



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MIQUELE LAZARIN PADULA
Engenheira de Alimentos
MSc. Engenharia de Alimentos

DESIDRATAÇÃO DE MISTURAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS
USANDO MEMBRANA POLIMÉRICA MODIFICADA

FLORIANÓPOLIS-SC

2019

MIQUELE LAZARIN PADULA

**DESIDRATAÇÃO DE MISTURAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS
USANDO MEMBRANA POLIMÉRICA MODIFICADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientadores: Dr. Guilherme Zin
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

FLORIANÓPOLIS-SC

2019

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

Padula, Miquele Lazarin

Desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos usando membrana polimérica modificada / Miquele Lazarin Padula ; orientador, Marco Di Luccio, coorientador, Guilherme Zin, coorientador, José Vladimir de Oliveira, 2019.

91 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Processo de separação por membranas. 3. Modificação da superfície da membrana. 4. Ésteres de ácidos graxos. 5. Silazano Durazane1800. I. Di Luccio, Marco. II. Zin, Guilherme. III. Oliveira, José Vladimir de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

Miquele Lazarin Padula

**DESIDRATAÇÃO DE MISTURAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS
USANDO MEMBRANA POLIMÉRICA MODIFICADA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Marco Di Luccio – presidente –UFSC
Profa. Dra. Kátia Rezzadori - membro externo - UFRGS
Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro - membro externo - UFSC
Prof. Dr. Alan Ambrosi – membro interno –UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Engenharia de Alimentos.

Coordenação do Programa

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Orientador

Florianópolis, 2019.

Esta tese é dedicada à duas pessoas muito especiais que partiram deste mundo durante esta caminhada, Dona Lila e meu Pai, protagonistas das doces lembranças que alimentam minha alma e acalmam meu coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me carregar no colo nos momentos mais difíceis da minha vida. E principalmente por não desistir de mim nos momentos de incredulidade.

À minha amada família representada pelos meus pais, Manoel (*in memoriam*) e Maria Ignez, a quem devo tudo o que tenho e sou, às minhas irmãs Mari e Mariéle, ao meu sobrinho Paulo Vitor e às minhas sobrinhas Fernanda e Manuela, por me proporcionarem o conhecimento do verdadeiro amor e da gratidão. Ao meu esposo Antonio Cleber por todo amor, carinho, apoio, compreensão, incentivo e paciência a mim dispensados e ao meu pequeno Fernando, por me apresentar uma nova e encantadora forma de amar. Vocês são o meu maior tesouro!

Aos meus estimados orientador Prof. Dr. Marco Di Luccio e coorientadores Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira e Dr. Guilherme Zin, pela confiança, parceria, aprendizado, compreensão, amizade e principalmente por terem abraçado comigo a realização deste sonho.

Aos componentes da banca examinadora, Prof. Dr. Alan Ambrosi, Dr. Everton Rebelatto, Prof^a. Dra. Katia Rezzadori e Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior pelo significativo aporte de conhecimento dispensado para o aprimoramento deste estudo.

Aos amigos “anjos” que eu tive a felicidade de conhecer e que me acolheram nesta jornada, Prof^a. Dra. Katia Rezzadori e Dr. Guilherme Zin. Faltam-me palavras, mas não gratidão, por tudo que fizeram por mim. Ficarão guardados eternamente em meu coração. Contem comigo sempre que precisarem!

Ao Dr. Everton Rebelatto pelas suas contribuições na realização dos experimentos e pelas discussões produtivas.

Ao Dr. Luiz Fernando Belchior pelas contribuições e ensinamentos para o desenvolvimento desta tese.

Aos queridos bolsistas de iniciação científica Luana Cristina Longo, Rafaela de Oliveira, Maria Emília Gaicoski Pinto e Augusto Pedrini, meus braços direito e esquerdo, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível. Meu muito obrigada de coração!

Aos colegas e amigos do Laboratório de Separação com Membranas-LABSEM, pela amizade, parceria, compreensão e gentileza proporcionados ao longo desses anos e por fazerem do LABSEM o melhor lab do sul do mundo!

Ao Dr. Leandro Guarezi Nandi da Central de Análises pela importante contribuição na realização de análises.

À empresa Olfar Alimentos e Energia pelo éster metílico utilizado inicialmente nos estudos.

À Prisma Comercial Exportadora de Oleoquímicos Ltda. por disponibilizar materiais e realizar análises de caracterização das misturas, contribuições fundamentais para a realização desta tese.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina pela preciosa oportunidade.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense- UNESC, representada pela Reitoria, coordenações de cursos, professores, acadêmicos e colegas de trabalho, meu agradecimento especial pelo incentivo, apoio e compreensão.

A todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, minha eterna gratidão!

