

Assim, para a determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$ , a partir de regressão linear, um gráfico de  $q$  versus  $\log(C_e)$  fornecerá uma inclinação de  $1/n$  e um intercepto  $\log(K_F)$  (FEBRIANTO, et al., 2009).

O expoente  $1/n$  é adimensional e relaciona-se com a intensidade da adsorção. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente (favorável). Por outro lado, quando o valor  $1/n$  for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção e a isoterma de Freundlich se reduz a lei de Henry. Quando o valor de  $1/n$  for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE SITE, 2001).

A desvantagem do modelo de Freundlich reside no fato de não prever o estado de saturação do processo de adsorção, ou seja, a fase sólida pode adsorver infinitamente. Contudo, analisando o processo de adsorção, percebe-se que isso é fisicamente impossível, portanto, a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações ( $C_e$ ) extremamente elevadas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração ( $C_e$ ) muito baixa (REED e MATSUMOTO, 1993; COONEY, 1999).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processos de purificação de glicerina bruta

➤ Hájek e Skopal (2010) estudaram o tratamento da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel por meio dos processos de: saponificação com posterior neutralização; e apenas neutralização. A saponificação consistiu em uma reação da glicerina com hidróxido de potássio dissolvido em metanol, a 25 °C, durante 1 h, com posterior neutralização com ácido fosfórico, que logo após o procedimento seguiu para o processo de neutralização. A neutralização foi realizada com 15 g da glicerina diluída com 130 g de metanol, adicionando-se o ácido até pH 3-4 e agitação por 15 min. Foram testados 4 ácidos: fosfórico, sulfúrico, clorídrico e acético. O sal precipitado foi removido por filtração e, o excesso de metanol foi removido por destilação. A mistura foi colocada em um funil de separação e após a separação completa foram obtidas três fases: orgânica (fase superior); fase de glicerol concentrado; sais e água (fase inferior). Como resultado, foi obtida uma glicerina com pureza de 86 % (m m<sup>-1</sup>) por meio do processo de neutralização e 99 % (m m<sup>-1</sup>) por meio da saponificação seguida pelo processo de neutralização. Segundo os autores, o ácido fosfórico utilizado na neutralização proporcionou um tempo menor de separação das fases e de filtração dos sais, além do fato do subproduto da neutralização (Fosfato monobásico – KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) podem ser utilizados como fertilizantes sem purificação adicional. Já o ácido sulfúrico proporcionou o maior teor de glicerol (88,1 %).

➤ Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) estudaram a purificação de glicerina por meio da acidificação, extração com solvente polar e adsorção em carvão ativado. Foi avaliado o efeito da variação do tipo de ácido (sulfúrico, fosfórico ou acético), do pH utilizado (1-6), do tipo de solvente polar (metanol, etanol ou propanol), da razão de glicerol:solvente (3:1-1:3 v v<sup>-1</sup>) e da adsorção com diferentes proporções de carvão ativado para glicerina (40-200 g L<sup>-1</sup>). A maior pureza da glicerina (95,74 % em massa) foi obtida com o sequencial: acidificação com ácido fosfórico até pH 2,5, separação de fases seguido por extração com propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) na razão solvente:glicerina bruta de 2:1 (v v<sup>-1</sup>). Finalmente, na adsorção o aumento da quantidade de carvão ativado teve um efeito significativo na remoção de cor do glicerol, porém, o teor de glicerol e o teor de cinzas permaneceram constantes. Uma redução de cor (99,7 %) foi obtida com a concentração mais alta de carvão ativado (200 g L<sup>-1</sup>). Durante esta fase, alguns dos ácidos graxos, tais como

ácido láurico e ácido mirístico, foram eliminados. Entretanto, outros ácidos graxos (ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico) ainda ficaram presentes. Portanto, os autores concluíram que o glicerol bruto derivado de uma planta de produção de biodiesel (óleo residual e álcool metílico) atingiu uma pureza relativamente alta (~ 96,2 %) e uma cor clara quando submetidos ao processo de refinação físico-química com três estágios (acidificação, extração e adsorção).

➤ Hunsom e Autthanit (2013) estudaram a purificação da glicerina bruta por adsorção com carvão ativado derivado de lodo de esgoto com ativação química. A glicerina bruta foi obtida de um processo de produção de biodiesel que utilizava óleo residual e metanol como matérias-primas para a transesterificação alcalina. O lodo de esgoto foi obtido de uma estação de tratamento de águas residuais de uma indústria têxtil. A preparação do carvão ativado derivado do lodo de esgoto consistiu em duas etapas: pirólise e ativação. Para fins de comparação, foi utilizado um carvão ativado comercial (Panreac Química S.A.U.). A adsorção foi realizada à 30 °C, com uma velocidade de agitação de 250 rpm, durante 90 min. Foi utilizado ~1 g de carvão ativado (~67 g L<sup>-1</sup>) e 15 mL de glicerina bruta, já pré-purificada. O carvão ativado KOH-800 apresentou maior eficiência, em termos de rendimento de glicerol de 2,2-5,3 % em todos os tempos de adsorção, provavelmente devido às suas melhores propriedades de superfície. O aumento do tempo de adsorção até 120 min diminuiu o nível de MONG e cinzas, resultando em uma elevação do teor de glicerol (93,0 % a 12 min.). Esta redução das impurezas com o aumento do tempo de adsorção pode indicar que um tempo de adsorção mais longo aumenta as chances de interação entre as impurezas e o adsorvente. Entretanto, o aumento do tempo de adsorção, além de 120 min, não provocou um maior nível de adsorção das impurezas, provavelmente devido à saturação do carvão ativado. Embora o estágio de pré-purificação possa aumentar o nível de pureza do glicerol, suas propriedades ainda eram inaceitáveis em comparação com o padrão BS 2621. Assim, a purificação adicional de glicerol foi realizada por adsorção com os diferentes carvões ativados derivados de lodos em comparação com um carvão ativado comercial. Foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich, entretanto, a isoterma de Langmuir forneceu o maior coeficiente de determinação ( $r^2$ ) para ajustar os dados de adsorção de cinzas e MONGs. Do modelo de Langmuir, observou-se que a quantidade máxima de adsorção correspondente à cobertura completa da monocamada ( $q_0$ ) dos MONG, que foi cerca de 2,41 vezes superior ao das cinzas. A constante de Langmuir ( $k_L$ ) foi observada para cinzas (0,122 L g<sup>-1</sup>), que foi 2,77 vezes maior que a dos outros contaminantes. Os valores de  $R_L$  de

ambas as impurezas estavam entre 0 e 1, indicando a adsorção favorável de cinzas e outros contaminantes no carvão ativado derivado de lamas. Os autores concluíram que:

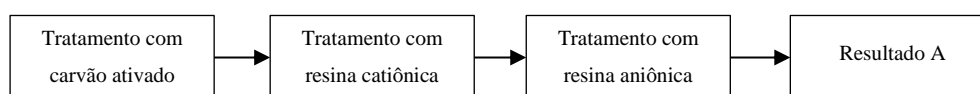
- a glicerina bruta foi purificada pelo carvão ativado de lodo de esgoto;
- o tempo de adsorção e a velocidade de agitação influenciaram na purificação adsortiva da glicerina bruta;
- a adsorção de cinzas ou MONG por meio do carvão ativado derivado de lodo seguiu a isoterma de Langmuir.

➤ Santos, Pereira e Silva (2013) estudaram a purificação da glicerina bruta, obtida a partir da produção de biodiesel, por meio da acidificação e adsorção. A acidificação consistiu na separação dos ácidos graxos da glicerina utilizando ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Na adsorção foram utilizados como adsorventes a casca da semente da *Moringa oleifera Lam* e comparado com o carvão ativado e a argila bentonita, em diferentes concentrações, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 % ( $m v^{-1}$ ), com variação da temperatura (30, 60 e 90 °C) e agitação de 600 rpm. De acordo com os resultados obtidos, após a acidificação com o  $H_3PO_4$  foram formadas 3 fases distintas, em que a intermediária é a glicerina, a fase mais leve são os ácidos graxos e a mais densa são os sais de fósforos formados, sendo que a razão ótima de ácido: glicerina encontrada foi: 2,5 mL para cada 200 mL de glicerina. O carvão ativado foi o melhor adsorvente, alcançando uma remoção de impurezas de 51,02 %, com um teor final de glicerol de 78,3 %. Já a argila bentonita comportou-se de forma tênue, conforme era aumentada sua quantidade a remoção de impurezas não variava muito. A sua maior remoção de impurezas foi de 18,35 %, valor bem inferior ao obtido com o carvão ativado. O teor de glicerol alcançado com esta remoção foi de 63,68 %, numa concentração de 2,0 % ( $m v^{-1}$ ), que não diferenciou muito das concentrações de 1,0 e 1,5 % ( $m v^{-1}$ ) com teores de glicerina de 62,84 e 63,35 %, respectivamente. Nesta diferença é considerado o erro analítico e, portanto, a melhor concentração na utilização da argila bentonita para a purificação da glicerina é 1 % ( $m v^{-1}$ ). Com relação a casca da semente de moringa, a remoção de impurezas foi maior com o aumento da concentração do adsorvente. No entanto, com uma concentração acima de 2 % ( $m v^{-1}$ ) esta remoção diminuiu, indicando uma possível adsorção do glicerol pela casca da semente de moringa, o que não é desejado. A concentração de 2 % ( $m v^{-1}$ ) foi a mais eficiente de todas estudadas, alterando o teor da glicerina pré-purificada (55,57 %) para 67,85 %, uma remoção considerável de impurezas. As análises finais foram feitas levando em consideração somente a casca da semente de moringa, utilizando sua melhor concentração na remoção de impurezas, 2 g para 100 mL de glicerina. Pode-se concluir que

quanto maior a temperatura menor a remoção de impurezas da glicerina. Isto ocorre porque, quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e consequentemente maior mobilidade, o que dificulta a formação do complexo adsorvido. O aumento da temperatura pode ter favorecido a solubilidade do soluto, aumentando sua solvatação e limitando sua atração para a superfície do adsorvente. A glicerina bruta foi caracterizada por meio das análises de teor de glicerol, teor de cloreto, teor de água, cor, densidade relativa e pH. Segundo os autores a glicerina bruta apresentou pH alcalino, o que pode ser explicado pela presença de NaOH residual, utilizado como catalisador na produção do biodiesel. A cor extremamente escura explica-se pelo fato de que a glicerina bruta utilizada é oriunda de uma planta piloto de biodiesel de mamona, na qual a conversão é baixa, o óleo do processo é escuro e não há uma limpeza constante dos equipamentos da planta. O baixo teor de glicerol ratifica a baixa conversão no processo. O teor de cloretos é justificado pela utilização de HCl como neutralizante do catalisador. Já para a glicerina purificada o teor de glicerol aumentou consideravelmente utilizando a casca da moringa, no entanto, não alcançou o limite mínimo estabelecido pela Norma Americana (USP), que é de 99,5 %. O teor de cloretos também não atendeu a Norma Americana, que exige um valor máximo de 10 ppm. O teor de água, ainda grande, poderia ser corrigido por meio de um processo de evaporação mais eficaz. Com base em todos os resultados, os autores concluíram que o processo de acidificação, utilizando ácido fosfórico, foi eficiente, separando os ácidos graxos da fase de glicerina e fazendo com que a glicerina bruta passasse de um teor de glicerol de 35,90 % para 55,57 %. O carvão ativado foi o melhor adsorvente, utilizando 2,5 % ( $m\ v^{-1}$ ), alcançou um teor de glicerol de 78,3 %. Já a casca da semente de moringa e a argila bentonita, com uma concentração de 2 % ( $m\ v^{-1}$ ), atingiram teores de glicerol de 67,15 % e 63,83 %, respectivamente. Quanto ao efeito da temperatura, foi possível verificar que quanto maior a temperatura menor a remoção das impurezas da glicerina. Conforme o resultado das análises pode-se concluir que a casca da semente de moringa, a argila e o carvão ativado foram eficientes para o tratamento da glicerina, com elevada retenção de compostos indesejáveis e aumento no teor da glicerina. No entanto, não foram suficientes para atingir o teor da glicerina técnica (99,5 %). Portanto, há muito a ser estudado sobre o processo de purificação da glicerina.

➤ Lopes et al. (2014) estudaram a purificação de glicerina obtida de um processo de produção de biodiesel a partir de óleos residuais. O biodiesel foi sintetizado por transesterificação metálica alcalina de óleo de soja novo, óleo residual de soja, óleo residual

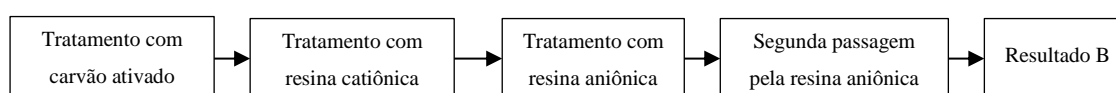
de uma mistura de óleo bovino e suíno e óleo residual de frango. A glicerina residual obtida desta produção de biodiesel foi submetida a um processo de pré-purificação constituído por: lavagem com solvente; acidificação; neutralização; e *salting-outing*. Logo após as amostras de glicerina passaram por um processo de adsorção com carvão ativado e resinas catiônicas e aniônicas. Processo 1: todas as amostras de glicerina foram submetidas a esse processo. Cada solução de glicerina ficou em contato direto com cada resina, sob agitação constante de 150 rpm, a temperatura ambiente, sendo a condutividade da solução monitorada a cada 20 min para avaliação da saturação da resina (Figura 12).



**Figura 12. Tratamento realizado em todas as amostras de glicerina - Processo 1.**

**Fonte: (LOPES et al., 2014)**

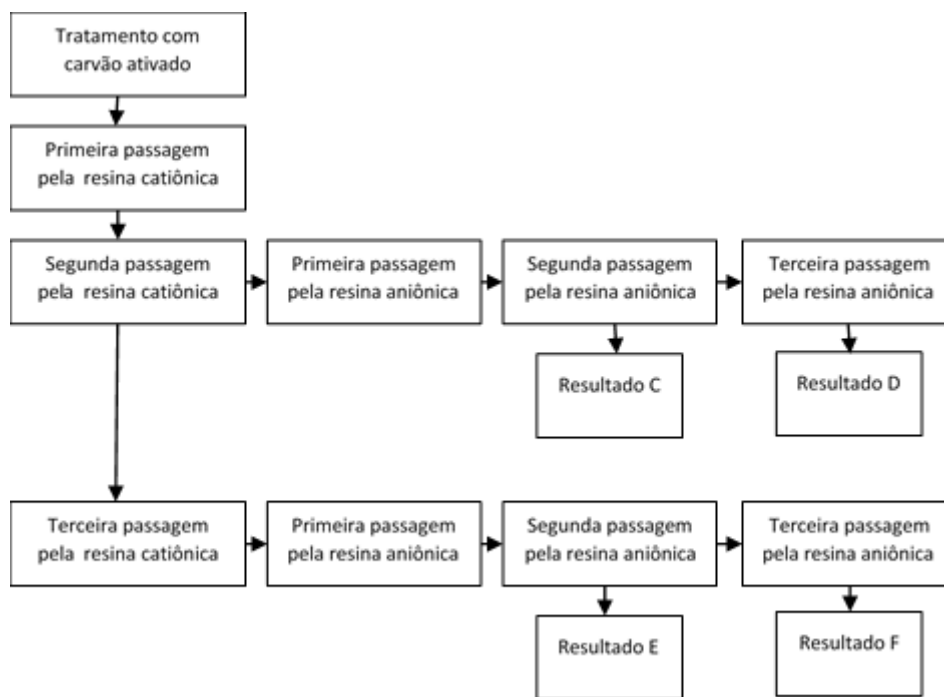
Processos 2 e 3: apenas as amostras de glicerina provenientes do biodiesel obtido de óleo residual de soja foram submetidas a esse processo. O procedimento foi o mesmo utilizado no processo 1, porém o monitoramento da condutividade foi realizado a cada 10 min para avaliação da saturação das resinas. O produto final de cada processo foi filtrado a vácuo para separação da solução de glicerina e da resina, em seguida o solvente (água) foi evaporado da solução utilizando-se um evaporador rotativo. O produto resultante da evaporação foi identificado como glicerina purificada (Figuras 13 e 14).



**Figura 13. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 2**

**Fonte: (LOPES et al., 2014)**





**Figura 14. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 3.**

Fonte: (LOPES et al., 2014)

Os resultados do tratamento com as resinas de troca iônica foram avaliados de acordo com os valores de condutividade após os processos 1, 2 e 3. De modo geral, o aumento da condutividade das amostras quando tratadas pela resina catiônica se deve ao fato de que a resina troca os cátions  $\text{Na}^+$ , presentes na solução por cátions  $\text{H}^+$  presentes na resina, que são muito mais efetivos no aumento da condutividade. E a diminuição da condutividade se deve ao fato de que a resina aniônica troca os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na solução de glicerina pelos ânions  $\text{OH}^-$  presentes na resina. Os ânions  $\text{OH}^-$  combinam-se aos cátions  $\text{H}^+$ , formando água na solução, por isso ocorre a diminuição da condutividade das amostras quando passadas pela resina aniônica. As três passagens das amostras pela resina aniônica também foram eficientes na melhora da cor do produto final (resultados D e F) que diminuiu em comparação as outras amostras (resultados A, B, C e E), em contra partida os valores de pH das amostras para os resultados D e F foram os maiores entre todas as amostras, o que pode ser devido ao aumento da quantidade de hidroxilas, liberada pela resina, na solução de glicerina. Portanto, os autores concluíram que o processo de pré-purificação foi eficaz para remoção de ácidos graxos livres, sais e impurezas que conferem cor e odor à glicerina bruta, no caso da cor conseguiu-se redução de até 86,34 % (amostra proveniente do óleo de soja novo). Os processos de troca iônica foram eficientes na remoção de sais e de pigmentos que não foram

removidos na pré-purificação. Além da excelente redução de cor das amostras e um grande aumento na quantidade de glicerol, comparando-se as amostras de glicerina bruta com as amostras de glicerina purificadas com as resinas de troca iônica. O maior teor de glicerol, 94,19 %, foi obtido após a purificação com 3 passagens na resina aniônica e 3 passagens na resina catiônica (resultado F). Portanto, o processo de troca iônica é uma alternativa no tratamento da glicerina bruta residual da produção de biodiesel, já que as resinas podem ser reutilizadas várias vezes e o gasto energético é menor em comparação com a purificação por destilação.

➤ Nanda, Yuan e Qin (2014) estudaram a purificação de glicerol bruto por meio de acidificação (ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou fosfórico), extração (metanol) e adsorção. O glicerol bruto foi obtido de uma planta de biodiesel situada no Canadá. O processo de purificação consistiu em aquecer 200 g do glicerol bruto a 55 °C sob agitação suave. Logo após acidificar com diferentes ácidos (sulfúrico, clorídrico e fosfórico) até um pH 1 e mantido durante um tempo para possibilitar a formação de três fases em um funil de separação. A fase superior é composta por ácidos graxos, a fase intermediária é rica em glicerol e a fase inferior é composta por compostos inorgânicos. O glicerol bruto obtido a partir da planta de biodiesel foi um sólido castanho escuro com pH elevado e baixa densidade em comparação com o glicerol comercial. Verificou-se que o teor de glicerol era muito baixo (12-15 %) e a matéria orgânica não glicerol, cinzas e água muito altas, ~70,6 e 10 %, respectivamente. A alta porcentagem de MONG é devido à presença de sabão, metanol e ésteres metílicos gerados durante o processo de produção de biodiesel e o alto teor de cinzas foi originado principalmente pelo catalisador (KOH) durante o processo de transesterificação. A concentração muito alta de K no glicerol bruto é devido ao uso de catalisadores alcalinos do processo de biodiesel. No glicerol purificado, todas as propriedades, incluindo densidade, pH, teor de água, cinzas, glicerol, MONG, concentração de K e Na e viscosidade são muito semelhantes ao glicerol comercial, sugerindo que o processo de purificação usando acidificação é eficiente.

➤ Dhabhai et al., (2016) estudaram a purificação de glicerol bruto por um tratamento físico-químico seguido de uma filtração por membrana e posterior adsorção. Para o tratamento físico-químico (etapa 1) foi realizada uma sequência de saponificação, acidificação, separação de fases e extração. Para a purificação com membrana (etapa 2) foi utilizado um aparato experimental, com controle de pressão e temperatura, que foram variadas na faixa de 50–350 kPa e 25–60 °C, respectivamente. Foram utilizadas membranas

planas de cerâmica com 47 mm de diâmetro e área de 13,1 cm<sup>2</sup>, compostas por ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e com TiO<sub>2</sub> como suporte. O “*molecular weight cut off (MWCO)*”, ou seja, o diâmetro de poros das membranas estava na faixa de 1-15 kDa (kg mol<sup>-1</sup>). A evaporação do metanol e da água (etapa 3) foi realizada em um evaporador rotativo por 4 minutos, a 90 °C, obtendo ao final cerca de 3 mL de amostra purificada. Na etapa de adsorção (etapa 4) a cor e outras impurezas foram removidas por carvão ativado granulado comercial em uma proporção de 1:10 (100 g<sub>carvão</sub> L<sup>-1</sup><sub>glicerol</sub>) com agitação constante durante 30 min à temperatura ambiente. De acordo com os autores, a 25 °C foi obtido um teor de glicerol menor após a filtração por membrana, provavelmente devido à maior viscosidade do glicerol nessa temperatura. O teor de glicerol mais alto foi obtido a 60 °C, porém, o glicerol a 42 °C foi comparável. Em experimentos conduzidos à mesma temperatura, a membrana de 1 kDa proporcionou um maior enriquecimento de glicerol do que as outras membranas. Com o aumento do diâmetro de poros da membrana, obteve-se uma redução no teor de glicerol. Isso pode ser devido à filtração incompleta com aumento do tamanho dos poros, levando a impurezas no filtrado e menor teor relativo de glicerol. A uma pressão de 100 kPa, foi obtido um teor de glicerol maior do que à 350 kPa, com exceção da membrana de 1 kDa. A pressão mais baixa também levou a um fluxo transmembrana reduzido em comparação com 350 kPa. No entanto, o fluxo não foi determinado no presente estudo, pois o foco do estudo foi obter maior teor de glicerol. Com o aumento do diâmetro de poros da membrana a uma pressão fixa, o glicerol permeado diminuiu, devido ao aumento do fluxo de impurezas através da membrana. Como o maior teor de glicerol foi obtido a 60 °C, 350 kPa e usando a membrana de 1 kDa, essas condições podem ser consideradas mais adequadas para a filtração por membrana da alimentação tratada. Verificou-se que o teor de glicerol permaneceu inalterado após a adsorção com carvão, pois o tamanho da molécula de glicerol (~ 0,3 nm) é maior do que o diâmetro de poro do carvão ativado (0,1-0,3 nm) usado neste estudo. A cor do glicerol bruto era marrom escuro, após o tratamento físico-químico mudou para marrom claro e após a adsorção ficou uma solução clara (incolor) semelhante ao glicerol de grau ACS. A melhoria do teor de glicerol após a filtração por membrana e a adsorção pode ter sido alcançada devido à adsorção de MONG em carvão ativado. Após o tratamento, as amostras de glicerol enriquecidas (purificadas) foram caracterizadas por FTIR e foram comparadas com o glicerol puro e bruto. O parâmetro mais importante, o teor de glicerol, foi de 88,6 %, após o tratamento físico-químico, e aumentou para 97 % após filtração por membrana e adsorção de carvão ativado. Como o glicerol é também um combustível, seu poder calorífico é uma

característica importante para determinar sua pureza. O poder calorífico do glicerol de grau ACS foi de 17,678 kJ kg<sup>-1</sup>, enquanto o valor calorífico do glicerol enriquecido (purificado) foi tão próximo quanto do glicerol de grau ACS (16,408-16,980 kJ kg<sup>-1</sup>). No entanto, o poder calorífico do glicerol purificado não é um indicador absoluto da sua pureza. O tratamento físico-químico foi bem sucedido na produção de 88,6 % de glicerol a partir da solução inicial de glicerol a 40,0 %. O teor de cinzas em todas as amostras tratadas foi < 1 %. Portanto, os autores concluíram que o tratamento sequencial de saponificação, acidificação, neutralização, separação de fases, remoção do solvente, filtração por membrana (1 kDa, 60 °C e 350 kPa) e tratamento com carvão ativado, proporcionou um teor de glicerol máximo de 97,5 %, com conteúdo residual de ácidos graxos livres, água e cinzas muito baixos. Este trabalho destacou a importância da purificação por membrana em conjunto com o tratamento físico-químico e mostrou uma promessa para a purificação de glicerina bruta.

### 3.2. Aplicações dos processos de separação por membranas

➤ Amin et al. (2010a) estudaram o declínio do fluxo durante a ultrafiltração de soluções de ácidos graxos ricas em glicerina. Utilizaram uma mistura sintética de ácido graxo (ácidos palmítico, esteárico e oleico), glicerina USP e água, com cada solução feita apenas com um ácido graxo. Foram utilizadas membranas planas, com área de 15,2 cm<sup>2</sup>, de poli-fluoreto de vinilideno (PVDF) 30 kDa e poli-éter-sulfona (PES) com diâmetro de poros de 5, 20 e 25 kDa, adquiridos a partir de Sterlitech Corporation. As ultrafiltrações ocorreram a 2 bar e em temperaturas variando de 40 a 60 °C. Como conclusão, os autores observaram que a adição de ácidos graxos na solução rica em glicerina provocou uma diminuição significativa do fluxo, embora as massas molares dos ácidos, da glicerina e da água sejam muito menores do que as massas molares das membranas. A membrana de 25 kDa apresentou um *fouling* maior em comparação com as membranas de 5 e 20 kDa, ou seja, o fluxo diminuiu significativamente com o aumento do diâmetro de poro da membrana, demonstrando que, poros mais pequenos são menos susceptíveis ao *fouling*. Isto pode ser explicado pelo fato dos poros da membrana de 5 kDa serem muito pequenos para o ácido graxo se introduzir, causando obstrução parcial dos poros internos, com o restante dos ácidos graxos formando uma camada sobre a superfície da membrana. O aumento da temperatura de 40 a 60 °C não teve um grande efeito sobre o fluxo relativo, devido à estrutura da membrana PES.

➤ Amin et al. (2010b) estudaram o efeito dos ácidos graxos no *fouling* de membranas de ultrafiltração, durante a clarificação de soluções ricas em glicerina. Utilizaram uma mistura sintética de ácido graxo (ácidos palmítico, esteárico e oleico), glicerina PA e água, com cada solução feita apenas com um ácido graxo, variando sua concentração na solução. Foram utilizadas membranas planas, com área de 15,2 cm<sup>2</sup>, de poli-fluoreto de vinilideno (PVDF) e poli-éter-sulfona (PES), com diâmetro de poros de 30 e 25 kDa, respectivamente. As ultrafiltrações ocorreram a 40 °C e 2 bar. Os autores concluíram que a membrana PES apresentou um *fouling* maior que a membrana PVDF para todos os ácidos graxos analisados e, também, para as condições mais ácidas. O aumento da concentração de ácido graxo diminuiu significativamente o fluxo permeado. Constatou-se que, o ácido oleico, com a cadeia carbônica mais longa, contribuiu para um maior declínio de fluxo, porém, nessas ultrafiltrações houve uma maior rejeição de ácido graxo. O pH da mistura também desempenhou um papel importante na adesão de ácidos graxos sobre a superfície da membrana, mostrando que, em meios ácidos, ocorreu uma redução do fluxo. Com base nestes resultados, é importante considerar a presença de ácidos graxos, pois podem causar uma diminuição considerável do fluxo no processo de ultrafiltração.

➤ Amin et al. (2010c) estudaram o mecanismo de deposição durante a ultrafiltração de soluções ricas em glicerina. Utilizaram uma mistura sintética de ácidos graxos (ácidos palmítico, esteárico e oleico), glicerina PA e água, com cada solução feita apenas com um ácido graxo. Foi utilizada uma membrana plana comercial, com área de 15,2 cm<sup>2</sup>, de polietersulfona (PES) com diâmetro de poros de 5, 20, 25 e 30 kDa. As ultrafiltrações ocorreram a 40 °C e 2 bar. O efeito dos ácidos graxos, do pH e do diâmetro de poros foram estudados. O modelo de Hermia foi utilizado para analisar o mecanismo de *fouling*, determinando se o declínio de fluxo foi causado pela formação de torta ou bloqueio dos poros. Os dados se adequam ao modelo devido à pequena variação de permeado com o tempo. O melhor ajuste aos dados experimentais correspondeu ao modelo de bloqueio de poros seguido por formação de torta, para todas as condições experimentais testadas. Os valores foram maiores para o ácido oleico, com baixo pH e grande diâmetro de poros, indicando que essas condições levam à formação de mais depósitos nas membranas.

➤ Amin, Mohammad e Markom (2011) estudaram a influência de triacilglicerídeos no *fouling* de água-glicerina com membranas de ultrafiltração. As membranas são de poli-éter-sulfona (PES) e poli-fluoreto de vinilideno (PVDF), com diâmetro de poros de 25 e 30 kDa, respectivamente. Um triacilglicerídeo comercial foi utilizado e foram estudados os

efeitos da superfície química da membrana, do pH da solução, do fluxo de permeado e taxa de retenção de triacilglicerídeos. Em misturas glicerol:água contendo triacilglicerídeos, a contribuição do soluto para as incrustações foi maior do que a de ácidos graxos, com taxas de penetração mais baixas. Além disso, para as membranas de PVDF foram encontrados fluxos mais altos e índices de rejeição de triacilglicerídeos mais baixos (81 %) do que para as membranas de PES (91 %). A química da superfície das membranas e as características de alimentação têm efeitos significativos sobre o fluxo de permeado. A hidrofobicidade da membrana e o pH da solução afetam o processo e induzem forças adesivas entre as gotículas de óleo e a superfície da membrana. Os resultados sugerem que as membranas hidrofílicas resistem à incrustação e mantêm os fluxos elevados na presença de óleo.

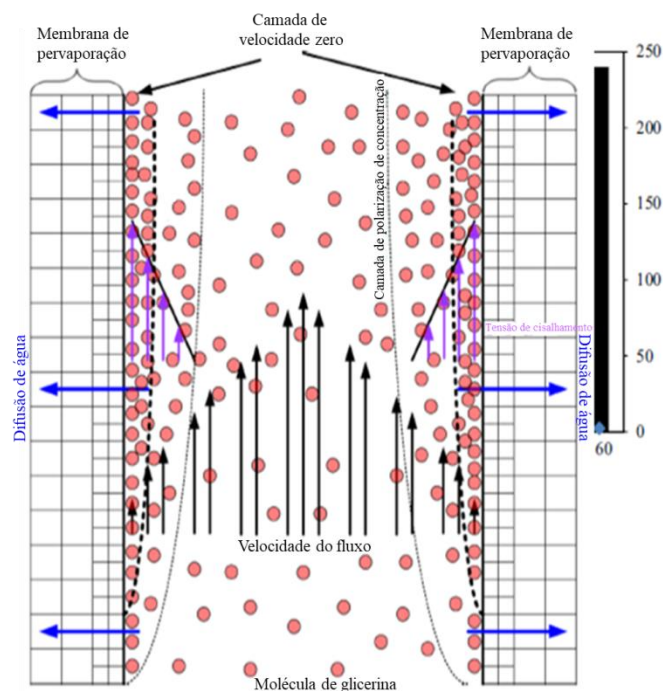
➤ Mah et al. (2012) estudaram a ultrafiltração de óleo de palma e a remoção de ácido oleico de soluções de glicerina, com um estudo do declínio de fluxo, do *fouling*, da rejeição e das características da membrana. Utilizaram uma membrana plana de poli-fluoreto de vinilideno (PVDF), com diâmetro de poros de 30 kDa, com pressão de 2,068 bar. Este estudo demonstrou que a ultrafiltração foi capaz de remover o óleo de palma, o ácido oleico e uma mistura de óleo de palma e de ácido oleico, a partir da solução de glicerina, até 87, 98,59 e 95,60 %, respectivamente. A membrana PVDF foi capaz de remover o óleo de palma e o ácido oleico a partir da solução de glicerina com um fluxo alto.

➤ Mah, Chai e Wu (2014a) estudaram a desidratação por pervaporação de uma solução de glicerina e água com membranas tubulares. Os resultados mais importantes a serem discutidos aqui consistem na conclusão dos autores de que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução e, conseqüentemente, aumenta o fluxo permeado. Outro fato é que o aumento da pressão de operação eleva gradualmente o fluxo de permeado em diferentes temperaturas de operação.

Os autores apresentam um mecanismo da filtração tangencial da solução de glicerina e água (Figura 15). Nesta ilustração, foram discutidos alguns eventos que contribuíram para o fenômeno encontrado, são estes:

- (i) uma alta temperatura proporciona maior facilidade de movimentação das moléculas, bem como a permeação devido à diminuição da viscosidade da solução de glicerina;
- (ii) a difusão das moléculas de água, previamente ligadas às moléculas de glicerina próximas a superfície da membrana, produziria imediatamente uma camada de polarização e concentração de moléculas de glicerina;

- (iii) o mecanismo de fluxo cruzado não conseguiu fornecer força de cisalhamento suficiente para "arrastar" as moléculas de glicerina que foram aglomeradas como uma camada fina na superfície da membrana, devido a uma pressão de operação alta que estava empurrando todas as moléculas contra a membrana;
- (iv) a camada de moléculas de glicerina que estava sendo "empurrada" para a superfície da membrana causou um bloqueio e reduziu a disponibilidade da superfície da membrana;
- (v) A formação desta camada fina de glicerina dentro da camada de polarização da glicerina foi responsável pela redução da permeabilidade da água no processo de desidratação da glicerina usando membrana de pervaporação. Com base na teoria da mecânica de fluidos de camada limite, um cenário ilustrado da distribuição de moléculas de glicerina dentro da membrana de pervaporação tubular é mostrado na Figura 15.



