

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Louise Amanda Kühl

**REMOÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO DO SÓDIO RESIDUAL
DA GLICERINA BRUTA OBTIDA NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Florianópolis/SC
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Louise Amanda Kühn

**REMOÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO DO SÓDIO RESIDUAL
DA GLICERINA BRUTA OBTIDA NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis/SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Kühl, Louise Amanda

Remoção por Nanofiltração do Sódio Residual da Glicerina Bruta Obtida na Produção de Biodiesel ; Louise Amanda Kühl ; orientador, Marinho Bastos Quadri ; coorientador, José Vladimir de Oliveira. – Florianópolis, SC, 2017.

111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Glicerina de biodiesel. 3. Separação de sais. 4. Membranas. 5. Modelagem multifísica. I. Quadri, Marinho Bastos. II. De Oliveira, José Vladimir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Louise Amanda Kühn

**REMOÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO DO SÓDIO RESIDUAL
DA GLICERINA BRUTA OBTIDA NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de Novembro de 2017.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
Orientador

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Prof. Dr. Guilherme Zin

Prof. Dr. Marco Di Luccio

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri, agradeço pela orientação, paciência, compreensão e pelos valiosos ensinamentos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira, pela oportunidade, cooperação e incentivo.

À Dra. Mara Cristina Picoli Zenevicz pela dedicação, ajuda e incentivos ao longo de todo este trabalho.

Ao Anderson por toda a calma, força, dedicação e incentivo durante todo o decorrer deste mestrado.

Aos meus pais, Roberto e Josiane, por sempre me apoiarem e acreditarem no melhor de mim.

A todos os colegas dos laboratórios LASIPO e LABSEM, pela amizade e por se mostrarem sempre prestativos.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido através de bolsa de estudos.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e a seus professores, pela oportunidade, ensinamento e por todos os recursos que permitiram a realização deste trabalho.

À Deus, por tudo!

E a todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!!!

RESUMO

O biodiesel é produzido a partir de fontes de energia renováveis, obtido comumente da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador. A glicerina bruta, subproduto da reação de transesterificação, não tem uso imediato devido a presença de sais e outras impurezas. A indústria de biodiesel gera milhões de toneladas de glicerina por ano, e essa quantidade está aumentando cada vez mais devido ao crescimento da produção de biodiesel. Dessa forma, a purificação da glicerina bruta é essencial para sua aplicação em produtos de alto valor agregado. Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de purificação da glicerina pelo uso de membranas, visando a retirada de sais, no caso, o sódio proveniente do catalisador da reação de transesterificação. Para estudar os efeitos da transferência de quantidade de movimento e massa presentes nesse processo de purificação da glicerina, procedeu-se à modelagem matemática e concomitante simulação computacional com o auxílio do software *Comsol Multiphysics*®. Os materiais e condições consideradas foram: membranas de ultrafiltração (UH004) e nanofiltração (NP010, NP030, NF90); temperaturas de 20 °C e 60 °C; pressões de operação de 9 e 10 bar; vazões de alimentação de 0,3 e 0,5 L/min; volumes do reservatório de alimentação com reciclo de 1L e 10 L, utilizando-se de ácido cítrico como agente quelante na concentração de 5%. Amostras das soluções de alimentação, de permeado e de retido foram analisadas para a quantificação de glicerol, sódio e água. As simulações realizadas foram capazes de reproduzir adequadamente os resultados obtidos nos estudos experimentais. Notou-se também que o aumento na pressão do sistema, ao elevar o fluxo de permeado, possibilitou uma maior retenção de sódio. Além disso, constatou-se que a geometria do módulo de filtração não permite o pleno aproveitamento da membrana, uma vez que em aproximadamente 30% de sua área, o fluxo de permeado é muito baixo. Estes resultados demonstram que a modalidade proposta de purificação da glicerina constitui-se numa possibilidade promissora, visto que a redução na concentração de sal no permeado foi constatada de maneira sensível.

Palavras-chave: Glicerina de biodiesel. Separação de sais. Membranas. Nanofiltração. Modelagem multifísica.

ABSTRACT

The biodiesel is produced from renewable energy sources, usually obtained from the reaction of a vegetable oil or animal fat with an alcohol in the presence of a catalyst. Crude glycerin, a byproduct of the transesterification reaction, has no immediate use due to the presence of salts and other impurities. The biodiesel industry generates millions of tons of glycerin per year, and that amount is increasing more and more due to the growth of biodiesel production. Thus, the purification of crude glycerin is essential for its application in products of high added value. In this work, we investigated the possibility of glycerin purification by the use of membranes, aiming at the removal of salts, in this case, the sodium from the catalyst of the transesterification reaction. In order to study the effects of momentum and mass transfer in this glycerin purification process, mathematical modeling and concomitant computational simulation with the help of Comsol Multiphysics® software was performed. The materials and conditions considered were: ultrafiltration (UH004) and nanofiltration membranes (NP010, NP030, NF90); temperatures of 20 °C and 60 °C; operating pressures of 9 and 10 bar; feed rates of 0,3 and 0,5 L/min; volumes of the 1 L and 10 L with recycle, feed solution using citric acid as the chelating agent at 5% concentration. Samples of the feed, permeate and retention solutions were analyzed for the quantification of glycerol, sodium, water, and ash. The simulations performed were able to reproduce properly the results obtained in the experimental studies. It was also noted that the increase in the system pressure, by raising the permeate flux, allowed for a higher retention of sodium. In addition, it was found that the geometry of the filtration module does not allow the full utilization of the membrane since in approximately 30% of its area, the permeate flux is very low. These results demonstrate that the proposed modality of glycerin purification constitutes a promising possibility since the reduction in salt concentration in the permeate was detected in a sensitive way.

Keywords: Biodiesel's glycerin. Separation of salts. Membranes. Nanofiltration. Multiphysics modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Insumos das plantas de biodiesel no Brasil	31
Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil.....	32
Figura 3 - Projeção de produção global de glicerol e preços.....	35
Figura 4 - Processo de separação por membranas.....	40
Figura 5 - Seletividades dos processos de separação por membrana	42
Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial	43
Figura 7 - Resistências à transferência de massa através de membrana	44
Figura 8 - Exemplo da determinação da permeabilidade hidráulica	47
Figura 9 - Mecanismo de complexação de ácido cítrico com metais	48
Figura 10 - Uma partição de elementos finitos de um domínio Ω nas coordenadas (x,y)	51
Figura 11 - Esquema de funcionamento da unidade de filtração tangencial utilizada nos experimentos.....	57
Figura 12 - Geometria do módulo de membrana.....	65
Figura 13 - Geometria adotada para a simulação	66
Figura 14 - Perfil de concentração através da membrana.....	68
Figura 15 - Fluxo de permeado para diferentes malhas	74
Figura 16 - Malha utilizada nas simulações	75
Figura 17 - Tensão de cisalhamento pela taxa de deformação das correntes	78
Figura 18 - Permeabilidade hidráulica para a água ultrapura.....	82
Figura 19 - Permeabilidade para a solução de glicerina.....	83
Figura 20 - Fluxo permeado através da membrana.	85
Figura 21 - Volume de permeado acumulado	88
Figura 22 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 1	90
Figura 23 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 2	91
Figura 24 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 3	92
Figura 25 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 4	93
Figura 26 - Concentração de sódio para o Caso 5	94
Figura 27 - Concentração de sódio através da membrana para o Caso 1	95
Figura 28 - Perfis de concentração no sistema para o Caso 1	96
Figura 29 – Concentração por polarização para o Caso 4.....	97
Figura 30 - Perfil de velocidades em 120 min para o Caso 1	98
Figura 31 - Campo de velocidades para o Caso 1	99

Figura 32 – Evolução do fluxo de permeado com o tempo para todos os casos.....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação geral da glicerina.....	38
Tabela 2 - Principais características das membranas utilizadas	55
Tabela 3 - Estudos de caso	61
Tabela 4 - Parâmetros da membrana utilizados na simulação.....	71
Tabela 5 - Resultado do estudo da malha.....	73
Tabela 6 - Especificação membranas	77
Tabela 7 - Viscosidades das amostras	79
Tabela 8 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 1	80
Tabela 9 - Resultados de concentração de glicerol, água e sódio para o Caso 2.....	80
Tabela 10 – Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 3.....	81
Tabela 11 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 4.....	81
Tabela 12 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 5.....	81
Tabela 13 - Permeabilidade Hidráulica para a água ultrapura.....	83
Tabela 14 - Permeabilidade para a solução de glicerina	84
Tabela 15 - Resistências ao fluxo de permeado	86
Tabela 16 – Contribuição de cada resistência ao fluxo de permeado....	87
Tabela 17 - Volume permeado simulado	89
Tabela 18 - Comparação dos principais resultados	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

EDOs - Equações diferenciais ordinárias

EDPs - Equações diferenciais parciais

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético

FCC - Food Chemical Codex

FDA - Food and Drug Administration

GRAS - Generally Recognized as Safe

MEF - Método dos Elementos Finitos

MF – Microfiltração

MMC – Massa Molar de Corte

NF – Nanofiltração

OI - Osmose inversa

PSM - Processo de separação por membranas

UF – Ultrafiltração

USP - United States Pharmacopeia

NOMENCLATURA

- A_p - Área de permeação
 Φ_B - Constante de associação para o solvente
 c_i - Concentração do soluto
 C_p - Concentração do permeado na saída do sistema
 C_{ali} - Concentração de alimentação
 C_c - Concentração do concentrado
 C_i - Concentração
 C_{in} - Concentração inicial da solução de alimentação
 C_p - Concentração do permeado
 C_{GLIC} - Concentração de glicerol na amostra
 C_{H_2O} - Teor de água na amostra
 C_{NaOH} - Concentração real da solução de NaOH
 $D_{e,i}$ - Coeficiente de difusão efetiva
 D_i - Coeficiente de difusão
 ε_p - Porosidade da membrana
 F_C - Fator de correção
 I - Vetor unitário
 J - Fluxo do permeado
 J_F - Fluxo de permeado final
 J_w - Fluxo de permeado final da compactação
 J_{wf} - Fluxo de permeado após a limpeza
 k - Permeabilidade
 K - Coeficiente de partição adimensional
 l - Espessura da membrana
 L - Permeabilidade
 L_p - Permeabilidade hidráulica
 L_G - Permeabilidade da glicerina
 M_a - Massa da amostra
 M_B - Massa molecular do solvente
 n - Vetor normal à fronteira
 N_i - Fluxo molar de massa
 ΔP - Diferença de pressão entre os dois lados da membrana
 ρ - Massa específica

P - Pressão
 P_M – Diferença de pressão entre os lados da membrana
 r – Raio do poro
 R - Coeficiente de rejeição
 R_a - Resistência de adsorção
 R_b - Resistência de bloqueio de poros
 R_F – Resistência do *fouling*
 R_g - Resistência da camada de gel
 R_M - Resistência da membrana
 R_p – Resistência da polarização e camada gel polarizada
 R_{pc} - Resistência da polarização de concentração
 R_T - Resistência total
 t - Tempo
 t_c - Tempo de coleta
 T - Operador de transposição
 T - Temperatura
 τ_i – Tortuosidade
 τ_{yx} – Tensão de cisalhamento
 V_{PS} - Vazão de permeado que saiu do sistema
 μ_B - Viscosidade da solução
 u - Velocidade
 μ - Viscosidade dinâmica
 μ_p - Viscosidade do permeado
 μ_w - Viscosidade da água
 V - Volume gasto
 V_1 - Volume da solução de NaOH gasto na amostra
 V_2 - Volume da solução de NaOH gasto no branco
 V_A - Volume molar do soluto no ponto de ebulição normal
 V_p - Volume de permeado
 V_{in} - Volume inicial de solução no recipiente de alimentação
 Ω - Domínio de cálculo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 Objetivo Geral	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 BIODIESEL	29
2.2 GLICERINA	33
2.2.1 Usos e Aplicações da Glicerina.....	36
2.2.2 Técnicas de Purificação e Tratamento da Glicerina Bruta	37
2.2.2.1 Método Convencional para Purificação da Glicerina Bruta.....	38
2.2.2.2 Método de Troca Iônica para Purificação da Glicerina Bruta ...	39
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	39
2.3.1 Tipos de membranas	41
2.3.2 Tipos de filtração.....	42
2.3.3 Resistências ao escoamento.....	43
2.3.4 Fluxo permeado e Seletividade.....	45
2.3.5 Transporte através da membrana	46
2.3.6 Permeabilidade hidráulica.....	46
2.4 AGENTE QUELANTE.....	47
2.5 REOLOGIA DE FLUIDOS	48
2.6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS.....	49
2.7 ESTADO DA ARTE.....	51
2.7.1 Estado da arte para a purificação da glicerina por membranas	51

2.7.2 Estado da arte para simulação de processos com membranas	53
3 METODOLOGIA	55
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
3.1.1 Material	55
3.1.1.1 Membranas	55
3.1.2 Preparo da solução de alimentação	56
3.1.3 Compactação da membrana	56
3.1.4 Purificação de glicerina por membrana	57
3.1.5 Limpeza Física e Química	57
3.1.6 Análise dos Dados	58
3.1.6.1 Determinação da Permeabilidade	58
3.1.6.2 Determinação das Resistências ao Escoamento	59
3.1.7 Definição dos estudos de caso	60
3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	61
3.2.1 Quantificação do teor de água por Karl-Fischer	61
3.2.2 Quantificação do teor de glicerol	62
3.2.3 Quantificação da concentração de sódio	63
3.2.4 Reologia	63
3.3 MÉTODOS NUMÉRICOS	63
3.3.1 Definição do Modelo	63
3.3.1.1 Geometria	64
3.3.1.2 Transferência de Massa	66
3.3.1.3 Transferência de quantidade de movimento	70
3.3.2 Parâmetros utilizados nas modelagens matemáticas	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 ESTUDO DA MALHA	73

4.2 SELEÇÃO DA MEMBRANA.....	76
4.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	77
4.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	79
4.4.1 Resultados quantitativos.....	79
4.4.2 Permeabilidade hidráulica e para a solução de glicerina	82
4.4.3 Fluxo Permeado.....	84
4.4.4 Resistências ao escoamento.....	85
4.4.5 Volume de permeado acumulado.....	87
4.4.6 Concentração de Sódio.....	89
4.4.7 Velocidade.....	97
4.5 COMPARANDO OS DIFERENTES CASOS.....	100
5 CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

Entre as principais razões para o aumento da produção e da procura de biocombustíveis estão o aumento dos preços do petróleo, a mudança climática global e melhorar a estabilidade energética, que é uma preocupação crescente em todo o mundo. Além disso, trazem benefícios para a agricultura e as zonas rurais, os quais são uma oportunidade para aumentar o desenvolvimento econômico em muitos países em desenvolvimento (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013).

Os dois biocombustíveis mais comumente explorados são o biodiesel produzido a partir de óleo animal ou vegetal e o bioetanol, os quais podem efetivamente reduzir a dependência mundial dos combustíveis fósseis e a emissão de gases do efeito estufa. O biodiesel é produzido principalmente por reação de transesterificação de gorduras animais ou óleos vegetais (triglicerídeos) com metanol ou etanol na presença de um catalisador. Durante a reação de transesterificação, a glicerina bruta é o principal coproduto, representando cerca de 10% em massa do produto de biodiesel (NANDA et al., 2014).

Devido ao crescimento da produção de biodiesel no Brasil, consequentemente, tem-se um crescimento na produção de glicerina. Dessa forma, com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol, torna-se necessário a busca por alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. No entanto, o glicerol bruto apresenta impurezas, como água, álcool, sais, ésteres e óleo residual que lhe atribuem baixo custo. Para aproveitar a glicerina em inúmeras aplicações industriais (aditivos para a indústria farmacêutica, química e de alimentos) é necessário retirar as impurezas (RIVALDI et al., 2008).

A economia de biodiesel, bem como a de glicerol, pode ser influenciada pela forma em que o glicerol e outros subprodutos são utilizados (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013), pois a rentabilidade de vários processos químicos é influenciada pela venda de seus subprodutos. Portanto a purificação da glicerina bruta contribui para a viabilidade do biodiesel (YANG; HANNA; SUN, 2012).

Os processos de separação por membranas vêm ganhando espaço cada vez maior nas etapas de separação dos processos industriais, uma vez que estas tecnologias podem ter custo de capital e de funcionamento inferiores aos dos processos de separação clássicos. Membranas são barreiras finas que permitem passagem do solvente e retêm parcialmente

o soluto. Assim, o processo de separação por membranas é utilizado para separar determinados componentes indesejados de uma mistura (STREIT, 2011).

A utilização de membranas é um método promissor para a purificação da glicerina bruta, visando aplicá-la em produtos de alto valor agregado. Este trabalho, tem como objetivo purificar a glicerina bruta utilizando membranas de ultrafiltração e nanofiltração, para retirada de sódio proveniente do catalisador da reação de transesterificação, além de modelar e simular o processo de nanofiltração de glicerina.

Utilizou-se o *software Comsol Multiphysics®* para a modelagem e simulação do processo de separação por membrana, para representar de maneira simples e concisa os fenômenos envolvidos no sistema. O *software* utiliza o método dos elementos finitos para a resolução das equações de transferência de quantidade de movimento e massa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar um estudo experimental e de modelagem da filtração por membranas como método para a purificação da glicerina bruta obtida na produção de biodiesel por transesterificação, visando a separação do sódio residual do catalisador.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, tem-se:

- 1) Selecionar, dentre um rol de opções, a membrana mais adequada para a remoção do sódio;
- 2) Determinar experimentalmente as viscosidades dinâmicas da glicerina bruta, suas soluções aquosas, permeados e fração retida;
- 3) Determinar a influência das variáveis de processo (temperatura, vazão de alimentação, diferencial de pressão e volume da solução de alimentação) na vazão de permeado e na remoção do sódio da glicerina;
- 4) Construção de um modelo matemático fundamentado sobre a técnica dos elementos finitos apto a considerar aspectos operacionais, geométricos e fenomenológicos;
- 5) Estabelecer condições operacionais e caracterizar coeficientes e parâmetros fenomenológicos a serem adotados no estudo de modelagem e simulação;
- 6) Reproduzir os resultados experimentais utilizando um modelo numérico construído em geometria bidimensional do sistema de separação por membrana, como ferramenta para aprofundar o entendimento e quantificação dos fenômenos envolvidos no processo;
- 7) Avaliar a efetividade do módulo de nanofiltração e adequação de sua geometria por meio de simulação numérica apta a pôr em evidência perfis de velocidade de escoamento e concentração de sódio para os casos estudados;
- 8) Quantificação das diferentes modalidades de resistência ao fluxo de permeado presentes no processo;
- 9) Determinação de índices de retenção de sódio de maneira a atestar a viabilidade do método proposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A utilização de fontes alternativas de energia é uma das maiores prioridades atuais devido à preocupação pela redução da poluição e a crise energética. Nesse contexto os biocombustíveis são considerados o principal passo para a redução da poluição e substituição de combustíveis fósseis (TEIXEIRA; MADEIRA JUNIOR; MACEDO, 2014).

Neste sentido, o biodiesel tem atraído inúmeros pesquisadores por ser uma alternativa viável para o rápido esgotamento das reservas de combustíveis fósseis. Além de ser um combustível que utiliza fontes de energia renováveis, o biodiesel tem numerosos fatores ambientais atraentes, como a biodegradabilidade, baixo teor de enxofre, não-toxicidade, a baixa emissão de poluentes como hidrocarbonetos e monóxido de carbono e não contribui para o aumento dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera. Possui um alto ponto de fulgor, o qual é mais seguro para armazenagem e manuseio, melhor viscosidade e poder calorífico semelhante ao dos combustíveis fósseis. Também apresenta benefícios para o motor, como alto número de cetanos, combustão mais completa e melhor lubrificação se comparado ao diesel de petróleo. Pode ser utilizado puro ou em blends com diesel fóssil sem adaptação do motor do veículo (AARTHY et al., 2014; OMAR; AMIN, 2011; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013).