RESUMO

Estudos de novas tecnologias que permitam a produção de energia empregando menos recursos naturais e matérias-primas não alimentícias são imprescindíveis. A biocatálise é uma técnica de produção de biodiesel, cujo diferencial está no emprego de matérias-primas com baixo valor comercial. Porém, durante o processo de transformação há geração de água que reduz a conversão de ácidos graxos em ésteres, diminuindo o rendimento da reação. O presente trabalho se propõe a investigar o uso de membrana polimérica de microfiltração na desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos. Essa investigação teve como objetivo modificar a superfície de uma membrana hidrofílica PVDF utilizando silazano com intuito de torná-la hidrofóbica, pelo método *dip-coating*. Diferentes concentrações de silazano e tempos de deposição foram testados. O desempenho das membranas sem e com modificações foi avaliado por meio do fluxo permeado, fator de redução mássica, umidade, acidez e teor de glicerol no permeado. As membranas foram caracterizadas quanto ao ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), absorção de água na membrana, estabilidade química do silazano à superfície da membrana modificada e compatibilidade química das membranas ao metanol. Misturas com diferentes composições e concentrações de éster metílico, metanol, água, ácido oleico, glicerol e enzima serviram de alimentação nos ensaios de permeação em modo *dead-end* e tangencial. O tempo de 60 minutos de deposição de silazano com a concentração de 1 mg silazano/g de tolueno resultou nos parâmetros mais desejáveis como fluxo elevado de permeado, maior FRV, considerável redução de umidade e maior concentração de ácido oleico no permeado. A modificação foi capaz de provocar alterações químicas e morfológicas na superfície da membrana suficientes para torná-la hidrofóbica, alterando seu ângulo de contato com a água de 0 para 94°. Para filtração em célula *dead-end*, as membranas modificadas apresentaram os maiores fluxos independentemente da composição das misturas, o maior fluxo permeado foi obtido para a mistura que continha elevado teor de metanol, reduzidos teores de água e glicerol, e todas as misturas permeadas pela membrana modificada apresentaram em seus permeados redução no teor de água e aumento no teor de ácido oleico. Para filtração em sistema de escoamento tangencial, as membranas modificadas também apresentaram os maiores fluxos e o elevado teor de água na mistura real elevou o fluxo tanto para a membrana controle como para a modificada. Houve redução nos teores de umidade, acidez e glicerol em todos os permeados, não sendo observadas diferenças significativas entre os permeados das membranas controle e modificada, possivelmente pela formação de emulsão nas misturas, reduzindo os fatores de rejeição e, conseqüentemente, a eficiência da seletividade da membrana modificada. Este trabalho mostrou ser possível a desidratação de ésteres metílicos obtidos via biocatálise por meio do uso de membranas e a modificação da superfície de membrana hidrofílica de PVDF em membrana hidrofóbica utilizando silazano resultou no aumento da eficiência do processo.

Palavras-chave: Biodiesel. Membrana hidrofóbica. *Dip-coating*. Modificação. Silazano.

ABSTRACT

Studies of new technologies that allow energy production using less natural resources and non-food materials are essential. Biocatalysis is a biodiesel production technique, whose differential is in the use of raw materials with low commercial value. However, during the transformation process there is water generation that reduces the conversion of fatty acids into esters, reducing the reaction yield. The present work aims to investigate the use of microfiltration polymeric membrane in the dehydration of fatty acid esters mixtures. This research aimed to modify the surface of a PVDF hydrophilic membrane using silazane in order to make it hydrophobic by the dip-coating method. Different silazane concentrations and deposition times were tested. The performance of membranes without and with modifications will be evaluated by means of permeate flow, volumetric reduction factor, moisture, acidity and glycerol content in the permeate. The membranes were characterized for contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential, field emission scanning electron microscopy (FESEM), membrane water absorption, silazane crosslinking to the membrane surface and chemical compatibility of membranes to methanol. At the end, the membranes was evaluated by permeate flux, mass reduction factor, moisture, acidity and glycerol content in the permeate. as contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential, field emission scanning electron microscopy (FESEM), water absorption membrane, chemical stability of silazane to membrane modified surface and chemical compatibility of membranes to methanol. Mixtures with different compositions and concentrations of methyl ester, methanol, water, oleic acid, glycerol and enzyme were fed in the dead-end cell and cross-flow permeation assays. The 60 minutes silazane deposition time with the concentration of 1 mg silazane/g toluene resulted in the most desirable parameters such as high permeate flux, higher FRV, considerable moisture reduction and higher concentration of oleic acid in the permeate. The modification was able to cause enough chemical and morphological changes in the membrane surface to make it hydrophobic, changing its water contact angle from 0 to 94°. For dead-end cell filtration, the modified membranes had the highest fluxes regardless of the composition of the mixtures, the highest permeate flux was obtained for the mixture containing high methanol content, reduced water and glycerol contents, and all mixtures permeated by the modified membrane showed a reduction in water content and an increase in oleic acid content in their permeate. For filtration in cross flow system, the modified membranes also presented the highest fluxes and the high water content in the real mixture increased the flow for both the control and the modified membrane. There was a reduction in moisture, acidity and glycerol contents in all permeate, not being observed significant differences between the control and modified membrane permeate, possibly by the emulsion formation in the mixtures, reducing the rejection factors and, consequently, the efficiency of the modified membrane selectivity. This work has shown that it is possible dehydrate methyl esters obtained by biocatalysis using membranes and the modification of PVDF hydrophilic membrane surface to hydrophobic membrane using silazane resulted in increased process efficiency.

Key-words: Biodiesel. Hydrophobic membrane. Dip-coating. Modification. Silazane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Processo de transesterificação para conversão de triglicerídeos em biodiesel.....	23
Figura 2.2- Reação de esterificação do ácido carboxílico	25
Figura 2.3- Estruturas básicas dos polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal	38
Figura 2.4- Estrutura do oligossilazano Durazane1800	40
Figura 4.1- Fluxos permeados da mistura contendo 3% de ácido oleico, 6% de água ultrapura, 15% de metanol e 76% de éster metílico, obtidos com as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 120 minutos	51
Figura 4.2- Fluxos permeados da mistura obtidos com as membranas controle e modificadas com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempos de deposição de 30, 60, 120, 240 e 480 minutos.....	54
Figura 4.3- Ângulo de contato da água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	58
Figura 4.4- Ganho de massa em água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Dois tratamentos foram realizados, o primeiro pela imersão em água por 48 h e o segundo pela imersão em etanol por 30 min seguido da imersão em água por 48 h.....	59
Figura 4.5- Imagens das superfícies da (a) membrana controle e da (b) membrana modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	60
Figura 4.6- Espectros de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> por reflexão total atenuada (FTIR- ATR) das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	61
Figura 4.7- Potencial zeta de superfície das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	62
Figura 4.8- Ângulo de contato da água da membrana modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos medido após dois tratamentos. O primeiro pela imersão das membranas em tolueno por 24 h imediatamente após a modificação (não seca), e o segundo pela secagem das membranas antes da imersão em tolueno (seca) por 24 h.....	63