**Figura 15. Ilustração do processo de pervaporação tubular com polarização de concentração e camadas de gel de glicerina.**

**Fonte: (MAH, CHAI e WU, 2014b)**

Portanto, os autores concluíram que é fundamental o conhecimento sobre as propriedades físico-químicas da glicerina e das membranas, bem como a teoria da camada

limite é crucial para fornecer uma visão abrangente sobre o movimento das moléculas durante o processo de pervaporação.

➤ Amin, Mohammad e Hilal (2014a) avaliaram as características do *fouling* da membrana durante a ultrafiltração de contaminantes orgânicos contidos em soluções de glicerol. Foram utilizadas membranas planas de poli-éter-sulfona (PES) e poli-fluoreto de vinilideno (PVDF), para comparação dos resultados. Misturas de 15 % de glicerina, 1 % (v v<sup>-1</sup>) de óleo de palma, e 0,003 g L<sup>-1</sup> de ácido oleico foram utilizadas como solução de alimentação e a influência da superfície química da membrana e o pH da solução foram estudados. Duas membranas comerciais de ultrafiltração foram caracterizadas por meio das análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), e ângulos de contato foram medidos antes e depois da ultrafiltração de triacilglicerídeos e contaminantes combinados (triacilglicerídeos e ácidos graxos) simulando as soluções de glicerol. As mudanças significativas observadas entre as membranas limpas e sujas sugerem que o *fouling* ocorreu devido à deposição de gotículas de óleo e ácidos graxos na superfície e no interior dos poros da membrana. Os resultados para a análise de FTIR revelam que houve incrustações nas superfícies e nos poros da membrana. Todas as análises demonstraram que a membrana de PVDF sofre menos *fouling* que a membrana PES, devido à natureza do material da membrana em si e, também, do maior diâmetro de poros. A adesão de solutos foi consideravelmente mais forte em pH baixo. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho apresentaram informações essenciais sobre as características do *fouling* da membrana.

➤ Amin e Mohammad (2015a) estudaram o *fouling* causado por incrustações de solutos orgânicos que simulam soluções ricas em glicerina, em membranas de ultrafiltração. Foram utilizadas duas membranas planas de poli-éter-sulfona (PES) e poli-fluoreto de vinilideno (PVDF), com diâmetro de poros de 5, 20 e 25 kDa para PES e 30 kDa para PVDF. No geral, os resultados revelaram que a membrana PES apresentou um maior *fouling* do que a membrana PVDF, devido à sua hidrofobicidade e rugosidade superficial. O grau de incrustações de triacilglicerídeos (TG) e a combinação de triacilglicerídeos com ácidos graxos (TG-AG) foi significativamente afetada pela natureza da membrana. A porosidade e a hidrofobicidade da membrana afetou as propriedades de incrustação, e uma maior redução de fluxo relativo foi verificada com as membranas de PES (maior diâmetro de poros) do que com a membrana de PVDF. Além disso, a taxa de incrustação é muito maior com solutos



mistos (TG-AG) do que com um único soluto (TG). A incrustação dos solutos na membrana PES é maior em condições ácidas devido à interação eletrostática entre a membrana e os solutos. Assim, este trabalho contribui para uma melhor compreensão do *fouling* causado por incrustação devido à adesão de pequenos solutos como TG e AG, que estão contidos nas soluções ricas em glicerina.

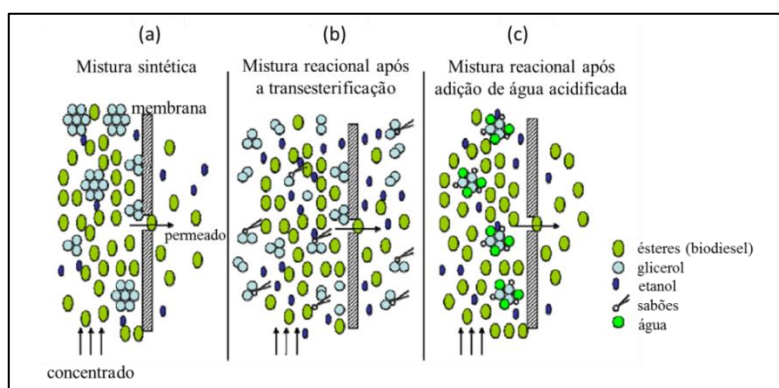
### 3.3. Influência da adição de água e água acidificada na MF e UF

➤ Saleh, Tremblay e Dubé (2010) estudaram a remoção de glicerol do biodiesel usando a tecnologia de separação por membranas. Éteres metílicos, produzidos com óleo de canola, foram purificados por ultrafiltração com membrana de poliacrilonitrila (PAN) com diâmetro de poro de 100 kDa. O efeito de diferentes materiais presentes na reação de transesterificação, como água, sabão e metanol, na separação final de glicerol livre foi estudado. Os testes foram feitos a 25 °C e 552 kPa. O teor de glicerol foi verificado na alimentação, no permeado e no retido. Os resultados mostraram que baixas concentrações de água, ~0,08 % em massa, tiveram um efeito considerável na remoção de glicerol do biodiesel. Isto é, quatro ordens de grandeza inferiores à quantidade de água necessária em um processo convencional de purificação de biodiesel usando lavagem com água. O tamanho das partículas e a separação de glicerol aumentaram com a maior quantidade de água adicionada ao biodiesel. A água aumentou o tamanho das partículas da fase dispersa de glicerol no biodiesel não tratado, levando à sua separação pela membrana de ultrafiltração. Verificou-se que a tecnologia para a remoção de glicerol livre a partir de biodiesel usa somente 2 g<sub>água</sub> L<sup>-1</sup> ésteres metílicos (0,225 % em massa de água), que representa quantidades significativamente mais baixas de água, comparado ao processo convencional de purificação de biodiesel, que consiste em lavagens utilizando 10 L<sub>água</sub> L<sup>-1</sup><sub>biodiesel</sub> tratado.

➤ Gomes, Arroyo e Pereira (2011) estudaram a remoção de glicerol do biodiesel usando membranas cerâmicas. O biodiesel foi produzido pela reação de transesterificação com óleo de soja degomado. Foi utilizada uma membrana cerâmica tubular com diâmetro de 0,2 µm nas pressões de 1, 2 e 3 bar. A mistura reacional foi microfiltrada logo após a adição de água acidificada, sem decantação prévia. O desempenho da membrana foi avaliado por meio da retenção de glicerol e dos fluxos permeados. Os resultados mostraram que a adição de água acidificada na mistura reacional antes da microfiltração tem um grande efeito na remoção de glicerol da fase de biodiesel. De acordo com o mecanismo proposto, a adição

de água acidificada promove a formação de uma fase aquosa dispersa, incluindo glicerol, sabão e etanol, com aglomerados de tamanho maior do que o diâmetro de poros da membrana, como representado na Figura 16.

De acordo com Wang et al. (2011), o comportamento geral no tratamento de emulsões oleosas, utilizando membranas, é que a fase contínua é aquela que permeia através dos poros da membrana, enquanto a fase dispersa fica retida. Neste caso, portanto, a fase contínua é a fase de biodiesel e a fase dispersa são as moléculas de glicerol. Portanto, avaliando a Figura 16, observa-se que a adição de água acidificada à mistura proporciona a formação de uma fase aquosa dispersa, composta por glicerol, água, etanol. Essa fase dispersa formou aglomerados de tamanhos maiores que o tamanho de poros da membrana e por esse motivo ficaram retidos, obtendo-se, assim, um biodiesel purificado. Portanto, os autores concluíram que a microfiltração foi eficiente para remover o glicerol do biodiesel, apresentando valores de teor de glicerol no permeado inferiores a 0,02 %, que é o limite máximo permitido pela especificação da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis).



**Figura 16. Representação esquemática do mecanismo de separação do glicerol por microfiltração com membrana cerâmica.**

Fonte: Gomes, Arroyo e Pereira (2011)

### 3.4. Conclusões da fundamentação teórica e revisão bibliográfica

De acordo com a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica apresentadas, pode-se concluir que a produção de biodiesel está em crescimento e isto está causando alguns impactos, como, por exemplo, a produção excessiva dos seus coprodutos, sendo o principal, a glicerina. Portanto, grandes quantidades de glicerina bruta estão sendo oferecidas no mercado, provocando uma queda no seu preço, entretanto, uma purificação viável pode

proporcionar um custo menor, mudando esta situação econômica. Atualmente, sua purificação é realizada por meio do processo de bidestilação a vácuo, porém, há um grande consumo de energia, provocando um custo muito elevado. Por este motivo, estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de encontrar alternativas de purificação mais eficiente e viável.

Alguns trabalhos encontrados na literatura (HÁJEK e SKOPAL, 2010; MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; SANTOS, PEREIRA e SILVA, 2013; NANDA et al., 2014; LOPES et al., 2014; DHABHAI et al., 2016) empregam o processo de acidificação da glicerina bruta para purificação da glicerina, sendo que, Hájek e Skopal (2010), Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011), Santos, Pereira e Silva (2013) e Nanda et al. (2014) chegaram à conclusão de que o ácido fosfórico proporciona melhores resultados, com uma separação de fases mais rápida e um teor de glicerol maior. De acordo com os autores, na acidificação o ácido neutraliza o catalisador residual e transforma os sabões presentes em sais. Portanto, quando é utilizado o ácido clorídrico é formado NaCl, já quando o ácido fosfórico é utilizado, é formado  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , que é menos solúvel na glicerina. Após a acidificação são obtidas duas ou três fases: ácidos graxos livres (fase superior); fase rica em glicerol; e na fase inferior sais inorgânicos.

O processo de separação por membranas para a purificação da glicerina bruta é bastante promissor, devido à facilidade de operação e seletividade obtida. A utilização de membranas cerâmicas é motivada pela resistência à solventes e estabilidade térmica que essas membranas apresentam. Já o fluxo tangencial é motivado pela redução da formação de torta na superfície da membrana, pois nesse escoamento há um equilíbrio entre a quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, o soluto que é arrastado pelo fluxo tangencial e a quantidade de soluto que se difunde da região próximo à superfície da membrana em direção ao seio da solução.

Amin et al. (2010a), Amin et al. (2010b), Amin et al. (2010c), Amin, Mohammad e Markom (2011), Mah et al. (2012), Mah, Chai e Wu (2014b), Amin, Mohammad e Hilal (2014b), Amin e Mohammad (2015b) estudaram a MF e/ou UF de soluções ricas em glicerina, ou seja, misturas sintéticas de glicerina PA com água, ácidos graxos etc. Já Dhabhai et al. (2016) estudaram a MF e UF de uma glicerina bruta, entretanto, foi realizado um tratamento físico preliminar e um processo de adsorção posterior ao processo de filtração com membranas. Outro fato importante é que todos esses trabalhos, exceto Mah, Chai e Wu (2014b), utilizaram membranas planas.

Portanto, existe apenas um trabalho na literatura que estuda a purificação da glicerina bruta por micro e ultrafiltração, entretanto, esse trabalho utiliza uma membrana plana e não realiza estudos dos fluxos permeados obtidos. Assim, existe uma lacuna na literatura de trabalhos que avaliem a purificação da glicerina bruta, obtida da produção de biodiesel, por meio de separação com membranas tubulares, com fluxo tangencial. Por esse motivo, este trabalho tem como objetivo preencher essa lacuna, desenvolvendo um estudo de purificação da glicerina bruta por micro e ultrafiltração, utilizando membranas cerâmicas tubulares, avaliando a influência da temperatura, da pressão e do diâmetro de poros.

O processo de adsorção tem sido estudado para a purificação da glicerina bruta (MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; SANTOS, PEREIRA e SILVA, 2013; NANDA et al., 2014; LOPES et al., 2014; DHABHAI et al., 2016), os quais obtiveram bons resultados para a remoção de cor e, até mesmo, redução da presença de ácidos graxos na glicerina, porém, utilizaram grandes quantidades de adsorventes. O carvão ativado vegetal é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de líquidos, devido à sua alta capacidade de adsorção.

A adsorção é geralmente utilizada como um processo de purificação final da glicerina, como é o caso dos trabalhos desenvolvidos por Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011), Santos, Pereira e Silva (2013), Nanda et al. (2014) e Lopes et al. (2014). Contudo, nesses casos, foram realizados procedimentos preliminares de acidificação, neutralização e/ou extração na glicerina bruta. Já Dhabhai et al. (2016) fez um estudo de tratamento físico, filtração com membranas planas e finalmente a adsorção. Entretanto, em nenhum desses estudos foi realizada uma avaliação da velocidade de agitação, cinética e isoterma de adsorção e ajustes dos modelos aos dados experimentais que possibilitem a ampliação de escala deste processo. Portanto, existe uma lacuna na literatura a ser preenchida como proposto neste trabalho. Neste sentido, foi proposto um estudo da adsorção da glicerina bruta e, ainda, a aplicação desta operação após o processo de separação por membranas, para a determinação das melhores condições operacionais da adsorção.

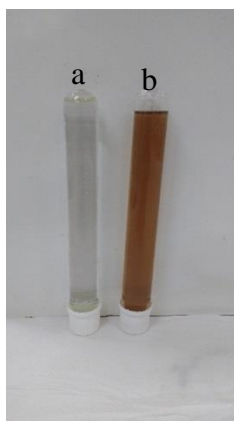
Desse modo, utilizando processos que sejam viáveis e de fácil operação, busca-se produzir uma glicerina com alto grau de pureza (> 95 %) proporcionando uma maior utilização e valores para esse subproduto.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, as metodologias e os procedimentos experimentais que foram utilizados ao longo desta pesquisa. A parte experimental foi realizada no Laboratório de Processos de Separação (LPS) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 4.1. Caracterização da glicerina

A glicerina pura PA (grau USP) foi adquirida da marca Chemco. A glicerina bruta foi doada pela empresa produtora de biodiesel BSBIOS (Marialva, Paraná), sendo proveniente da produção de biodiesel com óleo de soja (70 %) e gordura animal (30 %). A glicerina foi pré-tratada na empresa por meio de acidificação, neutralização e secagem. Amostras de glicerina PA (a) e a bruta (b) utilizadas neste trabalho são mostradas na Figura 17.



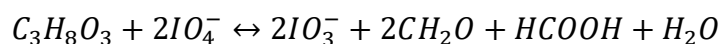
**Figura 17. Glicerinas: a) Glicerina pura; b) Glicerina bruta.**

Pode-se perceber que a glicerina bruta apresenta uma coloração escura devido as impurezas presentes, como por exemplo, ácidos graxos livres, catalisador, metanol, pigmentos, ésteres metílicos etc.

A caracterização da glicerina bruta e da glicerina PA consistiu das análises de massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, pH, índice de acidez, cor, teor de  $\beta$ -caroteno e teor de glicerol, que serão descritas a seguir.

#### 4.1.1. Teor de glicerol

O teor de glicerol foi determinado por meio do método do periodato (AOCS Ea 6-94, 1998), utilizado por Lopes et al. (2014) e Patricio, Hotza e Noni (2014). Neste método, o glicerol na presença de periodato é oxidado a ácido fórmico, segundo a reação química apresentada a seguir:



O ácido fórmico formado, que é equivalente ao glicerol existente na amostra, pode ser determinado por titulação ácido-base, utilizando um indicador e/ou medidor de pH para detectar o ponto final da titulação (NAVIGLIO, 2007).

O método consistiu na diluição de 0,1 g de glicerina em 5 mL de água destilada, adição de 2 a 3 gotas de azul de bromotimol, acidificação com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , até pH 4, neutralização com hidróxido de sódio (NaOH)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  até o aparecimento da coloração azul e adição de 10 mL de periodato de sódio  $60 \text{ g L}^{-1}$ . A amostra foi mantida no escuro por 30 min, e, em seguida, adicionado 1 mL de etilenoglicol 99,5 % e, novamente, mantida no escuro por mais 20 minutos. Logo após a amostra foi diluída a um volume de 30 mL com água destilada e a titulação foi realizada com hidróxido de sódio  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação magnética, com auxílio de um pHmêtro para determinação do pH final de titulação, que deve ser de 6,5 para o branco e 8,1 para a amostra. Os testes foram realizados em triplicata. O percentual de glicerol foi determinado pela equação a seguir.

$$Glicerol (\% m m^{-1}) = \frac{MM_{glicerol} N f (V_1 - V_2)}{m} 100 \quad (11)$$

em que:

$MM_{glicerol}$ : massa molar do glicerol ( $\text{g mol}^{-1}$ );

N: concentração da solução de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ );

f: fator de correção da solução de NaOH;

$V_1$ : volume de NaOH gasto na titulação da amostra (L);

$V_2$ : volume de NaOH gasto na titulação do branco (L);

m: massa de amostra utilizada (g).

#### 4.1.2. Teor de $\beta$ -caroteno

Para a determinação do teor de  $\beta$ -caroteno na glicerina foi construída uma curva de calibração com soluções de  $\beta$ -caroteno em glicerina PA e etanol, com concentrações de 0,07 a 3,57  $\text{mg}_{\beta\text{-caroteno}} \text{g}^{-1}_{\text{solução}}$ . A solução foi composta por etanol e glicerina PA, primeiramente, porque o  $\beta$ -caroteno não é solúvel na glicerina PA, visto que o primeiro é apolar e a glicerina é polar. Entretanto, na presença de etanol o  $\beta$ -caroteno é dissolvido e posteriormente diluído em glicerina PA.

Foi determinado o espectro de máxima absorção de cor de todas essas amostras, utilizando um espectrofotômetro, da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10 UV Scanning, nos comprimentos de onda de 190 a 1100 nm. Por meio dessas varreduras foi definido o comprimento de onda de 450 nm, para ser utilizado na leitura das amostras. Com as leituras da absorbância nesse comprimento de onda, foi construída uma curva de calibração (Apêndice 1) e, por meio da equação da reta, foi possível quantificar o teor de  $\beta$ -caroteno nas amostras. Como branco da leitura, foi utilizada a solução de glicerina PA (14 g) e etanol (3 g).

#### 4.1.3. Massa específica

Para a determinação da massa específica da glicerina foi utilizado um densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000, do Departamento de Física, da Universidade Estadual de Maringá. Os ensaios foram realizados em duplicata.

#### 4.1.4. Viscosidade cinemática

A viscosidade da glicerina foi determinada utilizando-se um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando o spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm, nas temperaturas de 20, 25, 30, 40, 50 e 60 °C.

#### 4.1.5. Teor de umidade (método Karl Fischer)

O teor de umidade da glicerina foi aferido por meio do equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá. Os ensaios foram realizados em duplicata.

#### 4.1.6. Potencial Hidrogeniônico (pH)

A medida do pH foi realizada com auxílio de um pHmetro da marca Digimed, modelo DM-22, devidamente calibrado com soluções tampão de pH 4,01 e 6,86. Os ensaios foram realizados em duplicata.

#### 4.1.7. Índice de acidez

Para a análise do índice de acidez (I.A) da glicerina foi adotada a metodologia Ca 5-40 recomendada pela AOCS (1990). Inicialmente, foi pesado 0,5 g da amostra de glicerina em um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 25 mL de água. Em seguida, foi adicionado 1 mL de fenolftaleína 1 % e titulado com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L<sup>-1</sup> até o surgimento da coloração rósea permanente. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para a determinação do índice de acidez, foi utilizada a Equação 12:

$$\text{Índice de acidez (IA)} = \frac{(V - V_b) M 40}{W} \quad (12)$$

Em que:

I.A - Índice de acidez (mg KOH g<sub>amostra</sub><sup>-1</sup>);

V – Volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação das amostras (mL);

V<sub>b</sub> – Volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco (mL);

M – Molaridade da solução de hidróxido de sódio (mol L<sup>-1</sup>);

W – Massa da amostra (g).

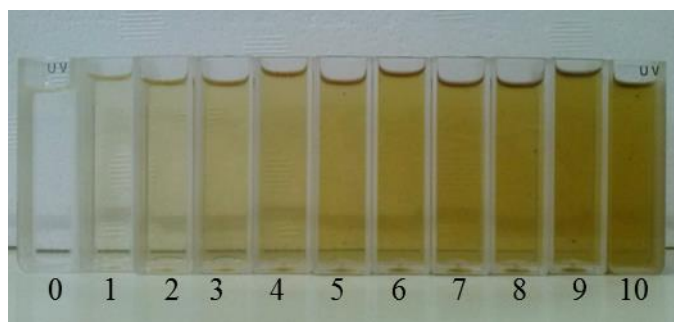
#### 4.1.8. Análise da remoção de cor

Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções de glicerina bruta em glicerina PA, de 10 a 100 % em massa, como apresentado na Tabela 3 e Figura 18.

**Tabela 3. Composição das amostras para curva de calibração.**

Amostras	Glicerina PA	Glicerina bruta
0	100 %	0
1	90 %	10 %
2	80 %	20 %
3	70 %	30 %
4	60 %	40 %
5	50 %	50 %
6	40 %	60 %
7	30 %	70 %
8	20 %	80 %
9	10 %	90 %
10	0	100 %





**Figura 18.** Amostras de glicerina com variação de cor.

Foram feitos os espectros de varreduras de todas as amostras, utilizando um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10 UV Scanning, nos comprimentos de onda de 190 a 1100 nm. Por meio dessas varreduras foi definido o comprimento de onda de 397 nm, a ser utilizado para a leitura das amostras. Logo em seguida, foi construída uma curva de calibração (Apêndice 1), a qual apresentou uma boa correlação linear e por meio da equação foi possível quantificar a cor das amostras e, conseqüentemente, a remoção de cor da glicerina bruta em relação às gliceras purificadas. Como branco da leitura, foi utilizada a glicerina PA.

Mota et al. (2012) utilizaram a mesma técnica, porém, considerando o resultado como remoção de impurezas. Entretanto, como pode haver impurezas na glicerina que não possuam coloração, neste trabalho foi considerado como remoção de cor.

#### **4.1.9. Teor de cinzas**

Para a determinação do teor de cinzas, presente na glicerina, foi utilizada a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz. Foram pesados cerca de 5 g de glicerina em cadinho previamente tarado. Em seguida, o cadinho foi aquecido lentamente em chapa de aquecimento, de tal modo que a amostra queimou e restou apenas um resíduo escuro. O cadinho foi colocado na mufla e incinerado a 550 °C, por uma hora. Após esse tempo o cadinho foi retirado da mufla e colocado em um dessecador para esfriar e, em seguida, foi pesado em balança analítica. Novamente, foi colocado na mufla e aquecido até a temperatura de incineração ser alcançada, por um tempo de 15 minutos. Após atingir o tempo estimado, foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado novamente. Os ensaios foram realizados em duplicata. O teor de cinzas foi calculado pela Equação 13:

$$W = \frac{N \cdot 100}{m} \quad (13)$$

Em que:

W = teor de cinzas (% m m<sup>-1</sup>);

N = massa de cinzas (g);

m = massa da amostra (g).

## 4.2. Purificação da glicerina por meio do processo de separação por membranas

A purificação da glicerina bruta por meio do processo de separação por membranas consiste na filtração com membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração, utilizando um módulo de filtração tangencial.

### 4.2.1. Membranas

Nos experimentos de micro/ultrafiltração foram empregadas membranas cerâmicas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com revestimento interno de  $\text{TiO}_2$  (Shumacher GmbH-Ti 01070) adquiridas da NETZSCH, do tipo tubular, com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm e área de filtração de 0,005 m<sup>2</sup>, com diâmetro médio de poros de 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , como mostra a Figura 19a. Foi utilizada, também, uma membrana multicanal com área de filtração de 0,011 m<sup>2</sup>, com diâmetro médio de poros de 5 kDa (Figura 19b). A escolha do diâmetro de poros das membranas foi baseado nos trabalhos desenvolvidos por Wang et al. (2009), Gomes et al. (2011) e Dhabhai et al. (2016).

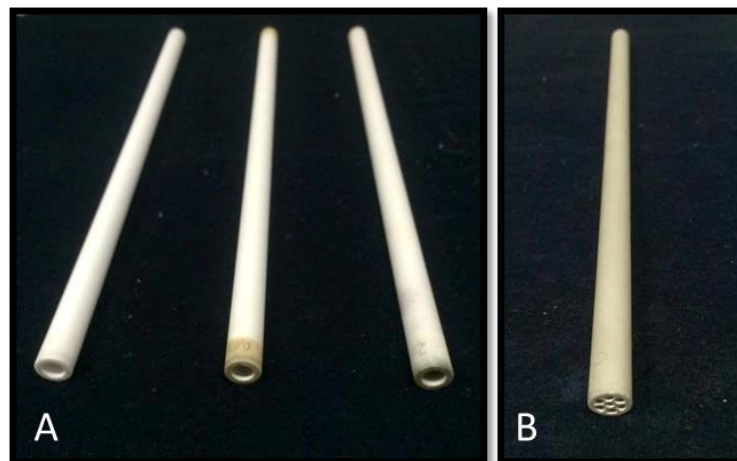


Figura 19. Membranas cerâmicas tubulares: a) monocanal; b) multicanal.

### 4.2.2. Módulo de filtração

Foi utilizada uma unidade piloto de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, instalada no Laboratório de Processos de Separação II – DEQ/UEM. A unidade utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas, como mostra a Figura 20 e um esquema detalhado pode ser visto na Figura 21.

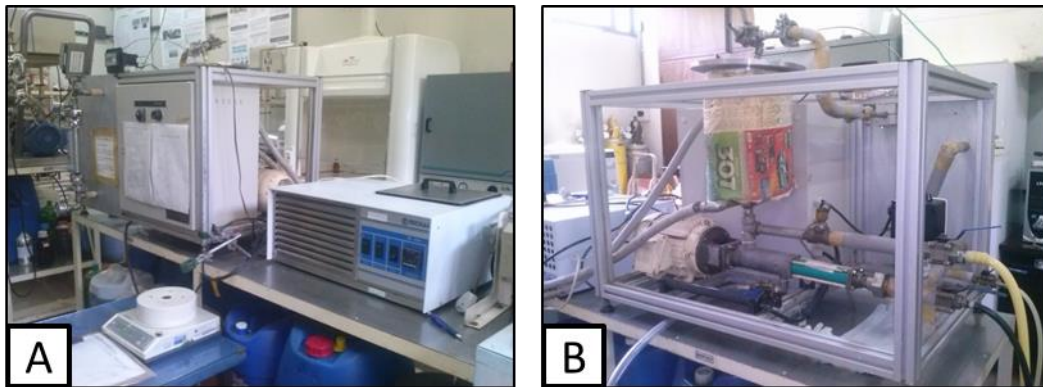


Figura 20. Unidade piloto de micro e ultrafiltração

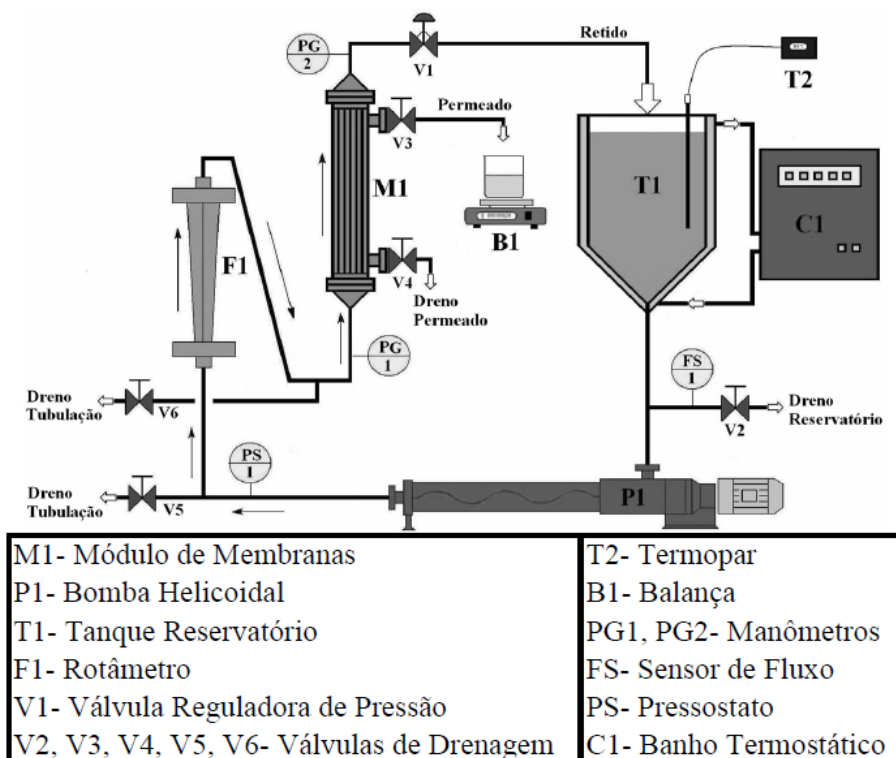


Figura 21. Esquema da unidade piloto de micro e ultrafiltração.

Fonte: GOMES et al. (2011).

O sistema de alimentação do módulo experimental é composto por um reservatório com capacidade de 5 L, em aço inoxidável, com camisa dupla e uma bomba de deslocamento positivo com inversor de frequência, que permite a operação em diferentes vazões, ou seja, possibilita variar a velocidade tangencial de filtração. A instrumentação é composta de dois indicadores de pressão (manômetros) e um rotâmetro para indicação da vazão da bomba de alimentação. A membrana é instalada em um módulo de aço inoxidável, fixado à tubulação por meio de flanges.

#### 4.2.3. Ensaios de micro e ultrafiltração

Em cada experimento, 3 L de glicerina foram previamente aquecidos até a temperatura desejada no tanque de alimentação e bombeados para a tubulação. A pressão foi ajustada por meio de uma válvula manual e a temperatura controlada com um banho termostático. O permeado foi coletado e o retido totalmente recirculado para o tanque de alimentação.

Os experimentos foram realizados com uma vazão de 700 L h<sup>-1</sup>. O tempo de cada experimento foi de 90 minutos, após o início da coleta de permeado, que está de acordo com o tempo utilizado por Gomes et al. (2011) para separação de biodiesel e glicerol por ultrafiltração.

O fluxo de permeado foi obtido por meio da determinação da massa de permeado coletada em função do tempo, medida em uma balança semi-analítica (BG 4000-Gehaka), e calculado de acordo com a Equação 14.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A t} \quad (14)$$

Em que:

$J_{perm}$ : fluxo permeado (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>);

$m_p$ : massa de permeado (kg);

$t$ : intervalo de tempo (horas);

$A$ : área de permeação da membrana (m<sup>2</sup>).

Para a obtenção das melhores condições operacionais foi, primeiramente, realizado um estudo da MF e UF da glicerina bruta buscando verificar a influência da temperatura. Para isso, foram realizados experimentos com a membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C (DHABHAI et al., 2016). Após a determinação da melhor temperatura foi avaliado a influência do diâmetro de poros e da pressão na MF e UF da

glicerina bruta, com as membranas de 5 kDa, 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , nas pressões de 1, 2 e 3 bar;

Com base em outros trabalhos (HÁJEK e SKOPAL, 2010; GOMES, ARROYO e PEREIRA, 2011; MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; GOMES, ARROYO e PEREIRA, 2013; DHABHAI et al., 2016) foi verificado o comportamento da MF e UF com acidificação da glicerina com a adição de 10 % de água acidificada (0,5 ou 25 % de HCl ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Nos experimentos foram utilizadas as membranas de 5 kDa, 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , pressões de 1, 2 e 3 bar e temperatura de 60 °C.

Buscando conhecer o comportamento das impurezas, presentes na glicerina bruta (água, catalisador (NaOH), ácido (HCl ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), biodiesel, etanol) na filtração, algumas misturas sintéticas foram feitas e submetidas à ultrafiltração com a membrana de 5kDa, na pressão de 3 bar, por 30 min. As misturas sintéticas com glicerina PA e possíveis impurezas estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4. Misturas sintéticas do Estudo 6.**

	Glicerina pura	Água destilada	Água acidificada (0,5 % HCl)	Água alcalina (0,5 % NaOH)	Biodiesel	Etanol
Mistura sintética 1	70 %	30%	-	-	-	-
Mistura sintética 2	70 %	-	30 %	-	-	-
Mistura sintética 3	70 %	10 %	-	-	10 %	10 %
Mistura sintética 4	70 %	-	10 %	-	10 %	10 %
Mistura sintética 5	70 %	-	-	10 %	10 %	10 %
Mistura sintética 6	70 %	-	-	-	30 %	-
Mistura sintética 7	50 %	-	-	-	50 %	-

Todos os ensaios de micro e ultrafiltração foram realizados em duplicata e após cada experimento as amostras foram caracterizadas por meio das análises de teor de glicerol, pH, teor de umidade e índice de acidez. O desempenho da MF e UF foi avaliado por meio do fluxo permeado estabilizado e do teor de glicerol no permeado.

#### 4.2.4. Limpeza do módulo e das membranas

Após cada ensaio, a unidade experimental foi imediatamente limpa, com recirculações de água e água com detergente a fim de evitar contaminações. A limpeza das membranas foi

realizada em banho ultrassônico na frequência de 50-60 kHz, com soluções a 70 °C de NaOH (2 %) e de HCl (2 %). Foi avaliada a permeabilidade hidráulica da membrana, para que um parâmetro de limpeza pudesse ser estabelecido e, após cada ciclo de regeneração, o fluxo foi determinado com água deionizada, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos (GOMES, ARROYO e PEREIRA, 2015).