O Brasil foi um dos primeiros países a usar energia limpa, com o objetivo de reduzir emissões de dióxido de carbono. Em 1973, foi realizado um programa de substituição em larga escala dos combustíveis veiculares derivados de petróleo por álcool (Proálcool). Por volta de 1980, aproximadamente 95% dos automóveis produzidos no Brasil foram alterados para a combustão do etanol. Em 2003, os veículos bicombustíveis eram compostos por mais de 80% dos veículos novos vendidos no Brasil (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009).

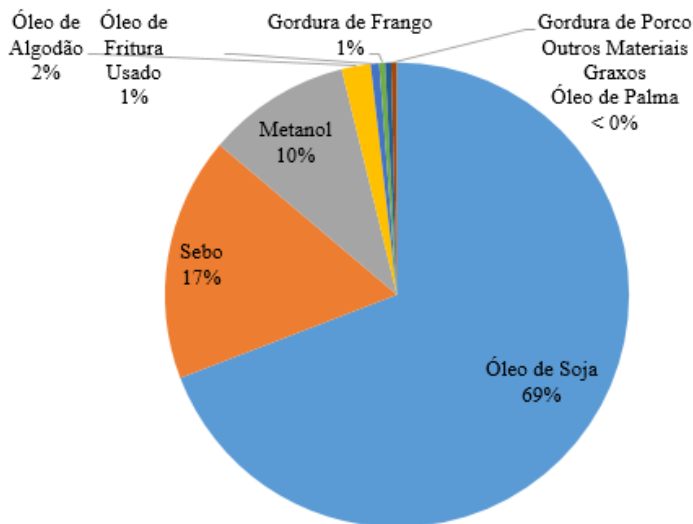
O biodiesel comercial é produzido, em sua maioria, pela reação de transesterificação, que é a reação de um óleo vegetal ou uma gordura animal com um álcool simples, em geral, metanol ou etanol na presença de um catalisador, ácido ou básico. Nessa reação, as moléculas principais dos óleos e gorduras, triacilgliceróis, são convertidos em ácidos graxos e glicerina (MENDES; SERRA, 2012). Na reação de transesterificação é frequente o uso do hidróxido de sódio como

catalisador por apresentar baixo custo (CARMONA et al., 2009). Diversos álcoois podem ser utilizados no processo de transesterificação, incluindo metanol, etanol, iso-propanol e butanol, porém o metanol é o mais utilizado para a produção industrial, devido ao seu baixo custo e maior disponibilidade. Além disso, os ésteres produzidos por metanol têm menor viscosidade do que os produzidos por etanol.

O Brasil possui grande disponibilidade de matéria-prima para a produção de biodiesel, além do crescimento contínuo da indústria de óleos vegetais e etanol adquirindo uma grande vantagem para a produção e a comercialização de biodiesel (RIVALDI et al., 2008). Porém, o grande obstáculo para a sua comercialização em comparação ao óleo diesel derivado do petróleo é o custo da matéria-prima, geralmente óleo vegetal refinado, que aumenta o custo de produção de biodiesel. Para melhorar sua viabilidade econômica, pode-se utilizar matérias primas de baixo custo, como óleo de fritura usado ou gorduras animais, entretanto o biodiesel produzido com matérias primas menos nobres possui alta presença de ácidos graxos livres e água. A presença dessas impurezas, na transesterificação alcalina, pode causar saponificação de ácidos graxos livre e reações de hidrólise que reduzem o rendimento do biodiesel (OMAR; AMIN, 2011).

A principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil no ano de 2014 foi o óleo de soja (69,2%), seguido do sebo bovino (17,0%). Na Figura 1 pode-se observar os principais insumos utilizados nas plantas de biodiesel no Brasil para o ano de 2014 (BRASIL, 2015).

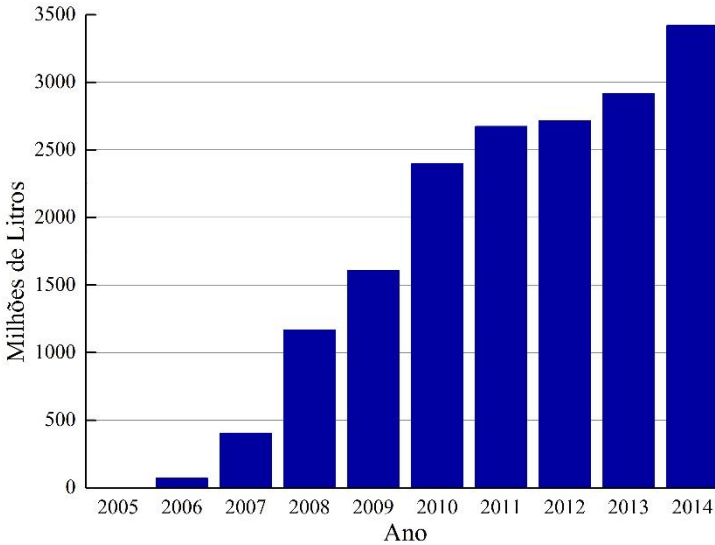
Figura 1 - Insumos das plantas de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de Brasil (2015, p. 118)

Conforme o Balanço Energético Nacional 2015 – ano base 2014, publicado pelo Ministério de Minas e Energia, a produção de biodiesel B100, que é o biodiesel puro, no ano de 2014 foi de 3,4 bilhões de litros, 17,2% maior do que no ano anterior. A produção de glicerina bruta tem aumentado consideravelmente, uma vez que é formada como coproduto da produção de biodiesel, o qual vem continuamente aumentando sua capacidade de produção, conforme observado na Figura 2.

Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de Brasil (2015, p. 60)

A partir de 2005 a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel comercializado ao consumidor final passou a ser obrigatória. Atualmente a porcentagem de biodiesel obrigatória é de 8%, e de acordo com a Lei nº 13.263/2016, terá um incremento de um ponto percentual a cada 12 meses, ou seja, 9% até 2018 e 10% até 2019 (BRASIL, 2016). Essa medida representa uma garantia de demanda para o Brasil, segundo maior consumidor de biodiesel do mundo, o que deverá aumentar ainda mais a produção de biodiesel.

No final da síntese de biodiesel, o produto da reação é separado em duas fases, biodiesel e glicerina bruta, a glicerina é mais densa, logo se deposita no fundo do frasco. A produção de biodiesel gera cerca de 10% em massa de glicerina como coproduto (YANG; HANNA; SUN, 2012). A glicerina bruta possui, em média, 50% de glicerol em massa, contendo também álcool, catalisador e sabão. A purificação dessa glicerina começa com um tratamento ácido para converter os sabões em ácido graxo livre e sais. Ácidos graxos não são solúveis em glicerina e são separados do topo e reciclado para o processo, em seguida o metanol é recuperado por destilação a vácuo. Neste ponto, os sais permanecem

na glicerina, a qual está em solução aquosa e com uma pureza de 85% em massa. A purificação da glicerina é necessária antes de poder ser utilizada como matéria-prima para a produção de outros produtos (CARMONA et al., 2009).

A rentabilidade de vários processos químicos depende, em parte, da venda de subprodutos, isso permite a redução de custos da produção e conseqüentemente, aumentando o lucro do processo. Dessa forma, a purificação da glicerina, ou seu reaproveitamento direto, sem tratamento, aumenta a viabilidade do processo de produção de biodiesel, permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis (RIVALDI et al., 2008).

2.2 GLICERINA

A glicerina foi descoberta pelo químico sueco Karl Scheele em 1779, que aqueceu uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva e a extraiu com água. Em 1784, ele observou que a mesma substância poderia ser produzida de outros óleos vegetais e gorduras animais. Ele chamou essa nova substância de “o princípio doce das gorduras” devido ser característica da glicerina o sabor doce. Em 1811, a glicerina foi nomeada por Chevreul, proveniente da palavra grega *glyceros*, a qual significa doce (BEHR et al., 2008).

Desde 1959, o glicerol é reconhecido como uma substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos e também como substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe) pela agência Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de nº 386, de 5 de agosto de 1999 (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol, sendo o restante uma pequena quantidade de água. O glicerol é uma molécula com três átomos de carbono, cada uma ligada a uma hidroxila, ou seja, a molécula de glicerol tem três grupos hidroxílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água. Em sua forma pura, o glicerol, apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, higroscópico (absorve umidade), inodoro, oleoso, de sabor doce, solúvel em água e em álcool, insolúvel em hidrocarbonetos (FERREIRA, 2009; MENDES; SERRA, 2012).

O glicerol é abundante na natureza, uma vez que ele é o componente estrutural de diversos lipídios. É também um dos principais solutos compatíveis, sendo amplamente produzido em resposta à diminuição da atividade extracelular da água durante osmose regulada em leveduras. Devido à sua ampla ocorrência na natureza, muitos microrganismos utilizam o glicerol como única fonte de carbono e energia. O glicerol pode substituir os carboidratos tradicionais, tais como sacarose, glicose e amido, em alguns processos de fermentação industrial (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009).

A glicerina possui uma extensa quantidade de aplicações industriais que diariamente utilizam o glicerol em diversas áreas como farmacêutica, médica, alimentos (adoçantes em balas e bolos), detergentes, plastificante, cosméticos, artigos de higiene pessoal (cremes dentais e sabonetes), lubrificante na produção de papel, na fabricação de resinas e aditivos, indústria têxtil, tintas de impressão e revestimentos de superfície. É também largamente utilizada na produção de diversos polímeros como um produto secundário da produção de glicerol (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

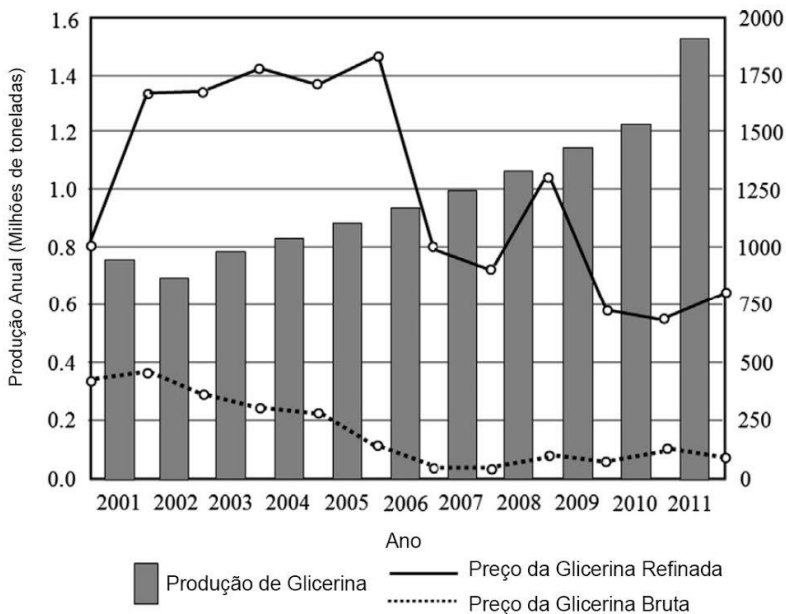
A produção sintética de glicerina, a partir de cloreto de alil via epícloridrina encontra-se em declínio devido ao excesso no mercado de glicerol proveniente de biodiesel (RIVALDI et al., 2008).

O mercado de glicerina acompanha a ascensão da produção de biodiesel, uma vez que na produção de biodiesel por transesterificação é inevitável a formação de glicerina como coproduto, para cada 10 toneladas de biodiesel produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais, são geradas 1 tonelada de glicerina. Logo, o aumento da produção de biodiesel, gera uma maior quantidade de glicerina bruta, a qual necessita de tratamento para alcançar o valor comercial desejado. Dessa forma, o tratamento da glicerina proveniente da produção do biodiesel evita que ela se torne um problema ambiental e econômico na cadeia de produção de biodiesel (APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012).

A união europeia, maior produtor mundial, tem produzido biodiesel em escala industrial desde 1992. Depois de 20 anos de uso comercial na Europa, o biodiesel tem demonstrado o seu valor como um combustível alternativo em motores a diesel. A produção de glicerol bruto proveniente desse processo tem aumentado na mesma proporção e no futuro presume-se que haja um excesso de glicerol no mercado mundial (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013).

De acordo com Quispe, Coronado, Carvalho Junior (2013), em 2007, a Ásia foi a maior produtora de glicerina, responsável por mais de 44% da produção mundial, a Europa Ocidental produziu cerca de 35%. Essas duas regiões e os Estados Unidos foram responsáveis por pelo menos 91% da produção mundial nesse ano. A Figura 3 apresenta a produção de glicerol mundial e as médias de preços da glicerina bruta e refinada, para os anos entre 2001 a 2011. Segundo Yang, Hanna e Sun (2012), a baixa no preço do glicerol refinado em 2007 foi devido ao grande excedente de glicerol bruto produzido com o aumento das plantas de biodiesel no mundo.

Figura 3 - Projeção de produção global de glicerol e preços



Fonte: Adaptado de Quispe, Coronado e Carvalho Junior (2013)

A glicerina bruta proveniente da reação de transesterificação de triglicerídeos e álcool contém muitos contaminantes que diminuem sua qualidade, como água, resíduos do catalisador (sais inorgânicos como Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}), ésteres, álcool (metanol ou etanol), óleo residual e outras impurezas, que diminuem o valor agregado. Sendo assim, o processo de purificação ou o aproveitamento direto do glicerol torna-se interessante, pois aumenta a viabilidade do processo produtivo de

biodiesel, tornando-o competitivo no mercado (HASHEMINEJAD et al., 2011).

Nas diversas aplicações da glicerina como em fármacos, alimentos, resinas alquídicas, polióis e explosivos, a pureza é de fundamental importância nos processos de síntese destes derivados, requerendo-se preferencialmente teores entre 80 a 95% e, em torno 99,5%, no caso da chamada glicerina técnica e na aplicada na indústria farmacêutica (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006).

Assim, a possibilidade de conversão da glicerina nos mais variados derivados depende da sua purificação e do seu custo. Conforme Zhou et al. (2008), a purificação do glicerol é uma chave econômica e tecnológica de interesse no processo industrial do biodiesel.

Alguns processos de purificação de glicerina bruta, incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção principalmente de íons potássio e sódio, utilizados como catalisadores. Porém, os custos de purificação são elevados e inacessíveis para pequenos e médios produtores de biodiesel, tornando-se esse subproduto dispensável, podendo ser descartada no meio ambiente sem nenhum tratamento, ocasionando problemas ambientais (APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012).

A purificação da glicerina bruta, utilizando métodos de purificação de baixo custo, permite aumentar o rendimento das plantas de biodiesel. A troca iônica, adsorções e tecnologias de membrana têm sido aplicadas para a eliminação de cloreto de sódio em meios aquosos (CARMONA et al., 2009).

Nesse contexto, a busca por formas de tratamento da glicerina é de extrema importância, uma vez que garante o fluxo de produção de biocombustível e, ainda, oferece suporte destinando um subproduto ou coproduto da produção de biocombustíveis.

2.2.1 Usos e Aplicações da Glicerina

O glicerol além de ser barato e abundante, apresenta maior grau de redução de açúcares o que oferece a oportunidade de obter produtos químicos reduzidos, como succinato, etanol, xilitol, propionato, hidrogênio, entre outros, a rendimentos mais elevados do que aqueles obtidos utilizando açúcares (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009).

Em formulações farmacêuticas, a glicerina é utilizada para melhorar a suavidade, promovendo lubrificação e umectação encontrada em diversos produtos cosméticos onde a hidratação é desejada, como em

condicionadores de cabelos. Também em xaropes para tosse, expectorantes, medicamentos para ouvido, anestésicos, antissépticos e transportador de antibióticos. Como componentes de polímeros, o glicerol é utilizado como éster poliglicerol em lubrificantes e surfactantes biodegradáveis. Poliglicerol e metacrilato de poliglicerol utilizados como tratamento de madeira para melhorar a estabilidade. O glicerol também pode ser utilizado como emolientes em cremes dentais, cremes e loções para a pele, desodorantes e maquiagem. O glicerol ainda, pode ser utilizado par preservar a frescura de produtos de tabaco, e é utilizado na produção de resina alquídica. Na produção de papel, o glicerol é utilizado como plastificante e lubrificante, e na indústria têxtil é utilizado para lubrificar, dimensionar e suavizar fios e tecidos (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

O glicerol quando utilizado em determinadas aplicações, principalmente em produtos farmacêuticos e de setores associados a alimentação, deve atender a certos requisitos e normas, conforme descrito a seguir (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

2.2.2 Técnicas de Purificação e Tratamento da Glicerina Bruta

Os processos de purificação visam facilitar a utilização do glicerol pela remoção de impurezas indesejáveis de acordo com diferentes conjuntos de padrões e finalidades. A glicerina refinada presente no mercado é classificada em três tipos, baseados na sua pureza e finalidade: Grau Técnico, United States Pharmacopeia (USP) e Food Chemical Codex (FCC). A glicerina de grau técnico é utilizada principalmente como matéria prima para outros processos químicos e não para alimentos ou medicamentos. Enquanto a glicerina FCC é principalmente derivada de óleos vegetais é apropriada para uso alimentício. Já a glicerina USP é derivada de gorduras animais ou óleos vegetais é adequada para a indústria farmacêutica e de alimentos (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Os tipos de glicerina com seus respectivos teores de glicerol estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificação geral da glicerina

Tipos de Glicerina	Teor de Glicerol (%)	Fonte/Aplicação
Glicerina Bruta	70-90%	Coproducto da produção de biodiesel
Grau Técnico	99,5%	Aplicação Industrial
United States Pharmacopeia (USP)	99,5%	Usado em cosméticos, fármacos e alimentos
Food Chemical Codex (FCC)	99,7%	Usado na indústria alimentícia

Fonte: Ardi, Aroua e Hashim (2015)

A glicerina bruta contém composições diferentes quando é proveniente de diferentes matérias primas e processos químicos. Porém, dependendo da finalidade da glicerina, a presença de alguns contaminantes é aceita (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

Uma etapa inicial comum para vários processos de purificação de glicerina é a separação química de sabões, gorduras e outras impurezas orgânicas que são removidas por filtração e/ou centrifugação. A purificação final é completada geralmente por destilação a vácuo, seguida por branqueamento por carvão ativado em plantas de grande operação ou troca iônica seguida por flash drying para remoção da água em plantas de menor capacidade. A destilação a vácuo é um processo muito caro em termos de investimento inicial e consumo de energia e nem sempre pode ser realizado de forma contínua. Além disso, devido a separar as impurezas de glicerol de maior ponto de ebulição da mistura, é constantemente submetida a tensões térmicas que conduzem a consideráveis perdas de glicerina devido à decomposição (SDRULA, 2010).

2.2.2.1 Método Convencional para Purificação da Glicerina Bruta

O método convencional consiste das etapas de acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação. Segundo Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) a destilação a vácuo tem sido um método eficiente para a recuperação de glicerol proveniente da glicerina bruta, pois pode produzir um elevado rendimento de glicerol de elevada pureza. Porém esse processo demanda grande quantidade de energia, devido ao elevado calor específico do glicerol, que carece de alta energia para vaporização.