Figura 4.9- Ângulo de contato da água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Antes da análise as membranas foram imersas em etanol por 30 min, seguidas de imersão em metanol por 30 min e, por fim, imersão em metanol por 48 h	64
Figura 4.10- Potencial zeta de superfície das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Antes da análise as membranas foram imersas em etanol por 30 min, seguidas de imersão por 30 min em metanol e, por fim, imersão por 48 h em metanol.....	65
Figura 4.11- Fluxos permeados das misturas A e B obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	67
Figura 4.12- Fluxos permeados das misturas C, D, E e F obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos	70
Figura 4.13- Comportamento reológico da mistura F	74
Figura 4.14- Fluxos permeados da mistura C obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos em sistema de filtração tangencial	75
Figura 4.15- Comportamento reológico da mistura real.....	77
Figura 4.16- Fluxos permeados da mistura real obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos em sistema de filtração tangencial	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Padrões de qualidade do biodiesel.....	27
Tabela 2.2- Trabalhos utilizando membranas na purificação de biodiesel.....	30
Tabela 2.3- Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de purificação de biodiesel.....	34
Tabela 3.1- Informações técnicas da membrana polimérica comercial de microfiltração utilizada no estudo	41
Tabela 3.2- Composição das misturas de ésteres de ácidos graxos utilizadas no estudo após seleção da membrana modificada	43
Tabela 4.1- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno e 120 minutos de tempo de deposição	52
Tabela 4.2- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificadas com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempos de deposição de 30, 60, 120, 240 e 480 minutos	56
Tabela 4.3- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição das misturas A e B no desempenho do processo	68
Tabela 4.4- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição das misturas C, D, E e F no desempenho do processo	72
Tabela 4.5- Valor de pH, densidade e viscosidade das misturas C, E e F.....	73
Tabela 4.6- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição da mistura C no desempenho da filtração em sistema tangencial	76
Tabela 4.7- Umidade, acidez, glicerol, pH, densidade e viscosidade dinâmica da mistura real antes da permeação	77
Tabela 4.8- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição da mistura real no desempenho da filtração em sistema tangencial	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL- Ácido Graxo Livre

ANP- Agência Nacional do Petróleo

ASTM- *American Society of Testing and Materials*

ATR- Refletância Total Atenuada

CEN- *Comité Européen de Normalisation*

CNPE- Conselho Nacional de Política Energética

FAME- *Fatty Acids Methyl Esters*

FESEM- Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

FRM- Fator de Redução Mássica

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*

MSM- Modificação da Superfície da Membrana

PES- Polietersulfona

PI- Poliimida

PMHS- Polimetilhidrosiloxano

PSM- Processos de Separação com Membranas

PTFE- Politetrafluoroetileno

PVDF- Fluoreto de Polivinilideno

UV- Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

A- absorção

A_m- área de permeação da membrana, m²

C- concentração, g L⁻¹

F_c- fator de correção

J- fluxo permeado, L h⁻¹ m⁻² ou kg h⁻¹ m⁻²

M- massa, g ou kg

M_p- massa de permeado, g ou kg

t- tempo, s ou h

T- título

V- volume, mL ou L

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivo geral	21
1.2	Objetivos específicos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Ésteres de ácidos graxos/ Biodiesel	22
2.2	Técnicas empregadas na produção de biodiesel	22
2.3	Padrões de qualidade para biodiesel	26
2.4	Técnicas de purificação de biodiesel	28
3	MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1	Membrana.....	41
3.2	Mistura de ésteres de ácidos graxos.....	42
3.3	Ensaio de permeação	43
3.4	Parâmetros para análise de desempenho e eficiência do processo	44
3.4.1	<i>Fluxo permeado</i>	45
3.4.2	<i>Fator de redução mássica - FRM</i>	45
3.4.3	<i>Acidez do permeado</i>	45
3.4.4	<i>Umidade do permeado</i>	46
3.4.5	<i>Teor de glicerol do permeado</i>	46
3.5	Caracterização das membranas controle e modificada	47
3.5.1	<i>Ângulo de contato</i>	47
3.5.2	<i>Composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR- ATR)</i>	47
3.5.3	<i>Carga superficial por potencial zeta</i>	47
3.5.4	<i>Morfologia por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)</i>	47
3.5.5	<i>Ganho de massa em água</i>	48
3.5.6	<i>Estabilidade química do silazano à superfície da membrana modificada</i> ...	48
3.5.7	<i>Compatibilidade química das membranas ao metanol</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Modificação da membrana	50
4.1.1	<i>Avaliação do desempenho das membranas modificadas com diferentes concentrações de silazano</i>	50

4.1.2	<i>Avaliação do desempenho das membranas modificadas com diferentes tempos de deposição</i>	54
4.1.3	<i>Caracterização das membranas controle e modificada</i>	57
4.2	Avaliação da variação da composição da mistura de alimentação para filtração em célula <i>dead-end</i>	66
4.2.1	<i>Varição do teor de metanol e éster metílico (Misturas A e B)</i>	66
4.2.2	<i>Adição de enzima e glicerol (Misturas C, D, E e F)</i>	69
4.3	Avaliação do desempenho de filtração em sistema de escoamento tangencial	75
5	CONCLUSÃO	80
5.1	Sugestão para trabalhos futuros	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE	90

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

Desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos usando membrana polimérica modificada

Por quê?

- A otimização de processos de produção de ésteres de ácidos graxos é cada vez mais exigida devido ao esgotamento das reservas de fontes não renováveis de energia e a concorrência com matérias-primas de natureza comestível.
- O uso de membranas poliméricas modificadas na desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos pode ser uma alternativa promissora por diminuir gastos no processo de produção de biocombustíveis e com isso aumentar sua competitividade frente aos combustíveis de origem fóssil.

Quem já fez?