### 4.3. Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente foi realizada por meio das análises de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raio X (EDS) e ponto de carga zero (PCZ).

#### 4.3.1. Carvão ativado

Nos ensaios de adsorção foi utilizado como adsorvente o carvão ativado de origem vegetal de pinus, Figura 32, doado pela empresa ALPHACARBO. A escolha desse carvão foi baseada na indicação da empresa de que o mesmo é utilizado para a clarificação da glicerina.



Figura 22. Carvão ativado vegetal utilizado como adsorvente.

#### 4.3.2. Caracterização textural - Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros

A caracterização textural do carvão ativado foi realizada a partir das isotermas de adsorção física de N<sub>2</sub> (77 K) em um ASAP 2020 da marca Micromeritics. Em que foram

calculados a área específica, pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), enquanto que a distribuição de volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram calculados pelo método *non local density functional theory (NLDFT)*. E o volume de microporos pelo método do *t*-plot.

#### 4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

A determinação da imagem da superfície do carvão ativado foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope instalado na COMCAP – UEM, com capacidade de reproduzir imagem ampliada de até 3.000.000 vezes e possui acoplado um sistema EDX (Energia Dispersiva de Raio X). Para a realização das análises, foram utilizadas várias resoluções e voltagens de aceleração (em kV), anotadas nas margens das imagens resultantes.

O procedimento para a análise consistiu em colocar a amostra em uma fita dupla face sobre um suporte de alumínio, visando fixar o adsorvente. Em seguida, as amostras foram colocadas em um metalizador, a fim de cobrir as amostras com pó de ouro, tornando-as condutoras do feixe de elétrons do microscópio eletrônico.

A análise química dos carvões por Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS) possibilita detectar os átomos presentes nas amostras analisadas, de acordo com a excitação atômica de cada um deles. Neste método, os raios X são distribuídos no espectro pela ordem de sua energia. A partir das informações contidas no espectro de raio X é possível obter dados qualitativos e quantitativos acerca da composição da amostra em escala microscópica.

#### 4.3.4. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (ROBLES e REGALBUTO, 2004). O procedimento consiste em colocar em contato uma mistura de 50 mg do adsorvente com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl e NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente (25 – 30 °C), com agitação de 180 rpm em incubadora com agitação mecânica rotacional e medir o pH após 24 h de equilíbrio (GUILARDUCI, 2006; MIMURA et al., 2010). A diferença entre o pH inicial e final ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ) foi representada graficamente em relação ao pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) e o ponto em que o pH é igual a zero foi definido o ponto de carga zero. O PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja,

quando a superfície se comporta como um tampão (SCHIMMEL, 2008). As leituras foram realizadas em duplicata.

#### 4.4. Purificação da glicerina por adsorção em carvão ativado

Para a adsorção em batelada, da glicerina bruta com carvão ativado, foram realizados experimentos para a determinação da velocidade de agitação, da cinética e das isotermas de adsorção.

Não foi avaliada a influência do pH de adsorção, pois a adição de ácido ou base à glicerina causa a formação de fases distintas. Portanto, a adsorção foi realizada no pH inicial da glicerina bruta ( $6,37 \pm 0,20$ ).

O carvão ativado utilizado como adsorvente foi previamente seco em estufa na temperatura de 100 °C, por um período de 24 h, para eliminação de umidade.

##### 4.4.1. Determinação da velocidade de agitação

Os ensaios foram realizados para a determinação da melhor velocidade de agitação de adsorção, buscando minimizar a resistência à transferência de massa externa à partícula. Foram preparados erlenmeyers contendo 50 mL de glicerina e 2,5 g de adsorvente que permaneceram em *shaker*, por um período de 1 h, variando-se a velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm. A escolha dos valores de velocidade de agitação foram baseados em trabalhos da literatura (MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; DHABHAI et al., 2016).

##### 4.4.2. Cinética de adsorção

O efeito do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente foi avaliado utilizando duas massas de carvão ativado (1,5 e 2,5 g). Os erlenmeyers contendo 50 mL de glicerina bruta e o adsorvente foram colocados em um *shaker* por um período total de 5 h, sendo que cada frasco foi retirado em intervalos de tempo pré-determinados (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min). Os valores de concentração de adsorvente e tempos foram escolhidos de acordo com trabalhos publicados na literatura (MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; SANTOS, PEREIRA e SILVA, 2013; LOPES et al., 2014 e DHABHAI et al., 2016).

Os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho (Equação (3)) foram ajustados aos dados experimentais da cinética de adsorção da glicerina bruta, utilizando o *software* OriginPro 8.



### 4.4.3. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas para verificar a melhor concentração de carvão ativado na adsorção. Utilizando erlenmeyers, a massa do adsorvente foi variada em 0,05, 0,25, 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 5, 7,5 e 10 g, mantendo-se fixo o volume de glicerina de 50 mL. A solução permaneceu no *shaker* com uma velocidade de agitação de 200 , por 300 minutos, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C. As massas de adsorvente foram previstas de acordo com a literatura (MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; SANTOS, PEREIRA e SILVA, 2013; LOPES et al., 2014; DHABHAI et al., 2016).

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich (Equações 6 e 9) foram ajustados aos dados experimentais, utilizando o *software* OriginPro 8.

Após os ensaios de velocidade de agitação, cinéticas e isotermas, as amostras passaram por um filtro a vácuo com uma membrana de 0,45 µm e o teor de β-caroteno remanescente na glicerina foi determinado por espectrofotometria.

A capacidade de adsorção do β-caroteno ( $q$ ) foi determinada por meio da seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)M}{m} \quad (15)$$

Em que,  $q$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $M$  é a massa de glicerina (g) e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

## 4.5. Processo combinado de ultrafiltração e adsorção

Com o objetivo de atingir uma purificação maior, foi realizado um ensaio de filtração e, posterior, adsorção. A filtração foi realizada na melhor condição encontrada dos experimentos realizados na micro e ultrafiltração da glicerina bruta. O permeado obtido foi caracterizado por meio das análises de pH, teor de glicerol, índice de acidez, remoção de cor e teor de β-caroteno. Logo após, o permeado foi armazenado para posterior ensaios de adsorção.

A adsorção é dependente das características do adsorvato e o permeado obtido na filtração possui características diferentes da glicerina bruta. Portanto, foram realizados novos

testes de velocidade de agitação, ensaios cinéticos e isothermas de adsorção, em que, suas metodologias já foram descritas nos itens 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3.

A amostra de glicerina obtida após a ultrafiltração (membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C) e adsorção (velocidade de agitação de 200 rpm, 300 min e concentração de carvão ativado de 50 g L<sup>-1</sup>) foi caracterizada por meio das análises de pH, teor de glicerol, índice de acidez, remoção de cor e teor de β-caroteno.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em 5 tópicos. No primeiro, são apresentados os resultados da caracterização da glicerina. No segundo, os resultados da caracterização do adsorvente. No terceiro, são apresentados os resultados do processo de separação por membranas. No quarto, são apresentados os resultados referentes ao processo de adsorção da glicerina bruta e no quinto são apresentados os resultados do processo combinado de ultrafiltração e posterior adsorção.

### 5.1. Caracterização da glicerina

A caracterização físico-química foi realizada em amostras de glicerina bruta e glicerina PA (comercial). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5. Caracterização físico-química das gliceras bruta e pura.**

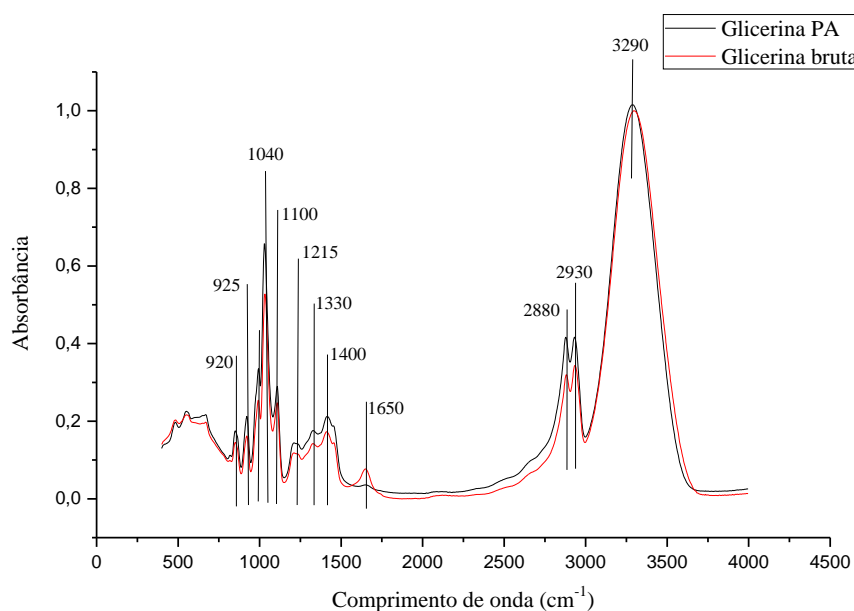
<b>Análises experimentais</b>	<b>Glicerina bruta</b>	<b>Glicerina PA</b>
Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	3,09 ± 0,27	0,01 ± 0,00
pH	6,37 ± 0,20	3,98 ± 0,06
Massa específica (g cm <sup>-3</sup> )	1,27 ± 0,00	1,26 ± 0,00
Teor de glicerol (%)	78,90 ± 0,59	95,08 ± 0,37
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	216,34 ± 7,05	548,62 ± 16,47
Cinzas (%)	8,29 ± 0,04	0,07 ± 0,01
Teor de umidade (%)	9,96 ± 0,08	1,32 ± 0,02

A glicerina bruta apresentou índice de acidez e pH maiores do que a glicerina PA, indicando a presença de ácidos graxos livres e saponificados na amostra, os quais são provenientes do processo de produção do biodiesel. Quanto à massa específica de ambas as gliceras apresentam resultados similares.

A glicerina PA apresentou um teor de glicerol de 95,08 %, já a glicerina bruta 78,90 %, sendo o teor de glicerol considerado o seu principal indicador de pureza. Esse baixo teor de glicerol da glicerina bruta pode ser atribuído às impurezas oriundas da reação de transesterificação e separação, não eficiente, do biodiesel produzido. Entretanto, esse baixo valor está de acordo com Lopes et al. (2014), que encontrou um resultado de 64,54 %. Já o teor de umidade e cinzas estão de acordo com os resultados encontrados por Nanda et al.

(2014). A viscosidade cinemática da glicerina bruta é menor em relação à glicerina PA, devido à presença de água e outras impurezas na amostra.

Na Figura 23 são apresentados os resultados do FTIR da glicerina bruta e comparado com a glicerina PA.



**Figura 23. Espectros de FTIR da glicerina bruta e PA.**

Foi observada uma banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença do grupo carbonila, que é proveniente de ácidos carboxílicos, presente somente na glicerina bruta. O estiramento em  $1215\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da ligação C-H e o pico largo entre  $3200$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ , presente nas duas amostras é característico de um estiramento de  $\text{-OH}$ , devido a presença de álcool. As bandas em  $2880$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$  são devidos ao alongamento  $\text{-CH}$ . Um pico menor, devido ao estiramento de  $\text{-COH}$ , foi obtido em  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Outro grupo de bandas foi devido ao estiramento de  $\text{-CO}$  em  $1040\text{ cm}^{-1}$  (álcool primário), um pico intenso em  $1100\text{ cm}^{-1}$  (álcool secundário) e um estiramento em  $920\text{ cm}^{-1}$  do estiramento da ligação  $\text{-OH}$ .

## **5.2. Purificação da glicerina bruta por meio do processo de separação por membranas**

### **5.2.1. Influência da temperatura**

Os efeitos da temperatura da glicerina bruta ( $25$ ,  $40$  e  $60\text{ °C}$ ) durante a filtração foram avaliados com uma pressão de  $3\text{ bar}$  (Figura 24). Temperaturas menores que  $25\text{ °C}$  não foram

testadas devido ao fato da viscosidade da glicerina aumentar demasiadamente em baixas temperaturas. Também não foram avaliadas temperaturas maiores que 60 °C para evitar a evaporação do metanol presente na glicerina bruta (DHABHAI et al., 2016).

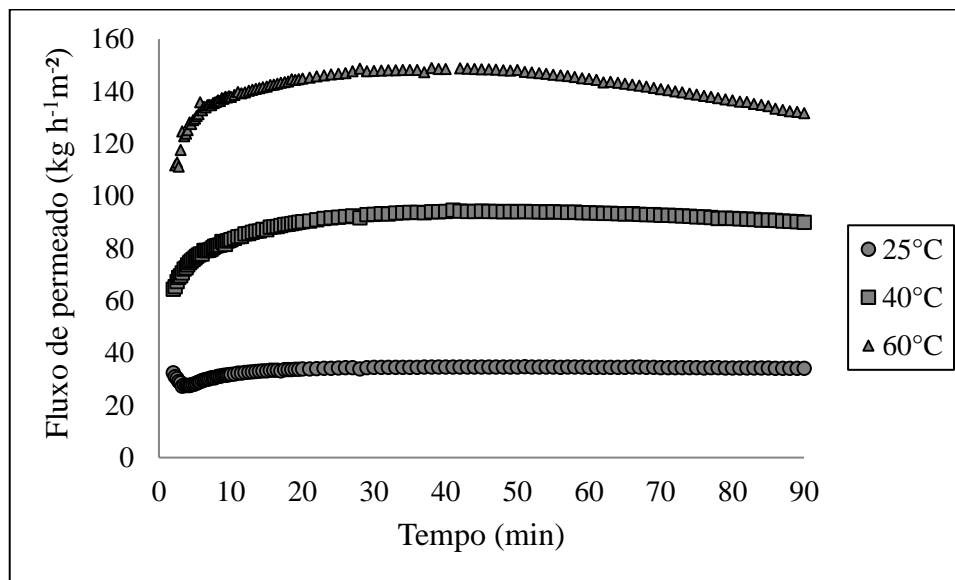


Figura 24. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com variação da temperatura (25, 40 e 60°C).  
Membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar.

O aumento da temperatura de 25 para 40 °C elevou o fluxo permeado estabilizado em 165,33 %. Quando a temperatura subiu de 40 para 60 °C o fluxo estabilizado aumentou 47,55 %. Essa elevação no fluxo permeado com o aumento da temperatura pode ser explicada por meio da baixa viscosidade em altas temperaturas (Figura 25), facilitando assim o fluxo e a permeação através da membrana. Esse resultado está de acordo com Ma et al. (2014), que concluíram que o fluxo permeado aumentou com a redução da viscosidade de soluções de glicerina e água.

O maior teor de glicerol no permeado, 91,13 %, foi obtido na temperatura de 60 °C, sendo este valor comparável ao obtido na temperatura de 40 °C. Resultados semelhantes foram encontrados por Dhabhai et al. (2016). Já na menor temperatura avaliada, 25 °C, a purificação da glicerina bruta não foi eficiente, uma vez que não houve variação no teor de glicerol antes e após a filtração, de acordo com a Tabela 6. Estes resultados indicam que há uma relação entre a temperatura, a viscosidade, o fluxo permeado e o teor de glicerol, ou seja, quanto maior a temperatura da UF, menor será a viscosidade, proporcionando maiores valores de fluxo permeado e teor de glicerol.

Para comprovar este comportamento, a variação da viscosidade da glicerina bruta com a temperatura pode ser observada na Figura 25.

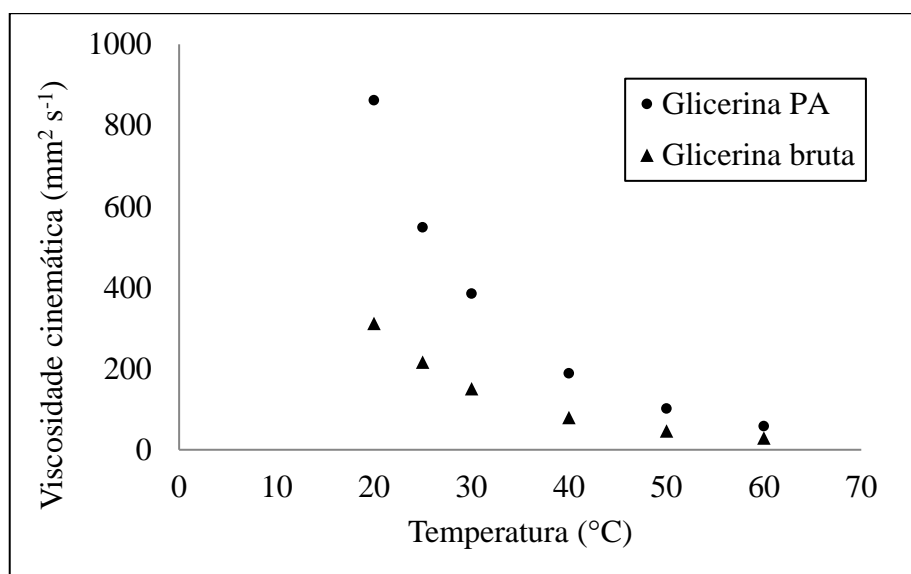


Figura 25. Variação da viscosidade da glicerina bruta e glicerina PA versus temperatura.

Houve uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, que foi mais acentuada até a temperatura de 40 °C, já de 40 para 60 °C, a diferença foi pequena. Este comportamento é semelhante ao observado para o teor de glicerol, ou seja, a pequena variação nos valores de teor de glicerol a 40 e 60 °C podem ser consequência da pequena diferença entre as viscosidades nestas temperaturas. Portanto, quanto maior a redução da viscosidade, maior será o aumento do teor de glicerol.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6, constata-se a purificação da glicerina, pois o teor de glicerol teve um aumento de 12,23 % na temperatura de 60 °C.

Tabela 6. Caracterização das amostras de permeado após a UF da glicerina bruta em diferentes temperaturas.

Temperatura da UF (°C)	pH	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Fluxo estabilizado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
25	7,14 ± 0,02	79,15 ± 0,14	0,30 ± 0,01	34,18 ± 0,05
40	6,93 ± 0,02	89,68 ± 0,41	0,26 ± 0,05	90,69 ± 0,36
60	6,40 ± 0,06	91,13 ± 2,05	0,27 ± 0,00	133,81 ± 1,40

De acordo com WANG et al. (2011), no tratamento de emulsões oleosas, utilizando membranas, a fase contínua é aquela que permeia através dos poros da membrana, enquanto

a fase dispersa fica retida. Aplicando para o caso da glicerina, a fase contínua é o glicerol e as impurezas compõe a fase dispersa. Sendo assim, de acordo com as características do sistema emulsionado, conclui-se que o glicerol permeia a membrana e as impurezas ficam retidas.

### **5.2.2. MF e UF da glicerina bruta**

Nesta etapa são apresentados os resultados, obtidos para as purificações da glicerina bruta utilizando as membranas de 5 kDa, 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$  nas pressões de 1, 2 e 3 bar, na temperatura de 60 °C. O tempo total de MF e UF, aproximadamente 90 min, foi determinado de modo que fosse possível alcançar um fluxo estabilizado nos experimentos (GOMES, ARROYO e PEREIRA, 2011).

#### *5.2.2.1. Influência da pressão transmembrana*

A pressão é a força motriz nos processos de separação por membranas de MF e UF (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). O efeito das pressões (1, 2 e 3 bar) no fluxo permeado da UF da glicerina bruta é apresentado nas Figuras 26, 27, 28 e 29, em uma temperatura fixa de 60 °C, com as membrana de 5 kDa, 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Para todas as membranas avaliadas, foi observado um aumento do fluxo permeado estabilizado com o aumento da pressão, exceto para a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  (Figura 31). Por outro lado, a análise do teor de glicerol no permeado demonstrou que o aumento da pressão também proporcionou uma maior retenção e compactação dos aglomerados contendo as impurezas, que pode ser observado pelos valores de teor de glicerol no permeado (Tabela 7).

Estes resultados indicam que, provavelmente, o aumento da pressão proporciona o aumento do tamanho dos aglomerados que ficam retidos na superfície da membrana, que, assim, são mais facilmente removidos pelo fluxo tangencial no interior da membrana, possibilitando tanto a maior retenção, quanto o menor entupimento. Este comportamento também foi verificado por Saleh, Dubé e Tremblay (2010) na ultrafiltração de emulsões para a purificação de biodiesel.

Essas incrustações de membrana e as características do fluxo são influenciadas pela natureza química do próprio material da membrana, pelo comportamento químico da superfície e o tamanho dos poros (AMIN et al., 2010a). Como a membrana utilizada neste

trabalho é hidrofílica, pode haver uma incrustação de ácidos graxos, devido ao grupo carboníla (hidrofílico) presente, como também, de glicerol, NaOH e sais que são hidrofílicos. Entretanto, como os ácidos graxos possuem uma cadeia longa hidrocarbonada (hidrofóbica) e um grupo carboníla (hidrofílico), o glicerol estará ligado ao grupo carboníla, então, toda a molécula se comporta como soluto hidrofóbico. Assim, o glicerol não ficará aderido à superfície e nos poros, portanto, permeará a membrana (AMIN et al., 2010b).

Com a membrana de 5 kDa, na pressão de 3 bar, o teor de glicerol foi aproximadamente 10 % maior do que nas outras pressões avaliadas, demonstrando a formação de aglomerados maiores, que são mais facilmente retidos. Nas pressões de 1 e 2 bar, devido à menor compactação, os aglomerados apresentam tamanhos menores, possibilitando a passagem através da membrana, apresentando, assim, teores de glicerol reduzidos no permeado.

Na membrana de 20 kDa (Figura 27), o mesmo mecanismo ocorreu, porém, como os diâmetros de poros da membrana são maiores, a utilização da maior pressão proporcionou a deformação e entrada dos aglomerados nos poros, causando a redução do fluxo permeado.

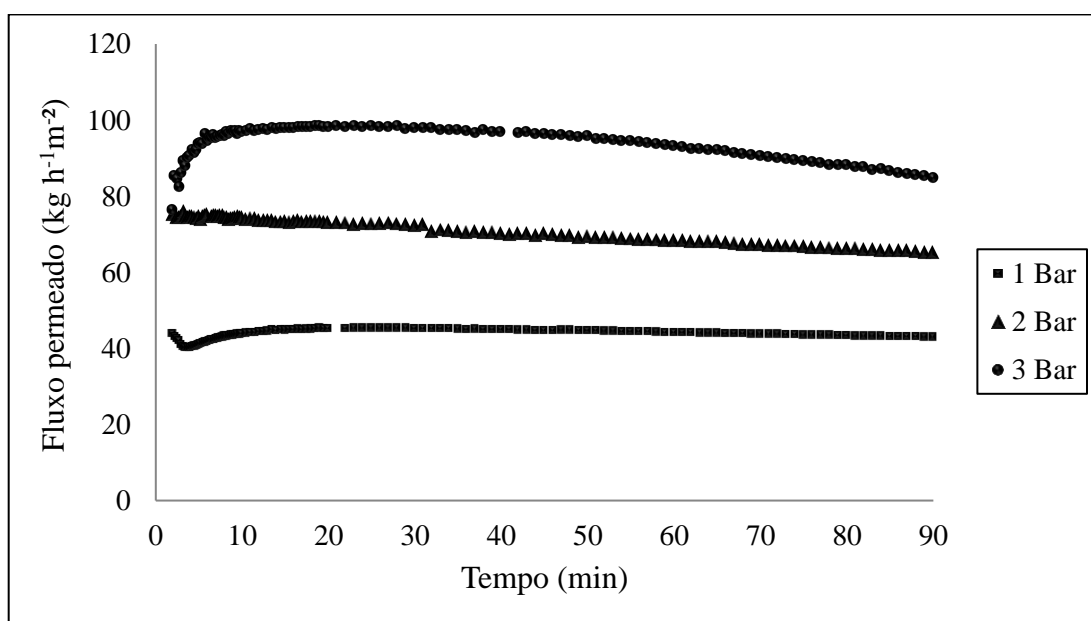


Figura 26. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 5 kDa, T: 60 °C.



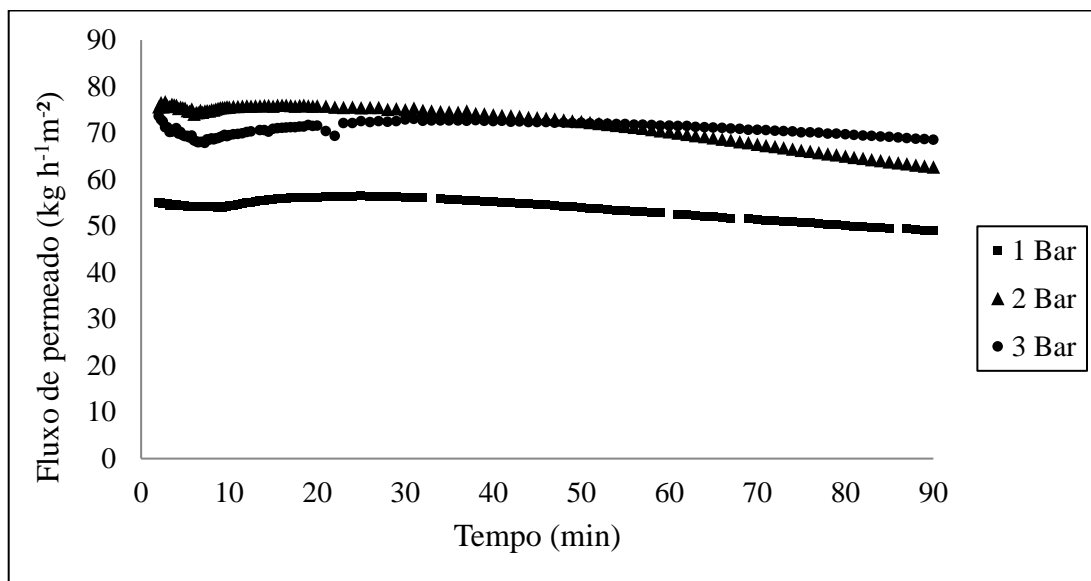


Figura 27. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 20 kDa, T: 60 °C.

As membranas de microfiltração, 0,05 e 0,2  $\mu\text{m}$ , apresentaram fluxos permeados maiores em relação às membranas de ultrafiltração avaliadas (Figuras 46 e 47). Quando é utilizada a pressão de 3 bar, apesar da compactação, devido ao maior diâmetro de poros da membrana, é verificada uma diminuição contínua do fluxo ao longo do tempo, causada pela entrada dos aglomerados nos poros da membrana. Essa redução do fluxo ao longo do tempo é chamada de *fouling*, que pode ser definido como um bloqueio dos poros e, conseqüentemente, a redução da área disponível para o fluido atravessar a membrana (OCHOA et al., 2001). Este comportamento foi mais evidente com a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ , que possui o maior diâmetro de poros avaliado neste estudo e apresentou o maior *fouling*, com uma redução de fluxo de aproximadamente 38,4 %. Para esta membrana, quando a pressão aumentou de 1 para 2 bar, provavelmente os aglomerados foram forçados a atravessar a membrana, proporcionando uma redução do fluxo estabilizado de 132,24 para 83,46  $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ . Tendências semelhantes foram observadas por (AMIN et al., 2010a) em que o declínio do fluxo foi maior nas membranas com diâmetros de poros maiores.

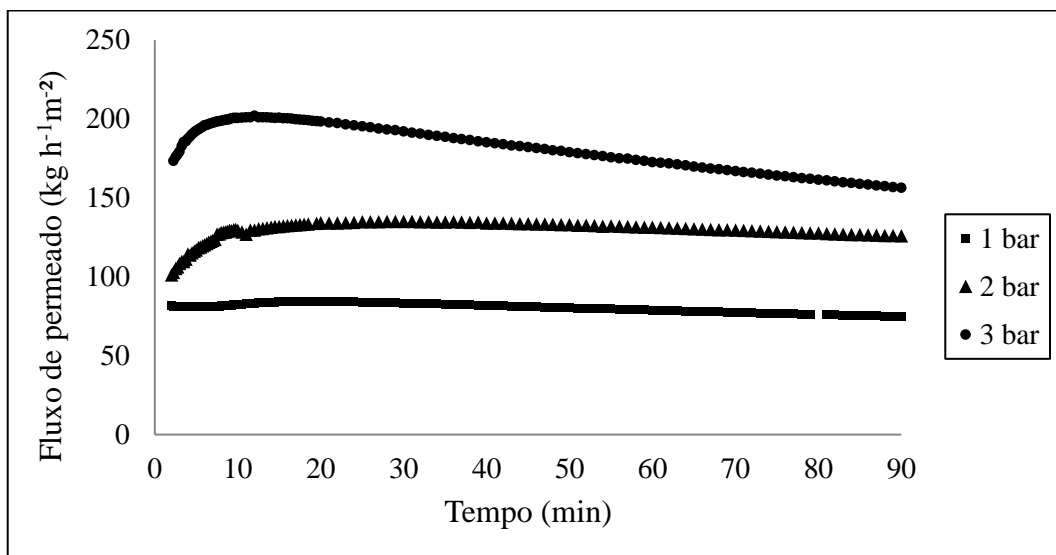


Figura 28. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,05  $\mu\text{m}$ , T: 60 °C.

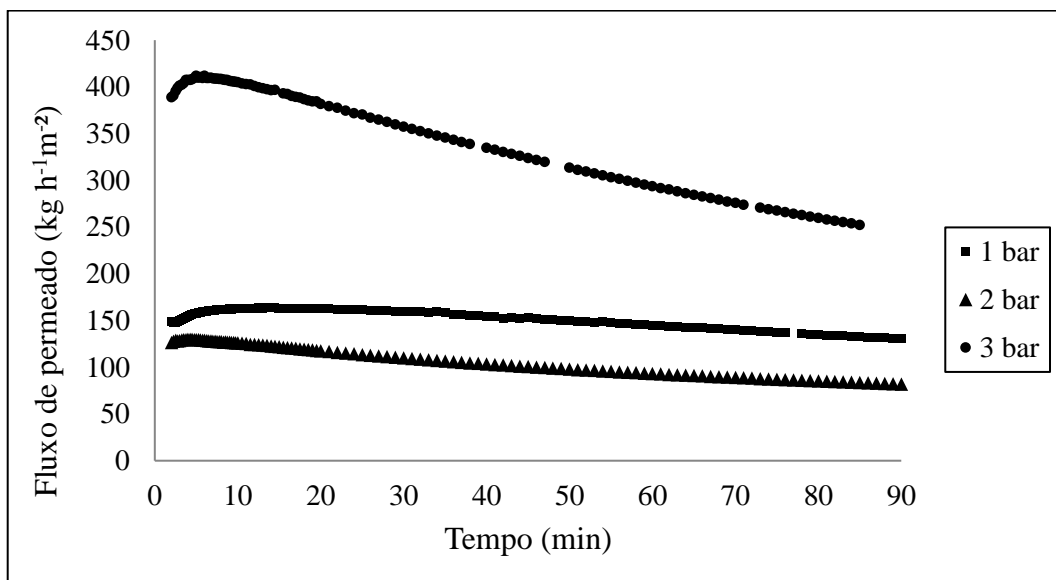


Figura 29. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ , T: 60 °C.

Na Figura 30 estão apresentadas as amostras obtidas da ultrafiltração com a membrana de 5 kDa e pressão de 3 bar.

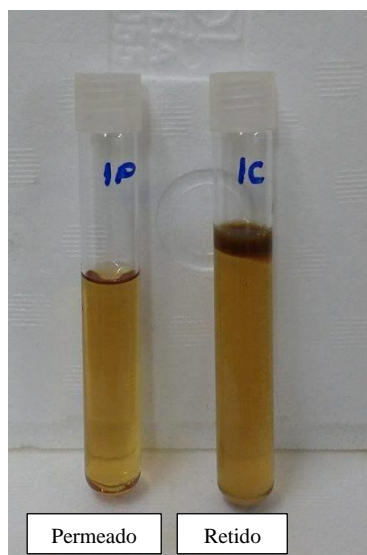


Figura 30. Amostras obtidas da ultrafiltração da glicerina bruta com a membrana de 5 kDa e 3 bar.

É possível perceber que o permeado está mais límpido apresentando menos impurezas, já o retido está mais turvo, apresentando duas fases, sendo o sobrenadante mais escuro. Portanto, pode-se afirmar que a membrana retém algumas impurezas da glicerina bruta, porém, o permeado ainda apresenta uma coloração escura, indicando a presença de impurezas.

De acordo com a Figura 31, é possível observar que para uma pressão fixa, o aumento do diâmetro de poros facilita a passagem através da membrana, causando uma elevação do fluxo permeado estabilizado, concordando com o que foi discutido anteriormente.