2.2.2.2 Método de Troca Iônica para Purificação da Glicerina Bruta

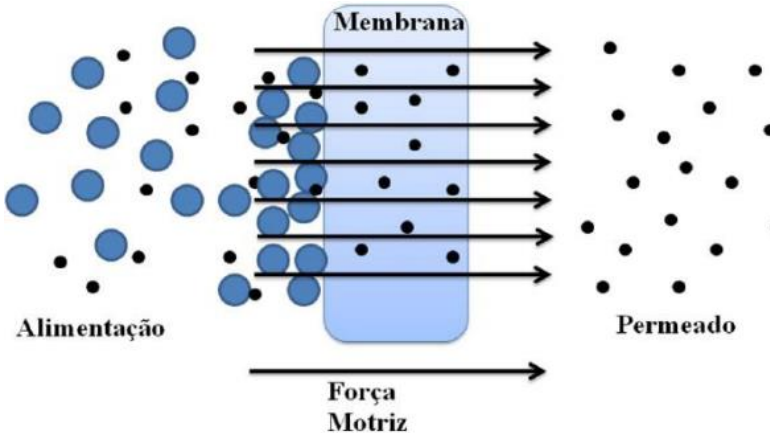
Técnicas de troca iônica têm sido aplicadas para a purificação da glicerina bruta. Esse procedimento é baseado no uso de resinas de troca iônica para o refino da glicerina obtida da hidrólise ou transesterificação. Para tratamento de glicerina proveniente da saponificação, um pré-tratamento é indicado para remoção de contaminantes como por exemplo, a acidificação.

O método de purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos com resinas do tipo I (cátion forte e ânion fraco), e o tipo II (cátion fraco e ânion forte). Este processo ocorre de forma eficiente com soluções diluídas (25-40%) de glicerina. A passagem através das resinas também elimina traços de ácidos graxos, cor, odor, e outras impurezas minerais presentes. Na etapa seguinte, a solução desta glicerina purificada passa por evaporadores de múltiplo efeito obtendo um produto com pureza maior que 99% (BAILEY; HUI, 2005). Porém, a troca iônica não é economicamente viável, devido ao alto teor de sal contido na glicerina, a menos que seja utilizado em soluções diluídas de glicerina para polir um baixo teor de glicerina (SDRULA, 2010).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas (PSM) fundamenta-se na separação de um ou mais compostos por meio de uma barreira semipermeável ou permeável, a qual permite a passagem molecular de solventes em uma solução, mas restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos), mediante a aplicação de uma força motriz. O permeado é a fração que transpassa a membrana, e rejeito é a fração que fica retida. A Figura 4 apresenta um esquema de processo de separação por membranas (ALVES, 2012; LEAL, 2007).

Figura 4 - Processo de separação por membranas



Fonte: Alves (2012)

As principais vantagens do processo de separação por membranas, em relação aos outros processos de purificação, são a alta seletividade, a facilidade de operação e de mudança de escala, utilização de baixas temperaturas, preservação dos compostos e conseqüentemente menor gasto energético (ALVES, 2012). As propriedades que determinam o desempenho ou a eficiência de uma membrana são alta seletividade e fluxo de permeado, baixa tendência a incrustações, boa estabilidade mecânica, térmica e química sob condições de operação e boa compatibilidade com o ambiente de operação (LEAL, 2007).

Uma força motriz é aplicada para que ocorra o transporte de uma espécie através da membrana, a força motriz pode ser tanto um gradiente de potencial químico como elétrico. Como geralmente se utiliza em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso apenas como diferença de pressão hidráulica, concentração e pressão parcial. Em processos de separação por membranas porosas, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana e o fluxo é fundamentalmente convectivo (ALVES, 2012).

Os processos de MF, UF, NF e osmose inversa (OI) são considerados uma extensão da filtração clássica, que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes cada vez mais fechados, ou seja, poros cada vez menores. No caso da OI, considera-se que não existam poros na superfície da membrana. Como membranas com poros menores têm maior resistência a transferência de massa, é necessário utilizar altas

pressões de operação para que seja possível obter fluxos de permeado viáveis (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

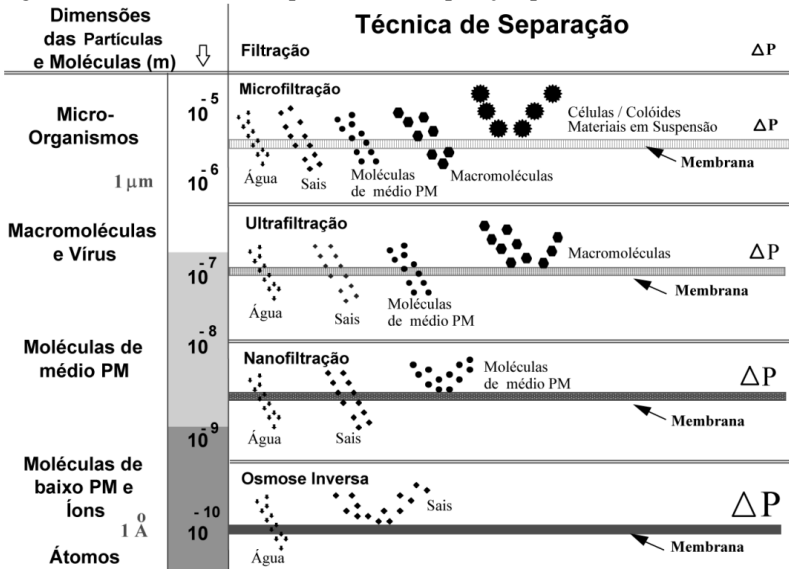
2.3.1 Tipos de membranas

Com base na morfologia, as membranas podem ser divididas em densas e porosas. Uma membrana é considerada densa quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, por isso são utilizadas para promover a separação de moléculas de baixa massa molar, como é o caso das membranas de OI. Já uma membrana é denominada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Dessa forma, a capacidade de seletividade das membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso para os processos de MF, UF, e NF (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas de microfiltração apresentam poros com diâmetros entre 0,1 e 10 μm . Dessa forma, o processo de microfiltração é muito utilizado para separações sólido-líquido e operações de pasteurização. Já as membranas de ultrafiltração apresentam poros de menores dimensões, em torno de 2 a 100 nm. Por esse motivo, possui vasta aplicação, como operações de concentração, purificação de soluções de macromoléculas e troca de tampão (NUNES, 2013).

A separação dos componentes da solução é obtida restringindo a passagem do material indesejado por uma barreira seletiva semipermeável. O transporte na membrana é afetado pela difusão das moléculas individuais, temperatura, gradiente de pressão e diferença de concentração (ATADASHI, 2015). A Figura 5 ilustra a seletividade e as principais características dos processos de MF, UF, NF e OI.

Figura 5 - Seletividades dos processos de separação por membrana



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006)

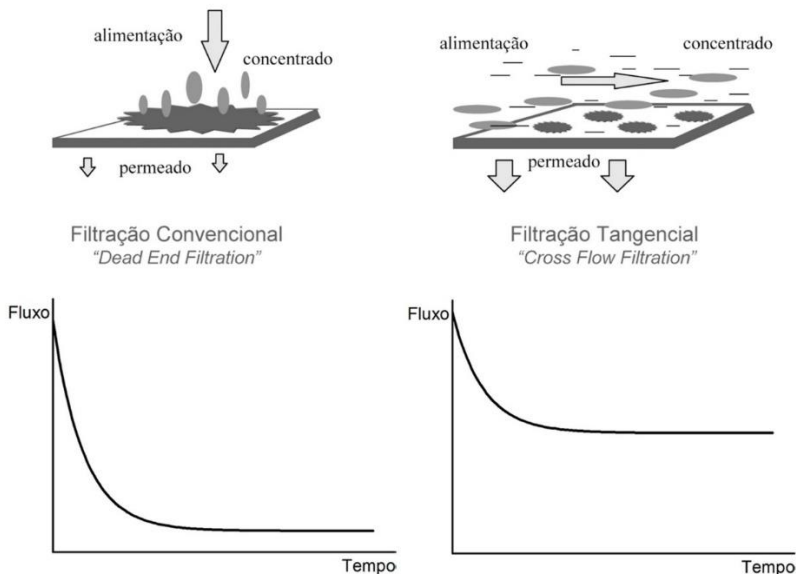
As membranas poliméricas são compostas de matérias poliméricas sintéticas como as poliamidas, polissulfonas, poliétersulfona, poli(flúoreto de vinilideno) e poliácilonitrila. Esses polímeros proporcionam melhoras significativas nas resistências mecânica, química e térmica das membranas (LEAL, 2007).

2.3.2 Tipos de filtração

Os processos de separação por membranas podem ser operados pela filtração convencional (*dead-end filtration*) ou em escoamento tangencial (*cross-flow filtration*). Na filtração convencional uma solução ou suspensão é pressionada contra a membrana, o permeado passa pela membrana e o soluto ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se próximo à superfície da membrana, o que ocasiona na formação de uma torta, uma vez que a polarização aumenta. Na filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a esta (LEAL, 2007). A Figura 6 apresenta a comparação esquemática entre a filtração

convencional e a tangencial bem como as curvas típicas de fluxo permeado em função do tempo.

Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial

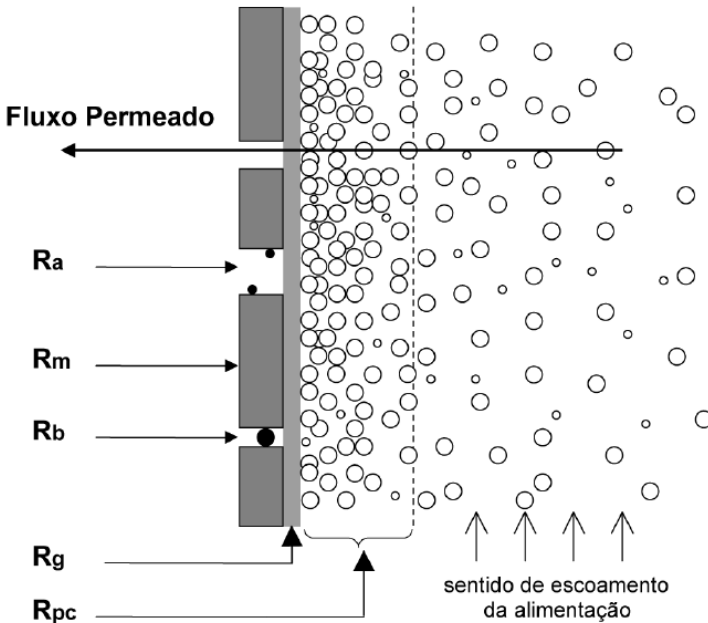


Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006)

2.3.3 Resistências ao escoamento

Durante o processo de separação por membranas conduzidos por gradiente de pressão, observa-se que o fluxo do permeado diminui com o tempo. O declínio do fluxo pode ser causado por diversos fatores, como a polarização da concentração, adsorção, formação de uma camada gel e entupimento dos poros. Todos esses fatores induzem resistências adicionais ao transporte através da membrana, essas resistências são fortemente dependentes do tipo de processo de separação e a solução de alimentação utilizada (MULDER, 1996). A Figura 7 apresenta uma representação esquemática das principais resistências à transferência de massa através da membrana.

Figura 7 - Resistências à transferência de massa através de membrana



R_m - resistência da membrana "virgem"

Resistências adicionais : R_a - adsorção; R_b - bloqueio de poros;
 R_g - camada gel; R_{pc} - polarização de concentração

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006)

A resistência total (R_T) é composta pelo somatório das resistências do sistema, cada resistência contribui com uma diferente extensão. No caso ideal somente existiria a resistência da membrana (R_M). Porém a membrana tem como característica transportar um componente mais rapidamente que outros componentes, ou em alguns casos completamente reter algum soluto, causando uma acumulação de moléculas retidas próxima a superfície da membrana. Essa acumulação resulta em uma camada altamente concentrada próximo da membrana e esta camada exerce uma resistência à transferência de massa, denominada resistência da polarização de concentração (R_{pc}). A resistência da camada de gel (R_g) ocorre quando a concentração das moléculas de soluto acumuladas está tão alta que forma uma camada de gel, isso geralmente ocorre quando a solução contém proteínas. Alguns

solutos podem penetrar membranas porosas e bloquear os poros, acarretando na resistência de bloqueio de poros (R_b). Por fim, a resistência de adsorção (R_a) surge devido a fenômenos de adsorção, que podem ocorrer na superfície da membrana ou dentro dos próprios poros. O processo de adsorção é iniciado assim que a membrana está em contato com a solução de alimentação (NOBLE; STERN, 1995).

2.3.4 Fluxo permeado e Seletividade

Os dois principais parâmetros que caracterizam a funcionalidade dos PSM são o fluxo permeado e a capacidade seletiva da membrana. O fluxo permeado pode ser definido como a razão da vazão de permeado por unidade de área da membrana, como descrito na Equação 1 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J = \frac{V_p}{A_p \cdot t} \quad (1)$$

sendo: J : fluxo do permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$), V_p : Volume de permeado (L), t : tempo (h) e A_p : área de permeação (m^2).

A seletividade é um fator crucial para o desempenho da separação pela membrana, é uma variável que expressa a facilidade com que um determinado componente é separado em relação a outro. O coeficiente de rejeição (Equação 2), representa a passagem de determinado componente através da membrana:

$$R = \frac{C_A - C_p}{C_A} \times 100\% \quad (2)$$

sendo: R : Coeficiente de rejeição, C_A : Concentração da alimentação, C_p : Concentração do permeado.

Logo, uma rejeição igual a 0% indica que o soluto passou completamente pela membrana, enquanto uma rejeição igual a 100% indica que o soluto foi totalmente retido pela membrana, caracterizando uma separação ideal.

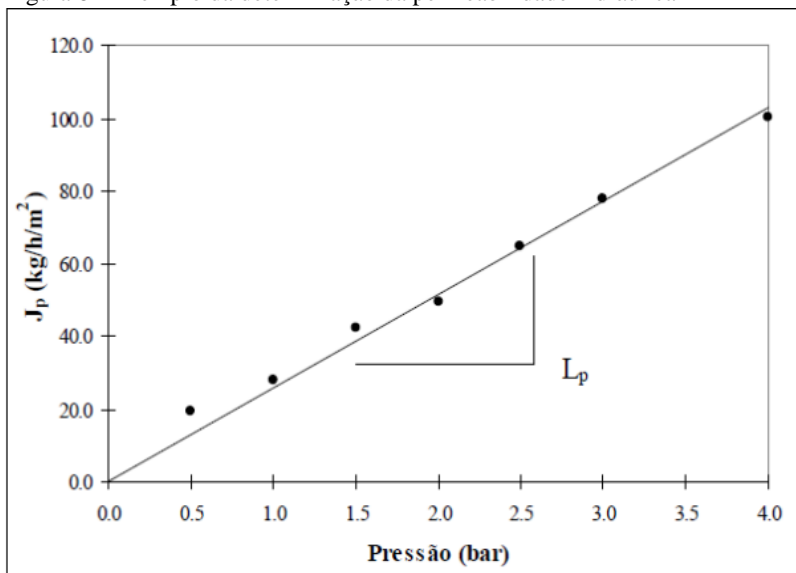
2.3.5 Transporte através da membrana

O mecanismo de transporte através da membrana pode ser classificado como passivo ou ativo. No transporte passivo, os componentes são transferidos, na presença ou ausência de um agente transportador, de um potencial mais alto para um mais baixo. Quando se está na presença de um agente transportador, o transporte de um componente através da membrana é intensificado devido à formação de um complexo entre ambos, o qual se difunde através da barreira seletiva. Já no transporte ativo, os componentes são transferidos de um potencial mais baixo para um mais alto, porém ocorrendo somente quando se tem energia adicionada ao sistema, como uma reação química (PORCIÚNCULA, 2007).

2.3.6 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica é a capacidade de permeação de uma membrana à água pura, ou seja, a quantidade de água permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão aplicada. A permeabilidade hidráulica é expressa como o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo volumétrico de permeado de água pura e a pressão aplicada. A declividade da reta entre as duas grandezas, passando pela origem, representa a permeabilidade hidráulica como observado na Figura 8 (STREIT, 2011).

Figura 8 - Exemplo da determinação da permeabilidade hidráulica



Fonte: Streit (2011).

2.4 AGENTE QUELANTE

Os agentes quelantes são compostos que tem a capacidade de formar estruturas estáveis com metais alvo e reverter a ligação química depois de serem tratados quimicamente (REPO et al., 2009). Pesquisas nos últimos anos focaram em empregar agentes quelantes biodegradáveis, pois agentes como o EDTA tem provocado preocupações sobre os riscos ambientais através da propagação não intencional e heterogeneidade dos sítios (HARTLEY et al., 2014).

O ácido cítrico é um ácido orgânico fraco com a fórmula $C_6H_8O_7$ e um excelente agente quelante que se liga a metais. Cada mol de ácido cítrico pode complexar 3 mols de íons metálicos, o que representa uma elevada capacidade de complexação, promovendo um elevado tamanho de partícula com distribuição bastante uniforme. O mecanismo de complexação do ácido cítrico pode ser representado conforme a Figura 9, na qual M representa um íon metálico (LI et al., 2015)

Figura 9 - Mecanismo de complexação de ácido cítrico com metais



Fonte: Li et al. (2015).

2.5 REOLOGIA DE FLUIDOS

Quantidades como pressão, temperatura e densidade são propriedades termodinâmicas variáveis de qualquer sistema. Existem também outras variáveis secundárias que caracterizam um comportamento fluido-mecânico específico. A mais importante delas é a viscosidade, que relaciona as tensões locais num fluido em movimento com a taxa de deformação do elemento de fluido (WHITE, 1998).

Um fluido newtoniano é o qual a viscosidade, embora variando a temperatura e pressão, não varia com a taxa de deformação ou o tempo (BARNES, 2000). E é representado pela Lei de Newton da viscosidade, definida conforme a Equação 3:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (3)$$

Essa equação representa a tensão de cisalhamento, τ_{yx} por unidade de área, e é proporcional ao gradiente negativo de velocidade multiplicado por uma constante de proporcionalidade μ , que é uma propriedade do fluido, definido como sendo a viscosidade. Foi visto que a resistência ao fluxo de todos os gases e todos os líquidos com massa molecular menor que 5000 obedecem a equação acima, e esses fluidos são chamados de fluidos newtonianos. Líquidos poliméricos, suspensões, pastas e outros fluidos complexos não são descritos por essa equação e são referenciados como fluidos não-newtonianos (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002).

A viscosidade de todos os líquidos diminui com o aumento na temperatura por causa do aumento do movimento Browniano das suas moléculas constituintes, e geralmente quanto maior a viscosidade, maior

a taxa de decrescimento. Por exemplo, a viscosidade da água reduz cerca de 3% por grau Celsius, enquanto óleos de motor diminuem cerca de 5% por grau Celsius (BARNES, 2000)

2.6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

A modelagem matemática é uma técnica que utiliza modelos experimentais e equações matemáticas para representar a essência de uma instalação real ou proposta com o objetivo de avaliar o comportamento do sistema sob diversas condições. A utilização de modelos matemáticos para descrever fenômenos existentes na engenharia auxilia na redução efetiva de custos e tempo para obtenção dos resultados (ALMEIDA, 2012).

O objetivo de um modelo matemático é descrever fenômenos existentes na engenharia ou na previsão de fenômenos naturais, para isso é necessário avaliar a acurácia do modelo, ou seja, deve-se fazer a comparação dos seus resultados com os valores reais medidos em uma bancada de teste ou aqueles medidos em campo de uma unidade industrial, ou então aqueles observados na natureza. Esse processo é conhecido como validação do modelo. A grande vantagem dos modelos matemáticos é o seu uso em projetos de novas unidades industriais, na otimização dos mesmos ou em novos desenvolvimentos. Se não existisse essa poderosa ferramenta, todo novo projeto em condições ou dimensões diferentes das de um anterior, ou todo novo desenvolvimento, seria feito a base da tentativa e de erro, aumentando assim consideravelmente os custos, tornando-os inviáveis. Pode-se dizer que os modelos matemáticos permitem o desenvolvimento de novos produtos, processos e equipamentos a um custo razoável (MOURA, 2008).