- Os estudos atuais envolvendo o uso de membranas na purificação de ésteres metílicos têm se preocupado mais com a redução nos teores de água e glicerol livre em ésteres obtidos por transesterificação.
- Não foram encontrados na literatura estudos abordando o uso de membranas modificadas aplicadas na desidratação de ésteres metílicos obtidos por biocatálise.

Hipóteses da pesquisa:

- É possível desidratar ésteres metílicos obtidos via biocatálise por meio do uso de membranas?
- A modificação de membranas hidrofílicas em membranas hidrofóbicas resultará no aumento da eficiência do processo?

Métodos experimentais:

- Modificação de membrana polimérica de microfiltração hidrofílica em membrana hidrofóbica variando a concentração e o tempo de deposição de silazano para a desidratação de ésteres metílicos obtidos por biocatálise.
- Avaliação do desempenho das membranas controle e modificadas frente à permeação de misturas contendo ésteres metílicos de ácidos graxos, metanol, água, ácido oleico, glicerina e enzima.
- Caracterização das membranas controle e modificada utilizadas no estudo.

Resultados esperados:

- Determinar a melhor concentração de silazano e o tempo de deposição a fim de se obter uma membrana com maior fluxo permeado e retenção de água.
- Conhecer o efeito da composição da alimentação no desempenho das membranas controle e modificadas.
- Obter melhor entendimento sobre a desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos por meio do processo de separação com membranas.
- Propor uma nova alternativa por meio do uso de membrana modificada para purificação de misturas de ésteres de ácidos graxos obtidos via biocatálise.

1 INTRODUÇÃO

A busca da sustentabilidade e a crescente preocupação em relação à substituição dos combustíveis fósseis esgotáveis por combustíveis de fontes renováveis se fazem presentes desde a invenção dos motores que utilizam como combustível derivados de petróleo. Sabe-se que, com o aumento da população e com o desenvolvimento da vida moderna, os recursos energéticos esgotáveis têm sido explorados indiscriminadamente, preocupando os órgãos governamentais e desafiando a sociedade na busca de alternativas que possam suprir esta crescente demanda energética.

Em 2018, o Brasil ocupou o segundo lugar na produção mundial de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Estima-se que a produção brasileira de biodiesel passe de 5,3 para mais de 10 bilhões de litros anuais entre 2018 e 2023, o que representa um aumento de 85% da demanda doméstica (CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DO BODIESEL, 2019). A publicação da Resolução Nº 16/2018 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) pelo Diário Oficial da União, determinou o aumento gradual da adição de biodiesel ao diesel derivado de petróleo até o índice B15, o qual será atingido em março de 2023. A partir de junho de 2019, o diesel comercializado no Brasil passou a ter obrigatoriamente 11% de biocombustível adicionado ao equivalente mineral. A mistura será elevada em 1 ponto percentual a cada mês de março subsequente (BRASIL, 2018).

Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos) apresenta melhor efeito lubrificante, baixa toxicidade, elevado ponto de combustão e biodegradabilidade, e pode ser usado diretamente na maioria dos motores a diesel, sem requerer modificações no motor ou em misturas com diesel de petróleo (DERMIRBAS, 2008; POUSA et al., 2007). A maior dificuldade para a comercialização do biodiesel é seu elevado custo, aproximadamente 1,5 vezes maior que o diesel de petróleo, uma vez que é produzido com óleos vegetais.

O biodiesel é produzido por meio da transesterificação do óleo vegetal ou da gordura animal, sendo que mais de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleos comestíveis. O alto preço desses óleos e seu valor como alimentos tornam a produção global de biodiesel inviável economicamente e socialmente quando comparada a produção do petrodiesel (KUMARAN et al., 2011). No Brasil, o óleo de soja e outros

materiais graxos são as principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel, seguidas da gordura bovina, óleo de algodão, óleo de palma, óleo de milho e óleo de canola (CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DO BIODIESEL, 2019). Portanto, para não comprometer a oferta de alimentos, é imprescindível o aperfeiçoamento de técnicas que viabilizem a produção de biodiesel a partir de matérias primas não comestíveis e de baixo valor de mercado, assim garantindo a manutenção da competitividade do biodiesel frente ao diesel, sem negligenciar o atendimento aos padrões de qualidade exigidos pela Agência Nacional do Petróleo - ANP.

O processo de biocatálise para a obtenção do biodiesel permite o emprego de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL) e baixo custo de mercado. AGL presentes nas borras ácidas, oriundas do processo de refino de óleos vegetais e de resíduos graxos de outros processos tornam o biodiesel mais interessante economicamente (GANDHI et al., 1995; XUE et al., 2006). Porém, a água gerada durante a reação de esterificação reduz a conversão dos ácidos graxos em ésteres e com isso diminui a eficiência do processo (TAN et al., 2010). Assim, para que a produção biocatalítica do biodiesel a partir de resíduos industriais continue sendo interessante, é necessário o contínuo desenvolvimento de tecnologias visando a otimização do processo. Dentre estas tecnologias, o uso de membranas pode ser uma alternativa no que tange à redução da quantidade de água no meio reacional.

Como amplamente difundido, os processos de separação com membranas (PSM) são operações unitárias largamente aplicadas em diversos ramos da indústria química e alimentícia. Apresentam-se como alternativa para processos tradicionais de separação, concentração e purificação de diferentes insumos. As vantagens de seu uso estão relacionadas ao menor custo energético (comparados a processos como a evaporação), a facilidade de operação e automação, a eficiência na separação, a alta qualidade do produto final e a flexibilidade aos processos, visto que podem ser combinados com outras operações (HABERT et al., 2006). Embora a utilização de membranas poliméricas para separações com solventes orgânicos seja proposta por um número crescente de autores, sua aplicação prática é usualmente limitada devido à baixa estabilidade das membranas aos solventes e à incrustação das membranas causadas pelo *fouling* (DARVISHMANESH et al., 2011).