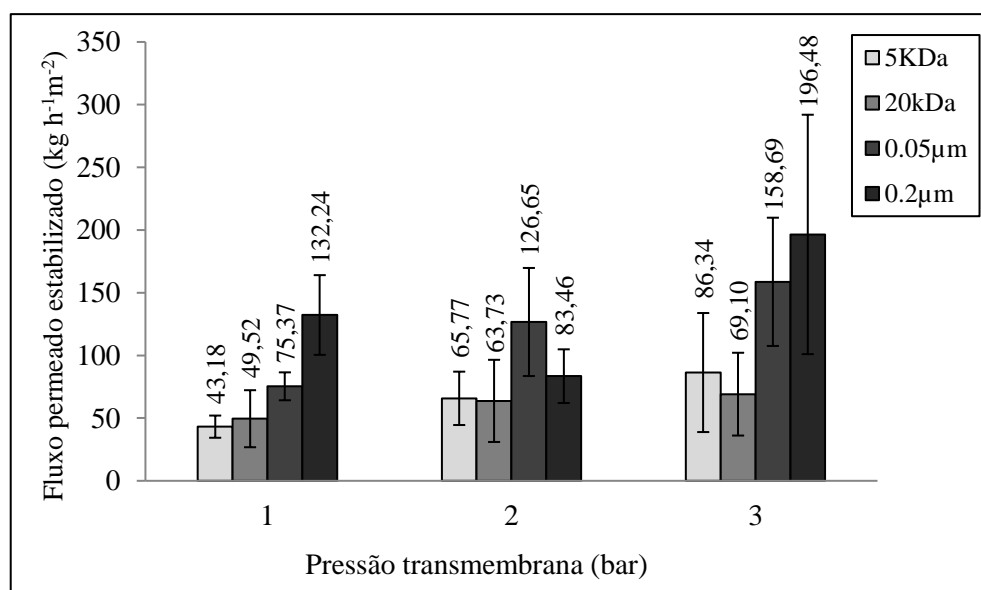


Figura 31. Influência da pressão no fluxo de permeado estabilizado da glicerina bruta.

### 5.2.2.2. Caracterização das amostras

Na Figura 32 é apresentado o comportamento do teor de glicerol no permeado com o aumento da pressão. Para a membrana de 5 kDa um aumento no teor de glicerol de 79,09 para 91,13 % é obtido quando a pressão transmembrana aumenta de 1 para 3 bar. Um resultado diferente foi encontrado por Dhabhai et al. (2016), que observaram uma redução do teor de glicerol no permeado de 90,6 para 87,9 % com o aumento da pressão de 1 para 3,5 bar, utilizando uma membrana de 5 kDa. Esta diferença nos resultados pode estar relacionada com a utilização de membranas tubulares e fluxo tangencial neste presente trabalho, que reduz a permanência das impurezas na superfície da membrana. Com o aumento do diâmetro de poros das membranas, ocorre um decréscimo do teor de glicerol, demonstrando uma diminuição da seletividade nas membranas de 20 kDa, 0,05 e 0,2  $\mu\text{m}$ .

Os maiores teores de glicerol foram obtidos na pressão mais elevada, já que a mesma proporciona uma maior aglomeração de fase apolar, contendo as impurezas, na superfície da membrana, que pode ser comprovado pelo maior valor de fluxo permeado estabilizado e retenção de impurezas. Portanto, se os aglomerados são maiores, o entupimento é menor e o fluxo é maior.

Desta forma, o maior teor de glicerol (91,1 %) foi obtido com a membrana de 5kDa, na pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C. Este resultado está de acordo com Dhabhai et al. (2016), que obtiveram um teor de glicerol de 91,1 % utilizando uma membrana plana de 5 kDa, pressão de 3,5 bar e temperatura de 42,5 °C.

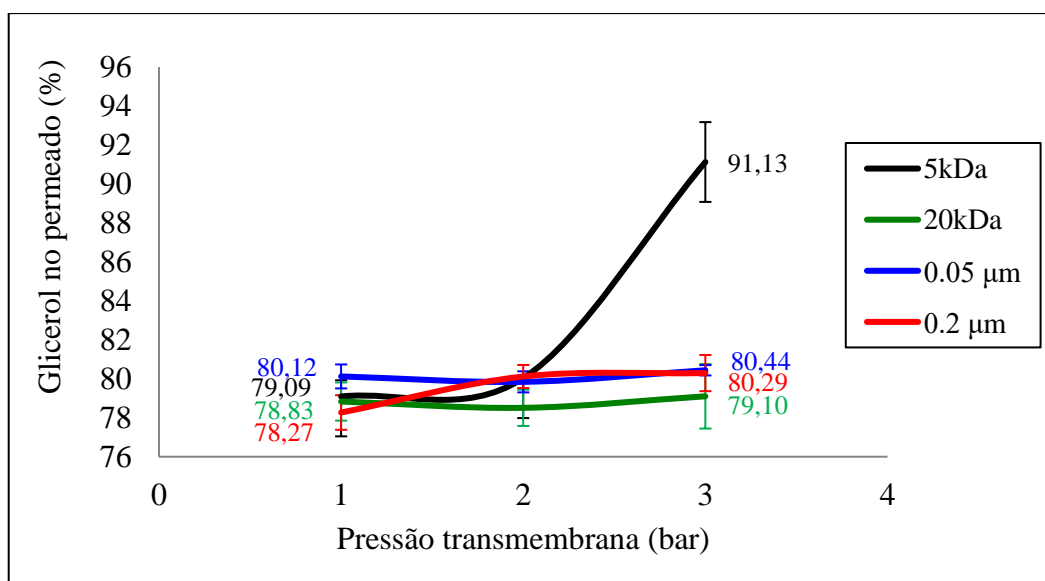


Figura 32. Efeito da pressão transmembrana no teor de glicerol no permeado.

As amostras de permeado obtidas em todos os ensaios de MF e UF foram caracterizadas por meio das análises de teor de glicerol, pH e índice de acidez para verificar a eficiência da purificação da glicerina bruta (Tabela 7).

**Tabela 7. Caracterização das amostras de permeado após as MF e UF da glicerina bruta.**

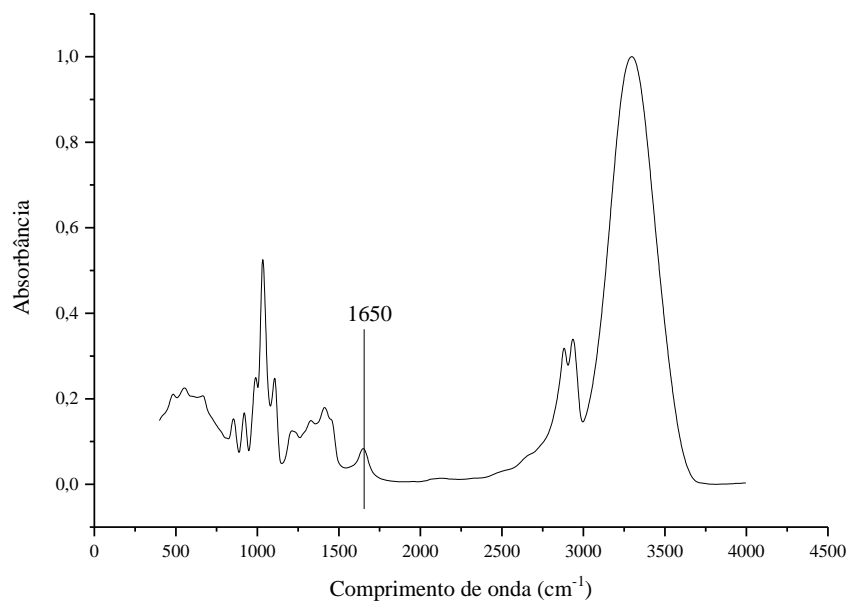
Membranas	Pressão (bar)	pH	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )
5 kDa	1	5,97 ± 0,46	79,09 ± 0,83	0,23 ± 0,13
	2	5,95 ± 0,35	80,03 ± 0,14	0,40 ± 0,07
	3	6,40 ± 0,06	91,13 ± 2,05	0,27 ± 0,00
20 kDa	1	6,09 ± 0,72	78,83 ± 0,98	0,40 ± 0,05
	2	6,02 ± 0,67	78,51 ± 0,93	0,38 ± 0,05
	3	5,41 ± 1,30	79,10 ± 1,65	0,23 ± 0,05
0,05 µm	1	6,03 ± 0,67	78,27 ± 0,89	0,35 ± 0,02
	2	6,60 ± 0,05	80,12 ± 0,59	0,35 ± 0,01
	3	5,33 ± 1,32	80,29 ± 0,93	0,20 ± 0,04
0,2 µm	1	5,51 ± 0,22	80,12 ± 0,61	0,44 ± 0,06
	2	4,49 ± 0,93	79,84 ± 0,54	0,28 ± 0,09
	3	5,95 ± 0,05	80,44 ± 0,27	0,28 ± 0,11

O aumento da pressão causou a diminuição do índice de acidez, o que já era esperado, uma vez que estes resultados estão relacionados com a maior retenção de ácidos graxos pelos aglomerados nas maiores pressões.

O pH variou de 4,5-6,6 para as amostras de permeado, demonstrando que este parâmetro não foi influenciado pelo aumento da pressão e do diâmetro de poros. Entretanto, a característica de pH levemente ácido das amostras pode influenciar na redução do fluxo e aumento do *fouling* (AMIN et al., 2010c).

### 5.2.2.3. Análises de FTIR

Após a determinação das melhores condições da MF e UF para purificação da glicerina bruta, a amostra com um maior teor de glicerol (5 kDa, 3 bar, 60 °C) foi caracterizada por FTIR (Figura 33). Na glicerina bruta UF foi encontrado um pico entre 1550 a 1740 cm<sup>-1</sup> referente à presença do grupo carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos ou ésteres de ácidos graxos (NANDA et al., 2014; DHABHAI et al., 2016), indicando que somente a UF da glicerina bruta não foi eficiente na remoção de ácidos carboxílicos.



**Figura 33. Espectro de FTIR da glicerina ultrafiltrada (5kDa, 3bar e 60 °C).**

De acordo com Dhabhai et al. (2016), somente as impurezas com um peso molecular mais elevado do que o diâmetro de corte da membrana (tal como gotículas de óleo e partículas coloidais) serão retidas. Entretanto, o ácido oleico tem um peso molecular ( $282,5 \text{ g mol}^{-1}$ ) menor que o diâmetro de corte da membrana (5 kDa ou  $5 \text{ kg mol}^{-1}$ ), portanto, não são retidos na UF. Por esse motivo, foi buscado uma nova metodologia que proporcionasse a remoção desses ácidos graxos.

### **5.2.3. Influência da adição de água acidificada na MF e UF da glicerina bruta**

Alguns trabalhos foram desenvolvidos (MANOSAK, LIMPATTAYANATE e HUNSOM, 2011; NANDA et al., 2014; SADHUKHAN e SARKAR, 2016) avaliando a remoção dos ácidos graxos por meio da acidificação da glicerina bruta. Com base nesses trabalhos, foi realizado um estudo da adição de água acidificada na glicerina bruta e posterior micro e ultrafiltração. Quando água acidificada é adicionada na glicerina bruta, é possível uma melhor definição das fases e, portanto, o estudo da aplicação de MF e UF no sistema emulsionado, em que a fase contínua é o glicerol e a fase dispersa são as impurezas (ácidos graxos, ésteres, catalisador, álcool etc.). No presente trabalho, o pH da solução não foi estudado e todos os experimentos foram realizados no pH inicial da glicerina bruta. Entretanto, quando água acidificada é adicionada, o pH da glicerina bruta muda para um meio mais ácido ( $\sim 4,0$ ).

No trabalho desenvolvido por Gomes, Arroyo e Pereira (2011) a adição de água acidificada para a remoção de glicerol do biodiesel provocou a formação de uma fase dispersa aquosa (polar), formando aglomerados de glicerol, água e sabões, que por possuírem tamanhos maiores, foram retidos pela membrana. No caso da glicerina, o objetivo da adição de água acidificada, consiste na formação de aglomerados de impurezas (catalisador, sais, ésteres e ácidos graxos) facilitando a permeação do glicerol, que é a fase contínua.

#### 5.2.3.1. *Influência da pressão transmembrana*

Nesta etapa, os experimentos de filtração foram realizados com uma mistura inicial constituída por glicerina bruta e água acidificada, nas pressões de 1, 2 e 3 bar.

Nas Figuras 34, 35, 36 e 37, são apresentadas as curvas de fluxo permeado para as membranas de 5 kDa, 20 kDa, 0,05  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram um comportamento semelhante à ultrafiltração da glicerina bruta sem adição de água (Figuras 26, 27, 28 e 29), em que ocorre uma elevação dos fluxos permeados com o aumento da pressão. Entretanto, no caso atual, com adição de água acidificada, os fluxos de permeados obtidos foram muito maiores para todas as membranas e pressões utilizadas. Esse aumento dos fluxos permeados é atribuído a dois fatores: a) menor viscosidade da solução filtrante após a adição de água acidificada e, com isso, maior facilidade de permeação; b) reação/interação do ácido com o catalisador alcalino, formando aglomerados que contêm sais, sendo arrastados junto com o fluxo tangencial e minimizando o entupimento dos poros da membrana.

A adição de água, além de facilitar o fluxo da mistura (diminuição da resistência ao fluxo) através da membrana, também facilitou a formação de aglomerados de tamanho maior, uma vez que em todas as condições avaliadas a seletividade foi maior em relação aos ensaios sem adição de água.

Conforme pode ser observado nas Figuras 34, 35, 36 e 37, a pressão de 3 bar proporcionou uma redução contínua do fluxo permeado ao longo do tempo de filtração, indicando que esta maior pressão força a entrada das partículas nos poros da membrana causando um entupimento e, conseqüentemente, uma redução do fluxo. Em 1 e 2 bar, o *fouling* foi muito pequeno, de modo que o fluxo se manteve praticamente constante durante todo o tempo de filtração, indicando que nesta condição não houve entupimento dos poros

pelas partículas retidas e, possivelmente, uma menor formação de aglomerados na superfície da membrana.

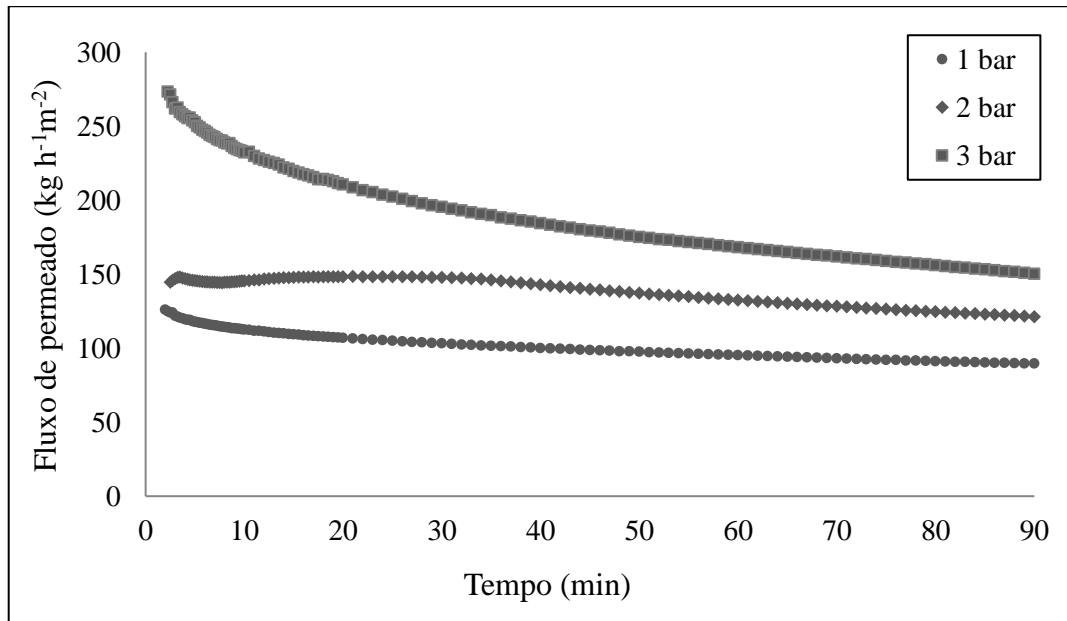


Figura 34. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 5 kDa, T: 60 °C.

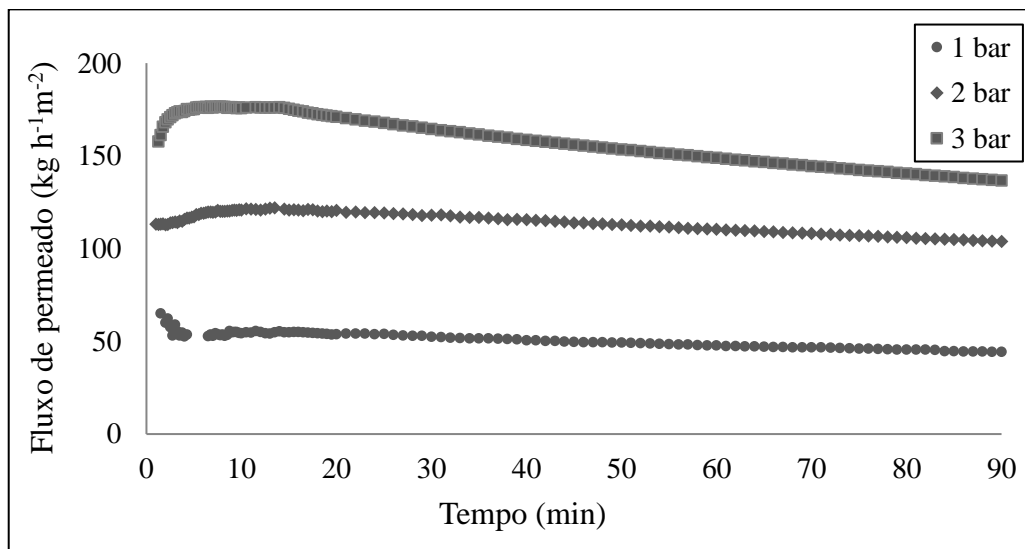


Figura 35. Fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 20 kDa, T: 60 °C.



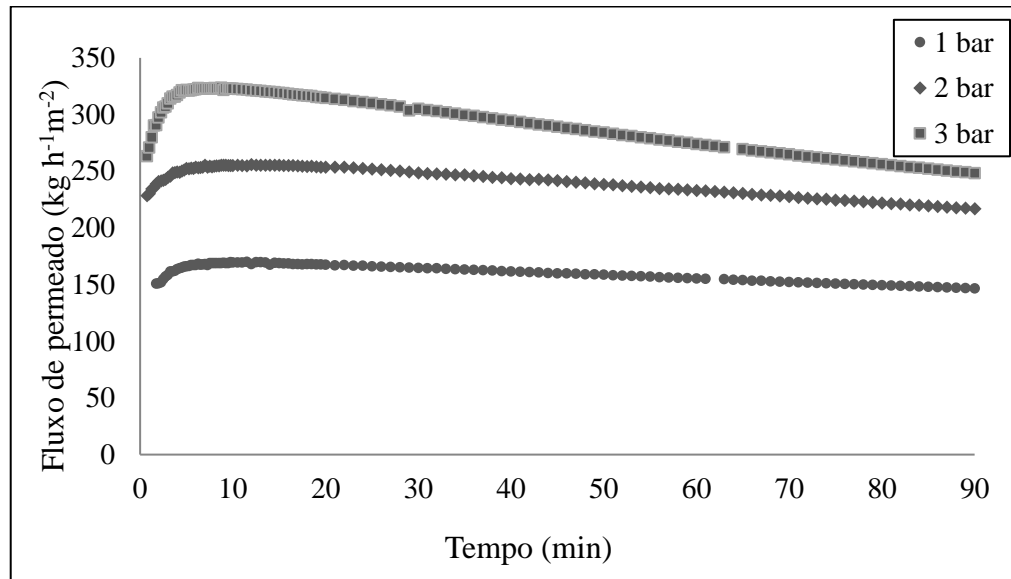


Figura 36. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,05  $\mu\text{m}$ , T: 60 °C.

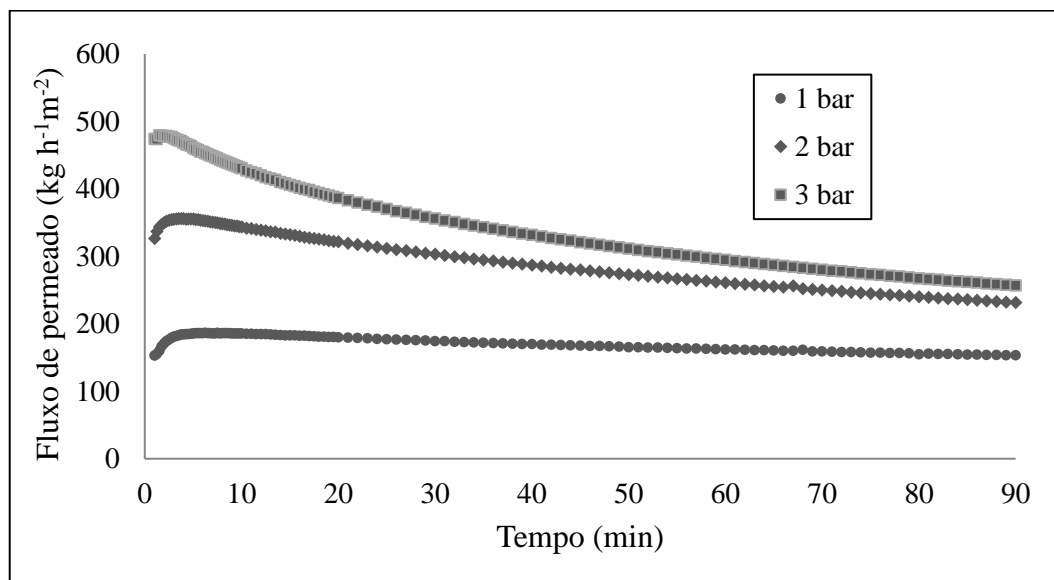
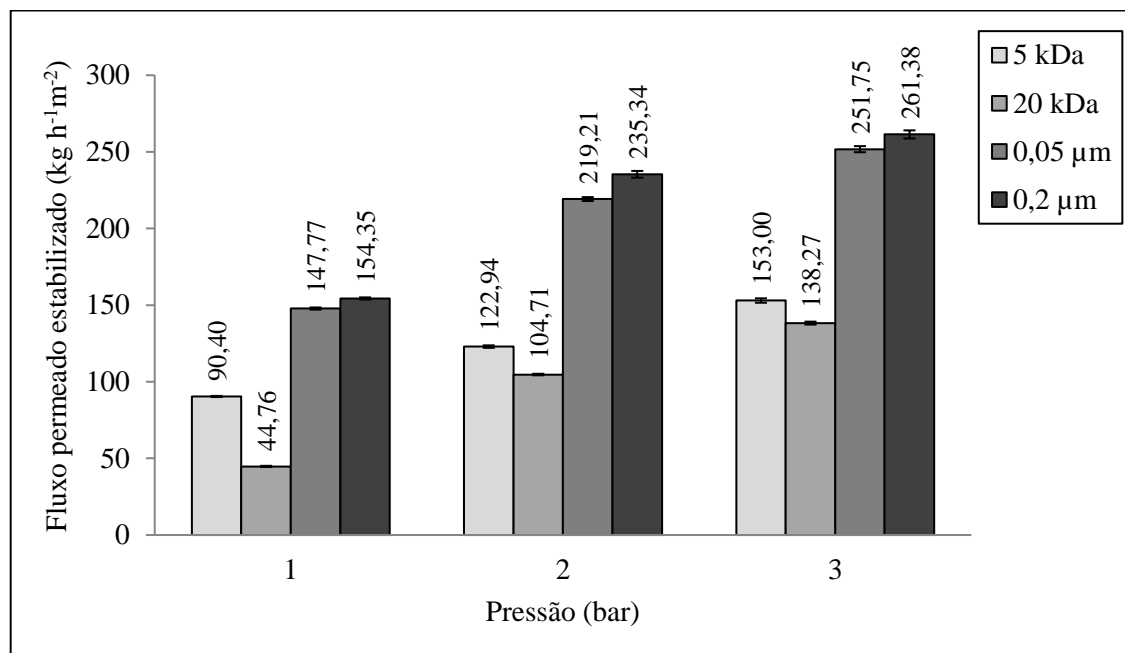


Figura 37. Fluxo permeado da MF da glicerina bruta com adição de água acidificada, nas pressões de 1, 2 and 3 bar. Membrana de 0,2  $\mu\text{m}$ , T: 60 °C.

Na Figura 38, é evidente que o fluxo permeado aumentou com a elevação da pressão e do diâmetro de poros das membranas.



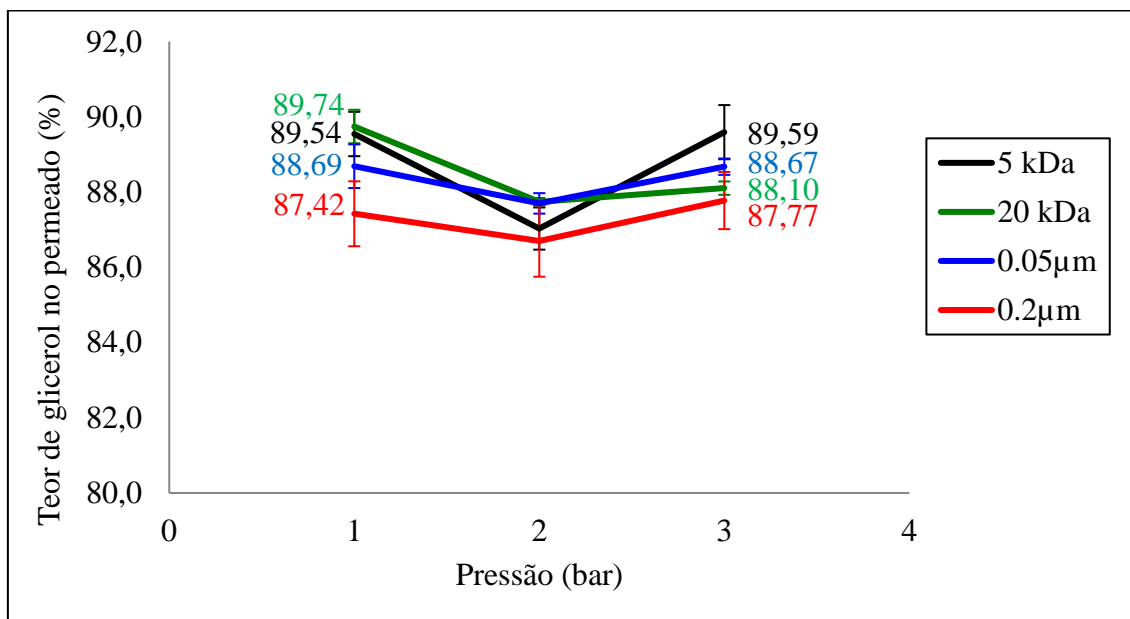
**Figura 38. Influência da pressão no fluxo permeado estabilizado (filtração da glicerina bruta com adição de água acidificada).**

O aumento do fluxo pode ser explicado pelo fato que a maior pressão de operação proporcionaria um elevado gradiente de pressão através da membrana, forçando as moléculas a difundirem através da membrana com mais facilidade (MA et al., 2014).

Foi obtido um maior fluxo permeado estabilizado com o aumento da pressão e do diâmetro de poros das membranas. Na pressão de 1 bar, o aumento do diâmetro médio de poros de 5 para 20 kDa causou uma redução do fluxo estabilizado de 50,5 %, que é atribuída à maior possibilidade de entupimento dos poros de tamanho maior.

#### 5.2.3.2. Caracterização das amostras

O teor de glicerol é o principal indicador de purificação da glicerina. Na Figura 39 são apresentados os resultados dos teores de glicerol com a variação da pressão e do diâmetro de poros.



**Figura 39. Efeito da pressão transmembrana no teor de glicerol no permeado (filtração da glicerina bruta com adição de água acidificada).**

Pode ser verificado que o aumento da pressão de 1 para 2 bar não proporcionou a junção dos aglomerados, uma vez que houve um aumento do fluxo, porém, sem seletividade. Por outro lado, a maior pressão utilizada proporciona uma maior concentração de fase apolar na superfície da membrana causando, assim, o aumento do tamanho dos aglomerados que pode ser comprovado pelo maior valor de fluxo e retenção.

Estes resultados demonstram que a adição de água acidificada aumentou o teor de glicerol no permeado para todas as condições avaliadas. Porém, para um diâmetro de poros fixo, a variação da pressão não influenciou na seletividade da membrana.

As amostras de permeado obtidas nas micro e ultrafiltrações da glicerina bruta com adição de água acidificada foram caracterizadas por meio das análises de teor de glicerol, pH e índice de acidez para verificar a eficiência da purificação da glicerina (Tabela 8). O teor de glicerol não foi alterado significativamente com a pressão, porém, houve um aumento quando comparado com a ultrafiltração sem adição de água, indicando que a adição de água acidificada proporcionou tanto uma elevação dos fluxos permeados quanto do teor de glicerol obtido no permeado. Possivelmente, a redução da viscosidade facilita o choque entre os aglomerados e, conseqüentemente, o aumento destes. Uma vez que o tamanho dos aglomerados formados são relativamente maiores que os diâmetros médios de poros avaliados, a seletividade entre as membranas foi menos evidente, quando comparado com a filtração direta da glicerina bruta.

**Tabela 8. Caracterização das amostras de permeado após as MF e UF da glicerina bruta com adição de água acidificada.**

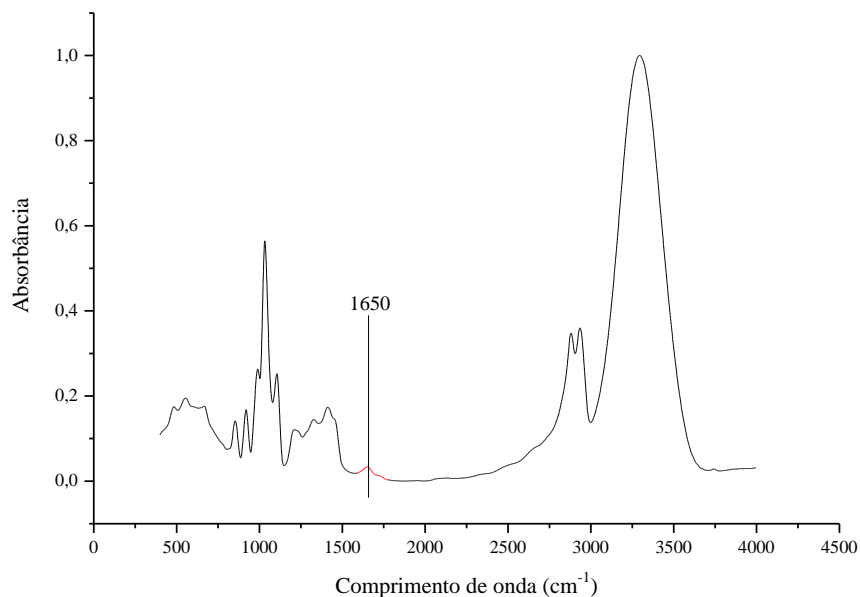
Membranas	Pressão (bar)	pH	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )
5 kDa	1	3,82 ± 0,24	89,54 ± 1,78	2,10 ± 0,26
	2	4,00 ± 0,22	87,03 ± 0,56	1,88 ± 0,01
	3	4,13 ± 0,23	89,59 ± 2,19	1,85 ± 0,37
20 kDa	1	4,42 ± 0,22	89,74 ± 0,44	1,36 ± 0,03
	2	4,23 ± 0,13	87,74 ± 0,10	1,46 ± 0,04
	3	4,06 ± 0,25	88,10 ± 0,18	1,84 ± 0,06
0,05 µm	1	3,94 ± 0,22	87,42 ± 0,86	1,50 ± 0,04
	2	4,02 ± 0,11	87,70 ± 0,27	1,97 ± 0,07
	3	3,97 ± 0,17	87,77 ± 1,66	1,69 ± 0,11
0,2 µm	1	4,26 ± 0,20	88,69 ± 1,56	1,98 ± 0,06
	2	3,80 ± 0,32	87,70 ± 0,27	1,96 ± 0,03
	3	3,90 ± 0,23	88,67 ± 0,22	1,96 ± 0,14

O melhor resultado obtido da MF e UF da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % HCl) foi, novamente, com a membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C. Dessa amostra foi realizada uma análise de FTIR para verificar sua composição.

#### 5.2.3.3. Análises de FTIR

No espectro de FTIR para o permeado da UF com adição de água acidificada (Figura 40) foi obtido um pico menos acentuado no comprimento de onda de 1650 cm<sup>-1</sup>. Isso demonstra que a água acidificada proporcionou uma melhor purificação da glicerina bruta.

Nas amostras de retido (o material que não permeou a membrana) da UF com adição de água acidificada foi possível perceber a presença de algumas partículas com uma coloração marrom escuro, que após armazenamento das amostras ficavam na superfície ou aderidas nas paredes dos recipientes. O FTIR dessas partículas acusou a presença de ésteres pois apresentaram um pico acentuado em 1650 cm<sup>-1</sup> indicando a presença do grupo carboníla (C=O) proveniente de ésteres (NANDA et al., 2014; DHABHAI et al., 2016).