O modelo matemático deve ser capaz de descrever as condições descritas com uma mínima margem de erro. São necessários alguns parâmetros para a validação e avaliação do modelo matemático, os principais parâmetros que devem ser analisados para validação do modelo são:

- O modelo computacional deve ser capaz de descrever o comportamento físico imitando o comportamento do sistema experimental;
- O modelo matemático deve ser capaz de apoiar teorias ou hipóteses que explicam o comportamento observado;

- O modelo matemático deve ser capaz de prever o comportamento futuro, ou seja, os efeitos produzidos por mudanças nas variáveis do sistema ou em seu modo de operação;
- O modelo matemático deve ser capaz de responder a mudanças de variáveis com a mesma sensibilidade apresentada pelo modelo experimental (ALMEIDA, 2012).

As equações matemáticas normalmente utilizadas possuem o formato diferencial, podendo ser descritas por variáveis com domínio no espaço e no tempo. Para obter a solução aproximada destas equações, é necessária a utilização de métodos de discretização, que consistem basicamente em transformar as equações diferenciais em um sistema de equações algébricas, as quais podem ser então resolvidas empregando-se computadores (MOURA, 2008).

No Método dos Elementos Finitos (MEF) o domínio computacional, região de solução do problema, é dividido por um número finito de elementos e a solução em cada elemento é dividida por um número finito de elementos e a solução em cada elemento é construída a partir de funções base que permitem substituir as equações diferenciais parciais por equações no formato matricial. Uma vez que estes elementos podem ser colocados juntos em um número incontável de diferentes configurações, pode-se modelar formas geométricas bastante complexas. Além disso, possibilita que o projetista tenha bastante flexibilidade nas condições de contorno, o que torna este método bastante viável (MOURA, 2008; SÁNCHEZ, 2001).

O método dos elementos finitos pode ser aplicado numa grande faixa de problemas de engenharia que envolvem valores de contorno. Em um problema de valor de contorno, uma solução é procurada na região do corpo (domínio), enquanto nos contornos desta região os valores das variáveis dependentes (ou suas derivadas) são conhecidas (SÁNCHEZ, 2001).

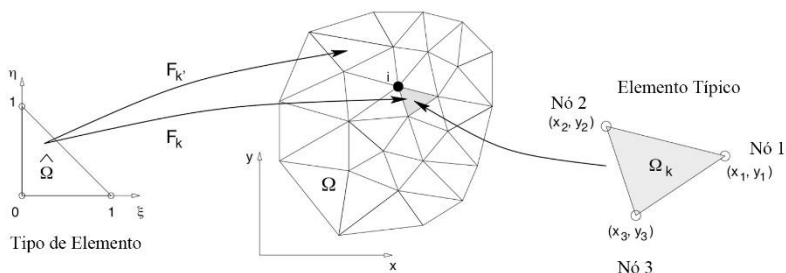
A posição onde as variáveis são calculadas depende da definição através de uma malha numérica que, em termos gerais, representa o domínio geométrico no qual o problema é resolvido. Essa malha divide o domínio da solução em um número finito de subdomínios, chamados também de elementos ou volumes de controle.

A geração da malha é o processo pela qual é realizada a discretização espacial para se poder aplicar um modelo de solução numérica. A malha gerada pode ser de diversos formatos geométricos

tais como triangular, tetraédrica, ou elementos prismáticos, piramidais e hexaédricos (MOURA, 2008).

Segundo Oden (2010), o método dos elementos finitos é o método mais poderoso conhecido para a solução numérica de problemas de valores limite e inicial caracterizados por equações diferenciais parciais. A Figura 10 exemplifica a discretização de um domínio em duas dimensões. O domínio Ω é dividido em uma malha de elementos triangulares, essa malha é gerada em uma sequência de triângulos F_k , conforme o elemento típico, de modo que, quando conectados ao longo de suas bordas e em seus vértices cubram todo o domínio Ω . Cada elemento está descrito em um sistema de coordenadas.

Figura 10 - Uma partição de elementos finitos de um domínio Ω nas coordenadas (x,y)



Fonte: Oden (2010)

2.7 ESTADO DA ARTE

A purificação da glicerina por membranas é um tema pouco explorado até o momento, da mesma forma que a simulação do processo de separação por membranas. Ao nosso conhecimento, não existem literaturas envolvendo os dois assuntos juntos, desta forma foi separado o estado da arte para cada tema.

2.7.1 Estado da arte para a purificação da glicerina por membranas

Atualmente, os trabalhos disponíveis na literatura de purificação da glicerina por membranas tem como finalidade aumentar a concentração de glicerol da glicerina bruta. Existem estudos mais avançados na purificação do biodiesel por membranas, dos quais, muitos

visam a separação de biodiesel e glicerina logo após a reação de transesterificação.

Dhabhai, Ahmadifeijani, Dalai, e Reaney (2016) realizaram um estudo da purificação da glicerina bruta usando um processo sequencial de tratamento físico-químico, filtração convencional utilizando membranas cerâmicas de ultrafiltração e adsorção com carvão ativado, com o objetivo de obter-se um produto com alto teor de glicerol. A melhor condição encontrada foi utilizando uma membrana de 1 kDa, temperatura de 60 °C e 350 kPa, seguida por uma etapa de evaporação e adsorção de carvão ativado atingindo um produto com 97,5% em massa de glicerol.

Medeiros *et al.* (2016) estudaram a influência da adição de água acidificada na purificação de glicerina utilizando processo com membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração. Nos experimentos com membrana cerâmica multicanal de ultrafiltração com diâmetro de poros de 5 kDa e pressão de 3 bar, houve uma elevação do teor de glicerol de 78,9 para 89,6% de glicerol. A adição de água acidificada na glicerina proporcionou maiores fluxos permeados estabilizados, porém, diminuiu os teores de glicerol, pois a água permeou junto com o glicerol.

A eficiência da microfiltração com membranas cerâmicas na separação de biodiesel e glicerol foi estudada por Gomes, Arroyo e Pereira (2011). Foram realizadas misturas sintéticas com uma composição de biodiesel, glicerol e etanol. O desempenho da membrana foi avaliado na capacidade de reter glicerol e no fluxo de permeado. Foi obtido uma retenção de glicerol de 99,6% utilizando um teor em massa de 5% de etanol na alimentação e membrana de microfiltração de diâmetro de poro de 0,2 µm.

Alves *et al.* (2013) estudou a purificação do biodiesel bruto por membranas utilizando a filtração convencional. Os resultados indicam que maiores diferenças de pressões e maiores diâmetros de poros permitiram maiores fluxos de permeado. A adição de água na amostra de biodiesel aumentou a remoção de glicerol. Porém, o biodiesel produzido não atendeu aos parâmetros da legislação internacional com relação ao teor de glicerol livre.

Torres *et al.* (2017) sintetizaram duas membranas poliméricas com a finalidade de reduzir o teor de glicerol contido em soluções de biodiesel obtidas por transesterificação de óleo de soja e etanol, catalisadas com hidróxido de sódio. O melhor resultado de rejeição de glicerol foi de 67%, obtido utilizando a membrana de fluoreto de

polivinilideno, temperatura de 30°C e 5 bar com 0,5% de água em massa adicionado no biodiesel.

2.7.2 Estado da arte para simulação de processos com membranas

A literatura envolvendo simulação de processos com membranas, em sua maioria, estuda apenas o comportamento fluidodinâmico nos módulos de membranas, tendo como principal resultado o fluxo de permeado com relação a diferença de pressão aplicada.

Porciúncula (2007) realizou a simulação fluidodinâmica computacional de processos de separação por membranas. Foram realizados estudos de caso envolvendo a microfiltração tangencial de suspensão de partículas de sílica, escoamento de água em módulo de microfiltração para diferentes geometrias e ultrafiltração de soluto macromolecular. Os resultados encontrados foram semelhantes aos obtidos experimentalmente pela literatura. A simulação foi capaz de prever o fluxo de permeado em função da diferença de pressão e a condição na interface do módulo-membrana é um parâmetro que influência consideravelmente os resultados.

Rezakazemi, Shirazian e Ashrafizadeh (2012) desenvolveram um modelo matemático bidimensional de um contactor de membrana de fibra oca para remoção de amônia de efluentes industriais. O perfil de velocidade foi determinado usando as equações de Navier-Stokes. O modelo foi implementado utilizando os *softwares* MATLAB[®] e COMSOL *multyphysics*[®]. O COMSOL *multyphysics*[®] foi utilizado para resolver as equações para o contactor enquanto o MATLAB[®] foi empregado para considerar as mudanças de concentração no tanque de alimentação. Foram avaliados os efeitos da variação da velocidade de injeção, concentração e pH de alimentação e investigada a remoção de amônia. Os resultados foram validados comparando resultados experimentais.

3 METODOLOGIA

Este capítulo aborda de forma detalhada o procedimento da purificação de glicerina proveniente da produção de biodiesel em escala laboratorial e a modelagem matemática do processo. Primeiramente, será exposto as metodologias experimentais utilizadas neste trabalho, seguidos pelos métodos analíticos. Posteriormente será abordada a definição do problema com suas hipóteses simplificadoras e respectivas condições de contorno, juntamente com a metodologia utilizada pelo *software* COMSOL *multyphysics*[®] para a resolução dos problemas de transferência de massa e fluidodinâmica do problema em estudo.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Material

Para os experimentos do processo de purificação de glicerina por separação de membranas foi utilizada a glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel produzido pela Transfertech por via alcalina.

3.1.1.1 Membranas

Foram selecionadas 4 membranas, dentre as disponíveis, para realizar testes preliminares. A membrana que apresentou melhores resultados de fluxo de permeado e rejeição de sódio, foi escolhida para realização dos estudos de caso. As principais características das membranas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características das membranas utilizadas

Membrana	MMC (Da)	Pressão Máx. (bar)	Temperatura de operação (°C)	Faixa de pH	Porosidade	Espessura (µm)
UH004	4000	40	5-95	0-14	-	210-250
NP010	1000	40	5-95	0-14	0,05654	210-250
NP030	400	40	5-95	0-14	-	210-250
NF90	180	41	45	2-11	-	-

Fonte: Lenntech (2016a, 2016b, 2016c, 2016d).

sendo: MMC é massa molar de corte, característica da membrana que representa a massa molecular das moléculas que são retidas em 90% pela membrana.

3.1.2 Preparo da solução de alimentação

Previamente foram realizados testes utilizando a glicerina bruta diretamente como alimentação do sistema, porém não houve permeação. Por limitações operacionais de bancada foi necessário diminuir a viscosidade da glicerina efetuando diluição com água microfiltrada (diâmetro de poros 0,22 μm).

Foi adicionado ácido cítrico para atuar como agente quelante para o sódio, ou seja, para aumentar o tamanho da partícula e proporcionar maior retenção na membrana. Testes preliminares foram realizados para determinar a concentração da solução de 5%.

A solução de glicerina bruta utilizada no tanque de alimentação foi preparado pela dissolução de 200 mL (ou 2 L) de glicerina bruta em 700 mL (ou 7L) de água microfiltrada e adicionado 100 mL (ou 1 L) de solução de ácido cítrico a 5% como agente quelante. Essa solução foi primeiramente filtrada em papel filtro comum para a retirada de contaminantes de maior tamanho que poderiam diminuir a eficiência da nanofiltração.

3.1.3 Compactação da membrana

As membranas orgânicas possuem, pela sua própria natureza, uma tendência à compactação quando submetidas a altas pressões. A compactação é uma deformação mecânica, que causa um adensamento da sua microestrutura e, conseqüentemente, o fluxo do permeado diminui. Para discriminar a redução do fluxo permeado devido à compactação daquela devido à polarização por concentração e/ou ao *fouling*, a membrana é compactada com água ultrapura antes da realização dos experimentos.

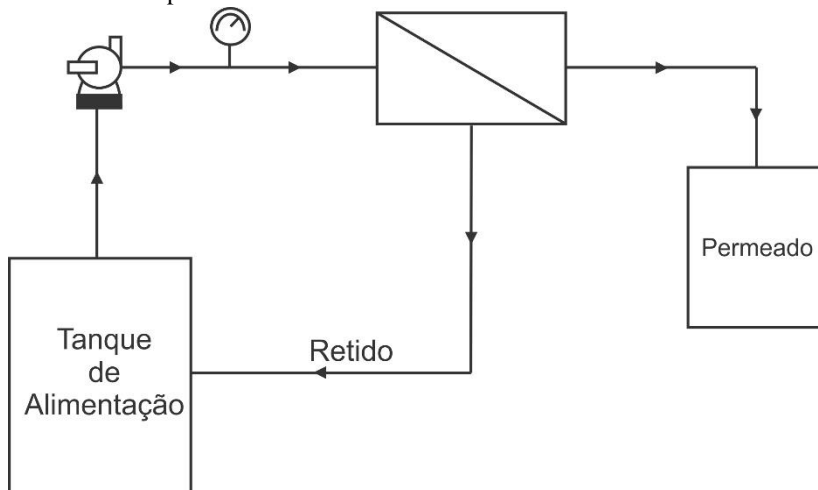
Para verificar se a membrana foi compactada ao máximo na pressão utilizada, foram feitas medidas de fluxos de permeado ($\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$) a cada 10 minutos, até que ficasse constante com o tempo. Nesta etapa, o sistema foi operado à temperatura ambiente (20 °C), sendo este alimentado com água destilada e microfiltrada, com um volume de aproximadamente 1 litro. Foram realizados esses passos para as pressões

de (10, 9, 8, 7 e 6 bar) com a finalidade de determinar a permeabilidade hidráulica.

3.1.4 Purificação de glicerina por membrana

A solução de glicerina é alimentada na membrana por uma bomba dosadora de membrana com retorno por mola, a qual passa por um amortecedor de pulsação, um medidor de vazão e um manômetro. O fluido entra na membrana, de onde saem duas correntes, a corrente do retido que volta para o tanque de alimentação e do permeado que é coletado em um béquer, o qual é o produto de interesse (Figura 11). Nos experimentos realizados a 60 °C o tanque de alimentação foi colocado dentro de um banho termostático.

Figura 11 - Esquema de funcionamento da unidade de filtração tangencial utilizada nos experimentos



Fonte: Autora, 2017

3.1.5 Limpeza Física e Química

A limpeza física foi realizada com a passagem de 4 litros de água destilada. Após a passagem da água, para a determinação do fluxo de permeado após a limpeza física, foi circulado no sistema 1 litro de água destilada e microfiltrada à temperatura ambiente e pressão de operação

de 9 bar. Foram feitas medidas de fluxos de permeado ($L/m^2.h$) a cada 10 minutos, até que ficasse constante com o tempo.

A limpeza química foi realizada com circulação de solução de hidróxido de sódio 0,1%, durante 30 minutos. Passagem de 4 litros de água destilada e em seguida, circulação de solução de ácido fosfórico 0,01%, durante 30 minutos. Novamente fez-se a passagem de 4 litros de água destilada. Para a determinação do fluxo de permeado após a limpeza química, foi circulado no sistema 1 litro de água destilada e microfiltrada à temperatura ambiente e pressão de operação de 9 bar. Foram feitas medidas de fluxos de permeado ($L/m^2.h$) a cada 10 minutos, até que o fluxo ficasse constante com o tempo.

3.1.6 Análise dos Dados

3.1.6.1 Determinação da Permeabilidade

A permeabilidade da membrana depende das propriedades do fluido permeante, como viscosidade e densidade e também das características físicas do meio poroso, como porosidade, tortuosidade e diâmetro dos poros, logo, ela pode ser descrita pela equação de Hagen-Poiseuille para membranas porosas (Equações 4 e 5) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006):

$$J = \frac{\varepsilon_p \cdot r^2}{8 \cdot \mu \tau} \frac{\Delta P}{l} \quad (4)$$

ou

$$J = L_p \Delta P \quad (5)$$

sendo: J é o fluxo permeado, ε_p é a porosidade da membrana, r é o raio do poro μ é a viscosidade do penetrante, ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana, τ é a tortuosidade, l é a espessura da membrana e L_p é a permeabilidade da membrana.

Pela Equação 5 observa-se que a permeabilidade é uma constante de proporcionalidade entre o fluxo permeado e a pressão aplicada. Dessa forma, admitindo-se que a membrana seja inerte ao solvente e que ela não se deforme pela ação da pressão (compactação), o fluxo de

permeado apresentará uma dependência linear com a pressão, independente do processo em questão. Observa-se que o coeficiente angular desta reta será a permeabilidade da membrana para o solvente em questão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.1.6.2 Determinação das Resistências ao Escoamento

O fluxo permeado, em relação ao valor obtido com água, sofre queda com o tempo durante a permeação. Essa queda pode ser explicada devido à polarização de concentração e à incrustação (*fouling*). Os fenômenos geralmente possuem uma cinética relativamente lenta, o que justifica a demora para atingir o estado estacionário (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O fluxo de permeado pode ser relacionado com o coeficiente de permeabilidade da membrana (P_M), à diferença de pressão (P_T) e a viscosidade do fluido (μ) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)(AREND, 2016)(AREND, 2016)(AREND, 2016)(AREND, 2016). Como demonstra a Equação 6:

$$J = \frac{P_M P_T}{\mu} \quad (6)$$

Para determinar a resistência da membrana (R_M), considera-se que esta é o inverso da permeabilidade da membrana e que o fluido de alimentação é a água pura, como mostra a Equação 7:

$$J = \frac{P_T}{\mu_W \cdot R_M} \quad (7)$$

Quando se utiliza uma solução multicomponentes na alimentação, outros mecanismos de resistência atuam na limitação da permeação. Dessa forma, a resistência total (R_T) e a viscosidade do fluido (μ) substituem as propriedades da água da Equação 7 para gerar a Equação 8:

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot R_T} \quad (8)$$

Conforme a Equação 9, a resistência total é o somatório da resistência da membrana, resistência do *fouling* (R_F) e a resistência da polarização e pela camada gel polarizada (R_P):

$$R_T = R_M + R_F + R_P \quad (9)$$

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), dessa forma podemos calcular a resistência para cada fenômeno. A resistência total é calculada utilizando o valor do fluxo de permeado final (J_F), o valor da viscosidade do permeado (μ_p) e a diferença de pressão (Equação 10).

$$R_T = \frac{P_T}{\mu_p \cdot J_f} \quad (10)$$

A resistência da membrana foi calculada com base nos dados de compactação da membrana utilizando água ultrapura na alimentação. Como mostrado na Equação 11, foi utilizado o fluxo de permeado final da compactação (J_w) e a viscosidade da água (μ_w).

$$R_M = \frac{P_T}{\mu_w \cdot J_w} \quad (11)$$

Após a permeação da solução de glicerina e a limpeza física, foi novamente permeado água ultrapura, e determinado o fluxo de permeado após a limpeza (J_{wf}), para calcular a resistência do *fouling*, calculada pela Equação 12:

$$R_F = \left(\frac{P_T}{\mu_w \cdot J_{wf}} \right) - R_M \quad (12)$$

Como a resistência total é a soma de todas as resistências, a resistência pela polarização e pela camada gel polarizada pode ser obtida pela subtração das outras resistências da resistência total, conforme a Equação 13.

$$R_P = R_T - R_F - R_M \quad (13)$$

3.1.7 Definição dos estudos de caso

Com o objetivo de avaliar a influência que certos fatores têm durante o processo de separação por membranas, foram definidos estudos de caso em que foram modificados as variáveis: pressão, velocidade de alimentação, temperatura e volume do recipiente de alimentação. O estudo de caso 1 apresenta valores base para os

seguintes, sendo que em cada um foi modificada uma variável. Os estudos de caso estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estudos de caso

Estudo de Caso	Velocidade de alimentação (L/min)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Volume do recipiente de alimentação (L)
1	0,3	20	9	1
2	0,5	20	9	1
3	0,3	60	9	1
4	0,3	20	10	1
5	0,3	20	9	10

Fonte: Autora (2017)

Vale a pena comentar que para o estudo de caso 4 foi aumentado a pressão de injeção se comparado com o estudo de caso 1. Foi realizado experimento somente aumentando a pressão para 10 bar, pois era a máxima pressão que a bomba suportava. Não há sentido em diminuir a pressão para menos de 9 bar, visto que, não haveria fluxo de permeado considerável.