Neste contexto, com o intuito de melhorar o desempenho dos PSM, métodos químicos e físicos de modificação de membranas vêm sendo estudados. A

modificação da superfície da membrana (MSM) compreende a possibilidade da criação de algumas interações adicionais (afinidade, capacidade de resposta ou propriedades catalíticas) em sua superfície, a fim de aumentar o seu desempenho. Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para a inserção de filmes finos na superfície de membranas a partir de precursores em fase líquida é a técnica de imersão (*dip-coating*). Seu princípio de funcionamento consiste em mergulhar o substrato (membrana) dentro da solução contendo o precursor e retirá-lo desta após um determinado tempo de imersão (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

Considerando esta área de interesse, Rodriguez e colaboradores (2018) obtiveram completa retenção de biodiesel e permeação de glicerol, etanol, sabão e água, preparando membranas de ultrafiltração em PVDF com carbono sulfonado pelo processo de inversão de fase. Torres e colaboradores (2017), também utilizaram o processo de inversão de fase e prepararam membranas de PVDF de nanofiltração com polidimetilsiloxano, testando concentrações de 10 e 12% em massa, em solução de hexano. Experimentos realizados a temperatura de 60 °C, 15 bar e pH 12 com a membrana PVDF contendo 12% de polidimetilsiloxano mostraram rejeições de até 70% de glicerol e 69% de glicerídeos totais, com fluxo permeado de 7,4 L/m².h. Yusefi, Rahimpour e Mehdipour (2016), utilizaram uma solução de 5% de Nafion® para modificar, pelo método *dip-coating*, uma membrana PVDF comercial variando os tempos de imersão, obtendo membranas com menor tamanho de poro, menor porosidade, e aumento no ângulo de contato, proporcionando a retenção de triglicerídeos e glicerol. Como visto, a MSM se apresenta como uma alternativa para a obtenção de membranas com características desejadas.

Assim, considerando os desafios e as necessidades apresentadas em relação à produção e purificação de biodiesel no presente trabalho, membranas PVDF de microfiltração comerciais hidrofílicas foram modificadas com silazano para conferir características hidrofóbicas. Membranas PVDF são comercialmente acessíveis e apresentam viabilidade para modificação, enquanto que o silazano, é altamente reativo mesmo em baixas concentrações, favorecendo a modificação. Sendo assim, a modificação das membranas foi realizada pela sua imersão em soluções contendo diferentes concentrações de silazano por um tempo determinado. Como resposta foi avaliado o desempenho da membrana perante a permeação de diversas misturas modelo de ésteres de ácidos graxos, assim como uma mistura real obtida a partir da esterificação biocatalítica. Com isso, esta tese busca contribuir com estudos

envolvendo o uso de membranas poliméricas na desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos.

1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos obtidos por biocatálise usando membrana polimérica modificada.

1.2 Objetivos específicos

- Modificar membranas hidrofílicas de microfiltração em membranas hidrofóbicas por meio da deposição de silazano;
- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de silazano e de tempo de deposição na modificação das membranas;
- Caracterizar, utilizando diferentes técnicas, as membranas antes e após a modificação;
- Avaliar o desempenho da membrana controle e modificada em relação a permeabilidade de misturas modelos de ésteres metílicos de ácidos graxos e de uma mistura real de ésteres metílicos obtida por biocatálise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ésteres de ácidos graxos/ Biodiesel

Segundo Van Gerpen (2005), biodiesel é composto por ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de matérias lipídicas renováveis (animal ou vegetal), para uso em máquinas a combustão.

A Agência Nacional do Petróleo - ANP (2005), define biodiesel como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil - Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005).

O biodiesel é a alternativa mais comum e mais investigada para substituir o diesel por apresentar várias vantagens técnicas comparadas ao petrodiesel. No entanto, devido ao custo do óleo vegetal, a maior dificuldade para a sua comercialização é seu elevado custo, aproximadamente 1,5 vezes maior que o diesel de petróleo (WOINAROSCHY, 2014).

Segundo Gui e colaboradores (2008), o biodiesel é produzido por transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal em ésteres metílicos de ácidos graxos, também conhecidos por FAME (*Fatty Acids Methyl Esters*). Relataram ainda que 84% do biodiesel é feito de óleo de canola/colza, 13% de óleo de girassol, 1% de óleo de palma e quase 2% de soja, *Jatropha*/mamona e outras sementes de óleo. Ou seja, mais de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleo comestível.

No Brasil, o óleo de soja é largamente utilizado na produção de biodiesel (NOGUEIRA, 2011). Em 2018, cerca de 70% da produção brasileira de biodiesel foi proveniente de óleo de soja, sendo as regiões centro-oeste e sul destaques no emprego desta matéria-prima (CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DO BIODIESEL, 2019).

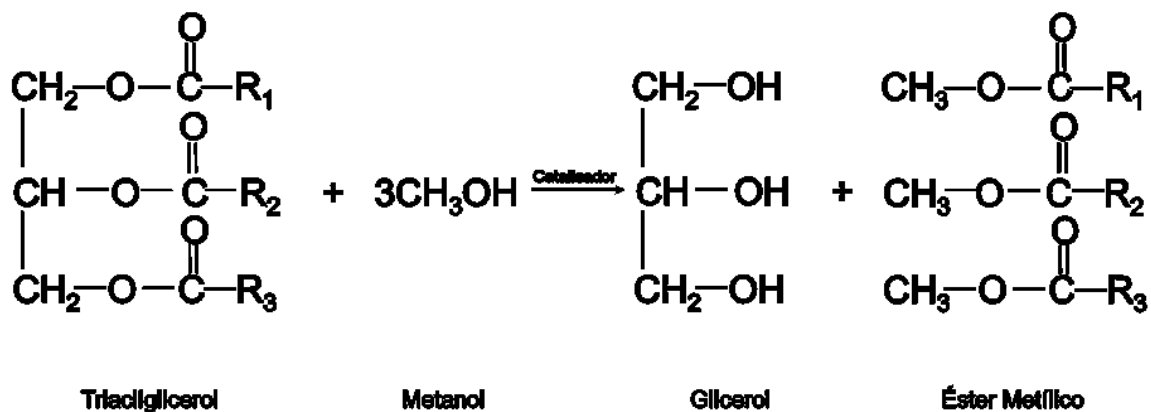
2.2 Técnicas empregadas na produção de biodiesel

O método mais comum de produção de biodiesel é através da transesterificação (Figura 2.1). Nesta reação, o triacilglicerol, presente em óleos e

gorduras, reage com álcool de cadeia curta na presença de catalisador, produzindo ésteres e glicerol como subproduto (VAN GERPEN, 2005).