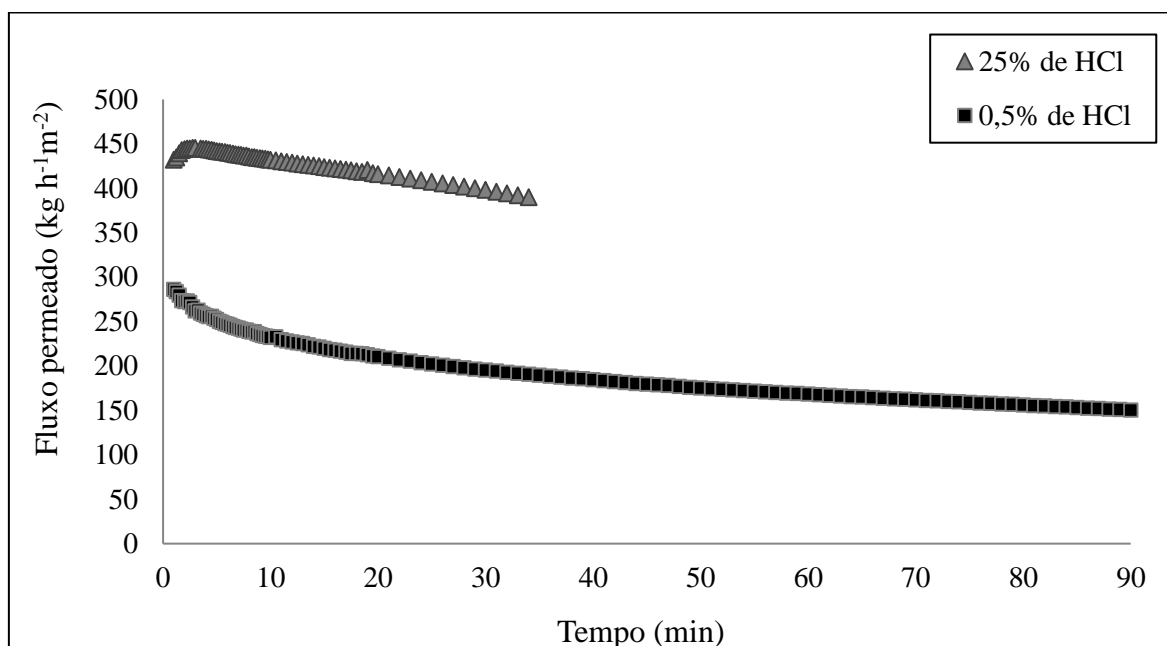


**Figura 40.** Espectro de FTIR da amostra de glicerina ultrafiltrada com adição de água acidificada.

Portanto, conclui-se que a adição de 10 % de água acidificada (0,5 % HCl) proporcionou a remoção dos ésteres, eliminando o pico em 1650 cm<sup>-1</sup>, e provocou um aumento nos teores de glicerol e fluxo permeado, porém, não proporcionou seletividade entre as membranas.

#### **5.2.4. Influência do aumento da concentração do ácido na água acidificada.**

Nesse estudo, o objetivo foi verificar se o aumento da concentração do ácido na água acidificada adicionada à glicerina bruta, durante a filtração, causaria um aumento do teor de glicerol e do fluxo permeado. Na Figura 41 estão apresentadas as curvas de fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % e 25 % de HCl), utilizando a membrana de 5 kDa e pressão de 3 bar.



**Figura 41.** Fluxos permeados da filtração da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 e 25 %). Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.

Percebe-se que o comportamento das curvas são semelhantes, porém, com a utilização da água acidificada a 25 %, a filtração foi interrompida com 33 min, devido à pequena quantidade da mistura em recirculação, ou seja, o fluxo foi mais elevado e por esse motivo a glicerina permeou mais rapidamente.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da caracterização das amostras de permeado obtidas dessas filtrações.

**Tabela 9.** Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração de glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 e 25 % de HCl).

Teor de acidificação (%)	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Fluxo estabilizado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
0,5	89,59 ± 2,19	1,85 ± 0,37	153,00 ± 1,45
25	81,3 ± 0,6	5,88 ± 0,12	399,20 ± 4,83

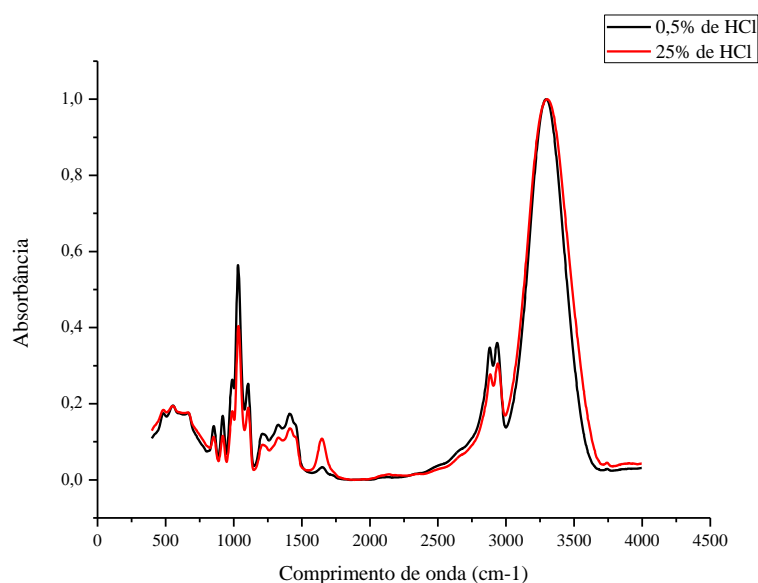
É possível perceber que o aumento da concentração de ácido de 0,5 para 25 % provocou uma elevação do fluxo permeado estabilizado e uma redução no teor de glicerol, demonstrando que o aumento da quantidade de ácido dificulta a purificação da glicerina.

Um maior teor de glicerol foi obtido (89,59 %) com a adição da água acidificada (0,5 % HCl), demonstrando uma maior purificação da glicerina nesta concentração.

Portanto, pode-se afirmar que o aumento da quantidade de ácido dificulta a separação do glicerol e suas impurezas.

O aumento do fluxo pode ser justificado devido ao fato do ácido reagir com as moléculas de sabão formando ácidos graxos livres, que são mais solúveis na glicerina que acabam permeando a membrana.

Na Figura 42, são apresentadas as curvas do FTIR obtido das amostras de glicerina da UF com adição de água acidificada a 0,5 e 25 % de HCl.



**Figura 42.** FTIR das amostras de glicerina da UF com adição de água acidificada a 0,5 e 25 % de HCl.

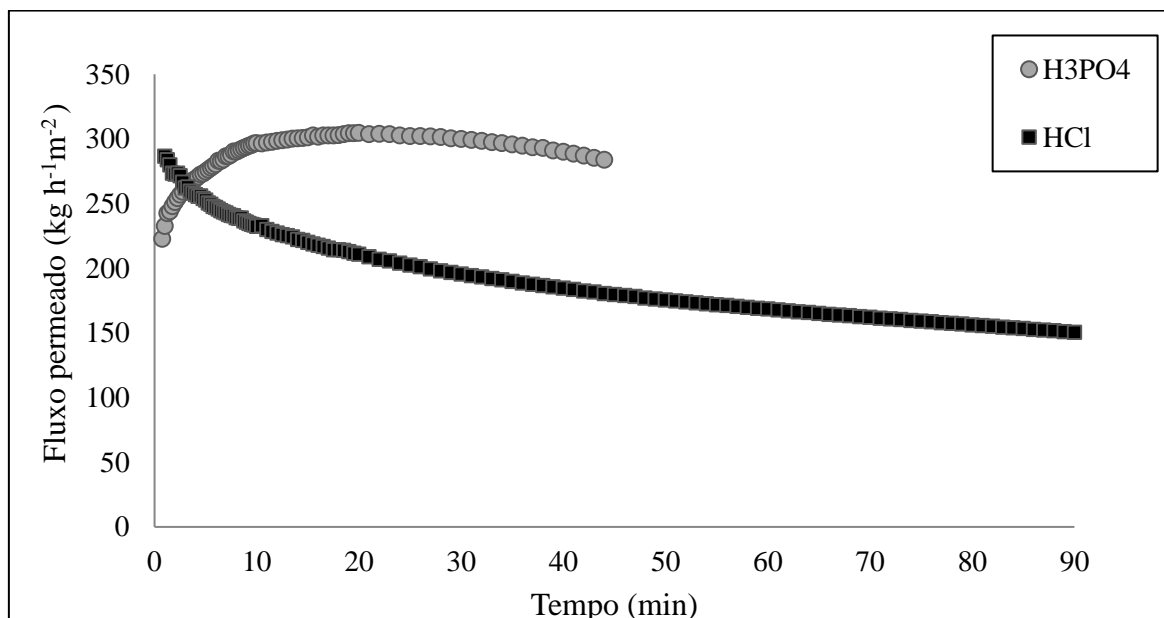
Por meio da Figura 42 comprova-se o que foi discutido anteriormente, que a adição de uma quantidade maior de ácido, provavelmente, irá transformar os sabões em ácidos graxos livres. Devido a esse fato, a curva com 25 % de ácido apresentou um pico maior em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , demonstrando uma quantidade mais elevada de ácidos carboxílicos na amostra.

Portanto, conclui-se que uma elevação na quantidade de ácido na água acidificada provocará uma redução no teor de glicerol e um aumento da quantidade de ácidos carboxílicos na amostra de permeado. Dessa forma, a melhor condição é a utilização de 0,5 % de HCl.

### 5.2.5. Influência da substituição do ácido clorídrico por ácido fosfórico.

Neste estudo, foi avaliada a substituição do ácido clorídrico pelo ácido fosfórico, pois de acordo com o trabalho desenvolvido por Nanda et al. (2014) o ácido fosfórico proporciona

um maior teor de glicerol, com um menor tempo para que ocorra a separação das fases após a acidificação. Portanto, na Figura 43 são apresentadas as curvas de fluxo permeado da UF da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de  $H_3PO_4$  e de 0,5 % de HCl), utilizando a membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C.



**Figura 43.** Fluxos permeados da filtração da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de  $H_3PO_4$  e 0,5 % de HCl). Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.

A utilização do ácido fosfórico aumenta o fluxo permeado, como pode ser visto na Figura 43. Porém, não promove o aumento do teor de glicerol (Tabela 10). Este comportamento é diferente dos resultados encontrados por Nanda et al. (2014), que obtiveram um aumento do teor de glicerol e redução do tempo de separação das fases após a acidificação com  $H_3PO_4$ . Essa diferença nos resultados pode ser devido ao fato da ultrafiltração ser um processo diferente da separação de fases, pois o primeiro trata da diferença no tamanho das partículas, já o segundo da densidade de cada componente da mistura.

As curvas de fluxo permeado da filtração com HCl e  $H_3PO_4$  apresentaram comportamentos distintos, enquanto a curva do HCl apresentou um *fouling* desde o início da filtração, a curva com  $H_3PO_4$  teve um aumento do fluxo permeado até os primeiros 20 min da filtração e a partir desse tempo o fluxo começou a diminuir. Possivelmente, as moléculas foram entupindo os poros da membrana e, por isso, o fluxo reduziu.



Como o fluxo foi maior para H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a quantidade de glicerina bruta permeou mais rapidamente, interrompendo a filtração com 43 minutos.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados da caracterização das amostras de permeado da UF da glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou 0,5 % de HCl).

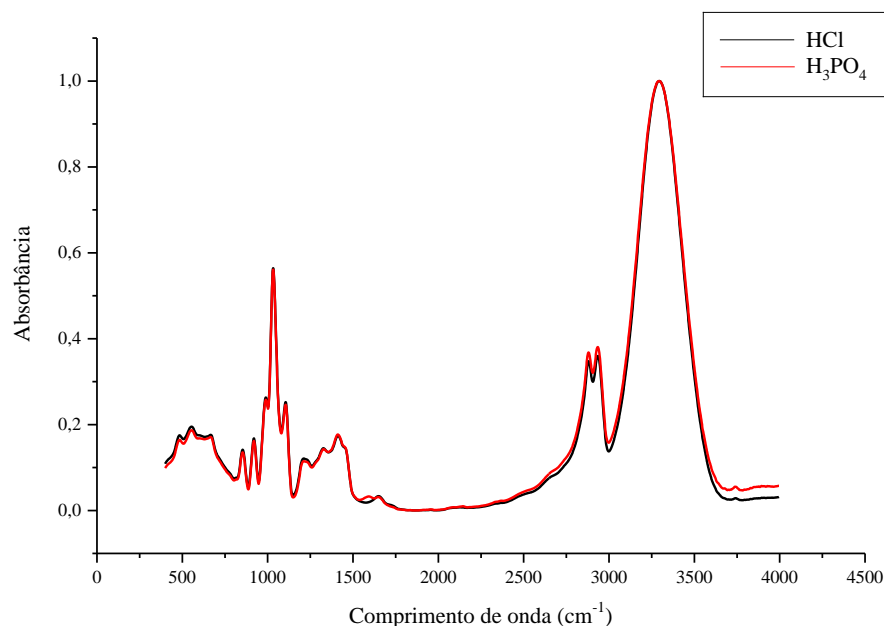
**Tabela 10. Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração de glicerina bruta com adição de 10 % de água acidificada (0,5 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 0,5 % de HCl).**

	<b>pH</b>	<b>Teor de glicerol (%)</b>	<b>Índice de Acidez (mgKOH g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fluxo estabilizado (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)</b>
HCl	4,13 ± 0,23	89,59 ± 2,19	1,85 ± 0,37	153,00 ± 1,45
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6,67±0,20	79,7 ± 0,6	0,56 ± 0,05	290,48 ± 3,30

Analisando a Tabela 24, é possível perceber por meio do resultado das análises de pH e índice de acidez que a utilização do ácido H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> proporciona uma menor acidez no permeado. Portanto, pode-se concluir que esse ácido não foi tão eficiente na reação com os sabões para produzir ácidos graxos livres. Resultados diferentes foram encontrados por NANDA et al. (2014), provavelmente, devido ao processo de membranas ter métodos de separação diferentes do processo de decantação.

O fluxo permeado estabilizado foi maior para a filtração com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, porém, o teor de glicerol foi maior para a filtração com HCl, demonstrando que esse último proporciona uma melhor purificação da glicerina.

Na Figura 44 encontram-se as curvas de FTIR das amostras obtidas após a UF com adição de água acidificada a 0,5 % de HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



**Figura 44. FTIR das amostras de glicerina da UF com adição de água acidificada a 0,5 % de HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.**

Nas curvas de FTIR não é possível verificar uma diferença entre as amostras. Em 1650 cm<sup>-1</sup>, ambas apresentaram redução do pico de carbonila. Dessa forma, devido ao seu desempenho superior no processo, o ácido clorídrico foi escolhido como o agente acidificante com melhor resultado.

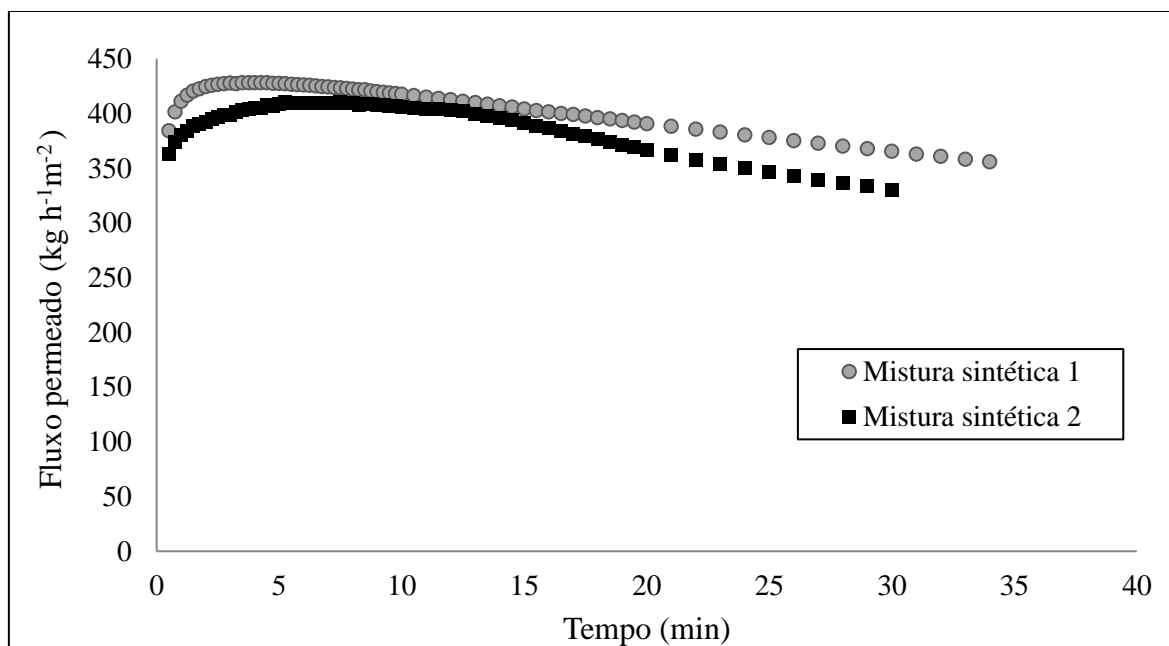
#### **5.2.6. Misturas sintéticas com glicerina PA, água, catalisador (NaOH), ácido (HCl ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), biodiesel e etanol.**

Nesse estudo, foram preparadas misturas sintéticas, compostas por glicerina PA e possíveis impurezas da glicerina bruta, como, por exemplo, água, catalisador (NaOH), ácido (HCl ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), biodiesel e etanol. As misturas foram submetidas à ultrafiltração com a membrana de 5 kDa, na pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C. Na Figura 45 são apresentadas as curvas de fluxo permeado das misturas sintéticas 1 e 2, descritas na Tabela 4, no item 4.2.3.

Na mistura sintética 1, avalia-se a influência da adição de água na glicerina PA, buscando verificar se a mesma irá permear ou ficar retida pela membrana. A água é uma possível impureza presente na glicerina bruta, pois a glicerina é uma substância

higroscópica, adquirindo cada vez mais umidade quando não armazenada em recipientes isolados.

Na mistura sintética 2, ocorre a adição de água acidificada (0,5 % de HCl), na glicerina PA, buscando verificar a influência do ácido na ultrafiltração, pois o mesmo também é uma possível impureza da glicerina bruta, visto que na purificação industrial do biodiesel geralmente são realizadas lavagens com água acidificada.



**Figura 45. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 1 e 2. Pressão: 3 bar. Membrana: 5 kDa. T: 60 °C.**

A mistura sintética 1 é composta por glicerina PA (70 %) e água destilada (30 %), já a mistura sintética 2 tem 70 % de glicerina PA e 30 % de água acidificada (0,5 % HCl).

No decorrer da ultrafiltração foi obtida uma redução do fluxo permeado de 16,84 % para a mistura sintética 1 e 19,41 % para a mistura sintética 2, demonstrando que a adição de água acidificada na glicerina PA provocou um maior *fouling* na membrana, possivelmente, devido à entrada do ácido nos poros da membrana.

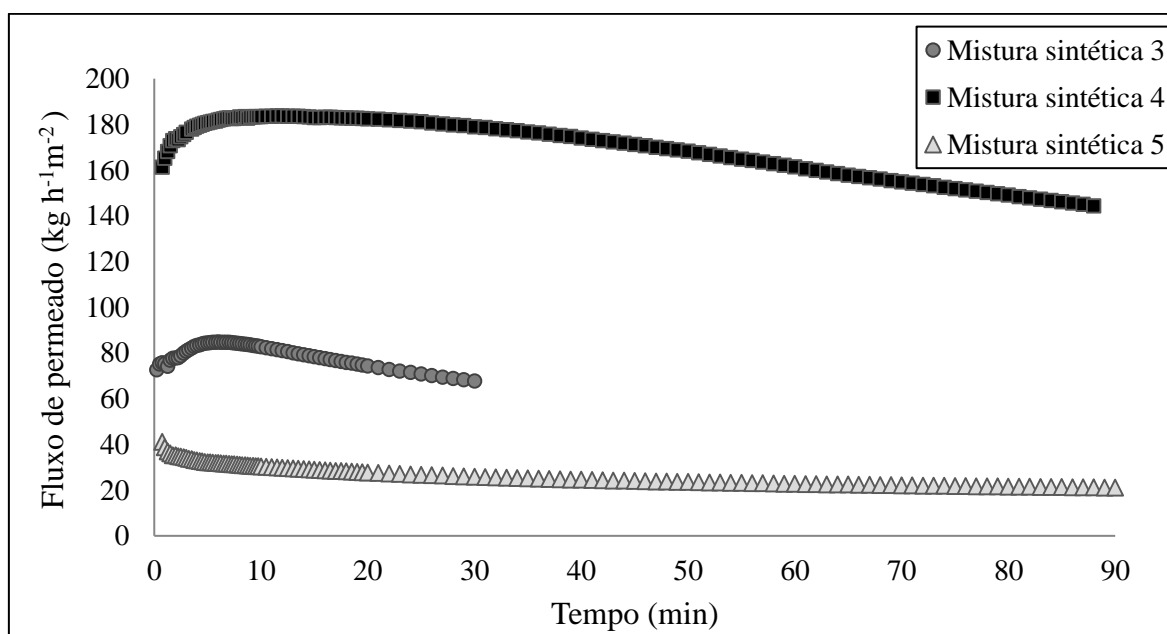
Na Tabela 11 são apresentadas as caracterizações das amostras de permeado da ultrafiltração das misturas sintéticas 1 e 2.

**Tabela 11. Caracterização das amostras obtidas da UF das misturas sintéticas 1 e 2.**

Mistura sintética	pH	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Fluxo estabilizado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
1	4,27 ± 0,01	85,17 ± 2,22	0,00	366,50
2	1,38 ± 0,05	80,68 ± 3,16	1,53 ± 0,11	344,38

De acordo com os resultados da caracterização das amostras, é possível perceber que a mistura sintética 2 apresentou um menor teor de glicerol e fluxo permeado, demonstrando que o ácido dificultou a permeação da glicerina. Já o menor pH e maior índice de acidez, são devido à adição de ácido na solução.

Na Figura 46 são apresentadas as curvas de fluxo permeado das misturas sintéticas 3, 4 e 5, descritas na Tabela 4, no item 4.2.3. A mistura sintética 3 consiste em 70 % de glicerina PA, 10 % de água, 10 % de biodiesel e 10 % de etanol. Na mistura sintética 4, a única diferença é a troca da adição de água pela adição de 10 % de água acidificada (0,5 % HCl). Na mistura sintética 5, verificou-se a adição de água alcalina (0,5 % NaOH), biodiesel e etanol à glicerina PA. O hidróxido de sódio adicionado é uma possível impureza, pois é utilizado como catalisador na produção de biodiesel e pode haver resquícios do mesmo na glicerina bruta, justificando a necessidade de avaliação de sua presença na mistura.



**Figura 46. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 3, 4 e 5. Pressão: 3 bar. Membrana: 5kDa. T: 60 °C.**

As caracterizações das amostras de permeado da ultrafiltração das misturas sintéticas 3, 4 e 5 são apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12. Caracterização das amostras de permeado e retido obtidas da ultrafiltração das misturas sintéticas 3, 4 e 5.**

Mistura sintética	pH	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Fluxo estabilizado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
3	7,49 ± 0,16	83,83 ± 0,51	0,00	70,41
4	1,37 ± 0,09	84,70 ± 0,23	0,38 ± 0,00	146,98
5	8,36 ± 0,26	88,64 ± 0,68	0,00	21,28

Avaliando a curva de fluxo permeado da mistura 3, é possível verificar uma estabilidade durante toda a filtração, obtendo um fluxo estabilizado de 70,41 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>, que é um fluxo baixo em relação ao fluxo obtido, nas mesmas condições, para a glicerina bruta (92,45 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>). Para as amostras de permeado o índice de acidez é nulo e o pH praticamente neutro ou levemente básico.

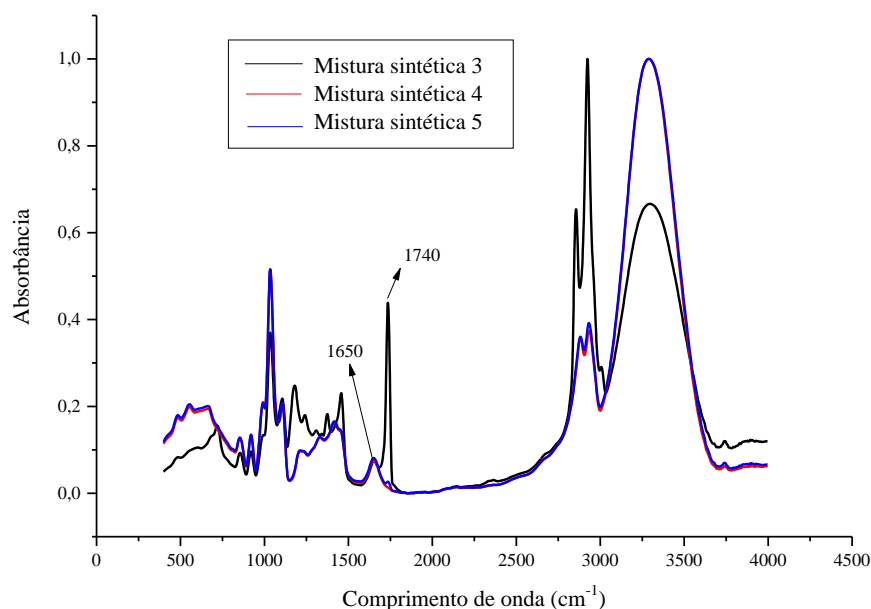
Percebe-se um fluxo permeado mais elevado (146,98 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>) para a mistura sintética 4. Entretanto, esse valor está bem abaixo do fluxo obtido na mistura sintética 2 (344,38 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>, composta somente por glicerina PA e água acidificada). Portanto, conclui-se que a presença de biodiesel e etanol proporcionam uma redução do fluxo permeado. Isso demonstra que quanto mais impurezas existem na glicerina, menor será o fluxo. A presença do biodiesel aumenta a viscosidade da mistura e prejudica a ultrafiltração. Por outro lado, a mistura sintética 4 apresentou um teor de glicerol maior do que a mistura sintética 2.

A mistura 4 é semelhante à mistura 3, porém, com a adição de 0,5 % de HCl na água, possibilitando a verificação da influência do ácido na mistura. Avaliando a curva da mistura 4, percebe-se uma grande elevação no fluxo permeado em relação à mistura 3, com um fluxo permeado de 146,98 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>. Neste caso, na presença de impurezas como biodiesel e etanol, a adição de ácido à mistura causou um aumento do fluxo permeado e, também, uma elevação do teor de glicerol.

Na mistura sintética 5 foi obtido um fluxo permeado extremamente baixo (21,28 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>), em relação às outras misturas. Esse comportamento comprova o fato de que o NaOH, que simula a presença do catalisador residual na glicerina bruta, causa um entupimento dos poros da membrana. Entretanto, após a UF desta mistura, o permeado apresentou o maior

teor de glicerol (88,64 %). Provavelmente, o entupimento dos poros provocou uma redução nos seus diâmetros diminuindo, assim, a passagem das impurezas.

Na Figura 47 são apresentados os espectros de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 3, 4 e 5.



**Figura 47. Espectro de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 3, 4 e 5.**

De acordo com a Figura 47, é possível perceber que a mistura sintética 3 apresenta um espectro diferente das outras misturas, com um banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  referente à presença do grupo carbonila (C=O) de ésteres de ácidos graxos. Essa carbonila é proveniente do biodiesel presente na mistura. Entretanto, nas outras misturas ele também está presente, mas como pode ser visto na Figura 48b, na mistura sintética 4 o biodiesel não permeou a membrana, ficando inteiramente no retido da ultrafiltração. Portanto, pode-se concluir que a adição de água acidificada impossibilitou a permeação dos ésteres.

Outro fato interessante é a coloração do permeado da UF da mistura sintética 5. Percebe-se que o biodiesel ficou retido pela membrana, pois está contido em uma camada superior da amostra na direita na Figura 48c. Entretanto, a glicerina que permeou e a que ficou retida apresentam uma coloração escura. Esse fato, provavelmente, é devido à adição de NaOH na mistura sintética.

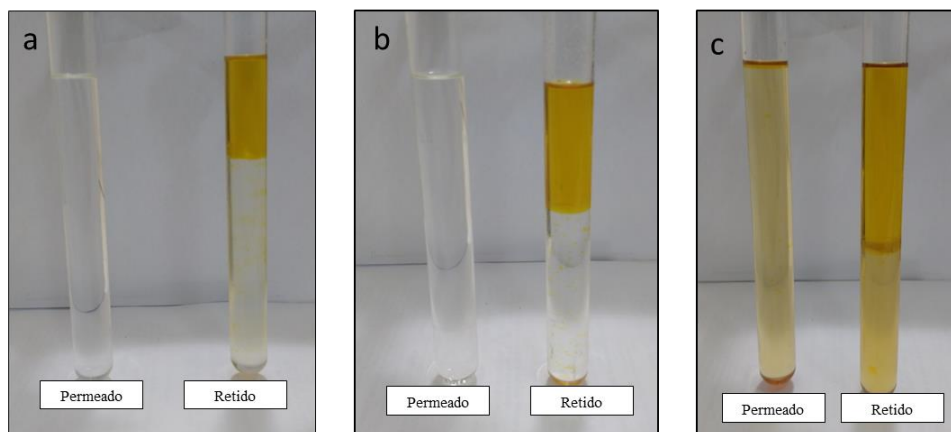


Figura 48. Amostras de permeado e retido da UF das misturas sintéticas a) 3; b) 4 e c) 5.

Na Figura 49, são apresentadas as curvas de fluxo de permeado das misturas sintéticas 6 e 7, descritas na Tabela 4, no item 4.2.3. A mistura sintética 6 consiste em 70 % de glicerina PA e 30 % de biodiesel, já a mistura sintética 7 contém 50 % de glicerina PA e 50 % de biodiesel.

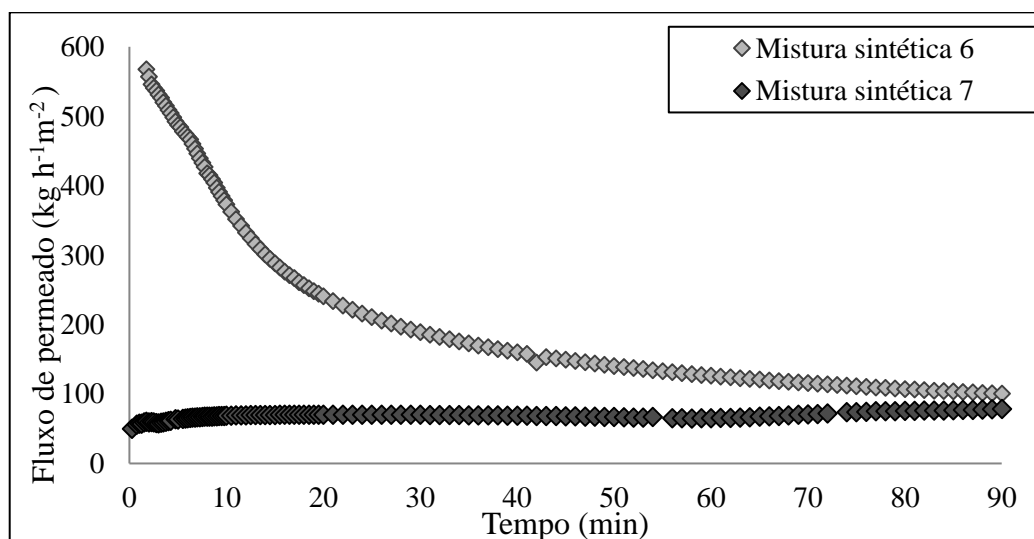


Figura 49. Fluxos permeados da ultrafiltração das misturas sintéticas 6 e 7. Pressão: 3 bar.  
Membrana: 5kDa. T: 60 °C.

Nessas misturas sintéticas é possível verificar a influência da quantidade de biodiesel na glicerina bruta. De acordo com a Figura 49, quanto menor a quantidade de biodiesel na glicerina, maior será o fluxo permeado e o *fouling*. Na adição de 30 % de biodiesel na glicerina, o fluxo permeado inicia em  $567,89 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , entretanto, ocorre uma redução de 82,19 % do fluxo permeado, caracterizando um *fouling*, devido ao entupimento dos poros pelas moléculas de biodiesel ao longo do tempo de UF.

Quando uma maior quantidade de biodiesel está presente na glicerina (50 %) o fluxo permeado é 90,11 % menor desde o início da UF, sem a presença de *fouling*. Neste caso, existe uma concorrência das moléculas para entrarem nos poros da membrana, pois não existe uma emulsão, e sim uma quantidade igual de fase polar (glicerina) e apolar (biodiesel), portanto, não há uma seletividade da membrana.

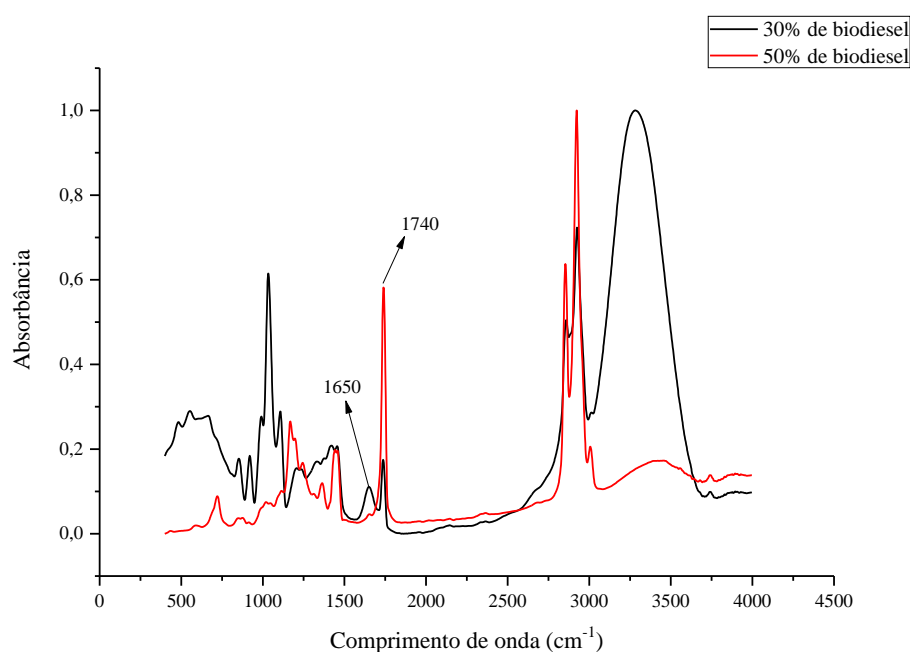
Na Tabela 13 são apresentados os resultados da caracterização física do permeado da UF das misturas sintéticas 6 e 7.