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1 Quantificação do teor de água por Karl-Fischer

Para a análise da quantificação do teor de água foi utilizado um titulador semi-automático, modelo Q349-2 da marca QUIMIS, como titulante usou-se a solução de Karl-Fischer (Merck), composta por uma solução de iodo e dióxido de enxofre em metanol anidro. O método consiste na redução do iodo e dióxido de enxofre, com simultâneo consumo de água. Primeiramente adiciona-se ao copo do reator o metanol, em quantidade para cobrir as pontas do eletrodo de platina, em seguida titula-se com solução de Karl-Fischer até o indicador do aparelho indicar a cor vermelha. Em seguida, realiza-se a fatoração com água para verificar o fator de correção, segundo a Equação 14:

$$F_C = \frac{M_a \cdot 1000}{V} \quad (14)$$

sendo: F_C é o fator de correção; M_a é a massa da amostra (g); V é o volume gasto de Karl-Fischer (mL).

Com o fator de correção determinado, prosseguem-se as análises das amostras. A amostra a ser analisada é pesada e adicionada ao frasco onde está o metanol anidro. O indicador do aparelho estará verde indicando que está molhado, então é titulado com solução de Karl Fischer até o indicador ficar vermelho indicando que está seco. A partir da massa de amostra e o valor gasto da solução pode ser realizado o cálculo segundo a Equação 15.

$$C_{H_2O}(\% \text{ m/m}) = \frac{V * FC}{10 * M_a} \quad (15)$$

sendo: C_{H_2O} é o teor de água na amostra (% m/m); V é o volume gasto da solução de Karl-Fischer (mL); FC é o fator de correção, M_a é a massa da amostra (g).

3.2.2 Quantificação do teor de glicerol

O teor de glicerol pode ser quantificado pelo método de periodato de sódio, o qual consiste na reação do glicerol presente na amostra com periodato de sódio em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico, o qual é utilizado como medida do glicerol.

O método consiste na diluição da amostra previamente pesada (\pm 0,4 gramas) em 50 mL de água destilada. Adicionam-se 6 gotas de azul de bromotimol 0,1%, em seguida acidifica-se com 2 gotas de solução de ácido sulfúrico 0,2 N. A solução é então neutralizada com NaOH 0,05 mol/L até coloração azul.

Paralelamente, uma solução em branco deve ser preparada contendo 50 mL de água destilada, sem a presença de glicerol e o mesmo procedimento adotado para a amostra a ser analisada deve ser aplicado ao branco. Em seguida, 50 mL de solução de periodato de sódio são adicionados à amostra e ao branco e mantém-se ao abrigo da luz por 30 min. Após este período, 10 mL de solução de etileno glicol (1:1) são adicionadas à mistura que é deixada ao abrigo da luz por mais 20 min. Adiciona-se as amostras 300 mL de água destilada e titula-se com solução de NaOH 0,1 mol/L usando pH-metro para determinar pH 6,5 para o branco e pH 8,1 para a amostra. O teor de glicerol contido na amostra é determinado através da Equação 16:

$$C_{GLIC}(\% \text{ m/m}) = \frac{[9,209 * C_{NaOH} * (V_1 - V_2)]}{M_a} * 100 \quad (16)$$

sendo: C_{GLIC} é a concentração de glicerol na amostra (% m/m); C_{NaOH} é a concentração real da solução de NaOH (mol/L); V_1 é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL); V_2 é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL); M_a é a massa de amostra utilizada (g).

3.2.3 Quantificação da concentração de sódio

A concentração de sódio foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento Shimadzu AA6300.

3.2.4 Reologia

Os ensaios são realizados no reômetro rotacional Haake Mars, fabricado pela Thermo Scientific®. Utiliza-se geometria placa plana do tipo lisa com diâmetro de 60 mm e com folga entre as placas de 1 mm. Os dados são obtidos a 20 °C e 60 °C, com uma variação da taxa de deformação de 0 a 100 s⁻¹ e tempo de 60 segundos para cada curva.

3.3 MÉTODOS NUMÉRICOS

Para o estudo da modelagem de purificação de glicerina por membranas, utilizou-se o software COMSOL *Multiphysics*, o qual é uma plataforma de software multipropósito com base em métodos numéricos avançados para modelar e simular problemas baseados em princípios físicos. O COMSOL *Multiphysics* utiliza o método dos elementos finitos (MEF) para a resolução das equações referentes ao modelo considerado. O método consiste em diferentes procedimentos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de contorno descritos tanto por equações diferenciais ordinárias (EDOs) quanto por equações diferenciais parciais (EDPs).

3.3.1 Definição do Modelo

Este trabalho trata dos fenômenos de transferência de massa e movimento em um módulo de membrana. O problema físico consiste do escoamento tangencial de um fluido que contém água, glicerol e sódio no interior do módulo, com uma entrada de alimentação, uma saída de concentrado e uma saída de permeado, que é coletado na parte inferior do módulo.

As hipóteses adotadas na modelagem matemática para uma adequada representação dos dados experimentais coletados previamente foram:

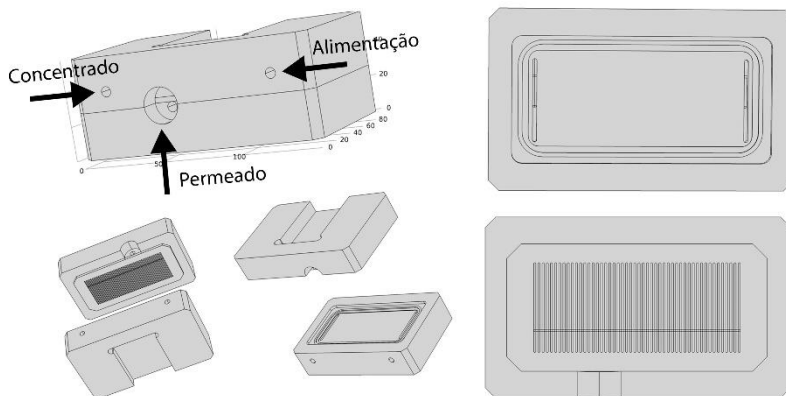
1. Sistema isotérmico;
2. Escoamento em regime laminar;
3. Regime Transiente;
4. Viscosidade e densidade do fluido são constantes;
5. Fluido incompressível;
6. A porosidade da membrana é uniforme e constante ao longo do tempo;
7. Condição de aderência para o fluido ($u = 0$) na superfície da membrana;
8. O efeito gravitacional é desprezível;
9. O modelo é concebido segundo uma abordagem bidimensional.

3.3.1.1 Geometria

O módulo de membrana utilizado possui 14,7 cm de largura, 8,7 cm de comprimento e 5,8 cm de altura. O módulo constitui de duas partes, entre as quais está localizada a membrana. Na seção do canal de escoamento, o módulo possui, 4,6 cm de comprimento 10,8 cm de largura e 3,5 mm de altura.

Na parte superior do módulo estão localizadas duas aberturas, na direita ocorre a alimentação do sistema e na esquerda é a saída do concentrado. A parte inferior possui 50 paredes de sustentação, que possuem a finalidade de suportar a membrana. O escoamento das membranas flui para um canaleta, que converge para o canal de saída de permeado. O módulo está representado de diferentes ângulos na Figura 12.

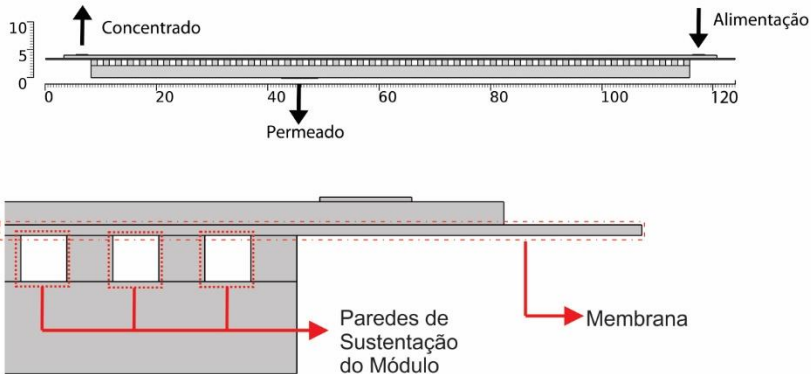
Figura 12 - Geometria do módulo de membrana



Fonte: Autora, 2017

Com o objetivo de diminuir o número de elementos, demanda computacional e tempo de simulação, opta-se por simplificar a geometria utilizando uma versão 2D, para a qual considera-se um corte perpendicular à membrana, como representado na Figura 13. Tendo em vista que o módulo possui profundidades diferentes, para manter a relação entre a área útil da membrana e a área dos canais de alimentação, permeado e retido, são realizadas transposições para que estas áreas sejam proporcionais. A geometria inclui: a entrada da alimentação e a saída de concentrado que possuem 1,86 mm de largura e 0,1 mm de altura; canaleta de escoamento superior com 10,8 cm de largura e 0,5 mm de altura; membrana com 11,4 cm de largura e 0,23 mm de espessura; 50 rasuras de escoamento após a membrana que possuem 1 mm de largura e 1 mm de altura, canaleta de escoamento inferior com 99 mm de largura e 2 mm de altura; além da saída do permeado com 0,7248 mm de largura e 0,1 mm de altura.

Figura 13 - Geometria adotada para a simulação



Fonte: Autora, 2017

3.3.1.2 Transferência de Massa

O sódio é transportado por difusão e convecção dentro do módulo, sendo que a difusão é o mecanismo de transporte predominante através da membrana. Para descrever a transferência do sódio no fluido externo à membrana, é utilizado o modelo de convecção e difusão (Equação 17), o qual se baseia na Lei de Fick para descrever a componente difusiva. O primeiro termo corresponde à acumulação ou consumo da espécie. O segundo termo é o difusivo, explicando a interação entre as espécies diluídas e o solvente. O terceiro termo descreve o transporte convectivo devido a velocidade u .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + u C_i = 0 \quad (17)$$

O fluxo está associado com a equação de balanço de massa acima e usado em condições de contorno e cálculos de fluxo. Como a difusão e a convecção são os únicos mecanismos de transporte, o fluxo é definido pela Equação 18:

$$N_i = -D_i \nabla C_i + u C_i \quad (18)$$

sendo: C_i é concentração (mol/m³), t é o tempo (s), D_i é o coeficiente de difusão (m²/s), u é a velocidade (m/s), N_i é o fluxo molar de massa (mol/m²s).

A membrana é considerada um meio poroso homogêneo, onde o mecanismo de transporte predominante é a difusão, portanto as equações de balanço de massa e fluxo para a membrana são descritas pelas Equações 19 e 20:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + C_i \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + \nabla \cdot -D_{e,i} \nabla C_i = 0 \quad (19)$$

$$N_i = -D_{e,i} \nabla C_i \quad (20)$$

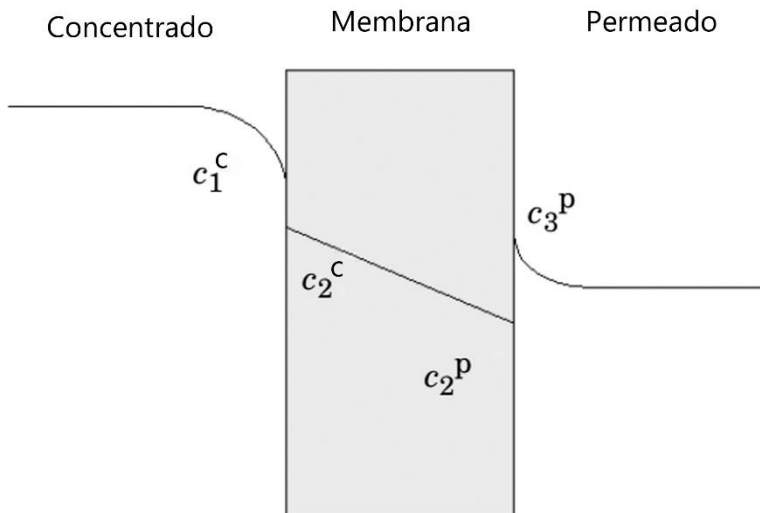
sendo: ε_p é a porosidade da membrana, $D_{e,i}$ é o coeficiente de difusão efetiva (m²/s).

As condições de interface entre os fluidos e a membrana são descritas pelo coeficiente de partição adimensional K (Equação 21):

$$K = \frac{c_2^c}{c_1^c} = \frac{c_2^p}{c_3^p} \quad (21)$$

sendo: c_i a concentração do soluto [mol/m³]. Os índices e os sobrescritos indicam a localização na membrana tal como apresentado na Figura 14. Essa figura também mostra um perfil de concentração esquemático. Observa-se que há descontinuidades no perfil de concentração nos limites da membrana.

Figura 14 - Perfil de concentração através da membrana



Fonte: Autora, 2017

Para formular um problema fisicamente passível de resolução, um conjunto apropriado de condições deve ser definido. Considera-se que no tempo inicial o módulo está com fluido com concentração de sódio igual a zero.

A condição de Danckwerts é utilizada para especificar o fluxo de entrada, ou seja, é utilizada uma condição de fluxo na fronteira com base nas concentrações e velocidade de entrada do fluido, sem componente difusiva no vetor fluxo de alimentação que chega à fronteira, como apresentado pela Equação 22:

$$n \cdot N_i = n \cdot (u C_{ali}) \quad (22)$$

sendo: n é o vetor normal à fronteira, N_i é o fluxo molar de massa ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), u é a velocidade (m/s), C_{ali} é a concentração de alimentação (mol/m^3).

O recipiente de alimentação é constituído de 700 mL de solução de alimentação, já descontando o volume morto do sistema, e como observado na Figura 11, durante todo o processo é retirado fluido para a

corrente de alimentação e a corrente de reciclo volta para o recipiente de alimentação. Logo, para melhor representar a concentração de alimentação experimental, é realizado um balanço para a alimentação, conforme a Equação 23:

$$C_{ali} = \frac{V_{in} * C_{in} - V_{PS} * t * C_P}{V_{in} - (V_{PS} * t)} \quad (23)$$

sendo: C_{ali} é a concentração no recipiente de alimentação em determinado tempo (mol/m^3), V_{in} é o volume inicial de solução no recipiente de alimentação (m^3), C_{in} é a concentração inicial da solução de alimentação (mol/m^3), V_{PS} é o vazão de permeado que saiu do sistema (m^3/s), t é o tempo (s), C_P é a concentração do permeado na saída do sistema (mol/m^3).

Nas saídas assume-se que a convecção é o mecanismo de transporte dominante nos limites de saída e, portanto, que o transporte difusivo pode ser ignorado, conforme indicado pela Equação 24:

$$-n \cdot D_i \nabla C_i = 0 \quad (24)$$

A difusão é considerada na equação do balanço de massa e tem importância fundamental para o cálculo do perfil de concentração no sistema. O coeficiente de difusão foi calculado através da Equação 25, de Wilke-Chang (WELTY et al., 2008).

$$D_i = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi_B M_B)^{0.5}}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (25)$$

sendo: D_i : difusão do componente A no solvente B (m^2/s), M_B : peso molecular do solvente (kg/mol), T : temperatura (K), μ_B : viscosidade da solução ($\text{kg}/\text{m.s}$), V_A : volume molar do soluto no ponto de ebulição normal (m^3/kmol), Φ_B : constante de associação para o solvente.

A difusão efetiva é calculada pelo modelo de Millington e Quirk, como apresentado na Equação 26:

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_i} D_i \quad (26)$$

sendo: $D_{e,i}$ é o coeficiente de difusão efetiva (m^2/s), τ_i é a tortuosidade.

3.3.1.3 Transferência de quantidade de movimento

Para descrever a transferência de movimento na membrana foi utilizado a extensão de Brinkman da lei de Darcy. A Lei de Darcy é utilizada para meios porosos cujos poros são pequenos o suficiente para negligenciar os efeitos viscosos, contudo as equações de Brinkman incluem termos que descrevem a dissipação da energia cinética por cisalhamento viscoso, semelhante ao das equações de Navier-Stokes.

O fluxo em meio poroso é governado pela combinação da equação da continuidade e a equação de momento, para fluido incompressível, representadas nas Equações 27 e 28.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-PI + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] - (\mu k^{-1})u \quad (27)$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad (28)$$

sendo: ρ : massa específica (kg/m^3), u : velocidade (m/s), t : tempo (s), P : pressão (Pa), I : vetor unitário, μ : viscosidade dinâmica ($kg/m.s$), ε_p : porosidade da membrana, T : operação de transposição, k : permeabilidade da membrana (m^2).

A permeabilidade da membrana pode ser definida a partir da Equação 29 de Hagen-Poiseuille (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006):

$$J = (L_p)\Delta P = \frac{\varepsilon_p \cdot r^2}{8 \cdot \mu \tau} \frac{\Delta P}{l} \quad (29)$$

Para a simulação de escoamento em meios porosos é necessário converter a permeabilidade hidráulica (L_p) obtida no item 3.1.6 em permeabilidade k , em unidades de área (PORCIÚNCULA, 2007), conforme a Equação 30:

$$k = \frac{\varepsilon_p r^2}{8\tau} \quad (30)$$

onde, em termos de L_p , a permeabilidade k se torna a Equação 31:

$$k = L_p \mu l \quad (31)$$

Para descrever a permeabilidade com relação ao tempo (t), foi utilizada a permeabilidade hidráulica determinada pela compactação e a permeabilidade da glicerina, determinada da mesma forma que a permeabilidade hidráulica, porém no processo de permeação da glicerina, conforme a Equação 32:

$$L = L_G + (L_p - L_G) \cdot e^{-0.001t} \quad (32)$$

No restante do módulo, onde não há presença de meio poroso, foram utilizadas as Equações 33 e 34:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot [-PI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] \quad (33)$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad (34)$$

Como condição inicial, a velocidade é igual a zero em todos os pontos do interior do módulo de filtração.

Como condição de contorno, a velocidade de alimentação normal a fronteira de entrada é de 0,0625 m/s, a qual é a velocidade utilizada no estudo experimental. Nas fronteiras de saída considera-se pressão 0. Nas paredes do módulo, utilizou-se condição de velocidade igual a zero.

3.3.2 Parâmetros utilizados nas modelagens matemáticas

Foi utilizada a membrana de nanofiltração NP010, os parâmetros relativos à membrana utilizada nas simulações estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros da membrana utilizados na simulação

Parâmetros	Valor
Porosidade (ε_p)	0,05654
Espessura (l)	$2,3 \cdot 10^{-4}$ m

Fonte: Lenntech (2016b).

O fluido pode ser considerado como solução aquosa de 20% glicerol, com densidade de $1046,92 \text{ kg/m}^3$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados o estudo de malha, a seleção da membrana e medida da viscosidade, bem como os resultados com discussão do estudo para a remoção de sódio da glicerina proveniente da produção de biodiesel pelo método da transesterificação com catálise básica.

4.1 ESTUDO DA MALHA

A malha consiste na subdivisão do domínio em pequenos subdomínios. As soluções são resolvidas no vértice de cada subdomínio, logo, a qualidade das soluções encontradas pela simulação está diretamente relacionada pela malha utilizada e pelo número de elementos utilizados. De maneira geral, quanto maior o número de elementos da malha, mais correta será a solução numérica, porém, maior será o esforço computacional e maior tempo de cálculo.

Dessa forma, o estudo da malha tem como objetivo encontrar o número de elementos ideal para possibilitar uma solução que apresente o menor erro, maior precisão nos resultados, um tempo de processamento razoável e estabilidade do método numérico.

Para garantir menores erros de discretização nas regiões onde ocorrem maiores gradientes de velocidade e concentração, foi utilizada uma malha não estruturada com refino de malha local nestes pontos específicos do sistema.