Dentre todas as alternativas, a transesterificação pode ser considerada a melhor escolha por se tratar de um processo relativamente simples (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Figura 2.1- Processo de transesterificação para conversão de triglicerídeos em biodiesel



Fonte: Adaptada de Atadashi et al. (2012).

Na transesterificação catalisada por álcali, os catalisadores mais empregados são NaOH, CH₃ONa e KOH e permitem o uso tanto de metanol como etanol, bem como vários tipos de óleos (refinado, cru, de fritura) (BHARATHIRAJA et al., 2014). O uso comum de catalisadores alcalinos é devido as condições suaves de reação (como baixa temperatura e baixa pressão) e alta conversão em um curto tempo de reação (ALCANTARA et al., 2000). Porém, as exigências de remoção do catalisador e a quantidade excessiva de energia empregada são as principais desvantagens de tal processo químico (MAMURO et al., 2001). Além disso, a transesterificação também é limitada pelo conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima: em condições catalisadas por base, os AGL reagirão com o álcali para formar sabão, que pode solidificar a temperatura ambiente e reduzir o rendimento da produção. Sob condições catalisadas por álcali, o conteúdo de AGL deve variar entre 0,5% e 2% em peso (LOTERO et al., 2006).

A transesterificação catalisada por ácido é o método mais adequado para substratos orgânicos fornecendo alto rendimento em ésteres alquílicos (BHARATHIRAJA et al., 2014). Nas reações catalisadas por ácido, geralmente são

utilizados os ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl). Comparado com os processos catalisados por álcali, o catalisador ácido apresenta mais vantagens devido ser tolerante à presença de AGL na matéria-prima e conseguir catalisar simultaneamente esterificação e transesterificação (MEHER et al., 2006). No entanto, sofre de alguns inconvenientes, como taxa de reação mais lenta, maior dificuldade na separação do catalisador, problemas de corrosão, alta razão molar de metanol:óleo e alto consumo de energia (HELWANI et al., 2009; MARCHETTI et al., 2008).

Outra técnica que pode ser empregada na produção de biodiesel utiliza metanol supercrítico. Nessa técnica, o processamento ocorre em alta temperatura e pressão (acima do ponto crítico do fluido). Apesar de apresentar alto rendimento é um processo desvantajoso e inviável a nível industrial, devido às severas condições de reações e ao alto custo operacional (BHARATHIRAJA et al., 2014). Yun e colaboradores (2013) também afirmam que em condições operacionais críticas, os altos consumos de metanol e energia tornam o processo economicamente inviável, porém, na reação não catalítica sob condições supercríticas, a ausência de catalisador simplifica os procedimentos de purificação e os produtos podem ser facilmente separados.

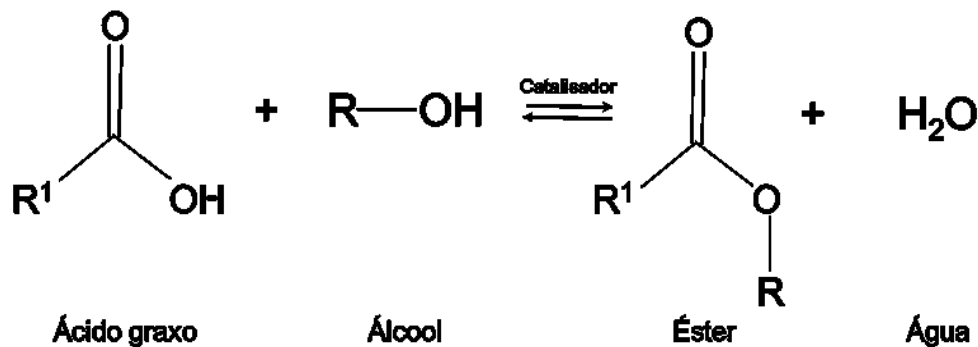
Por sua vez, a esterificação catalisada por enzimas, também conhecida por biocatálise, é mediada por um grupo de enzimas denominadas lipases, produzidas por microrganismos, animais e plantas (GOG et al., 2012; SZCZESNA ANTCHAK et al., 2009). Processos catalisados por lipases oferecem vantagens frente aos catalisadores convencionais, pois facilitam a separação do glicerol, reduzem gastos com a purificação do biodiesel e são considerados ecologicamente corretos (BHARATHIRAJA et al., 2014). Ao contrário das rotas catalíticas químicas convencionais, a biocatálise é empregada para diferentes fontes de triglicerídeos, as quais podem apresentar um teor de ácido graxo livre variando de 0,5 a 80% (GOG et al., 2012; LEE et al., 2011). Devido à grande concentração de AGL, uma grande quantidade de água é gerada após esterificação, afetando o equilíbrio da reação e produzindo um resíduo com alta concentração de AGL não esterificado, diminuindo assim a eficiência do processo (TAN et al., 2010).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação é conduzida, bem como das condições de processamento. Assim, o curso da esterificação é influenciado por vários fatores que incluem qualidade

da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (LIMA, 2007).

Segundo Cardoso (2008), a esterificação ocorre a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de ésteres e água, por catalisadores básicos, ácidos ou enzimas (Figura 2.2).