**Tabela 13. Caracterização das amostras de permeado obtidas da ultrafiltração das misturas sintéticas 6 e 7.**

Mistura sintética	Teor de glicerol (%)	Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Fluxo estabilizado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
6	82,63 ± 0,74	0,04 ± 0,00	103,43
7	3,69 ± 5,49	0,08 ± 0,00	76,89

O teor de glicerol comprova o que já foi discutido anteriormente, pois quanto maior a quantidade de biodiesel na glicerina, menor é o valor do teor de glicerol no permeado. Já o índice de acidez não apresentou diferença entre as amostras.

Na Figura 50 são apresentados os espectros de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 6 e 7.



**Figura 50. Espectro de FTIR das amostras de permeado das misturas sintéticas 6 e 7.**



É possível perceber que os espectros das misturas sintéticas 6 e 7 são extremamente diferentes. Na amostra 6 é obtido um espectro característico de glicerina, porém, com a presença de um banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  e outro em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , referente à presença do grupo carbonila proveniente de ácidos carboxílicos e de ésteres de ácidos graxos. Já para a amostra 7, é obtido um espectro mais característicos de ésteres, devido à grande quantidade desse material na amostra.

### 5.3. Caracterização do adsorvente

Algumas informações do carvão ativado foram fornecidas pela empresa ALPHACARBO e estão contidas na Tabela 14.

**Tabela 14. Informações do carvão ativado fornecidas pela empresa ALPHACARBO.**

Análises	Metodologias	Carvão pinus
Número de iodo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	ABNT NBR 12075	856,56
Umidade (%)	ABNT NBR 12077	7,74
Cinzas (%)	IT-PA-04	7,40
Granulometria (% retido)	ABNT NBR 12073	74,88 (#325 mesh)
pH	IT-PA-08	5,74

Pode-se constatar por meio da granulometria do carvão que 74,88 % das partículas ficaram retidas na peneira de 325 mesh, ou seja, essa porcentagem de partículas de carvão tem diâmetro maior que 0,044 mm e 25,12 % têm diâmetro menor que 0,044 mm.

#### 5.3.1. Caracterização textural

Na Figura 51, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para o carvão ativado vegetal, que fornece informações importantes sobre as propriedades texturais do carvão.

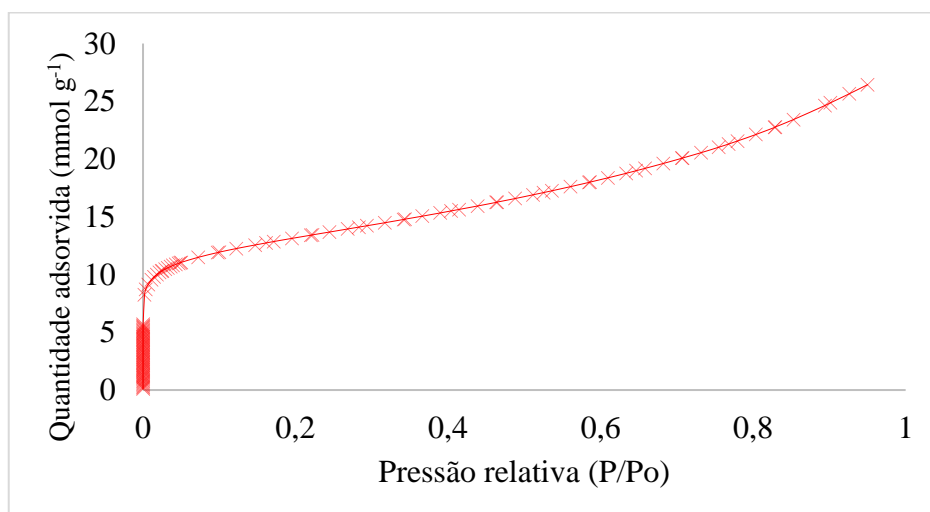


Figura 51. Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o carvão ativado vegetal.

De acordo com a Figura 9, essa isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do carvão ativado vegetal pode ser classificada como do tipo I(b). No entanto, por não atingir o platô de saturação, há uma contribuição de mesoporos, que são típicas de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, com distribuições de tamanho de poros maiores, incluindo microporos mais largos e, possivelmente, mesoporos estreitos (<~2,5 nm). Outra característica é de sólidos microporosos, pois há aproximação de Langmuir a baixos valores de P/P<sub>0</sub>. Esse resultado pode ser comprovado por meio da análise de BET, apresentada no próximo tópico.

### 5.3.2. Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 15. O volume de microporos foi calculado pelo modelo DR, a área específica foi calculada pelo modelo BET, o diâmetro médio dos poros e o volume de mesoporos pelo modelo BJH.

Tabela 15. Caracterização textural do carvão utilizado como adsorvente.

Propriedades texturais	Carvão ativado
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1019,93
Volume de poros total (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,92
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,32
Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,61

A análise de BET mostrou que a área específica do carvão ativado vegetal foi de aproximadamente  $1019,93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , que de acordo com a literatura é um valor elevado, uma vez que Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) encontraram uma área específica de  $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para um carvão ativado comercial (Rankem). Já Schimmel (2008) encontrou um valor de  $618,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para um carvão ativado de pinus.

Comprovando a conclusão obtida da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (no tópico anterior), o adsorvente apresentou um volume maior de microporos (82 %) do que de mesoporos (26 %). Desta forma, percebe-se que realmente o adsorvente estudado é em sua maior parte microporoso com uma parcela de mesoporosos. Schimmel (2008) encontrou um volume de microporos menor ( $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros de  $22,31 \text{ \AA}$ , que está próximo do valor encontrado neste trabalho.

### 5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para o carvão ativado vegetal. A caracterização morfológica fornece uma análise visual do carvão ativado, em que se pode verificar a integridade do material, como, também, em alguns casos, sua porosidade. As imagens estão apresentadas na Figura 52.

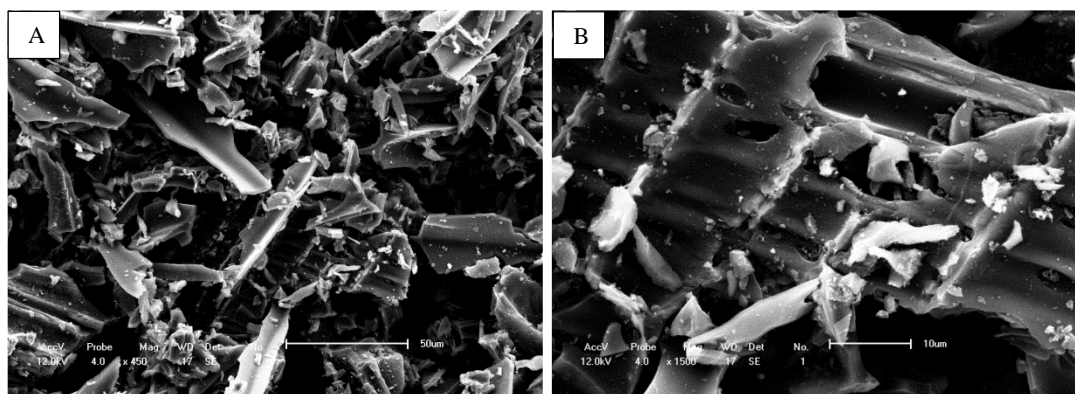


Figura 52. Carvão ativado vegetal antes da adsorção ampliação de: a) 450x; b)1500x).

Por meio das imagens é possível observar que o material apresenta uma superfície bastante irregular ao longo de toda sua superfície, mostrando-se extremamente poroso.

Na Figura 53 é apresentada a imagem do carvão ativado após a adsorção, em que é possível perceber que a superfície do carvão se modificou em relação a amostra de partida e encontra-se totalmente coberta.

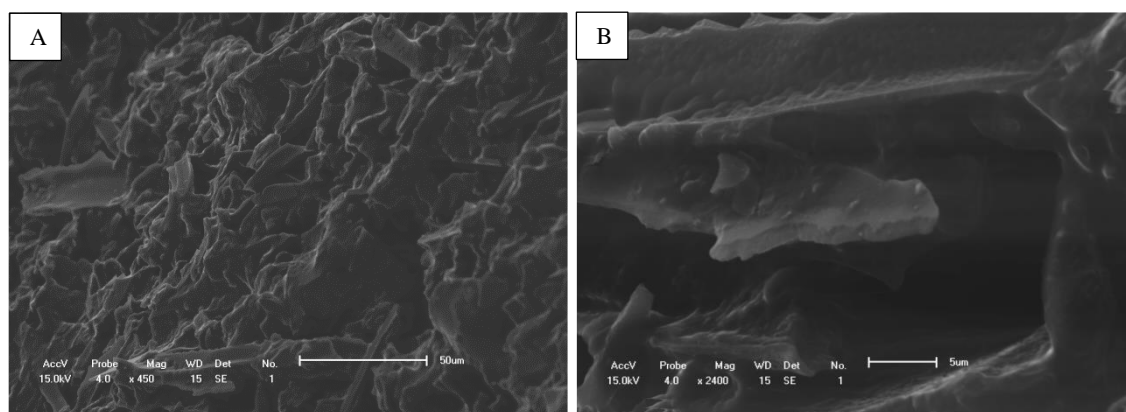


Figura 53. Carvão ativado após a adsorção (ampliação de a) 450x; b) 2400x).

#### 5.3.4. Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

Foi realizada uma análise elementar por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de mostrar a composição química na superfície no adsorvente (Figura 54).

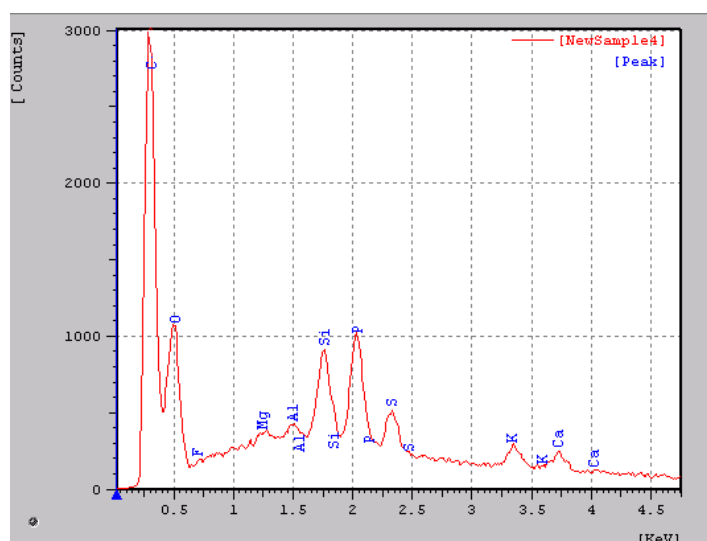


Figura 54. Espectrometria de energia dispersiva de raios X do carvão ativado.

De acordo com a Figura 54, observa-se que o carvão ativado possui quantidades maiores de carbono, oxigênio, silício e fósforo, e quantidades menores de enxofre, potássio, alumínio e magnésio. Esses dados estão de acordo com Gokce et al. (2014), que obteve 90,21 % de carbono, 8,44 % de oxigênio e 1,35 % de fósforo. A presença de silício pode ser proveniente do pinus, do qual o carvão é feito.

### 5.3.5. Ponto de carga zero

Na Figura 55 são apresentados os resultados da determinação do ponto de carga zero do adsorvente que identifica o potencial no qual a sua carga superficial é nula.

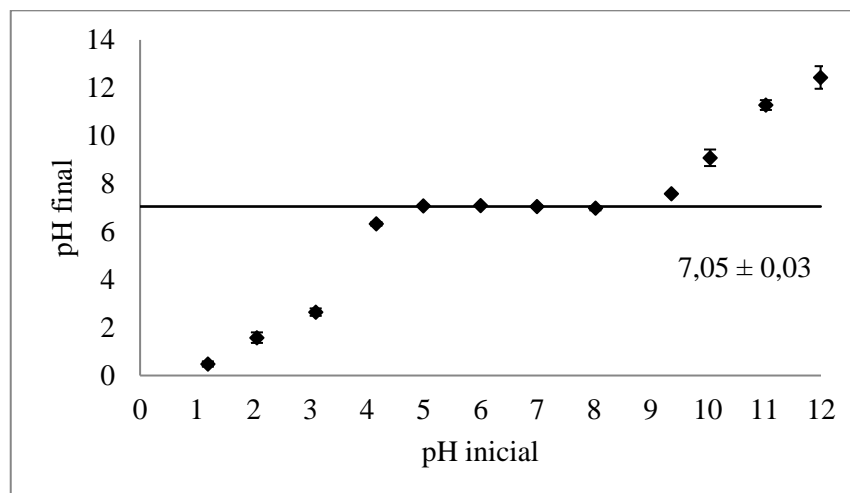


Figura 55. Ponto de carga zero do carvão ativado vegetal.

O valor do ponto de carga zero do adsorvente foi de  $7,05 \pm 0,03$ . Sistemas que apresentam valores de pH inferiores ao pH<sub>pzc</sub> a carga superficial do carvão é positiva, ao passo que para pH maiores que o pH<sub>pzc</sub> a superfície do material tem caráter negativo (AL-DEGS et al., 2008). Portanto, como a glicerina apresenta um pH entre 5 e 8, conclui-se que a carga residual superficial é nula, indicando que não há interações eletrostáticas neste sistema e, neste caso, interações de Van der Waals, hidrofóbicas, hidrofílicas ou pontes de hidrogênio devem estar ocorrendo.

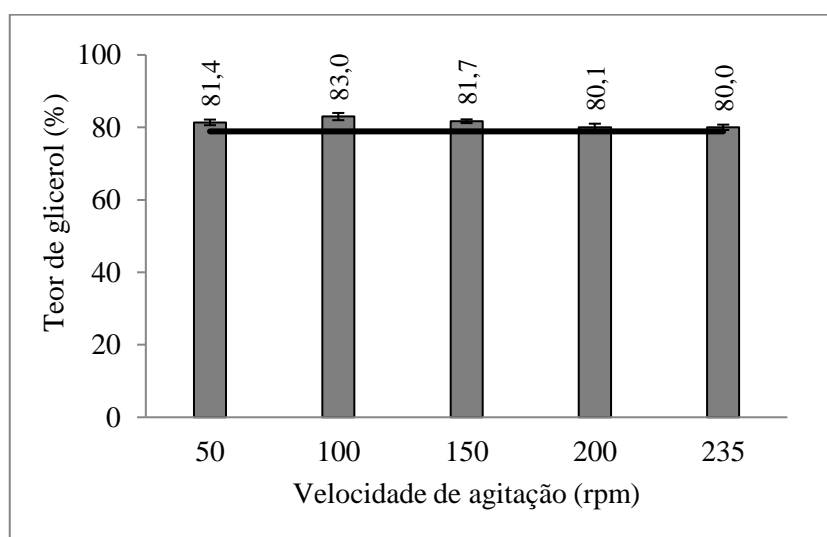
### 5.4. Purificação da glicerina bruta por adsorção

A adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros, dentre outros fatores (NASCIMENTO et al., 2014). Entretanto, para o processo de adsorção da glicerina bruta não é possível variar o pH, devido à formação de fases na glicerina após a adição de ácido ou base e também não é possível variar a concentração inicial do adsorvato e o tamanho das partículas adsorventes. Portanto, nesse estudo do processo de adsorção em batelada foram avaliadas a velocidade de agitação, a temperatura, a cinética e a concentração de adsorvente utilizada.

### 5.4.1. Velocidade de agitação

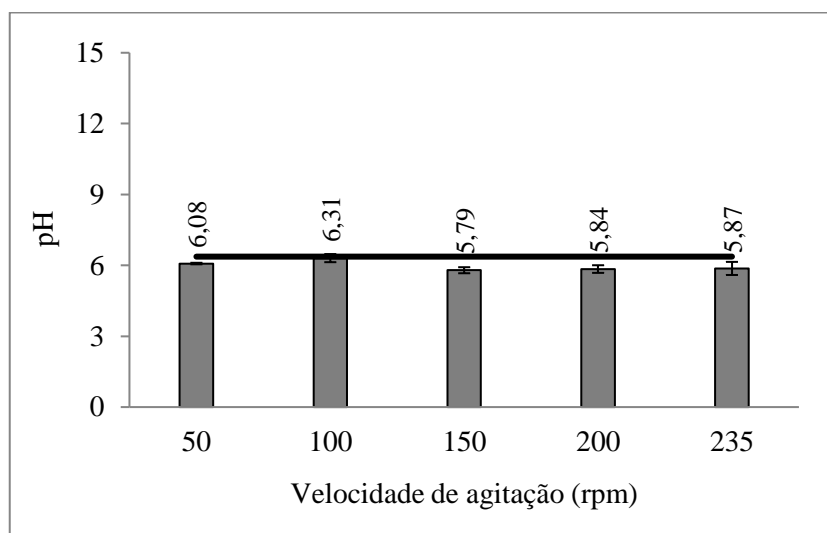
Primeiramente, foi avaliada a influência da velocidade de agitação do sistema na adsorção da glicerina bruta pelo carvão ativado. As velocidades de agitação testadas foram de 50, 100, 150, 200 e 235 rpm, mantendo-se as demais condições experimentais fixadas (item 4.4.1).

A princípio não era conhecido o que seria adsorvido da glicerina bruta, portanto, foram realizadas análises de teor de glicerol, pH e remoção de cor das amostras com o objetivo de avaliar as mesmas após a adsorção. Os resultados dessas análises estão apresentadas nas Figuras 56, 57 e 58.



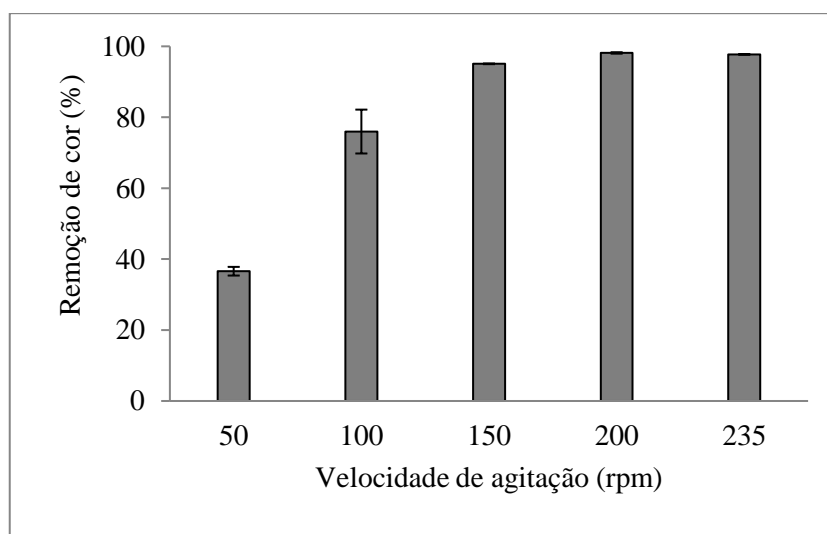
**Figura 56. Resultados das análises do teor de glicerol das amostras de glicerina bruta obtida após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min.**

A partir dos resultados apresentados na Figura 56 é possível perceber que o teor de glicerol não apresenta variação nas amostras após a adsorção. Isto demonstra que a adsorção não poderá ser avaliada por meio dessa análise experimental, como foi realizado nos experimentos de MF e UF.



**Figura 57.** Resultados das análises do pH das amostras de glicerina bruta obtida após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min.

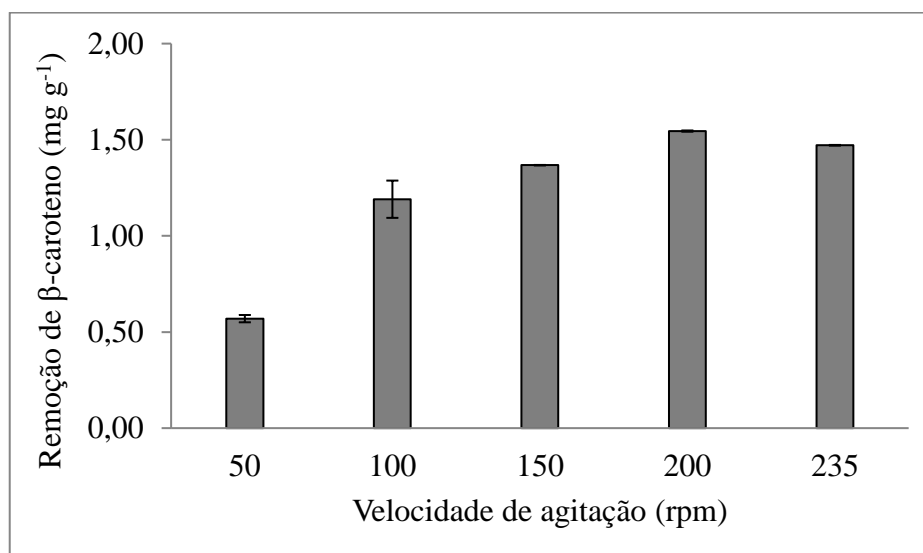
Por meio da Figura 57, percebe-se que o pH da glicerina também não foi alterado após a adsorção, mantendo um valor bem próximo do pH inicial da glicerina bruta. Portanto, a adsorção não poderá ser avaliada por meio desse método também.



**Figura 58.** Remoção de cor das amostras de glicerina bruta após a adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min.

Na Figura 58, as análises da remoção de cor das amostras após a adsorção demonstram um aumento com a velocidade de agitação. Portanto, conclui-se que impurezas que aderem cor à glicerina bruta estão sendo removidas por meio do processo de adsorção com carvão ativado. Essas impurezas são pigmentos provenientes dos óleos e gorduras utilizados no

processo de produção de biodiesel. De acordo com a literatura, os principais pigmentos presentes nos óleos vegetais são as clorofilas e os carotenoides (PATRICIO, HOTZA e NONI JÚNIOR, 2014). Sendo assim, foi realizada a leitura de remoção de  $\beta$ -caroteno nas amostras de glicerina após a adsorção e os resultados estão apresentados na Figura 59.



**Figura 59.** Efeito da velocidade de agitação na adsorção da glicerina bruta. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 25 °C, 2,5 g de adsorvente, 60 min.

Pode-se observar que a remoção de  $\beta$ -caroteno aumenta com a elevação da velocidade de agitação. Este fato ocorre, possivelmente, pela diminuição da resistência à transferência de massa no filme externo provocado pelo aumento da velocidade de agitação do fluido (MARIN et al., 2014). Percebe-se, também, que até 200 rpm houve um aumento da remoção de  $\beta$ -caroteno, porém, a partir dessa velocidade ocorreu uma pequena redução. Portanto, fixou-se a velocidade de agitação em 200 rpm nos ensaios posteriores. Este resultado está de acordo com Manosak, Limpattayanate e Hunsom, (2011), que também utilizaram a rotação de 200 rpm no processo de adsorção em batelada para a remoção de cor da glicerina utilizando um carvão ativado comercial.

Na Figura 60 são apresentadas as amostras obtidas após os ensaios com variação da velocidade de agitação. É possível observar que a remoção de  $\beta$ -caroteno está diretamente relacionada com a remoção de cor das amostras, comprovando visivelmente os resultados obtidos da Figura 59.



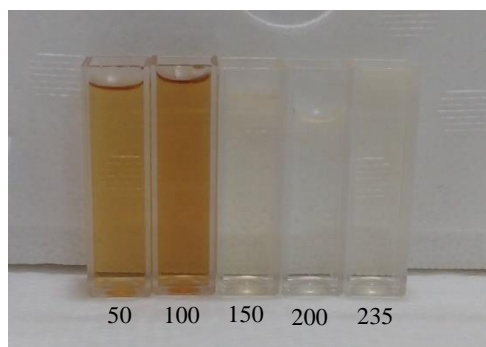


Figura 60. Amostras obtidas após os ensaios de adsorção com variação da velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm.

#### 5.4.2. Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro importante pois indica o comportamento cinético da adsorção para um adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Portanto, após a determinação da melhor velocidade de agitação, realizou-se a cinética de adsorção da glicerina bruta. Os experimentos cinéticos ocorreram por um período de 5 h e também com 24 h, na temperatura de 25 °C. Na Figura 61 é apresentada a remoção de  $\beta$ -caroteno da glicerina em função do tempo, utilizando carvão ativado nas concentrações de 30 e 50 g L<sup>-1</sup>.

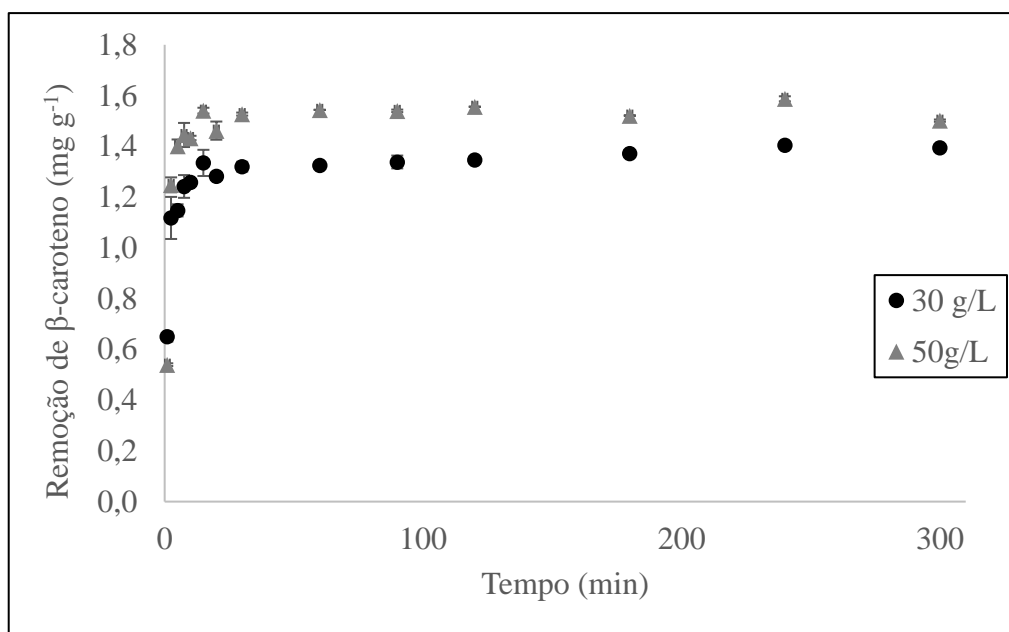


Figura 61. Remoção de  $\beta$ -caroteno com relação ao tempo de adsorção. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g de adsorvente, 200 rpm, 25 °C.

É possível perceber que a remoção do  $\beta$ -caroteno ocorre rapidamente, com um aumento drástico até 15 min e estabilização a partir de 30 min. Na Figura 62 é apresentada a capacidade de adsorção de  $\beta$ -caroteno da glicerina em função do tempo, utilizando o carvão ativado nas concentrações de 30 e 50 g L<sup>-1</sup>.

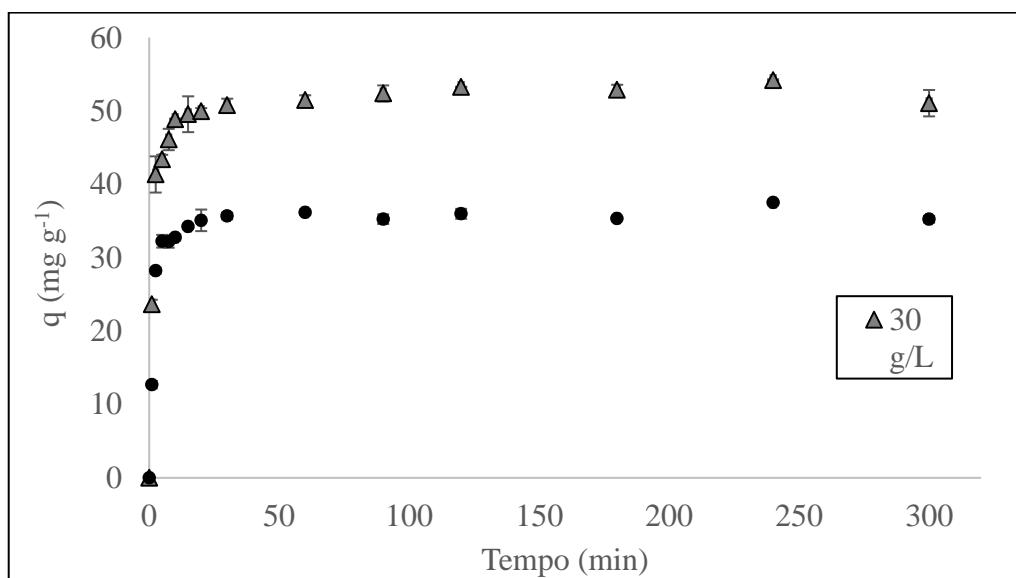


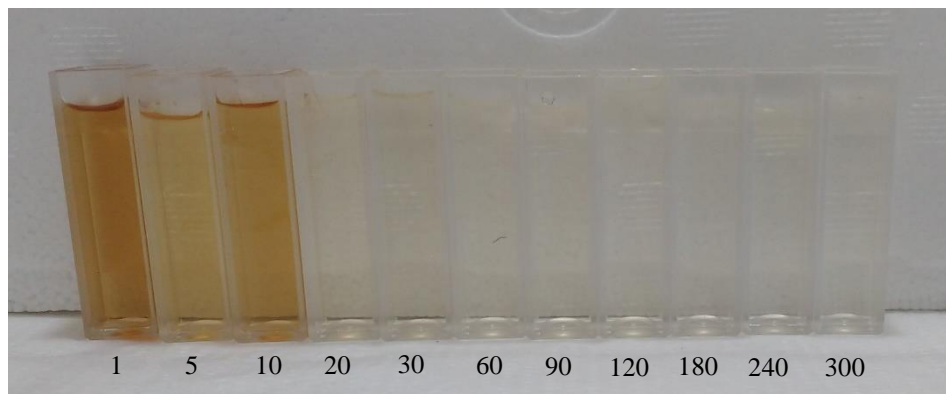
Figura 62. Cinética de adsorção do  $\beta$ -caroteno. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm, 25 °C.

De acordo com a Figura 62, o aumento da concentração de adsorvente de 30 para 50 g L<sup>-1</sup>, provoca uma redução da capacidade de adsorção ( $q$ ). Isso ocorre porque a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ) é expressa em massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente. Portanto, se a massa de adsorvente aumenta, a capacidade de adsorção diminui. Esse fato pode ser comprovado na Figura 61, em que a remoção de  $\beta$ -caroteno aumenta com a elevação da concentração de adsorvente.

A adsorção é rápida, atingindo o equilíbrio com apenas 30 minutos de contato para ambas as concentrações de adsorvente (Figura 62). Este tempo está de acordo com Dhabhai et al. (2016), que realizou a adsorção durante 30 min para remover cor e outras impurezas da glicerina bruta com um carvão ativado comercial.

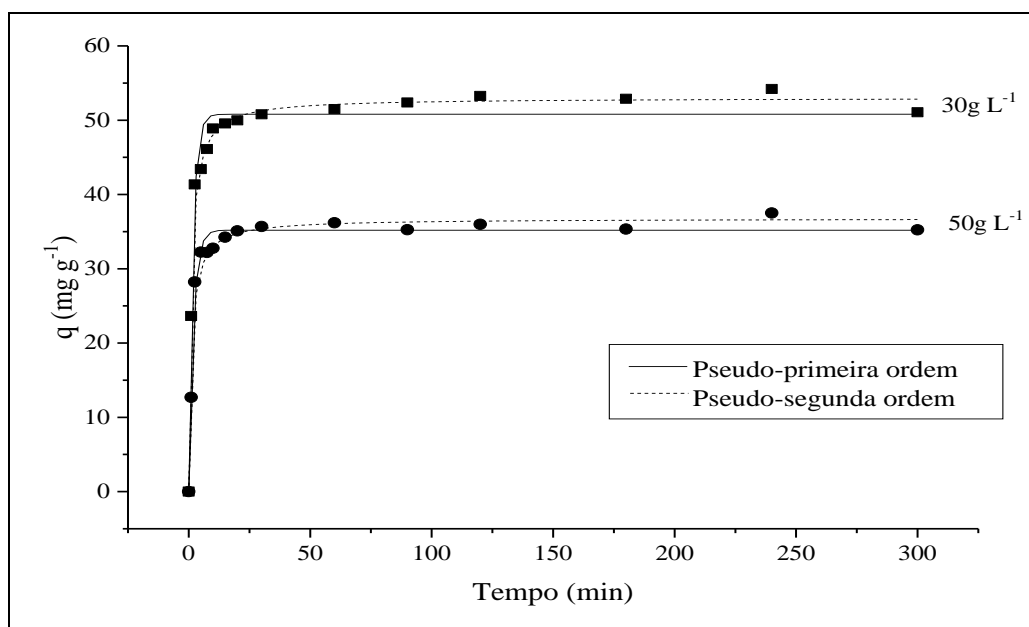
Após 24 h de adsorção, com uma concentração de adsorvente de 50 g L<sup>-1</sup>, foi obtida uma capacidade de adsorção de  $25,4 \pm 0,2$  mg g<sup>-1</sup>, o que indica que o equilíbrio já tinha sido atingido com 30 min de ensaio.

Na Figura 63 é apresentado o aspecto visual das amostras obtidas nos experimentos cinéticos de adsorção, demonstrando que realmente ocorreu a remoção de  $\beta$ -caroteno e cor, visto que o  $\beta$ -caroteno é um pigmento presente na glicerina bruta.