Assim, para a definição da malha adequada, foram realizadas 4 simulações com diferentes números de elementos, não alterando os demais parâmetros da simulação. A Tabela 5 apresenta os valores das simulações com os diferentes números de elementos, o tempo de simulação necessário e o erro relativo de cada modelo com base na simulação mais refinada.

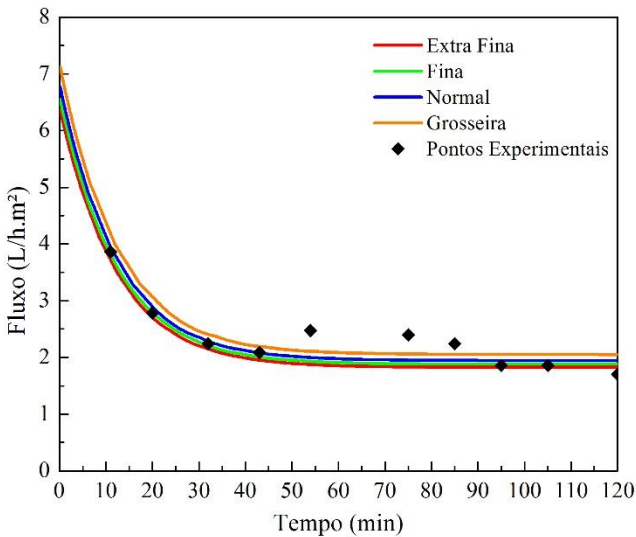
Tabela 5 - Resultado do estudo da malha

Qualidade da Malha	Número de Elementos	Tempo de Simulação (s)	Erro (%)
Extra Fina	80729	1410	-
Fina	33499	568	2,94
Normal	17633	316	6,57
Grosseira	7151	155	12,42

Fonte: Autora

A Figura 15 apresenta a evolução do fluxo de permeado do caso 1 ao longo do tempo para as diferentes malhas geradas. Observa-se uma pequena alteração no fluxo da malha fina para a extra fina, justificando-se assim a adoção da malha fina por exigir um menor esforço computacional.

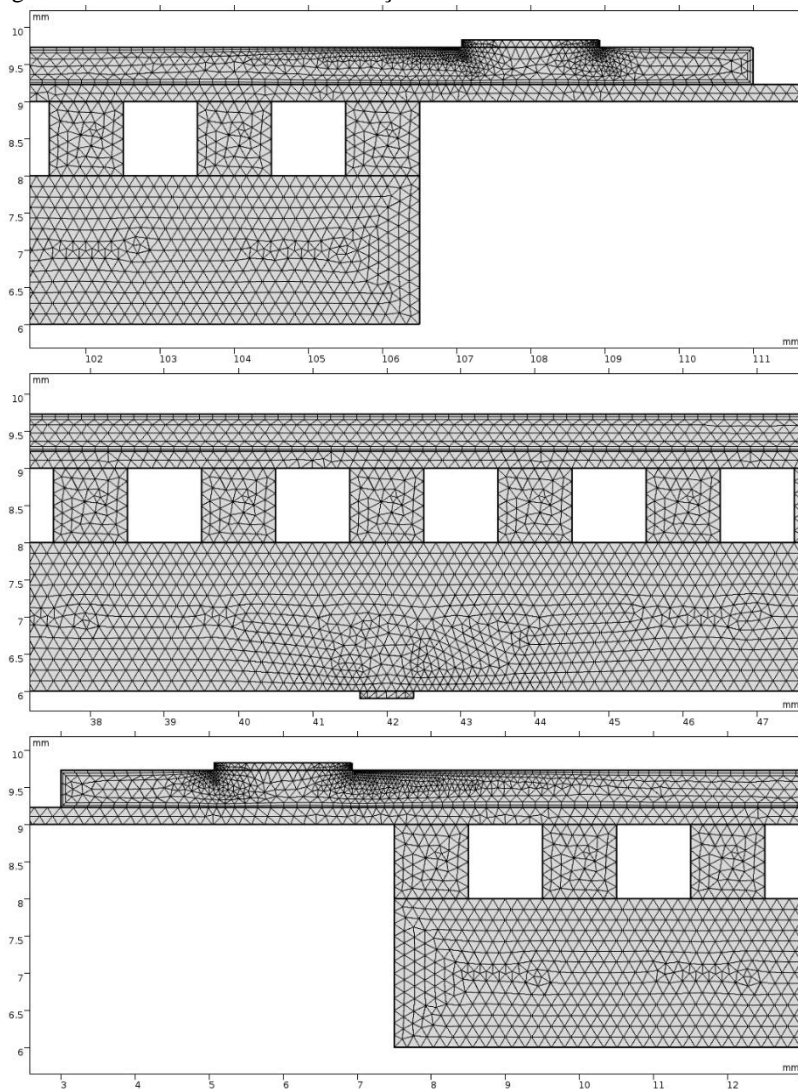
Figura 15 - Fluxo de permeado para diferentes malhas



Fonte: Autora

Na Figura 16 pode ser observada a malha utilizada no domínio superior à membrana, membrana e domínio inferior à membrana. A Figura 16a destaca a região da alimentação; a Figura 16b a região da saída de permeado e a Figura 16c a região de saída de concentrado. A região superior à membrana possui uma malha mais refinada por ser a região que possui maiores gradientes de concentração e velocidade. No conjunto, a malha foi composta por 33499 elementos e 189135 graus de liberdade. O *hardware* utilizado foi Intel Core i7 com 32 Gb de RAM.

Figura 16 - Malha utilizada nas simulações



Fonte: Autora

Para a geração da malha caracterizada como “Fina” utilizaram-se os seguintes parâmetros:

- Fator de escala para o tamanho máximo do elemento de 0,177 e mínimo de 0,00786; quanto menor o valor, maior o refinamento da malha.

- Taxa de crescimento do elemento de 1,15. Este parâmetro determina a taxa máxima que o tamanho do elemento pode aumentar, a partir de uma região com elementos pequenos para uma com elementos maiores.

- Fator de curvatura da malha de 0,3. Sendo que quanto menor, mais fina a malha ao longo das fronteiras curvas.

- Resolução de regiões estreitas de 1. Este parâmetro controla o número de camadas de elementos que serão criados em regiões estreitas da geometria. Quanto maior o valor, maior o refinamento da malha.

- No domínio superior à membrana foi utilizado um refinamento de cantos, ferramenta que permite diminuir o tamanho dos elementos nos cantos agudos da geometria. O parâmetro de refinamento foi de 0,2 para o fator de escala de tamanho de elemento.

- Também foi utilizado no domínio superior à membrana um refinamento da camada limite, o qual se constitui em uma malha com distribuição densa de elementos na direção normal dos domínios selecionados. Foi utilizado 2 como número de camadas limites com fator de alongamento de 1,2, que significa o aumento do alongamento entre duas consecutivas camadas limites, ou seja, um aumento de 20% da primeira para a segunda. Também foi utilizado 240° e 100° para o máximo e o mínimo ângulo de divisão, respectivamente. Máxima diminuição da camada de 2, ou seja, máxima diferença na quantidade de elementos da camada limite com a vizinhança.

4.2 SELEÇÃO DA MEMBRANA

Inicialmente foram selecionadas 4 membranas para realizar os experimentos: as membranas de nanofiltração NF90, NP010 e NP030 e a membrana de ultrafiltração UH004, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Especificação membranas

Membrana	Material da Membrana	Espessura (μm)	Temperatura máxima de operação ($^{\circ}\text{C}$)	Massa Molar de Corte (Da)
UH004	PESH	210-250	95	4000
NP010	PES	210-250	95	1000
NP030	PES	210-250	95	400
NF90	PA	–	45	180

Fonte: Lenntech (2016a, 2016b, 2016c, 2016d).

Foi realizado um experimento com a membrana de ultrafiltração UH004 utilizando 5 bar de pressão, vazão de alimentação de 0,3 L/min e temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$. O experimento apresentou um fluxo de permeado maior em relação aos outros (41,16 L/h.m²), porém não houve retenção de sódio.

A membrana NP030 foi utilizada na condição de 9 bar de pressão, 0,3 L/min e temperatura de operação de 20 $^{\circ}\text{C}$. Apresentou fluxo de permeado (6,62 L/h.m²), porém ocorreu a retenção tanto de glicerina quanto de sódio.

No experimento realizado com a membrana de nanofiltração NF90, nas condições de 8 bar de pressão, vazão de alimentação de 0,5 L/min e temperatura de operação de 20 $^{\circ}\text{C}$, não houve fluxo de permeado.

Dessa forma, a membrana que apresentou melhores resultados nos testes preliminares para fluxo de permeado, retenção de sódio e permeação de glicerina foi a membrana NP010. Assim, foram realizados os experimentos dos estudos de caso utilizando a membrana NP010.

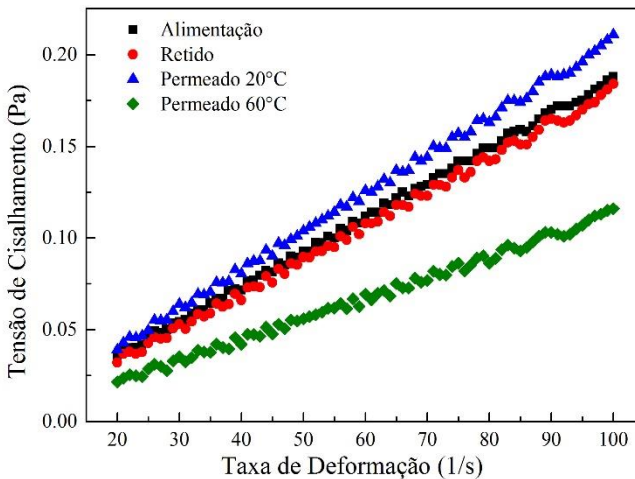
4.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

Foi realizado ensaio de taxa de cisalhamento *versus* taxa de deformação para as amostras de glicerina bruta, para as frações de alimentação, permeado e retido no tempo de 2 horas para o Caso 1 e permeado em 2 horas na temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$ para o Caso 3. Foram selecionados estes casos para os ensaios para representar a viscosidade para todas as simulações.

Conforme visto no gráfico da Figura 17, resultado do ensaio reológico, evidenciam-se os diferentes comportamentos das correntes de

alimentação, retido e permeado do experimento, todos apresentam a característica de serem lineares, ou seja, fluidos newtonianos, e os coeficientes angulares dessas retas representam a viscosidade dinâmica desses fluidos. A maior viscosidade é, portanto, a do permeado a 20 °C, e a menor é a do permeado a 60 °C. Foi analisado também a glicerina bruta, sem diluição, porém estes resultados não estão presentes na figura por apresentar a tensão de cisalhamento em outra ordem de grandeza.

Figura 17 - Tensão de cisalhamento pela taxa de deformação das correntes



Fonte: Autora (2017)

Ao aplicar uma linha de tendência entre os pontos para os diferentes fluxos, obtém-se uma reta que permite calcular a viscosidade dinâmica, que são apresentados na Tabela 7. Observa-se que o coeficiente de determinação (R^2) apresenta valores próximos a 1, evidenciando o comportamento de fluidos newtonianos.

Tabela 7 - Viscosidades das amostras

Amostra	Viscosidade (mPa.s)	R ²
Glicerina Bruta	126,650	1,0000
Alimentação	1,891	0,9991
Retido	1,850	0,9978
Permeado	2,094	0,9987
Permeado 60°C	1,141	0,9948

Fonte: Autora (2017)

As viscosidades obtidas mostram que, com exceção do fluxo de permeado a 60 °C e da glicerina bruta, todas elas apresentam valores muito próximos, menos que 7% de desvio padrão entre elas. Essa proximidade de viscosidade se deve ao fato de que apesar de serem diferentes correntes, todas são compostas majoritariamente por água, inclusive por isso sua proximidade com o valor da viscosidade da água que é de 1,003 mPa.s. Para o permeado a 60 °C, a viscosidade é menor devido ao aumento da temperatura.

4.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Como mostrado no capítulo anterior, foram realizados ensaios experimentais de 5 estudos de caso (Tabela 3), onde foram estudados variações de velocidade de alimentação, diferencial de pressão, temperatura de operação e volume do recipiente de alimentação. Neste capítulo os resultados obtidos estão apresentados e discutidos.

4.4.1 Resultados quantitativos

Os resultados das análises realizadas para a alimentação, permeado e retido de glicerol, concentração de sódio e água estão listados nas Tabelas 8 - 12 para seus respectivos estudos de caso e tempos de coleta. Para todos os casos a concentração de glicerol é semelhante nas três frações, enquanto a concentração de sódio é maior na fração retida. Observa-se que a concentração de glicerol no primeiro ponto coletado do permeado é mais baixa em relação às posteriores, isto ocorre devido a água contida no interior do módulo de membrana antes da permeação da solução de alimentação de glicerina, fato que pode ser comprovado observando a quantidade de água na amostra (Tabela 9).

Tabela 8 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 1

	t (min)	Glicerol % (m/m)	Sódio (mol/m ³)
Alimentação	0	18,03	122,23
	20	9,22	-
	32	-	113,66
Permeado	54	17,47	113,72
	75	17,06	-
	119	18,18	113,9
Retido	17	17,73	-
	120	18,24	127,01

Fonte: Autora (2017)

Tabela 9 - Resultados de concentração de glicerol, água e sódio para o Caso 2

	t (min)	Glicerol % (m/m)	Água % (m/m)	Sódio (mol/m ³)
Alimentação	0	18,65	-	111,46
	14	2,7	84,84	-
Permeado	27	14,91	-	96,42
	48	-	-	101,51
	75	-	-	102,32
	138	17,94	73,57	103,97
Retido	11	-	-	119,18
	44	18,36	77,99	117,01

Fonte: Autora (2017)

Tabela 10 – Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 3

	t (min)	Glicerol % (m/m)	Sódio (mol/m ³)
Alimentação	0	18	105,21
	4	8,91	-
	24	16,97	93,21
Permeado	46	17,14	98,32
	66	-	98,69
	79	17,69	98,77
Retido	33	18,46	107,42

Fonte: Autora (2017)

Tabela 11 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 4

	t (min)	Glicerol % (m/m)	Sódio (mol/m ³)
Alimentação	0	17,52	108,78
	14	-	69,15
Permeado	46	16,88	92,39
	69	-	97,23
	87	-	98,58
Retido	120	18,36	113,96

Fonte: Autora (2017)

Tabela 12 - Resultados de concentração de glicerol e sódio para o Caso 5

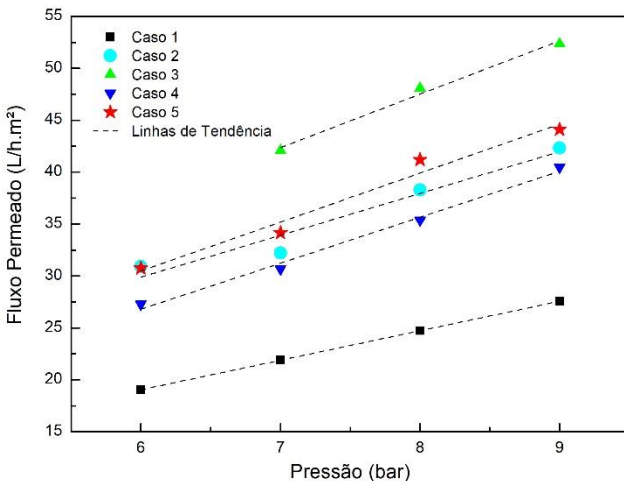
	t (min)	Glicerol % (m/m)	Sódio (mol/m ³)
Alimentação	0	19,1	114,88
	30	-	82,59
Permeado	60	-	98,54
	90	18,85	104,02
Retido	120	19,06	117,44

Fonte: Autora (2017)

4.4.2 Permeabilidade hidráulica e para a solução de glicerina

Conforme o item 3.1.6.1, a permeabilidade hidráulica de uma membrana é uma constante de proporcionalidade entre o fluxo permeado e a pressão aplicada. Os resultados para água ultrapura estão reunidos na Figura 18.

Figura 18 - Permeabilidade hidráulica para a água ultrapura



Fonte: Autora, 2017

Utilizaram-se os dados experimentais dispostos na Figura 18 para determinar a permeabilidade hidráulica para a água ultrapura, a partir do coeficiente angular da regressão linear dos valores de fluxo de permeado *versus* pressão na compactação. Na Tabela 13 estão os valores de permeabilidade hidráulica para todos os casos. As membranas são comercializadas em peças planas com espessura de 0,23 mm, e podem apresentar variação na porosidade dependendo da região da folha. Observa-se que o caso que apresentou maior permeabilidade hidráulica foi o 3 e a menor foi o caso 1.

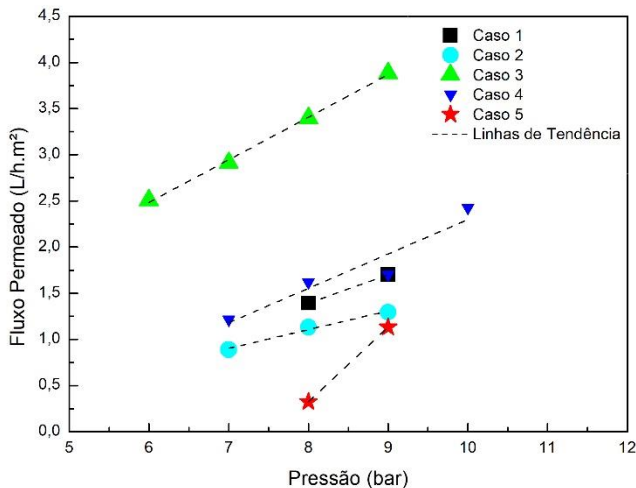
Tabela 13 - Permeabilidade Hidráulica para a água ultrapura

Estudo de Caso	Permeabilidade Hidráulica (L/h.m ² .bar)	R ²
1	3,1013	0,9911
2	4,7734	0,9983
3	5,9287	0,9672
4	4,4575	0,9922
5	4,9993	0,9692

Fonte: Autora (2017)

O cálculo da permeabilidade para a glicerina foi feito com base no fluxo em estado estacionário nas pressões de permeação de 9, 8, 7 e 6 bar (Figura 19). Traçando a linha de tendência foi possível determinar a permeabilidade hidráulica a partir do coeficiente angular. Para os casos 1 e 5 foram obtidos apenas 2 pontos, pois em pressões menores, não havia fluxo de permeado suficiente.

Figura 19 - Permeabilidade para a solução de glicerina



Fonte: Autora, 2017

Os valores das permeabilidades para a solução de glicerina são apresentados na Tabela 14. Observa-se que as permeabilidades para a

solução de glicerina são bem menores que para a água ultrapura. Para o Caso 2 esta diferença chega a ser de mais de 34 vezes menor, isto significa que a solução de glicerina tem uma resistência de permeação 34 vezes maior do a água ultrapura. Essa diminuição de permeabilidade é devido à diferença de viscosidade e as resistências do *fouling* e de polarização por concentração.

Tabela 14 - Permeabilidade para a solução de glicerina

Estudo de Caso	Permeabilidade Hidráulica (L/h.m ² .bar)	R ²
1	0,1823	0,8331
2	0,1389	0,9975
3	0,4243	0,9916
4	0,2075	0,9337
5	0,8795	0,9844

Fonte: Autora, 2017

Obtidos os valores de permeabilidade e o coeficiente de partição adimensional (K), juntamente com as demais condições utilizadas, foi possível realizar a simulação com o emprego do *software Comsol Multiphysics*®.