Figura 2.2- Reação de esterificação do ácido carboxílico



Fonte: Cardoso (2008).

Para Neves (2008), a reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool. Para Patel e colaboradores (2013), a reação de esterificação é uma reação de equilíbrio limitado. Visando transpor a limitação de equilíbrio, a esterificação de ácidos graxos livres geralmente é realizada utilizando o álcool em excesso, a fim de favorecer a reação.

Segundo Castro e colaboradores (1995), a água gerada durante a esterificação é um parâmetro importante que precisa ser controlado, pois, durante a reação, há a formação de 1 mol de água para cada mol de éster. Mesmo se evitando o uso de solventes hidrofílicos para evitar a inativação da enzima, a formação de água ocorre facilmente durante a reação. Assim, a remoção de água pode contribuir com aumento na taxa de conversão.

2.3 Padrões de qualidade para biodiesel

Segundo Lôbo e colaboradores (2009), para introdução de novos combustíveis automotivos na matriz energética é preciso estabelecer padrões de qualidade de forma garantir a segurança do consumidor, salvaguardar o motor e avaliar a qualidade das emissões da queima. Estes parâmetros estão associados às características químicas do combustível. Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva, garantindo o sucesso do novo combustível.

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países (SHARMA et al., 2008). Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005).

No Brasil, as especificações do biodiesel são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e os padrões de qualidades especificados foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214 (LÔBO et al., 2009). A atual especificação do biodiesel brasileiro está descrita no Regulamento Técnico Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 (BRASIL, 2014), apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Padrões de qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII (1)
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (2)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano (4)	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(3)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx. (8)	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de lodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (9)	h	6 (4)

Fonte: adaptado de Brasil (2014).

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +150 mg/kg no limite da característica teor de água no biodiesel no distribuidor.
- (3) Limites conforme Tabela 2.1. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(4) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, caso o teor obrigatório de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel seja igual ou superior a 7%, em volume.

Parte dos métodos de análises físico-químicas do biodiesel são métodos clássicos bem estabelecidos para análise do diesel mineral. Os demais são métodos analíticos há muito tempo empregados na determinação da qualidade de óleos e gorduras (LÔBO et al., 2009).

2.4 Técnicas de purificação de biodiesel

Após a transesterificação, a mistura final é constituída principalmente por ésteres alquílicos de ácidos graxos, bem como de álcool residual, glicerol, catalisador, e mono-, di- e triacilgliceróis (MONTEIRO et al., 2008; VAN GERPEN et al., 2004).

A primeira etapa de purificação do biodiesel consiste na separação do biodiesel bruto do glicerol, subproduto da reação. A rápida separação do biodiesel e glicerol é resultado da diferença entre suas polaridades e também pela diferença significativa de suas densidades. As densidades do biodiesel e glicerol bruto são 0,88 g/cm³ e 1,05 g/cm³, respectivamente. No entanto, a densidade real da fase em que o glicerol é contido depende da quantidade de água, catalisador e metanol presentes nela. Esta diferença de densidade é suficiente para separar por gravidade a fase biodiesel da fase glicerol (VAN GERPER, 2005).

A presença destes e outros contaminantes no biodiesel podem causar problemas no motor e ambientais e, portanto, devem ser separados do éster que será usado como biocombustível (MONTEIRO et al., 2008; VAN GERPEN et al., 2004).

Para obter a purificação do biodiesel e assim atender aos padrões de qualidade exigidos pela ANP, algumas técnicas são empregadas após o término da reação, sendo elas a lavagem úmida (*wet washing*) que é a mais comum, seguida da lavagem a seco (*dry washing*).

A técnica de purificação *wet washing* consiste na adição de certa quantidade de água ao biodiesel bruto seguido de suave agitação (evitar a formação de emulsão). Este processo é repetido até que se obtenha o clareamento da água de lavagem, indicativo da completa remoção das impurezas. Karaosmanoglu e colaboradores (1996) investigaram as etapas em uma usina de biodiesel, e concluíram que é necessário um mínimo de 3 a 5 g de água por grama de biodiesel a 50 °C para a

remoção eficiente das impurezas presentes no biodiesel. Outros autores também afirmam que esta técnica geralmente requer grande quantidade de água (SALEH et al., 2010; NAKPONG et al., 2010).

Segundo Atadashi e colaboradores (2011), a técnica *wet washing* pode ser conduzida por meio de lavagens com água deionizada, água ácida (contendo 5% de ácido fosfórico) e água com solvente orgânico (éter de petróleo). Dessa forma, é eficiente na remoção de metanol e glicerol livre (atendimento à norma EN 14214). No entanto, este processo está associado à geração de grandes volumes de efluentes, grande demanda energética e elevado consumo de água.

A técnica *dry washing* empregada para purificação do biodiesel bruto é realizada utilizando silicatos (Magnesol ou Trisyl), resinas de troca-iônica (Amberlite ou purolite), celulósicas, cinza ativada, carbono ativado, fibra ativada, etc. Estes adsorventes possuem sítios de adsorção ácidos e básicos e apresentam grande afinidade por compostos polares como metanol, glicerina, glicerídeos, metais e sabões (FILTERTECHNIK, 2015). Geralmente é realizada a 65 °C com tempo de processo entre 20-30 minutos (VAN GERPEN, 2008). Recomenda-se também o uso de um filtro capaz de aumentar a eficiência do processo (ATADASHI et al., 2011).

De acordo com seus estudos, Atadashi e colaboradores (2011) concluíram que, com o uso da técnica *dry washing* (utilizando Magnesol e resina de troca iônica) o biodiesel purificado não atendeu às especificações da norma europeia EN 14214 em relação ao teor de metanol. Os autores sugerem ainda a aplicação de adsorventes para superar problemas apresentados pelo método, visto que os mesmos não são regenerados e nem podem ser reutilizados.