**Figura 63.** Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas em diferentes tempos de adsorção (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) na temperatura de 25°C e concentração de 30 g L<sup>-1</sup>.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais (Figura 64). O melhor ajuste foi definido de acordo com o maior coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e menor qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Os parâmetros estimados dos modelos cinéticos e a análise estatística são apresentados na Tabela 16.



**Figura 64.** Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem. Condições: 50 mL de glicerina bruta, 30 e 50 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm, 25 °C.

**Tabela 16. Parâmetros estimados dos modelos cinéticos e análise estatística.**

	Modelos	Parâmetros	Valores	Erro
30 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	50.8	0,72
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.6	0,06
		r <sup>2</sup>	0.9700	-
		x <sup>2</sup>	5.77	-
	Pseudo-segunda ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	53.01	0,52
		k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.02	0,001
		r <sup>2</sup>	0.9900	-
		x <sup>2</sup>	2.17	-
50 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	35.19	0,44
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.53	0,05
		r <sup>2</sup>	0.9800	-
		x <sup>2</sup>	2.13	-
	Pseudo-segunda ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	36.76	0,63
		k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.02	0,003
		r <sup>2</sup>	0.9700	-
		x <sup>2</sup>	3.08	-

Por meio da Figura 64 e Tabela 16, percebe-se que novamente houve uma divergência no melhor ajuste para cada concentração de adsorvente, ou seja, para 30 g L<sup>-1</sup> o melhor ajuste foi obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem, já com 50 g L<sup>-1</sup> o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor.

Para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup>, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor indicando uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorvato. Já para a concentração de 50 g L<sup>-1</sup>, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor. Este modelo é baseado na capacidade de adsorção em vez da concentração da solução, sendo adequado, principalmente, para descrever os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1998).

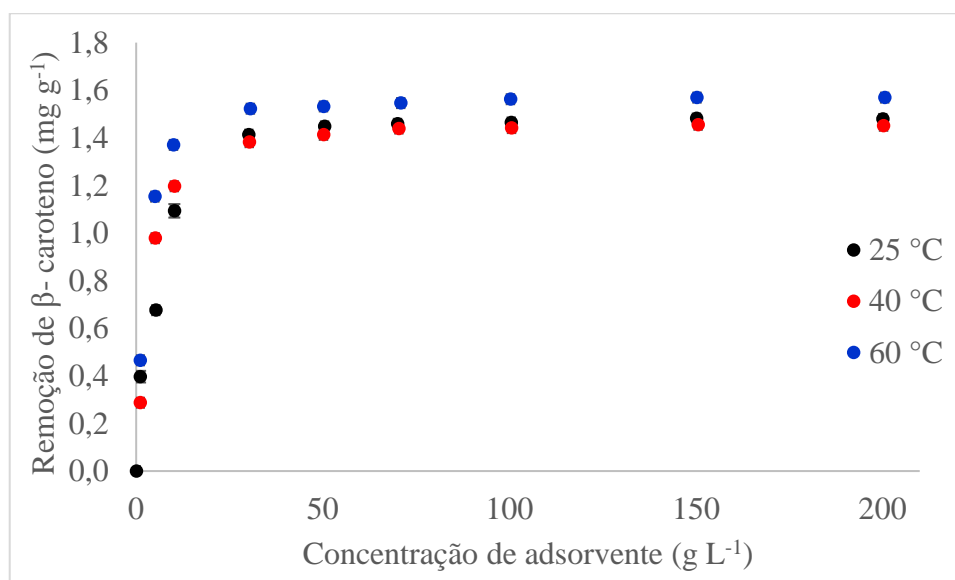
O valor calculado de q<sub>e</sub> para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup> pelo modelo de pseudo-segunda ordem (53,01 ± 0,52 mg g<sup>-1</sup>) apresentou um bom acordo com os dados experimentais (52,38 ± 0,68 mg g<sup>-1</sup>). Para a concentração de 50 g L<sup>-1</sup> pelo modelo de pseudo-primeira ordem, o valor calculado de q<sub>e</sub> (35,19 ± 0,44 mg g<sup>-1</sup>) também apresentou um bom acordo com os dados experimentais (35,68 ± 0,45 mg g<sup>-1</sup>).

As constantes de taxa de adsorção (k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub>) estão relacionadas à velocidade da adsorção (POHNDORF, CADAVAL e PINTO, 2016). Nesse sentido, com uma concentração de adsorvente maior (50 g L<sup>-1</sup>) o β-caroteno foi adsorvido mais rapidamente.

### 5.4.3. Isotermas de adsorção

Após a determinação do tempo de equilíbrio por meio do estudo de cinética, realizaram-se experimentos para a determinação do equilíbrio de adsorção do  $\beta$ -caroteno pelo carvão ativado (Figura 66), visto que a informação de equilíbrio de adsorção é importante para entender, projetar e implementar o processo (SILVA et al., 2013). Esses ensaios com variação na quantidade de adsorvente são chamados de isotermas de adsorção, utilizadas para expressar a viabilidade de um adsorvente para um adsorvato (CHEN et al., 2009).

As condições experimentais foram as mesmas utilizadas nos testes cinéticos, entretanto, variaram-se as concentrações de adsorvente (entre 1 e 200 g L<sup>-1</sup>) e a temperatura do ensaio de adsorção em 25, 40 e 60 °C. Na Figura 65 é apresentada a remoção de  $\beta$ -caroteno em função da concentração de adsorvente.



**Figura 65. Remoção de  $\beta$ -caroteno com o aumento da concentração de carvão ativado na adsorção em diferentes temperaturas. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos.**

De acordo com a Figura 65 observa-se que a remoção de  $\beta$ -caroteno tem uma elevação até 30 g L<sup>-1</sup> de adsorvente, após essa concentração não houve mais variação. Já a temperatura não influenciou de forma significativa na remoção de  $\beta$ -caroteno, apresentando comportamentos semelhantes para todas as temperaturas avaliadas.

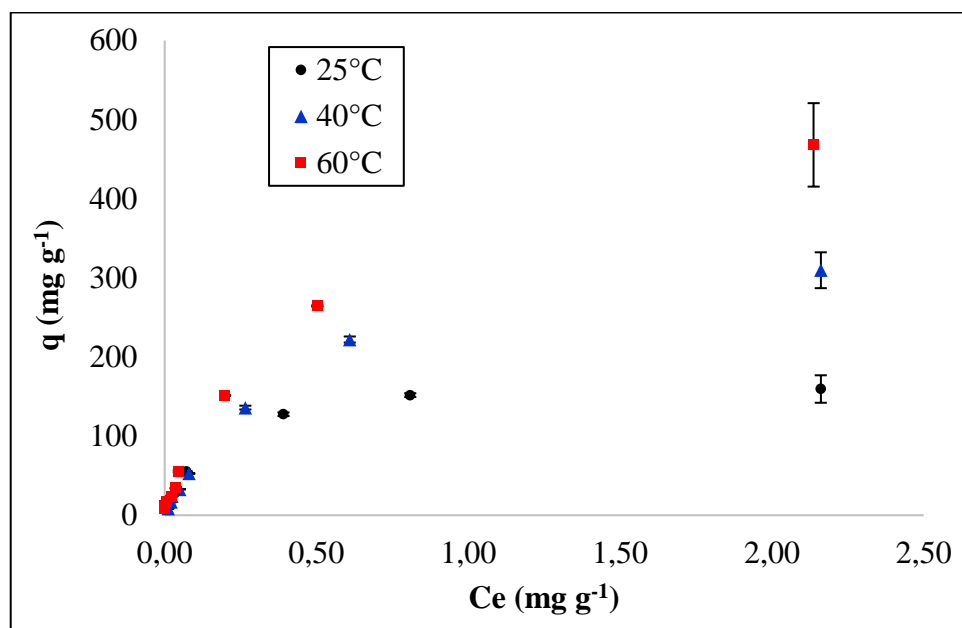
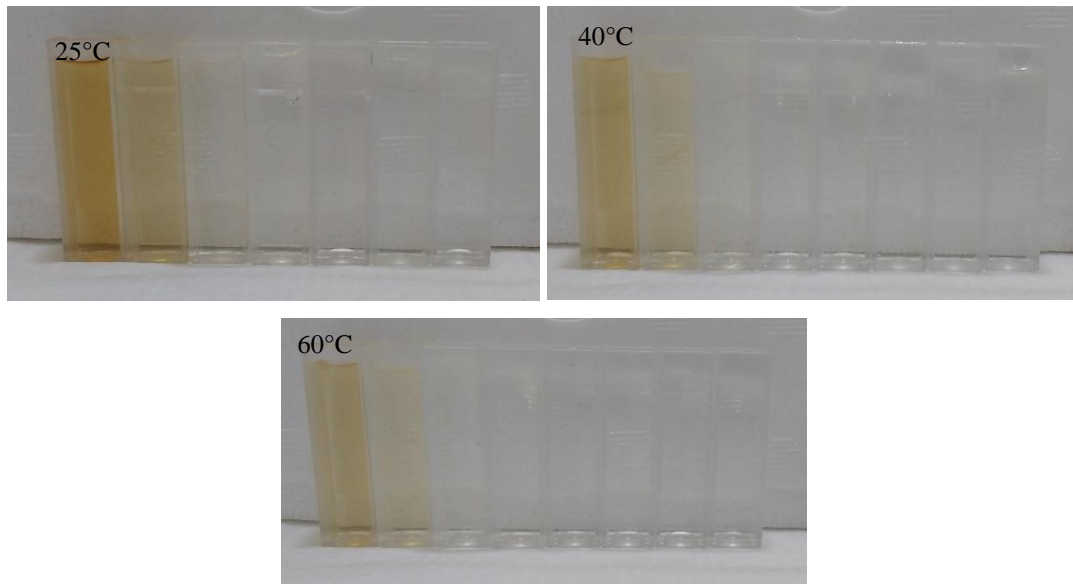


Figura 66. Isotermas de adsorção da glicerina bruta. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos.

As isotermas fornecem uma relação entre a quantidade de um soluto adsorvido a uma temperatura constante e sua concentração na solução de equilíbrio (YOUSEF, EL-ESWED e AL-MUHTASEB, 2011). Na Figura 66 nota-se que a capacidade de adsorção aumenta com a elevação da temperatura, indicando que o processo, provavelmente, é endotérmico e a interação entre adsorvente e adsorbato é forte. Esse aumento da capacidade de adsorção pode ser justificado pelo fato da elevação da temperatura afetar a mobilidade das impurezas, levando ao aumento na taxa de difusão das moléculas de adsorbato no seio da solução (WANG e ZHU, 2007). Outro fator relevante é que o aumento de temperatura proporciona uma redução na viscosidade, como pode ser visto na Figura 25, o que aumenta a fluidez da glicerina, facilitando a adsorção (POHNDORF, CADAVAL e PINTO, 2016). As isotermas da Figura 66 apresentaram uma inclinação convexa, portanto, são consideradas *favoráveis*, indicando que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida.

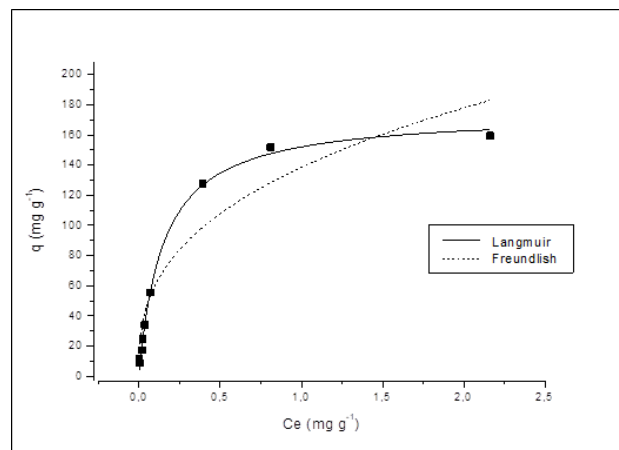
Na Figura 67, são apresentadas as amostras obtidas das isotermas de adsorção nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C.



**Figura 67.** Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas após a adsorção com diferentes concentrações de adsorvente (1, 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L<sup>-1</sup>) nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C.

É possível observar a nítida diferença das cores entre os diferentes estágios do processo de purificação da glicerina. Esta imagem comprova a eficiência da aplicação do carvão ativado no clareamento e purificação da glicerina bruta.

Nas Figuras 81, 82 e 83 são apresentados os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich às isotermas de 25, 40 e 60 °C.



**Figura 68.** Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 25 °C.

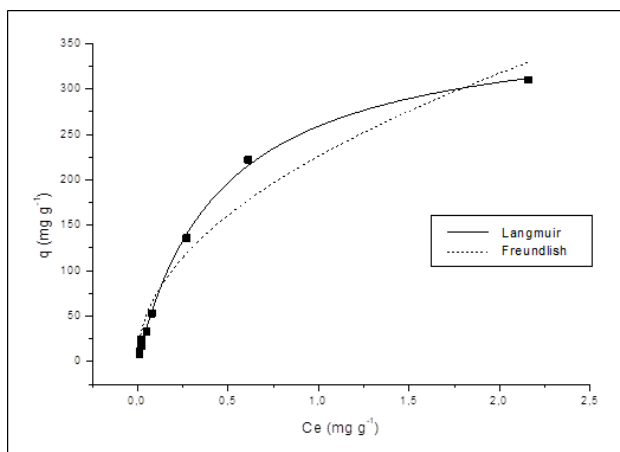


Figura 69. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 40 °C.

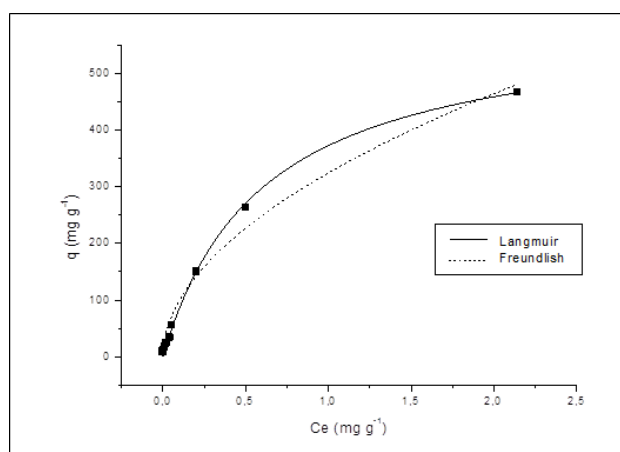


Figura 70. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 60 °C.

Observa-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de adsorção, em todas as temperaturas estudadas. Este fato é confirmado com os valores de  $r^2$  e do  $x^2$ , que são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)					
		25	erro	40	erro	60	erro
Langmuir	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	174,75	3,95	378,20	8,86	597,68	17,77
	$k_L\ (g\ mg^{-1})$	6,70	0,57	2,18	0,14	1,66	0,13
	$r^2$	0,996		0,998		0,997	
	$x^2$	16,65		24,20		66,30	
Freundlich	$k_f$	138,48	10,42	226,09	13,31	324,60	12,87
	$n$	2,77	0,42	2,04	0,22	1,93	0,14
	$r^2$	0,904		0,952		0,981	
	$x^2$	374,10		566,04		471,30	



De acordo com os parâmetros obtidos, conclui-se que para a adsorção de  $\beta$ -caroteno a 25, 40 e 60 °C, o modelo de Langmuir descreveu melhor os dados experimentais, apresentando maiores  $r^2$  (0,996; 0,998 e 0,997) e menores  $x^2$  (16,65; 24,20 e 66,30). Este resultado está de acordo com Hunsom e Autthanit (2013), que também apresentaram o modelo de Langmuir com maior coeficiente de determinação ( $r^2$ ), para ajustar os dados para a adsorção com carvão ativado de lodo de esgoto, para remoção de cinzas e MONGs da glicerina bruta.

O fato da isoterma de Langmuir ter sido a que melhor se ajustou aos dados experimentais sugere que a adsorção do  $\beta$ -caroteno ocorre em monocamada. Além disso, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918).

O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é homogênea e a adsorção é localizada em sítios específicos, que podem adsorver apenas uma molécula de adsorvato (DO, 1998). Devido à existência de um número fixo de sítios por unidade de massa de adsorvente, a adsorção pode ocorrer somente até que todos estes estejam ocupados. Isto corresponde à condição de uma monocamada molecular completa de adsorvato na superfície do adsorvente e, por isso, assume-se que multicamadas não ocorrem (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984). O parâmetro de Langmuir  $K_L$  apresentou correlação negativa com a temperatura, ou seja, aumentando a temperatura, a afinidade entre adsorvente e adsorvato diminui (SILVA et al., 2013).

A temperatura e a quantidade de adsorvente na purificação da glicerina são parâmetros básicos na escolha das condições operacionais ótimas. No que diz respeito ao consumo de energia, não é uma demanda muito grande atingir 60 °C. Em contrapartida, os custos dos adsorventes são geralmente elevados, o que pode levar a uma purificação muito cara (POHNDORF, CADAVAL e PINTO, 2016).

A partir do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $R_L$ ) é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível. Na Tabela 18, são apresentados os valores calculados a partir da Equação (8).

**Tabela 18. Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir  $R_L$ .**

Temperatura (°C)	$R_L$
25	0,09
40	0,24
60	0,28

Os resultados obtidos para o parâmetro  $R_L$ , estão ente 0 e 1, portanto a adsorção é dita como favorável, ou seja, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida.

#### 5.4.4. Caracterização da glicerina

Após o processo de adsorção, a amostra com maior remoção de cor e menor teor de  $\beta$ -caroteno (200 rpm, 300 min, 200 g L<sup>-1</sup>, 60 °C) foi caracterizada por meio das análises de viscosidade, teor de glicerol, acidez, umidade, pH, remoção de cor e  $\beta$ -caroteno. Os resultados estão contidos na Tabela 19.

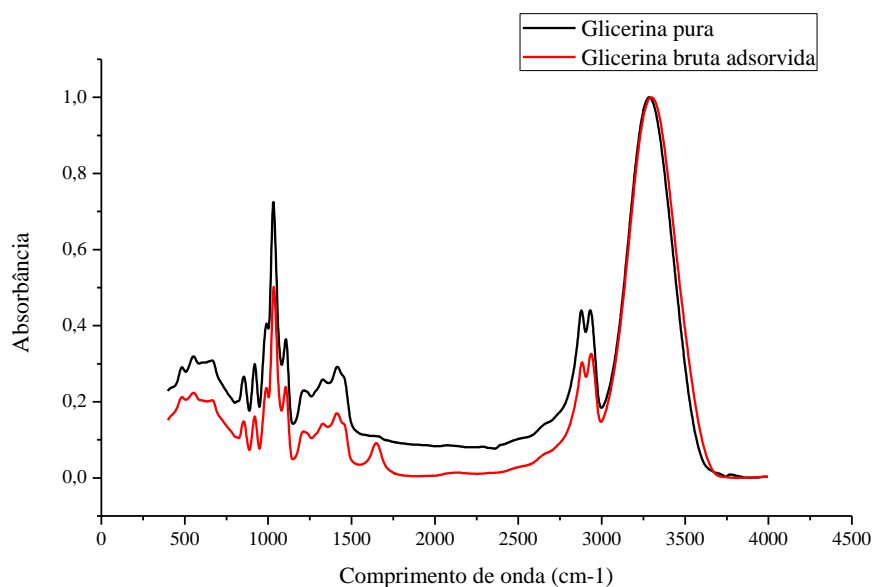
**Tabela 19. Caracterização da amostra do melhor resultado da adsorção da glicerina bruta.**

	Glicerina adsorvida	Glicerina PA	Glicerina bruta
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	159,05 ± 2,57	548,62 ± 16,47	216,34 ± 7,05
Teor de glicerol (%)	78,62 ± 0,39	95,1 ± 0,4	78,9 ± 0,6
Acidez (mgKOH/g)	0,041 ± 0,000	0,01 ± 0,00	0,31 ± 0,05
Umidade (%)	13,79 ± 0,7	1,32 ± 0,02	9,96 ± 0,08
pH	4,68 ± 0,10	3,98 ± 0,06	6,37 ± 0,20
Remoção de cor (%)	100,00	100,00	0,00
$\beta$ -caroteno (mg g <sup>-1</sup> )	0,00	0,00	2,20 ± 0,44

O teor de glicerol após a adsorção não foi alterado, já a remoção de cor foi de 100 %, demonstrando que não houve purificação da glicerina bruta, somente remoção de pigmentos, que no caso o  $\beta$ -caroteno foi adotado como referência. Entretanto, como a quantidade de pigmentos é muito pequena, não foi possível um aumento do teor de glicerol. O  $\beta$ -caroteno foi totalmente removido da glicerina por meio da adsorção. O pH e a acidez tiveram uma redução, mostrando uma remoção de possíveis ácidos graxos presentes na glicerina bruta.

A baixa viscosidade está relacionada com a alta umidade presente na amostra após a adsorção. Essa umidade é devido ao fato da glicerina ser higroscópica e adquirir umidade durante o processo. Portanto, após a adsorção foi necessário efetuar um processo de evaporação da amostra.

Para uma melhor avaliação foi realizada uma análise de FTIR da amostra de glicerina após a adsorção e também da glicerina PA para comparação. O resultado está apresentado na Figura 71.



**Figura 71. FTIR das amostras de glicerina após a adsorção e glicerina PA.**

É possível perceber um banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  na amostra de glicerina adsorvida indicando a presença do grupo carbonila de ácidos graxos ou ésteres, mas como já discutido anteriormente, trata-se de ésteres que possivelmente ainda estão presentes na glicerina após a adsorção. Por esse motivo, foram realizados testes do processo combinado de UF e adsorção, que serão discutidos a seguir.

## 5.5. Processo combinado de ultrafiltração e adsorção

De acordo com os resultados anteriores, observa-se que o processo de separação por membranas remove impurezas e o teor de glicerol aumenta, já no processo de adsorção o teor de glicerol não é alterado, e sim a remoção de cor, a qual é verificada por meio das leituras da concentração de  $\beta$ -caroteno (pigmento de referência). Portanto, conclui-se que o processo combinado de ultrafiltração e adsorção pode ser uma alternativa para a completa purificação da glicerina bruta.

### 5.5.1. Purificação por ultrafiltração

A purificação da glicerina bruta por ultrafiltração foi realizada nas melhores condições, determinadas no tópico 5.2.2, ou seja, utilizando a membrana de menor diâmetro de poros, 5 kDa, a maior pressão, 3 bar, e a maior temperatura, 60 °C. Foram conduzidos ensaios de filtrações, nessas condições, para obtenção de quantidade suficiente para efetuar o estudo de adsorção.

Na Tabela 20, são apresentadas as caracterizações da glicerina obtida do processo de ultrafiltração.

**Tabela 20. Caracterização da amostra de permeado nas melhores condições de ultrafiltração.**

Análises	Glicerina bruta	Glicerina UF (5 kDa, 3 bar, 60°C)
pH	6,37 ± 0,20	6,40 ± 0,06
Teor de glicérol (%)	78,90 ± 0,59	91,13 ± 2,05
Índice de Acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	0,31 ± 0,05	0,27 ± 0,00
Remoção de cor (%)	0	41,7
β-caroteno (mg g <sup>-1</sup> )	2,20 ± 0,44	1,28 ± 0,40

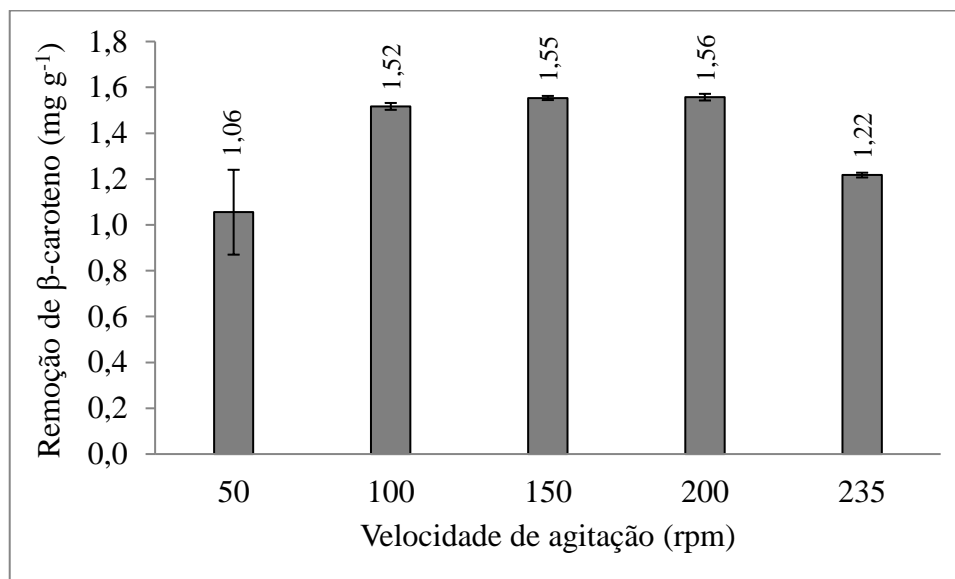
Após a ultrafiltração, a glicerina apresentou um aumento de 12,23 % no teor de glicérol e uma redução na cor e no teor de β-caroteno.

### 5.5.2. Purificação por adsorção

As condições de tempo, temperatura e quantidade de adsorvente dependem do tipo de glicerina e das características do adsorvente. Assim, a qualidade da glicerina desejada e o consumo de energia e avaliações econômicas devem ser considerados ao escolher os parâmetros utilizados na purificação (SILVA et al., 2013). Portanto, após a ultrafiltração da glicerina bruta, foram realizados ensaios de adsorção com carvão ativado. Para a determinação das melhores condições para o processo de adsorção, foram efetuados testes de velocidade de agitação, cinética e isotermas de adsorção.

#### 5.5.2.1. Velocidade de agitação

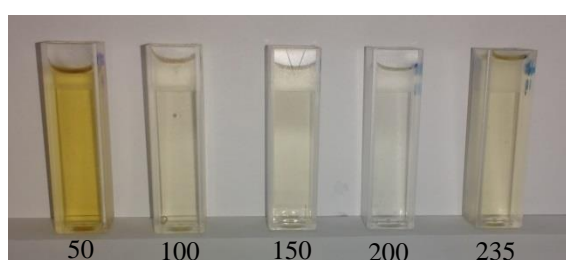
Na Figura 72 são apresentados os resultados da remoção de β-caroteno com o aumento da velocidade de agitação da adsorção.



**Figura 72.** Efeito da velocidade de agitação na adsorção da glicerina UF. Condições: 50 mL de permeado, 25 °C, 2,5 g de adsorvente por 1 hora.

Na Figura 72 é possível perceber um aumento da remoção de  $\beta$ -caroteno com a elevação da velocidade de agitação, demonstrando que, provavelmente, a difusividade externa é a etapa controladora do processo. A maior remoção de  $\beta$ -caroteno foi obtida com 200 rpm, que está de acordo com os resultados anteriores, portanto, nos ensaios seguintes foi utilizada essa velocidade de agitação.

Na Figura 73 estão apresentadas as amostras obtidas após os ensaios de adsorção com variação da velocidade de agitação.



**Figura 73.** Amostras obtidas após os ensaios de adsorção com variação da velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm.

É possível perceber uma relação entre a remoção de  $\beta$ -caroteno e cor, pois o comportamento dos resultados da Figura 72 estão condizentes com as cores das amostras na Figura 73.

Na velocidade de 235 rpm, o aumento da cor e a redução da remoção de  $\beta$ -caroteno podem estar ocorrendo devido ao fato da velocidade elevada causar a dessorção na superfície do adsorvente. Após a determinação da melhor velocidade de agitação (200 rpm), foram realizados estudos de cinética e equilíbrio de adsorção.

#### 5.5.2.2. Cinética de adsorção

Na Figura 74 são apresentadas as cinéticas de adsorção de  $\beta$ -caroteno da glicerina UF, para as concentrações de 30 e 50 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado.

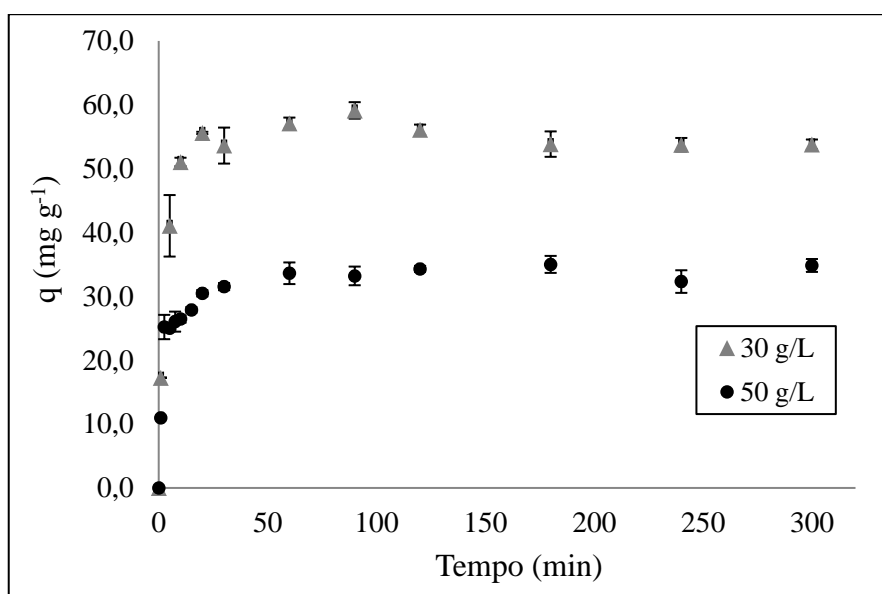
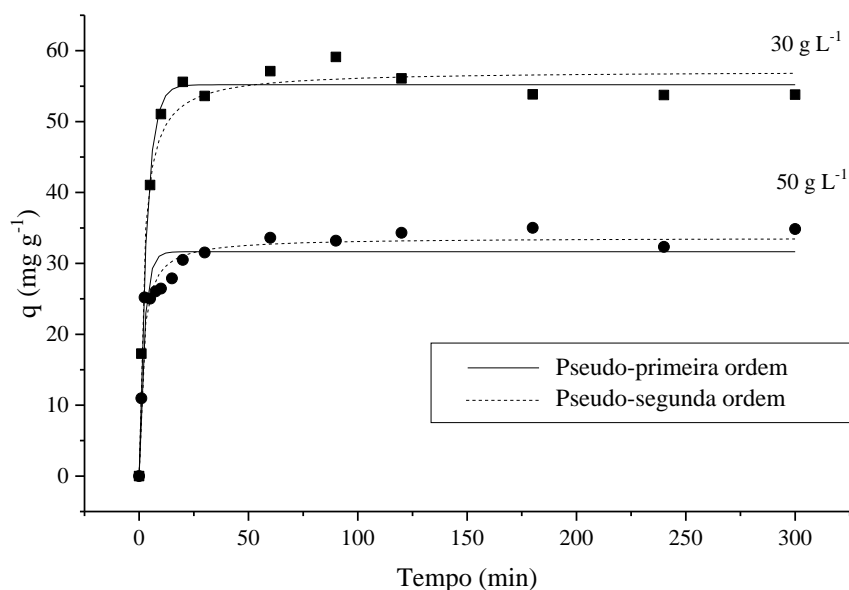


Figura 74. Cinética de adsorção do  $\beta$ -caroteno. Condições: 50 mL de glicerina, 30 e 50 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm, 25 °C.

Na Figura 74, verifica-se que a capacidade de adsorção do  $\beta$ -caroteno aumenta rapidamente até 30 min, atingindo o equilíbrio a partir desse tempo, para ambas as concentrações de adsorvente. Na maior concentração de adsorvente, 50 g L<sup>-1</sup>, obtêm-se uma menor capacidade de adsorção ( $q$ ), visto que, de acordo com a Equação (5),  $q$  é inversamente proporcional à massa de adsorvente ( $m$ ).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conhecidos como os modelos de Lagergren e Ho foram ajustados aos dados de cinética (Figura 75) e, os parâmetros estimados dos modelos cinéticos estão apresentados na Tabela 33.



**Figura 75. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem. Condições: 50 mL de glicerina, 30 e 50 g L<sup>-1</sup>, 200 rpm, 25 °C.**

Considerando os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e de qui-quadrado reduzido ( $\chi^2$ ), verifica-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup> e o de pseudo-segunda ordem para 50 g L<sup>-1</sup>.

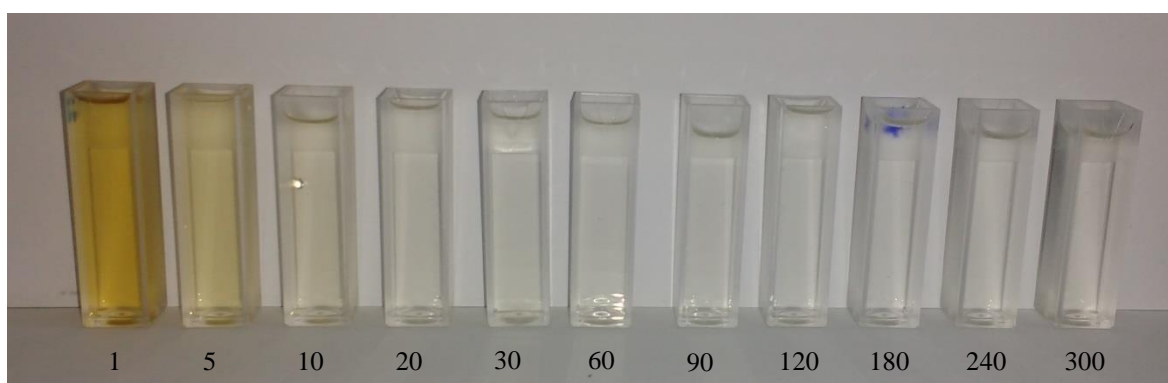
Foram obtidos resultados contrários nas cinéticas de adsorção da glicerina bruta (tópico 5.4.2), em que, para a concentração de 30 g L<sup>-1</sup>, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor e para 50 g L<sup>-1</sup> o melhor ajuste foi obtido com o de pseudo-primeira ordem. Esse fato comprova que as características e composição do adsorvato influenciam em todos os resultados obtidos na adsorção.