4.4.3 Fluxo Permeado

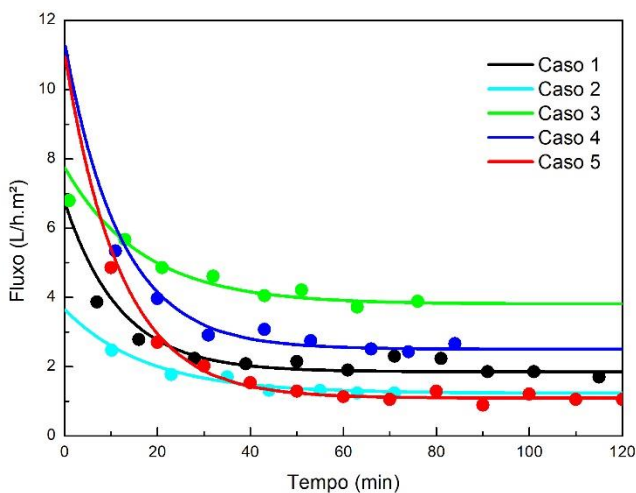
Os fluxos de permeado obtidos nos experimentos e nas simulações podem ser observados na Figura 20, os pontos representam medidas experimentais e a linha contínua a simulação correspondente. Com exceção dos pontos situados entre 70 e 90 min do Caso 1, a simulação está coerente com os pontos experimentais. Estes pontos podem estar refletindo uma alteração do fluxo com a pressão do sistema que oscilava ocasionalmente.

O comportamento de decaimento de fluxo de permeado com o tempo é esperado, visto que inicialmente somente existe a resistência à membrana, após o início da permeação ocorre a acumulação de moléculas próximas à superfície da membrana, resultando em uma camada altamente concentrada próxima à membrana chamada de resistência de polarização de concentração; este seria o primeiro estágio de decaimento de fluxo que ocorreu até 25 min. O estágios seguintes de queda de fluxo ocorrem devido à resistência do *fouling* ocasionado pelo bloqueio dos poros e adsorção de componentes na membrana,

correspondentes aos tempos de 25 min a 60 min. No terceiro estágio o fluxo permeado começa a cair mais lentamente devido à consolidação do *fouling* em um estágio pseudo-estacionário após 60 min de permeação.

O fluxo de permeado cai com maior intensidade no Caso 5. O fluxo simulado inicia com 11,58 L/h.m², porém nos primeiros 30 min cai rapidamente. Em 60 min o fluxo de permeado caiu a 10% do valor inicial; o decaimento do fluxo no início da permeação é provocado pela polarização por concentração. Neste estudo de caso, há um volume de solução de alimentação maior, consequentemente, com uma quantidade de impurezas muito maior. Desta forma, o maior decaimento do fluxo em relação aos demais casos é devido a uma maior acumulação de impurezas e sódio na superfície da membrana.

Figura 20 - Fluxo permeado através da membrana.



Fonte: Autora, 2017

4.4.4 Resistências ao escoamento

As resistências da membrana, do *fouling* e da polarização por concentração dos casos 1 à 4 foram calculadas a partir das Equações 10-13 e estão apresentadas na Tabela 15. Observa-se que as resistências

totais foram semelhantes, o caso 2 apresentou uma resistência sensivelmente maior, enquanto o caso 3 uma resistência menor.

Observa-se que no caso 2 houve um aumento da resistência total se comparado aos demais casos, com conseqüente queda na velocidade de permeação. Esse efeito é devido principalmente ao aumento da resistência do *fouling*. As resistências da polarização de concentração e do *fouling* apresentam contribuições semelhantes à resistência ao fluxo.

As resistências da membrana dos casos 2, 3 e 4 foram semelhantes, enquanto que para o caso 1 a resistência da membrana foi maior. Isso novamente pode ser justificado pela variabilidade das propriedades nos diferentes pontos da superfície da membrana.

Tabela 15 - Resistências ao fluxo de permeado

Resistência (10^{14} m^{-1})	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Resistência da Membrana	1,16	0,758	0,613	0,793
Resistencia da Polarização de Concentração	5,69	4,96	2,03	7,33
Resistência do <i>Fouling</i>	3,98	8,51	2,09	2,71
Resistência Total	10,8	14,2	4,74	10,8

Fonte: Autora, 2017

Observa-se na Tabela 16 que a resistência predominante para os casos 1 e 4 é da polarização de concentração, ou seja, aquela que ocorre no primeiro estágio de decaimento de fluxo. Para o caso 2, o aumento da velocidade de injeção da alimentação acarretou em um menor fluxo de permeado e conseqüentemente em um menor volume de produto, isto se deve a resistência do *fouling* aumentar com o aumento da velocidade de permeação. Logo, pode-se dizer que o emprego de velocidades maiores que 0,3 L/min não é benéfico ao processo. No caso 3, a contribuição da resistência da polarização de concentração e do *fouling* foram semelhantes.

Tabela 16 – Contribuição de cada resistência ao fluxo de permeado

% em relação a resistência total	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Resistência da Membrana	11%	5%	13%	7%
Resistencia da Polarização de Concentração	52%	35%	43%	68%
Resistência do <i>Fouling</i>	37%	60%	44%	25%

Fonte: Autora, 2017

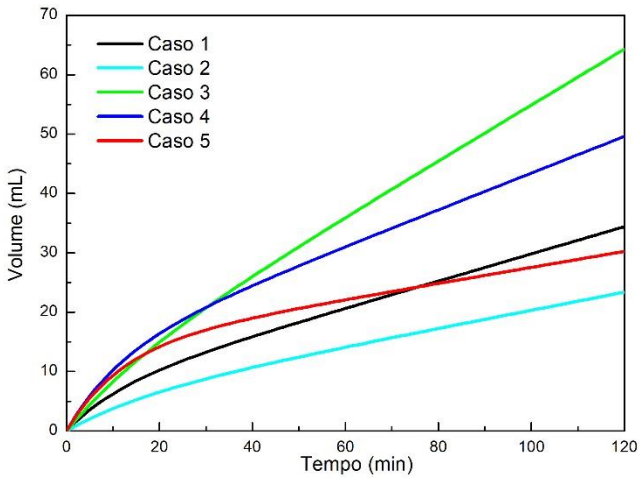
4.4.5 Volume de permeado acumulado

Além do fluxo do permeado, é importante quantificar o volume de permeado no final do processo. O fluxo de permeado tem relação direta com o volume de produto coletado, quanto maior o fluxo, maior o volume coletado. A Figura 21 apresenta o volume de permeado acumulado no período de 2 horas, obtido na simulação para cada estudo de caso. Apesar do fluxo diminuir com o tempo, o volume coletado de permeado aumenta progressivamente de forma linear a partir de 40 min.

O caso 3 foi o que apresentou maior volume permeado no final de 2 horas, isso comprova que a temperatura de 60°C influenciou consideravelmente no volume de permeado acumulado, se comparado com a temperatura de 20 °C: enquanto a solução de glicerina a 20 °C gerou 35,4 mL de permeado em 2 horas, a 60 °C gerou 66,82 mL, 88,7% a mais de volume coletado. No estudo de caso 4 foram coletados 38,5 mL de permeado em 90 min de experimento, enquanto na simulação o volume acumulado de permeado foi de 40,3 mL, um erro relativo de 4,7%. Ao final de 2 horas, de acordo com a simulação, é possível obter um volume acumulado de 49,6 mL de solução permeada, 44,2% maior do que o Caso 1 onde se utilizou uma pressão de 9 bar.

Com relação direta do fluxo de permeado, o volume de permeado coletado nos 30 primeiros minutos do caso 5 representa 56% do volume permeado no período de 2 horas (30,24 mL).

Figura 21 - Volume de permeado acumulado



Fonte: Autora, 2017

A Tabela 17 apresenta o volume acumulado no final de 2 horas e a relação entre o volume permeado com o volume útil de alimentação. O volume útil de alimentação para os casos 1, 2, 3 e 4 foi de 700 mL, pois 300 mL estão no sistema: módulo e mangueiras. Para o caso 5, como foi utilizado um volume de alimentação de 10 litros, tem-se um volume útil de 9,7 L, porém, como permeou 30,2 mL, obteve-se um rendimento de somente 0,31 %. O caso que apresentou maior volume de produto em relação ao volume de alimentação foi o caso 3, com 9,55% de rendimento.

Tabela 17 - Volume permeado simulado

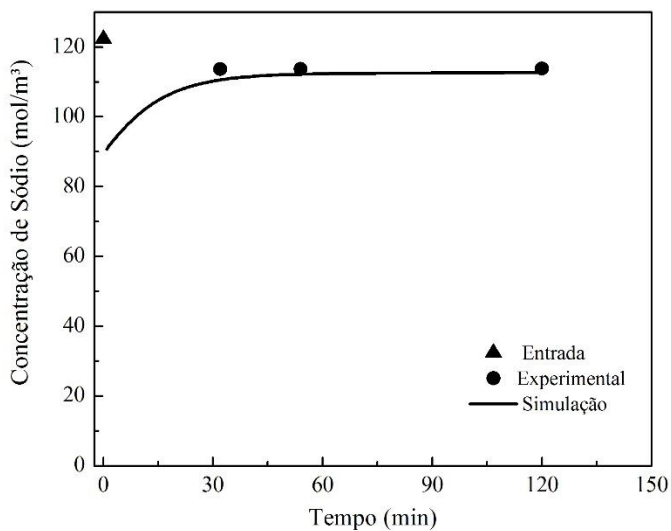
Estudo de Caso	Volume permeado (mL)	% de volume de produto em relação ao volume de alimentação
1	34,4	4,91%
2	23,3	3,33%
3	66,82	9,55%
4	49,6	7,09%
5	30,2	0,31%

Fonte: Autora, 2017

4.4.6 Concentração de Sódio

Na Figura 22 pode-se observar a concentração de sódio do permeado em pontos experimentais e na simulação realizada para o caso 1. A concentração inicial da alimentação é de $122,31 \text{ mol/m}^3$. O comportamento da curva é o esperado, visto que no início há uma maior retenção de sódio devido aos efeitos das resistências serem menores. A concentração no estado estacionário é de $113,9 \text{ mol/m}^3$, produzindo uma retenção de 6,9 % de sódio.

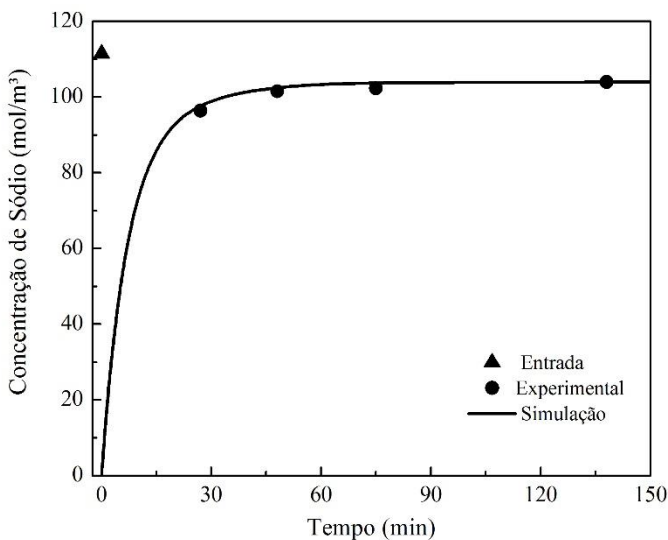
Figura 22 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 1



Fonte: Autora, 2017

Para o caso 2, a concentração inicial de sódio na alimentação é de 111,46 mol/L. A Figura 23 apresenta a concentração de sódio no permeado. O estado estacionário é alcançado em 50 min, com uma concentração de 103 mol/L, levando a uma retenção de 7,6% de sódio.

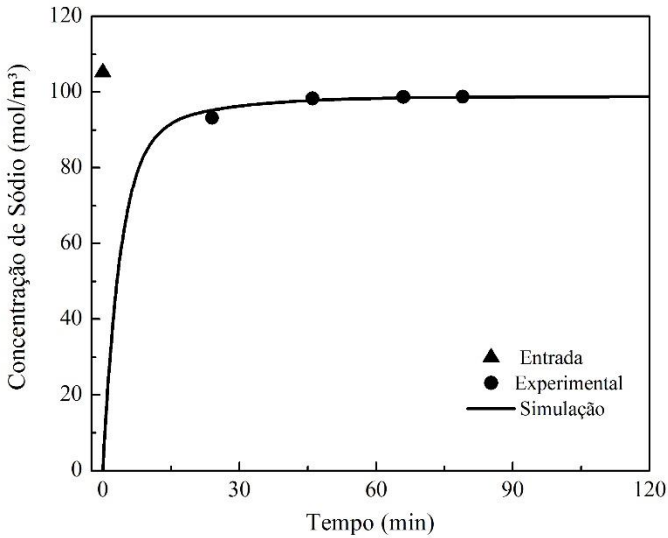
Figura 23 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 2



Fonte: Autora, 2017

Os pontos experimentais e da simulação da concentração de sódio no permeado para o caso 3 podem ser observados na Figura 24. A concentração de sódio na alimentação é de 105,21 mol/m³ e no permeado no estado estacionário é de 98,77 mol/m³, ou seja, uma redução de 6,12% de sódio. Comparando com a temperatura de 20 °C (caso 1), que apresentou uma retenção de sódio de 6,9%, houve uma perda na retenção de sódio pela membrana, porém o aumento do fluxo é muito mais significativo do que a perda na retenção.

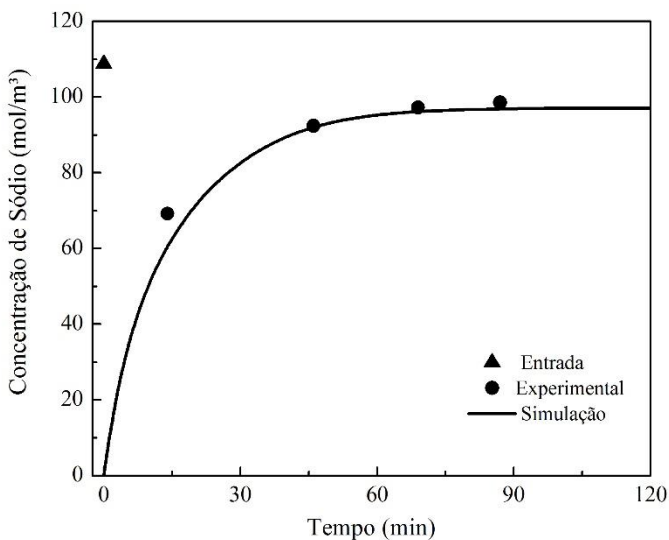
Figura 24 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 3



Fonte: Autora, 2017

A evolução da concentração de sódio na solução permeada para o caso 4 está apresentado na Figura 25. A concentração de sódio no início da permeação é muito menor, atingindo muito mais tarde (70 min) o estado estacionário se comparado ao caso 1 (30 min). Neste experimento obteve-se uma retenção de 9,4% de sódio.

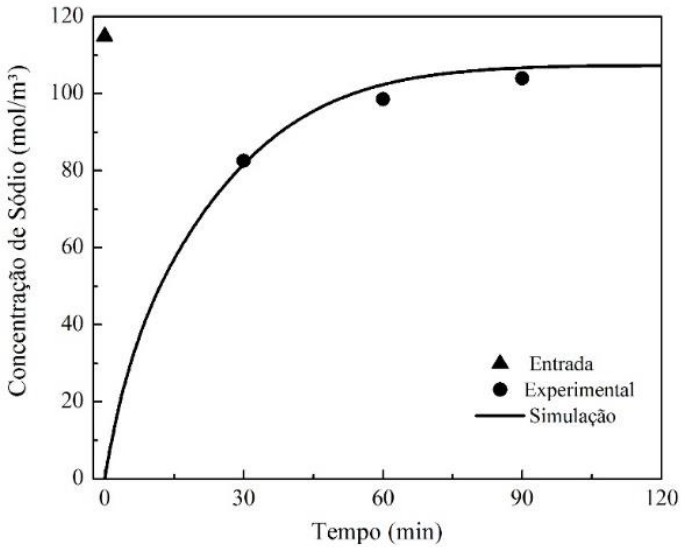
Figura 25 - Concentração de sódio no permeado para o Caso 4



Fonte: Autora, 2017

Ao oposto do que ocorre com o fluxo de permeado, a retenção de sódio para o caso 5 (Figura 26) é maior no início da permeação se comparado com os demais casos. A retenção de sódio, de acordo com a simulação, em 2 horas é de 6,6%.

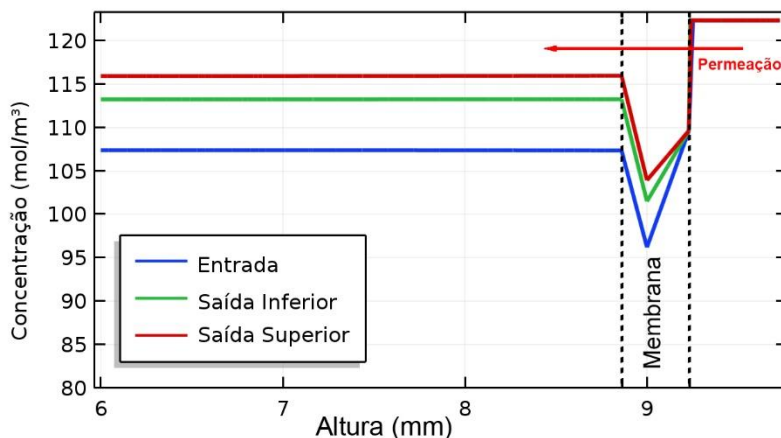
Figura 26 - Concentração de sódio para o Caso 5



Fonte: Autora, 2017

Os perfis de concentração de sódio para três posições diferentes em relação à altura do módulo para o tempo de 120 min e para o caso 1 pode ser observado na Figura 277. Na altura de 6 mm a 8,8 mm situa-se o domínio inferior à membrana, em 8,8 mm a 9,25 mm encontra-se a membrana e após 9,25 mm o domínio superior à membrana. Observa-se que na entrada há uma maior diferença de concentração entre o domínio superior e inferior, enquanto na saída superior a diferença é menor. Com isso constata-se que na região próxima à entrada do módulo há maior retenção de sódio do que no restante do módulo. No domínio superior as concentrações nas três posições são semelhantes, isto é, devido à alta velocidade no domínio e a alta retenção da membrana. Para todos os casos o comportamento da concentração de sódio através da membrana foi semelhante.

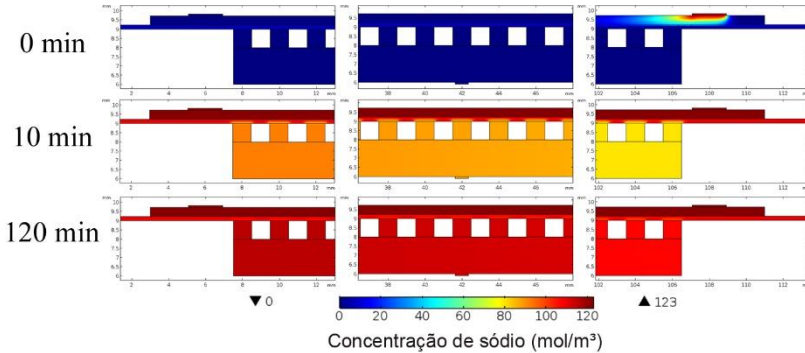
Figura 27 - Concentração de sódio através da membrana para o Caso 1



Fonte: Autora, 2017

A evolução dos perfis de concentração no sistema nos tempos de 0, 10 e 120 min para o caso 1 é apresentada na Figura 28. Inicialmente o sistema está sem sódio, que começa a ser injetado na entrada superior direita do módulo. Em 10 min a concentração do fluido no domínio superior à membrana já é tão alta que a concentração do permeado aumenta. Como a concentração na parte esquerda do domínio superior da membrana é mais alta do que na parte direita, devido ao coeficiente de partição adimensional, a concentração na parte inferior esquerda do domínio inferior é mais alta que na parte direita. Para todos os casos, observa-se que em 10 min a concentração na parte inferior à membrana já está bastante alta, o sistema próximo à saída superior já não apresenta grande variação com o tempo de 120 min.

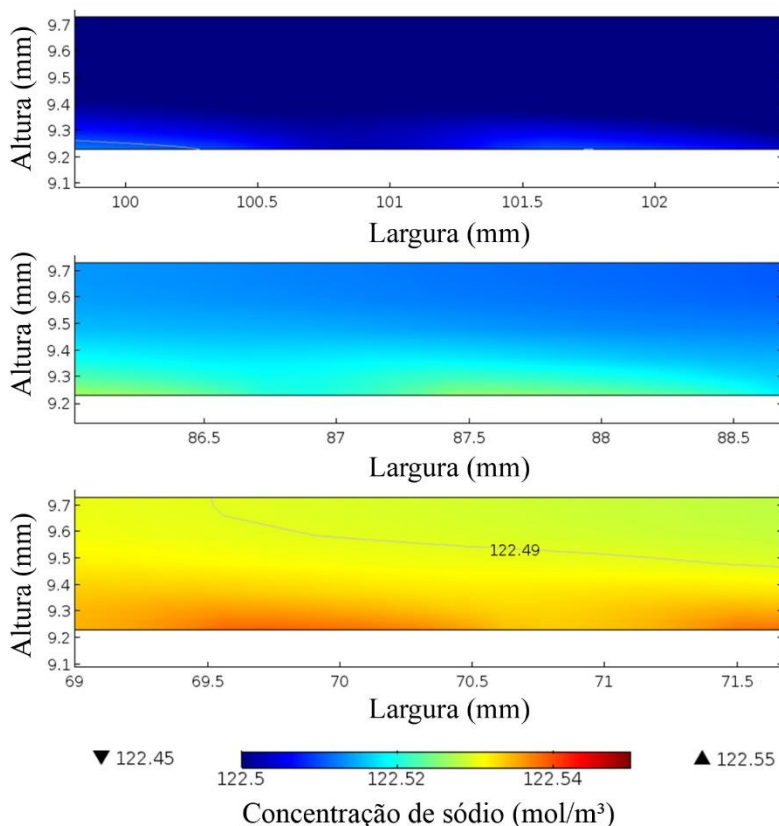
Figura 28 - Perfis de concentração no sistema para o Caso 1



Fonte: Autora, 2017

A polarização por concentração é caracterizada pelo acúmulo de soluto na superfície da membrana, gerando uma resistência adicional e conseqüentemente levando à diminuição do fluxo de permeado. A Figura 29 apresenta três diferentes secções do domínio superior à membrana do caso 4, onde é possível identificar um leve aumento da concentração de sódio próximo à superfície da membrana, somente observável nas simulações. A concentração por polarização pode ser observada (em tonalidades progressivas de amarelo para vermelho) para diferentes regiões no domínio superior à membrana (região branca). Constata-se que a concentração por polarização se intensifica nas regiões de fluxo entre as paredes de sustentação. Apesar de haver um leve incremento da concentração na superfície da membrana, este é da ordem de 10^{-2} mol/m³. Assim, as partículas são transportadas por convecção até a superfície da membrana formando uma camada responsável pela resistência de polarização, reduzindo o fluxo de permeado.

Figura 29 – Concentração por polarização para o Caso 4

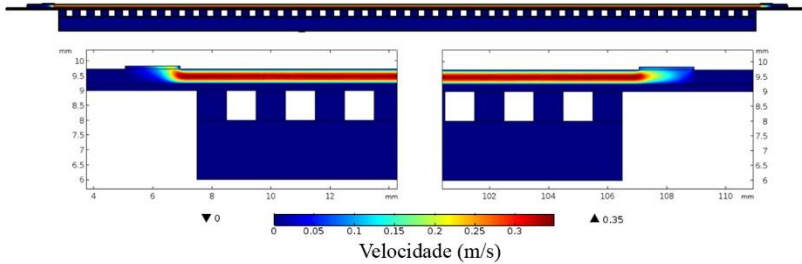


Fonte: Autora, 2017

4.4.7 Velocidade

O perfil de velocidades para o caso 1 é apresentado na Figura 30, para os outros casos o comportamento é semelhante. Pode-se observar que a velocidade do escoamento é muito maior no domínio superior à membrana, visto que a membrana possui resistência a permeação. Percebe-se também que nas regiões junto da membrana, antes da entrada e após a saída superior, praticamente não há movimentação, comportando-se como zonas mortas. A velocidade de alimentação é de 0,0625 m/s, chegando a valores de 0,35 m/s no domínio superior à membrana.

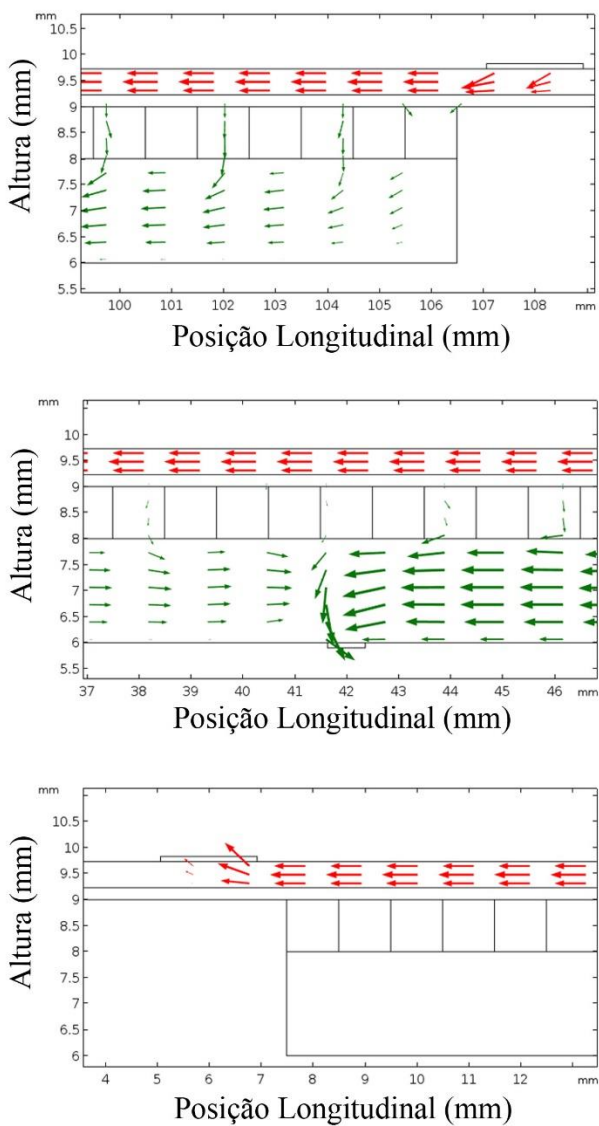
Figura 30 - Perfil de velocidades em 120 min para o Caso 1



Fonte: Autora, 2017

O campo de velocidades nos domínios superior e inferior da membrana, na entrada da alimentação, nas saídas de permeado e concentrado e na membrana para o caso 1 podem ser observados na Figura 31. As flechas verdes estão em um fator de escala 7500 vezes maior que as flechas vermelhas; essa diferenciação foi adotada de modo a se poder observar o comportamento do campo de velocidades no domínio inferior à membrana. Como visto anteriormente e evidenciado por essa mudança no fator de escala, a tendência do fluxo é majoritariamente paralelo à superfície da membrana no sentido da saída superior. Observa-se pelas flechas verdes que próximo da zona de entrada ocorre maior permeação do que nas outras regiões, sendo que a região próxima à saída superior apresenta uma permeação muito pequena. Assim como o fluxo no domínio superior à membrana é paralelo à membrana, da mesma forma pode-se dizer que o fluxo no domínio inferior também é paralelo à membrana, com exceção do fluxo próximo à saída inferior e do fluxo de permeação através da membrana. Os outros casos estudados apresentam comportamento semelhante.

Figura 31 - Campo de velocidades para o Caso 1

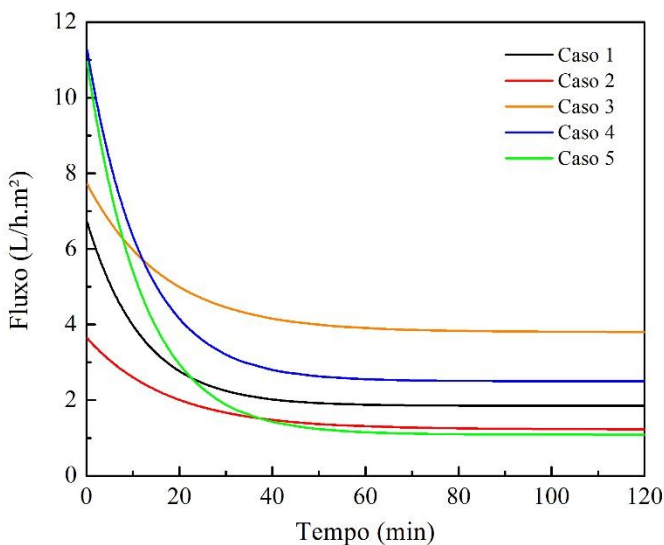


Fonte: Autora, 2017

4.5 COMPARANDO OS DIFERENTES CASOS

Para facilitar a comparação das condições testadas, foi elaborada uma compilação dos principais resultados. O fluxo de permeado permite avaliar a viabilidade da implantação de um sistema de separação; quanto maior o fluxo de permeado, maior é a quantidade de produto gerada. O fluxo de permeado desejável é aquele de maior intensidade no estado estacionário, pois na maior parte do tempo será esta a condição operacional. Dessa forma, os dois melhores casos de fluxo de permeado foram o caso 3 a 9 bar e 60 °C, e o caso 4 com pressão de 10 bar e 20 °C (Figura 32).

Figura 32 – Evolução do fluxo de permeado com o tempo para todos os casos



Fonte: Autora, 2017

Outros fatores importantes para a escolha da melhor condição são a retenção de sódio e o fluxo estabilizado, os quais são apresentados na Tabela 18. O caso que mais reteve sódio foi o 4 (10,79%), o qual foi operado com uma pressão de 10 bar, gerando o segundo maior fluxo estabilizado, 2,5 L/h.m². O caso 1 produziu a segunda maior retenção de

sódio (7,88%), porém com menor fluxo estabilizado; apenas 74% do volume acumulado no caso 4. O caso 3 foi o que produziu maior volume de permeado: 52% a mais do que no caso 4; porém com menor retenção de sódio (6,15%).

Tabela 18 - Comparação dos principais resultados

Estudo de Caso	Retenção de Sódio (%)	Fluxo estabilizado (L/h.m ²)
1	7,88	1,85
2	6,79	1,23
3	6,15	3,81
4	10,79	2,50
5	6,62	1,09

Fonte: Autora, 2017

5 CONCLUSÕES

A glicerina bruta precisou ser diluída por apresentar viscosidade muito elevada, o que impossibilitava a permeação através das membranas. Dessa forma, procedeu-se a sua diluição em água pura a uma razão volumétrica 1:4, obtendo-se assim uma solução aquosa de alimentação com viscosidade de aproximadamente 67 vezes menor que a da glicerina inicial, o que possibilitou a permeação. Alíquotas analisadas da alimentação, retido e permeado não apresentaram grande variação de viscosidade entre si. O efeito de temperatura sobre o fluxo de permeado foi importante, a ponto de o permeado à 60 °C apresentar cerca de 54% da viscosidade a 20°C, possibilitando um maior fluxo de permeado na maior temperatura.

Dentre as membranas testadas, a NP010 foi a que se apresentou mais adequada para a remoção do sódio presente na glicerina bruta, visto que as outras membranas disponíveis ou não retiveram o sódio, ou retiveram tanto o sódio quanto a glicerina, ou não apresentaram fluxo de permeado.

Com relação às variáveis de processo, pode-se destacar que:

1) O aumento da velocidade de alimentação provocou uma redução no efeito de polarização, mas elevação no efeito de *fouling*, o que diminuiu a capacidade de retenção de sódio da membrana e o fluxo de permeado;

2) Com o aumento da temperatura da alimentação (Caso 3 a 60 °C), houve uma forte elevação no fluxo de permeado se comparado ao Caso 1 a 20 °C em igualdade de outras condições. No entanto, na maior temperatura a retenção de sódio foi prejudicada;

3) O aumento do volume do reservatório de alimentação gerou uma redução na retenção de sódio e no fluxo de permeado, uma vez que aumentou a quantidade de sódio e outras impurezas presentes na solução de alimentação. Assim, a acumulação de impurezas com maior intensidade na superfície da membrana gera maior resistência de polarização com redução no fluxo de permeado;

4) De acordo com os casos estudados, a variável que teve maior influência sobre o aumento do fluxo de permeado e sobre o aumento da retenção de sódio foi o aumento da pressão. Em razão da limitação da bomba de permeação, a maior pressão que pôde ser utilizada foi de 10 bar. Todavia, se outra bomba com capacidade para maior pressão estivesse disponível, possivelmente resultados melhores poderiam ser obtidos. Ao se passar de 9 bar para 10 bar (Caso 1 para o Caso 4) em

igualdade de outras condições a retenção de sódio aumentou de 7,88% para 10,79%, respectivamente.

Como resultado de simulação, o módulo de nanofiltração utilizado não apresentou permeação uniforme sobre a área da membrana em razão da existência de muitas regiões com volume estagnado. Através do campo de velocidades, foi possível evidenciar que a membrana possui maior permeação na região entre a entrada da alimentação e a saída de permeado; na região contígua o fluxo de permeado diminui consideravelmente.

Em todos os casos testados o tempo necessário para a estabilização do fluxo de permeado foi de aproximadamente uma hora.

As resistências à permeação foram obtidas por via experimental (intrínseca da membrana e de *fouling*) e indiretamente, por diferença em relação à resistência total, a de polarização que sempre se mostrou a mais importante, salvo no Caso 2 que teve a maior vazão de alimentação e onde a resistência do *fouling* ganhou maior destaque.

Os resultados da simulação permitiram chegar a um melhor entendimento sobre a separação do sódio presente na glicerina por meio da filtração por membrana. O estudo permitiu analisar os efeitos das condições operacionais do sistema como: vazão de alimentação, temperatura, pressão e volume do reservatório de alimentação sobre vazão de permeado, resistências e grau de retenção do sal. Além da simulação numérica reproduzir de forma satisfatória os resultados experimentais, o modelo proposto pode vir a se constituir em ferramenta útil para estudos futuros de desenvolvimento, otimização e ampliação de escala.

Diante do exposto, o estudo de caso que obteve os melhores resultados utilizou a membrana NP 010 com condições de: pressão de operação de 10 bar; temperatura de 20 °C; vazão de alimentação de 0,3 L/min; e um litro de solução de alimentação com concentração de ácido cítrico de 5%. Utilizando estas condições obteve-se uma retenção de sódio de 10,79% e um fluxo estabilizado de 2,5 L/h.m². Estes resultados atestam que a proposta de purificação da glicerina de biodiesel por membranas constitui-se numa opção promissora, uma vez que a redução na concentração de sal no permeado foi verificada de maneira inequívoca.

REFERÊNCIAS

- AARTHY, M. et al. Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1591–1601, 2014.
- ALMEIDA, A. M. DE. **Estudo Numérico de Colunas de Adsorção de Leito Fixo**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2012.
- ALVES, M. J. **Avaliação dos processos de lavagem com água e de filtração por membranas na purificação de biodiesel**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- ALVES, M. J. et al. Biodiesel purification using microand ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15–20, 2013.
- 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. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 141–146, 2012.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015.
- AREND, G. D. **Concentração de compostos fenólicos do suco de morango (*Fragaria x. ananassa* Duch.) por nanofiltração**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- ARRUDA, P. V. DE; RODRIGUES, R. DE C. L. B.; FELIPE, M. DAS G. DE A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, v. 26, n. 3, p. 56–62, 2007.
- ATADASHI, I. M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 4, p. 1265–1272, 2015.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New York: John Wiley, 2005. v. 5

BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Aberystwyth: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.

BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2002.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional 2015: Ano base 2014** MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>.

BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016**, 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm>

CARDOSO, S. DE A. **Modelagem e Simulação do Processo de Separação por Membrana Difusiva Polimérica para a Extração de Metais**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2007.

CARMONA, M. et al. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 5, p. 738–744, 2009.

DHABHAI, R. et al. 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.

FERREIRA, M. D. O. **Purificação Da Glicerina Bruta Obtida a Partir Da Transesterificação Do Óleo De Algodão**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

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, n. 1–2, p. 453–461, 2011.

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

HARTLEY, N. R. et al. Soil Washing Enhanced by Humic Substances and Biodegradable Chelating Agents. **Soil and Sediment Contamination**, v. 23, n. 6, p. 599–613, 2014.

HASHEMINEJAD, M. et al. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 461–468, 2011.

LEAL, T. L. **Preparação e Modificação de Membranas Tubulares de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Sinterizadas**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

LENNTECH. **Nadir UH004 P**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Microdyn-Nadir-D-UH004-P-V1-L.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016a.

LENNTECH. **Nadir NP010 P**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Microdyn-Nadir-D-NP010-P-V1-01-L.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016b.

LENNTECH. **Nadir NP030 P**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Microdyn-Nadir-D-NP030-P-V1-L.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016c.

LENNTECH. **Filmtec NF90-2540**. Disponível em: <<https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF90-2540.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016d.

LI, L. et al. High-performance lithium-rich layered oxide materials: Effects of chelating agents on microstructure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 446–455, 2015.

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.

MEDEIROS, J. F. et al. **Influência da adição de água acidificada na purificação de glicerina utilizando processos com membranas**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**Fortaleza: 2016

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina : uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 1–9, 2012.

MINER, C.; DALTON, N. Glycerine: An Overview. **Chem Soc Monogr**. 1953, v. 117, n. 212, p. 1–27, 1953.

MOURA, N. R. DE. **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Desempenho de um Impelidor de um Compressor Centrifugo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Enschede: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NANDA, M. et al. Purification of Crude Glycerol using Acidification : Effects of Acid Types and Product Characterization. **Austin Publishing Group**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2014.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology: Principles and applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. v. 1

NUNES, J. C. M. **Purificação de DNA plasmídico usando tecnologias de membrana: Modelação e aplicação**. Covilhã: Universidade da Beira Interior, 2013.

ODEN, J. T. **Finite element method**. Scholarpedia. Disponível em: < http://www.scholarpedia.org/article/Finite_element_method >. Acesso em: 10/03/2017.

OMAR, W. N. N. W.; AMIN, N. A. S. A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1329–1338, 2011.

PORCIÚNCULA, C. B. DA. **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Processos de Separação por Membranas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

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, n. November 2013, p. 475, 2013.

REPO, E. et al. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 1071–1080, 2009.

REZAKAZEMI, M.; SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, S. N. Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow-fiber membrane contactor. **Desalination**, v. 285, p. 383–392, 2012.

RIVALDI, J. D. et al. Glicerol de biodiesel: Estratégias Biotecnológicas para o Aproveitamento do Glicerol Gerado da Produção de Biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 37, p. 44–51, 2008.

SALVADOR, A. F.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da glicerina Bruta Vegetal. **Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2006.

SÁNCHEZ, C. A. A. **Estudo de impacto usando elementos finitos e análise não linear**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001.

SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1070–1072, 2010.

SILVA, G. P. DA; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 30–39, 2009.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2493–2504, 2010.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2011.

TEIXEIRA, C. B.; MADEIRA JUNIOR, J. V.; MACEDO, G. A. Biocatalysis combined with physical technologies for development of a green biodiesel process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 333–343, 2014.

TORRES, J. J. et al. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 641–647, 2017.

WELTY, J. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. Oregon: John Wiley & Sons, 2008.

WHITE, F. M. **Fluid Mechanics**. 4. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1998.

YANG, F.; HANNA, M. A; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 13, p. 1–10, 2012.

ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.