As constantes de taxa de adsorção,  $k_1$  e  $k_2$ , estão relacionadas à velocidade da adsorção, portanto, com uma concentração de adsorvente maior (50 g L<sup>-1</sup>) o  $\beta$ -caroteno foi adsorvido mais rapidamente, visto que para essa concentração foram obtidos valores maiores de  $k_1$  e  $k_2$  (POHNDORF, CADAVAL e PINTO, 2016).

**Tabela 21. Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais.**

	Modelos	Parâmetros	Valores	Erro
30 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	55,19	0,71
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,29	0,03
		r <sup>2</sup>	0,9875	
		x <sup>2</sup>	4,24	
	Pseudo-segunda ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	57,16	1,01
		k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,01	0,00
r <sup>2</sup>		0,9809		
x <sup>2</sup>		6,48		
50 g L <sup>-1</sup>	Pseudo-primeira ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	31,64	0,95
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,43	0,08
		r <sup>2</sup>	0,9021	
		x <sup>2</sup>	9,21	
	Pseudo-segunda ordem	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	33,62	0,73
		k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,02	0,00
r <sup>2</sup>		0,9592		
x <sup>2</sup>		3,84		

Na Figura 76, estão apresentadas as amostras obtidas após a cinética de adsorção com 50 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado. Percebe-se que as 3 primeiras amostras apresentam uma coloração mais escura, já o restante das amostras estão praticamente incolores, concordando com os resultados apresentados anteriormente, que sugerem uma adsorção extremamente rápida.

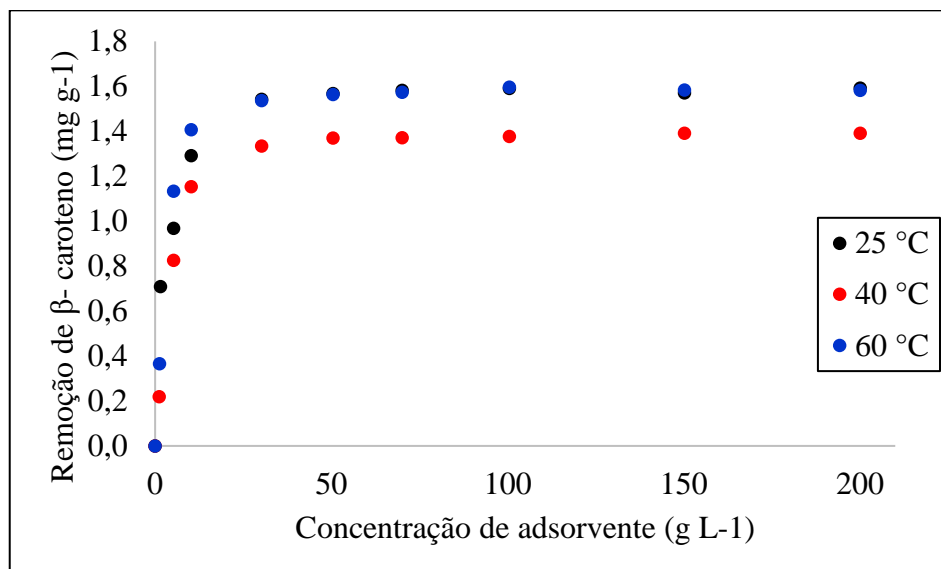


**Figura 76. Remoção de cor das amostras de glicerina bruta obtidas em diferentes tempos de adsorção (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) na temperatura de 25°C e concentração de 50 g L<sup>-1</sup>.**



### 5.5.2.3. Isotermas de adsorção

Na Figura 77, estão apresentadas as remoções de  $\beta$ -caroteno variando as concentrações de adsorvente (entre 1 e 200 g L<sup>-1</sup>) e a temperatura do ensaio de adsorção em 25, 40 e 60 °C.



**Figura 77.** Remoção de  $\beta$ -caroteno com o aumento da concentração de carvão ativado na adsorção em diferentes temperaturas. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos.

Observa-se que a remoção aumenta rapidamente, estabilizando a partir da concentração de adsorvente de 30 g L<sup>-1</sup>. Portanto, concentrações de carvão ativado maiores que 30 g L<sup>-1</sup> não proporcionam aumento na remoção de  $\beta$ -caroteno presente na glicerina bruta. É possível perceber, também, que nas temperaturas de 25 e 60 °C, a remoção é praticamente igual, diferindo somente nas pequenas concentrações de adsorvente (1, 5 e 10 g L<sup>-1</sup>). Já na temperatura de 40 °C foram obtidas remoções menores em todas as concentrações de adsorvente. Esse fato também foi observado para os resultados de capacidade de adsorção, como pode ser observado na Figura 78, em que são apresentadas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C.

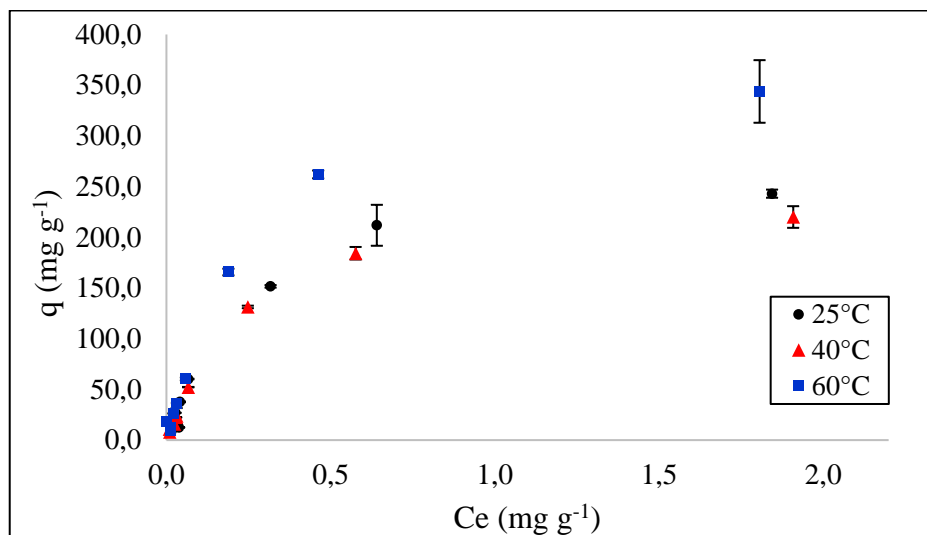


Figura 78. Isotermas de adsorção da glicerina UF. Condições: 50 mL de glicerina, 200 rpm por 300 minutos.

Houve uma redução da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de 25 para 40 °C. Entretanto, com o aumento da temperatura de 40 para 60 °C ocorreu uma elevação da capacidade de adsorção de  $\beta$ -caroteno nas amostras de glicerina UF. Na

Figura 79, são apresentadas as amostras de glicerina após a adsorção com variação da concentração de adsorvente e aumento da temperatura.

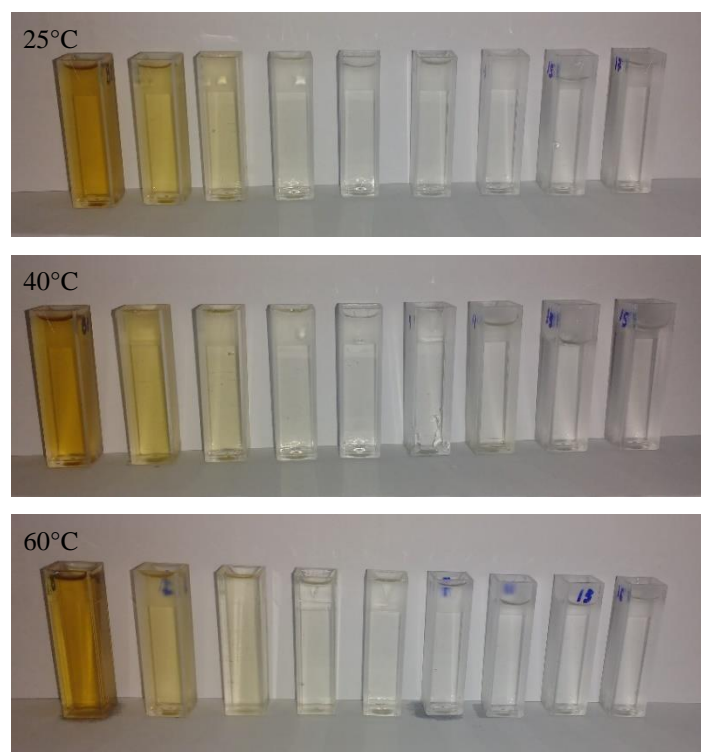
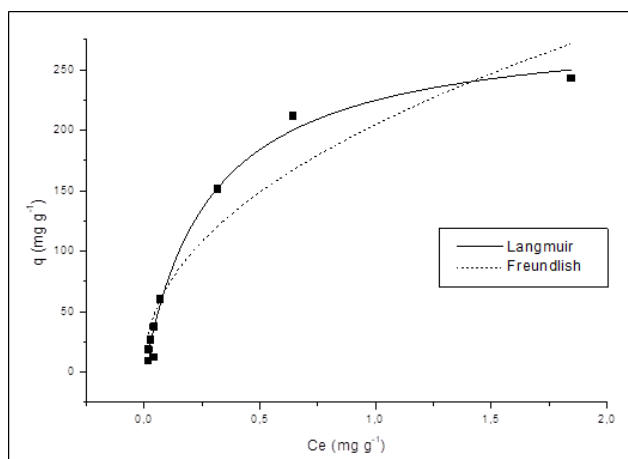


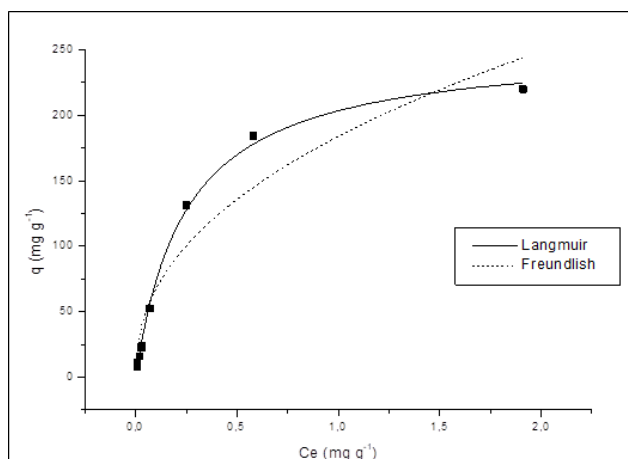
Figura 79. Remoção de cor das amostras de glicerina UF obtidas após a adsorção com diferentes concentrações de adsorvente (1, 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L<sup>-1</sup>) nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

Percebe-se que com o aumento da concentração de carvão ativado ocorre uma maior remoção de cor nas amostras. Entretanto, visivelmente, não é possível perceber diferença entre as amostras nas diferentes temperaturas.

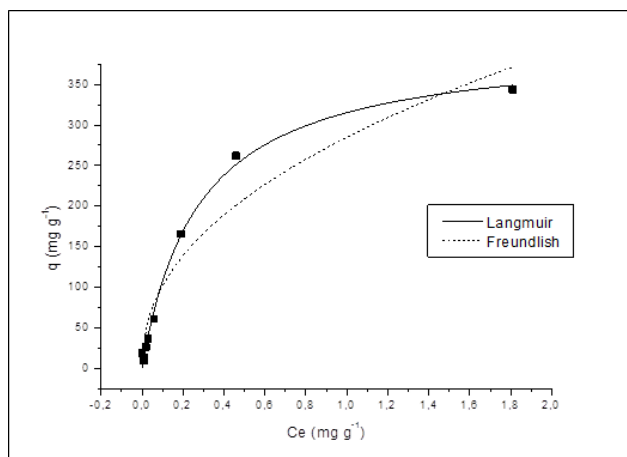
Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais e estão apresentados nas Figuras 80, 81, 82 e na Tabela 22.



**Figura 80.** Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 25 °C.



**Figura 81.** Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 40 °C.



**Figura 82. Ajuste dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na temperatura de 60 °C.**

Das Figuras 80, 81 e 82 é possível concluir que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais. Isso pode ser comprovado pelo valores de  $r^2$  e  $x^2$  apresentados na Tabela 22, em que, são maiores para o modelo de Langmuir.

Como o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, isso sugere que a adsorção ocorre em monocamada, que a superfície do adsorvente é homogênea e a adsorção é localizada em sítios específicos, que podem adsorver apenas uma molécula de adsorvato (LANGMUIR, 1918; DO, 1998).

**Tabela 22. Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich.**

Modelos	Parâmetros	Temperatura (°C)					
		25	erro	40	erro	60	erro
Langmuir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	288,48	15,08	253,80	6,14	402,25	14,66
	$k_L(\text{g mg}^{-1})$	3,53	0,55	4,05	0,30	3,63	0,38
	$r^2$	0,9871		0,9970		0,9939	
	$x^2$	108,52		20,42		94,64	
Freundlich	$k_f$	204,88	16,65	183,91	14,80	284,94	21,74
	$n$	2,17	0,33	2,29	0,34	2,23	0,31
	$r^2$	0,9015		0,9066		0,9213	
	$x^2$	825,52		632,31		1214,71	

O parâmetro de Langmuir  $K_L$  apresentou correlação praticamente estável com a temperatura, ou seja, aumentando ou diminuindo a temperatura, a afinidade entre adsorvente e adsorvato não foi alterada (SILVA et al., 2013).

Na Tabela 23, são apresentados os valores do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $R_L$ ), calculados a partir da Equação (8). A partir desses valores é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível.

**Tabela 23. Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir  $R_L$ .**

Temperatura (°C)	$R_L$
25	0,15
40	0,15
60	0,15

Os resultados obtidos demonstram que os valores do parâmetro  $R_L$ , estão ente 0 e 1, portanto, a adsorção é dita como favorável, ou seja, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida.

### 5.5.3. Caracterização da glicerina

A amostra com maior remoção de cor e menor teor de  $\beta$ -caroteno foi obtida nas seguintes condições: velocidade de agitação de 200 rpm, por 300 min, 200 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado, 60°C. Entretanto, em outras condições, com menores concentrações de carvão ativado, foram obtidas remoções acima de 90 % para cor e baixos teores de  $\beta$ -caroteno. Portanto, é necessária uma análise de acordo com o processo desejado para verificar a melhor condição.

A amostra com maior remoção de  $\beta$ -caroteno foi caracterizada e os resultados estão apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24. Caracterização da amostra de glicerina obtida após o processo combinado de purificação por separação com membranas e adsorção.**

	Glicerina bruta	Glicerina UF	Glicerina após adsorção	Glicerina PA
Teor de glicerol (%)	78,9 ± 0,6	91,13 ± 2,05	97,54 ± 1,94	95,1 ± 0,4
Acidez (mgKOH/g)	0,31 ± 0,05	0,27 ± 0,00	0,15 ± 0,00	0,01 ± 0,00
pH	6,37 ± 0,20	6,40 ± 0,06	4,83 ± 0,12	3,98 ± 0,06
Remoção de cor (%)	0,00	41,7	100	100
Teor de $\beta$ -caroteno (mg g <sup>-1</sup> )	2,20 ± 0,44	1,28 ± 0,40	0,01 ± 0,00	0,00

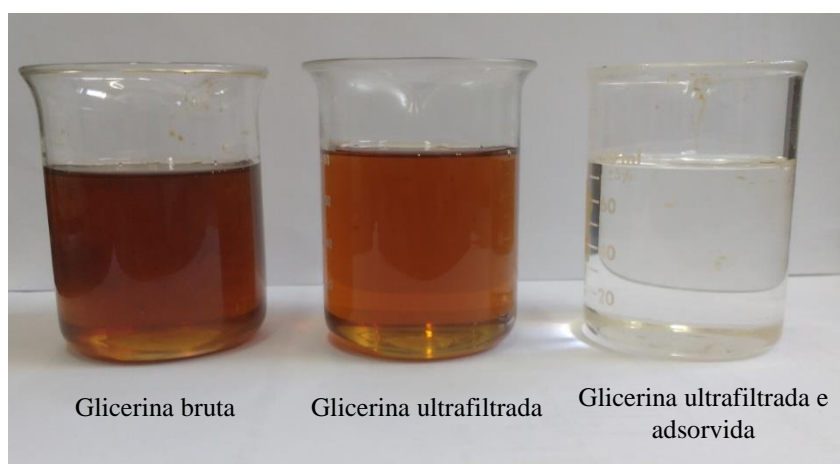
Após o processo combinado de UF e adsorção com carvão ativado foi possível obter uma glicerina com um teor de glicerol de 97,54 %, o que caracteriza uma glicerina pura de

grau técnico. O pH teve uma redução de 6,4 para 4,83, ficando bem próximo do pH da glicerina PA (3,98).

Após a UF já foi obtida uma remoção de cor de 41,7 %, porém após o processo de adsorção foi possível obter uma glicerina com 100 % de remoção de cor, como pode ser visto na Figura 83. O teor de  $\beta$ -caroteno foi reduzido para  $0,01 \text{ mg g}^{-1}$ , que pode ser considerado um valor desprezível na amostra final.

Os resultados obtidos da adsorção da glicerina bruta (tópico 5.4) demonstraram que a adsorção não elevou o teor de glicerol da glicerina, entretanto, a adsorção realizada após a ultrafiltração foi capaz de aumentar o teor de glicerol em 6,41 %, provavelmente devido ao fato da ultrafiltração eliminar algumas impurezas que prejudicavam a adsorção.

Na Figura 83, são apresentadas as amostras de glicerina bruta, de glicerina purificada por ultrafiltração e de glicerina purificada por ultrafiltração e posterior adsorção.



**Figura 83. Amostras de glicerina bruta, glicerina UF e glicerina adsorvida.**

Com o processo combinado de UF e adsorção foi possível obter uma glicerina totalmente incolor, com uma pureza superior a 95 %, caracterizando-a como uma glicerina de grau técnico. Portanto, esse processo pode ser considerado eficiente para a purificação da glicerina bruta, proveniente do processo de produção de biodiesel, utilizada neste trabalho.

Em comparação com a bidestilação, que é o processo convencional de purificação da glicerina bruta, o processo combinado de UF e adsorção apresenta um consumo de energia mais baixo, com uma pequena utilização de água e uma pureza altamente comparável entre os processos. Outro fato importante é o tempo reduzido de operação, visto de a UF é

realizada em 90 minutos e o processo de adsorção atinge o equilíbrio com apenas 30 minutos, demonstrando ser um processo rápido e eficaz.

## 6. CONCLUSÕES

A avaliação da MF e UF desenvolvida neste trabalho juntamente com a adsorção, demonstrou a aplicabilidade destes processos, na purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel.

Na purificação da glicerina bruta, por meio do processo de separação por membranas, o aumento do diâmetro de poros da membrana e o aumento da pressão proporcionaram uma elevação no fluxo permeado estabilizado, exceto para a membrana de 20 kDa. O aumento da temperatura de 25 para 60 °C provocou uma elevação no fluxo estabilizado e no teor de glicerol do permeado, devido a redução da viscosidade, indicando a melhor purificação da glicerina bruta em temperaturas maiores.

Na ultrafiltração da glicerina bruta o melhor resultado foi obtido com a membrana de 5 kDa na pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C, sem a adição de água acidificada, proporcionando uma elevação do teor de glicerol de 78,9 para 91,1 %, possibilitando assim, a concentração e a purificação da glicerina bruta.

A adição de água acidificada na MF e UF da glicerina bruta, promoveu um aumento do fluxo permeado, devido à redução da viscosidade e, também, uma elevação do teor de glicerol, para todas as membranas utilizadas, podendo-se afirmar que a adição de água acidificada tem papel fundamental na purificação da glicerina bruta, atuando na melhoria dos parâmetros da filtração.

O aumento da quantidade de ácido, de 0,5 para 25 %, na água acidificada, dificultou a separação do glicerol e suas impurezas na UF da glicerina bruta.

Na substituição do ácido clorídrico pelo ácido fosfórico, a utilização do ácido fosfórico proporcionou um aumento do fluxo permeado, porém, não promoveu a elevação do teor de glicerol, demonstrando que a adição de HCl proporcionou uma melhor purificação da glicerina.

Na purificação da glicerina por adsorção o melhor resultado obtido foi na velocidade de agitação de 200 rpm, sendo o equilíbrio atingido a partir de 30 min. A remoção de  $\beta$ -caroteno tendeu à estabilidade a partir da concentração de adsorvente de 30 g L<sup>-1</sup> e a maior capacidade de adsorção foi obtida na temperatura de 60 °C. A remoção de 100 % da cor da glicerina bruta foi obtida devido à remoção do pigmento  $\beta$ -caroteno. Também foi possível constatar a redução de ácidos graxos presentes na glicerina bruta.



---

No processo combinado de membranas e adsorção foi obtida a melhor purificação para a glicerina bruta utilizando a membrana de 5 kDa, pressão de 3 bar e temperatura de 60 °C, obtendo-se um aumento de 12,2 % no teor de glicerol e uma redução na cor e teor de  $\beta$ -caroteno presente e após o processo de adsorção a glicerina resultante apresentou teor de glicerol superior a 95 %, pH e acidez reduzidos, teor de  $\beta$ -caroteno praticamente nulo e remoção de cor de 100 %, caracterizando-a como uma glicerina de grau técnico.

Portanto, por meio do processo combinado de membrana e adsorção é possível realizar a purificação da glicerina bruta, proveniente do processo de produção de biodiesel.

## 7. REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTH, M.I.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; MARKOM, M.; PENG, L. C.; HILAL, N. Flux decline study during ultrafiltration of glycerin-rich fatty acid solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 351, p. 75–86, 2010a.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; MARKOM, M.; PENG, L. C.; Effects of palm oil-based fatty acids on fouling of ultrafiltration membranes during the clarification of glycerin-rich solution. *Journal of Food Engineering*, v. 101, p. 264–272, 2010b.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; MARKOM, M.; PENG, L. C.; HILAL, N. Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. *Desalination*, v. 261, n. 3, p. 313–320, out. 2010c.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; MARKOM, M. Influence of Triglycerides on Fouling of Glycerol À Water with Ultrafiltration Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 7520–7526, 2011.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; HILAL, N. Description of membrane fouling characteristics during ultrafiltration of organic foulants contained in sweetwater solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 3, p. 1243–1251, 2014.

AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W. Adsorptive fouling of organic solutes simulating sweetwater solutions on ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 470–478, 2015.

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. DE F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. *Bolsista de Valor*, v. 2, n. 1, p. 141–146, 2010.

APPEL, C.; MA, LENA Q.; DEAN RHUE, R.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77–93, 2003.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n. 26, 2007.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. California: John Wiley & Sons, 2° ed., 2004.

BARROS M. A. S. D., ARROYO P. A. e SOUSA-AGUIAR E. F. *Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas*. CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo. Madrid, España, 2001.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K. GLICEROL: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BLIECK, J.; AFFOUARD, F.; BORDAT, P.; LERBRET, A.; DESCAMPS, M. Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. *Chemical Physics*, v. 317, n. 2–3, p. 253–257, 2005.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, 6°, 2006, Maringá. *Anais do 6° Encontro Brasileiro de Adsorção*, agosto 2006 p. 22

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, p. 309-319, 1938.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-química*. Editora Livros Técnicos Científicos. 1986.

CHEN, H.; ZHANG, T.; DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.; GHADIRI, M.; DING, Y. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 7208–7222, 2009.

CIOLA R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo : Ed. Moderna, 1981.

COONEY, D.O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis, Boca Raton, US, 1999.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J. F. *Tecnologia Química*. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 3, p. 573-576, 1982.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

- DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 30, n. 1, 2001.
- DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Separation and Purification Technology*, v. 168, p. 101–106, 2016.
- DHAR, B. R.; KIRTANIA, K. Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a Distillation Column: A Simulation Study. *Chemical Engineering Research Bulletin*, v. 13, n. 2, p. 55–60, 2009.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos: Rima Editora, 2005.
- DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Londres: [s.n.], v. 2
- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; OZDEMIR, Y.; OZMETIN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89–101, 2006.
- DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews*, v. 60, p. 235–266, 1960.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616–645, 2009.
- FIUZA, R. P.; MIRANDA, C. S.; FIUZA JUNIOR, R. A. Processos de purificação de glicerina bruta. *Cadernos de Prospecção*, v. 7, n. 1, p. 32, 2014.
- FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. [s.l.] LTC, 2009.
- FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p. 2-10, 2010.
- GOKCE, Y; AKTAS, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, v. 313, p. 352–359, 2014.
- GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *Journal of Catalysis*, v. 301, p. 154–161, 2013.

- 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.
- 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.
- 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.
- GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: Editora do autor, 1ª Edição: Vol. 4, 1987.
- GREGG, S. I.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area And Porosity*, Academy Press, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition., 1982.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, p. 1226-1232, 2006.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *Journal of Physical Chemistry*, v. 106, p. 10935-10943, 2002.
- HÁJEK, M. .; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 9, p. 3242–3245, 1 maio 2010.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.
- HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, 2013.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolocita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.
- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust as an Adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, v. 17, n. 4, p. 269–282, 1999.

KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, v. 20, n. 9, p. 895–904, 1986.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 25 jun. 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KULL, D.; PFANDER, H. *Carotenoids Volume 1A: Isolation and Analysis*. Basel: Birkhäuser Verlag: [s.n.].

LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, v.4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.

LIM, S.; TEONG, L. K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 3, p. 938–954, 2010.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais Purification of Residual Glycerol Obtained in Biodiesel Production from Waste Oils. *Rev. Virtual Quim*, v. 6, n. 6, p. 1564–1582, 2014.

LUETKMAYER, T.; SANTOS, R. M.; SILVA, A. B.; AMADO, R. S.; VIEIRA, E. C.; D'ELIA, E. Analysis of Free and Total Glycerol in Biodiesel Using an Electrochemical Assay Based on a Two-Enzyme Oxygen-Electrode System. *Electroanalysis*, v. 22, n. 9, p. 995–999, 2009.

MADAENI, S. S. The application of membrane technology for water disinfection. *Water Res.*, v. 33, n. 2, p. 301–308, 1999.

MAH, S. K.; CHUAH, C. K.; LEE, W. P. C.; CHAI, S. P. Ultrafiltration of palm oil–oleic acid–glycerin solutions: Fouling mechanism identification, fouling mechanism analysis and membrane characterizations. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 419–431, 2012.

MAH, S. K.; CHAI, S. P.; WU, T. Y. Dehydration of glycerin solution using pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes. *Journal of Membrane Science*. V. 450, p. 440–446, 2014.

MANOSAK, R. .; LIMPATTAYANATE, S. .; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 1, p. 92–99, 2011.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; OLIVEIRA, S. P. D.; KROUMOV, A. D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology*, v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 17 set. 2014.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6ª Ed., Editora McGraw-Hill International, Nova Iorque, 2001.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . *Química Nova*, v. 33, p. 1279–1284, 2010.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 56, n. 1, p. 7–11, 1996.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Eng Sanit Ambient*, v.1, n.1, p. 29-38, 2009.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; POIRIER, M. A.; CHUNBAO, X. Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin J Chem Eng.*, v. 1, n. 1, 2014.

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.

NAVIGLIO, D.; ROMANO, R.; PIZZOLONGO, F.; SANTINI, A.; 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, p. 399-405, 2007.

NEHER, A.; HAAS, T.; ARNTZ, D.; KLENK, H.; GIRKE, W. *Process for the production of acrolein*, 1993.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESI, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 2223, p. 417–422, 2001.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; WAN YUNUS, W. M. Z. Glycerol Residue - A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. *Journal of Oleo Science*, v. 53, p. 29–33, 2004.

PARENTE, E. J. DE S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: [s.n.].

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. DE. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Cerâmica*, v. 60, p. 171–178, 2014.

POHNDORF, R. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. 2016.

POSADA-DUQUE, J. A.; CARDONA-ALZATE, C. A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. Univ. Bogotá, 2010.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475–493, 2013.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. *Separation Science and Technology*, v. 28, p. 2179–2195, 1993.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation - For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)*. Catalysis Laboratory, University of Illinois at Chicago, 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. Fontes brasileiras de carotenóides. Brasília.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76–77, p. 271–294, 1998.

ROY, G. M. *Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries*. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland, 1995.



- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, 1984.
- SADHUKHAN, S.; SARKAR, U. Production of purified glycerol using sequential desalination and extraction of crude glycerol obtained during trans-esterification of *Crotalaria juncea* oil. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p. 450–458, 2016.
- 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, 2010.
- SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2260–2266, 2010.
- SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SILVA, G. F. Purificação da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 10, n. 4, p. 131–147, 2013.
- SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 1070–1072, 2010.
- SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*, v. 118, p. 341–349, 2013.
- STRATHMANN, H. Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, v. 9, p. 121–189, 1980.
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 118–127, 2013.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TOLEDO, I. B.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILHA, C. M.; FERNANDEZ, F. J. V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, ago. 2005.
- VISENTAINER, J.; SANTOS JÚNIOR, O. *Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e controle de qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras*. 1. ed. Maringá.

WEBER, W. J., SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. *Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.

WEITKAMP, J.; SCHÜTH, F.; KNÖZINGER, H.; ERTL, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2 ed., v. 1. Germany: Wiley-VCH, pg 473-475, 2008.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1143–1149, 2011.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWT, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons. 1. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 235, p. 153-163, 2004.

ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. 2008.

## Apêndice 1

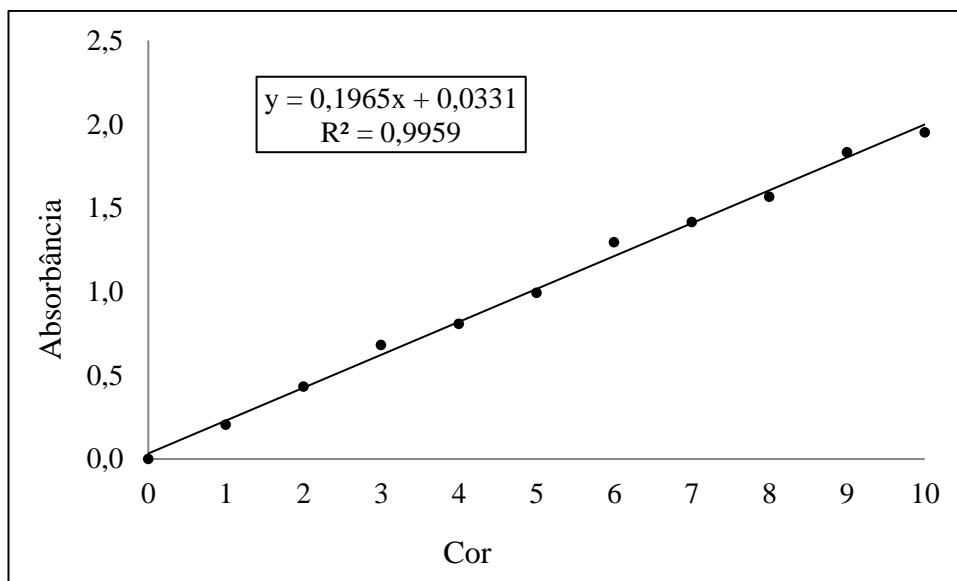


Figura 84. Curva de calibração da variação de cor da glicerina bruta, no comprimento de onda de 397 nm.

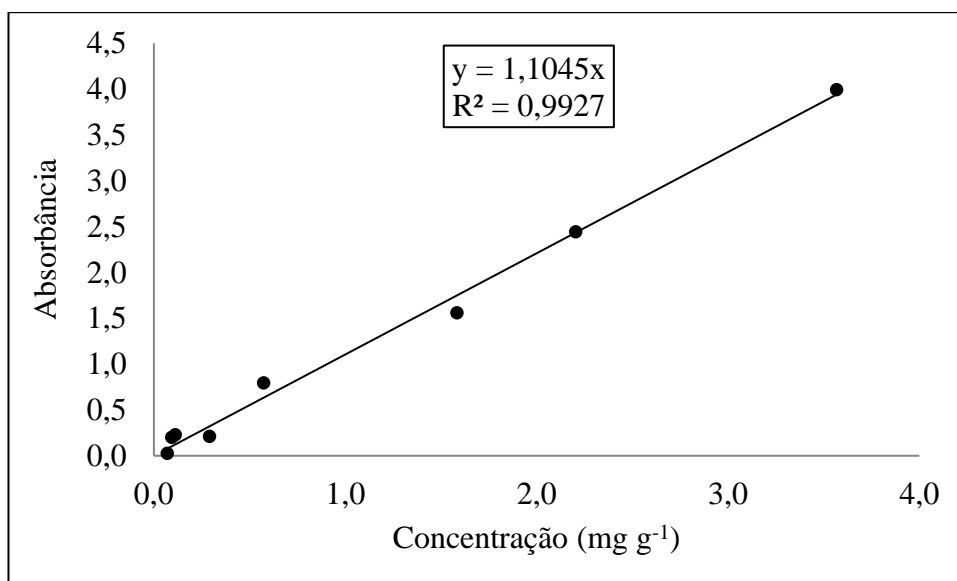


Figura 85. Curva de calibração do  $\beta$ -caroteno em solução (glicerina PA+etanol), no comprimento de onda de 450 nm.