Em relação ao uso de membranas aplicadas na produção/purificação do biodiesel, a literatura tem focado no emprego de reatores com membranas a fim de melhorar a conversão dos ésteres (CAO et al, 2007; DUBÉ et al., 2007) e no uso de membranas nas etapas de purificação, o qual é tema desta tese de doutorado (HE et al., 2006; WANG et al., 2009; SALEH et al., 2010).

A Tabela 2.2 apresenta os trabalhos encontrados na literatura envolvendo o uso de membranas em sistemas não-aquosos, especificamente na purificação de biodiesel.

Tabela 2.2- Trabalhos utilizando membranas na purificação de biodiesel

Processo de Separação	Objetivo do estudo	Parâmetros	Resultados observados	Autores
	Tornar membrana hidrofóbica e reter triglicerídeos e glicerol	Membranas PVDF modificadas com solução 5% de Nafion® variando o tempo de imersão (0, 3, 5, 7 e 10 min) à temperatura e pressão constantes.	Membranas com menor tamanho de poro, menos porosidade, e aumento no ângulo de contato; Redução do fluxo com o aumento do tempo de deposição: 100 kg/m ² .h (3 min); 50 kg/m ² .h (5 min); 40 kg/m ² .h (7 min); 30 kg/m ² .h (10 min); Retenção de triglicerídeos e glicerol.	Yusefi; Rahimpour; Mehdipour, 2016.
Microfiltração	Aumentar fluxo e remover glicerol livre	Membranas celulósicas mistas de 0,22 e 0,30 µm operadas à 1 e 2 bar.	109 kg/m ² .h (0,22 µm, 1 bar); 253 kg/m ² .h (0,22 µm, 2 bar); 536 kg/m ² .h (0,30 µm, 1 bar); 923 kg/m ² .h (0,30 µm, 3 bar); Sem eficiência na redução de glicerol.	Alves; Nascimento; Pereira; Martins; Cardoso; Reis, 2013.
	Verificar a influência da adição de água acidificada na separação de glicerol	Membrana cerâmica de α-Al ₂ O ₃ /TiO ₂ de 0,2, 0,1 e 0,05 µm operadas à 1, 2 e 3 bar, 50°C e com água acidificada 10, 20 e 30% em massa de HCl.	Fluxos mais elevados à 03 bar e água acidificada com 30% em massa de HCl; 6,6 kg/m ² .h (0,2µm, 3 bar) e 6% de glicerol livre no permeado; 13,6 kg/m ² .h (0,1 µm, 3 bar) e 40% de glicerol livre no permeado; 57,6 kg/m ² .h (0,05 µm, 3 bar) e 0,007% de glicerol livre no permeado.	Gomes; Arroyo; Pereira, 2013.

	Remover glicerol	Membrana cerâmica de α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de 0,2 μm operadas à 1, 2 e 3 bar e 50 °C.	Teor de glicerol livre < 0,02% em massa nas três condições de operação.	Gomes; Arroyo; Pereira, 2011.
	Reduzir glicerol, etanol, sabão e água	Membranas PVDF modificadas com solução de carbono sulfonado 20% em massa operadas à 50 e 60 °C, pressões de 4, 6 e 8 bar e água acidificada 0-20% em volume.	Melhor performance 12,6 L/m ² .h à 60 °C e 8 bar; Completa retenção de biodiesel; Composição do permeado: glicerol e etanol.	Rodriguez; Torres; Ochoa; Marchese; Pagliero; 2018.
	Remover glicerol	Membranas PES modificadas com nanopartículas de TiO_2 (0; 0,02; 0,05; 0,1 e 1% em massa) e pressão de 2,5 bar.	Melhor performance para a membrana PES modificada com 0,05% em massa de TiO_2 ; Fluxo permeado próximo a 70 L/m ² .h; Rejeição de 45% do teor de glicerol.	Halek; Farahani; Hosseini, 2016.
Ultrafiltração	Aumentar fluxo e remover glicerol	Membranas de poliétersulfona de 10 e 30 kDa operadas à 4 bar.	55 kg/m ² .h (10 kDa, 4 bar); 120 kg/m ² .h (30 kDa, 4 bar); Eficiência apenas com a membrana de 10 kDa na remoção de glicerol livre (< 0,02% em massa).	Alves; Nascimento; Pereira; Martins; Cardoso; Reis, 2013.
	Verificar a influência da adição de água acidificada na separação de glicerol	Membrana cerâmica de α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de 20 kDa operadas à 1, 2 e 3 bar, 50 °C e com água acidificada 10, 20 e 30% em massa.	Melhores resultados à 1 bar usando água acidificada 10%, Fluxo permeado acima de 60 kg/m ² .h; Teor de glicerol abaixo de 0,02%.	Gomes; Arroyo; Pereira, 2013.
	Reduzir glicerol livre e potássio	Membranas cerâmicas de α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de 0,02 μm operadas à 1-3 bar, 30-50 °C.	Melhores resultados à 2 bar, 40 °C e 9,08 kg/m ² .h;	Atadashi; Aroua; Aziz; Sulaiman, 2012.

Retenção de glicerol e catalisador de acordo com normas internacionais.				
Nanofiltração	Reduzir glicerol livre e glicerídeos totais	Membranas PVDF modificadas com soluções de 10 e 12 % em massa de polidimetilsiloxano operadas à 60 °C, 15 bar e pH 12.	Melhores resultados usando membrana PVDF com 12% em massa de polidimetilsiloxano; Fluxo permeado 7,4 L/m ² .h; Retenção de até 70% de glicerol e 69% de glicerídeos totais.	Torres; Arana; Ochoa; Marchese; Pagliero, 2018.
	Remover glicerol	Membranas PI funcionalizadas com nanotubos de carbono com composições variando de 0-3% em massa operadas à 25 °C, 5 bar.	Rejeição de 100% de glicerol para a membrana PI funcionalizada com 1% em massa com nanotubos de carbono com fluxo permeado de 0,2 L/m ² .h.	Peyravij; Rahimpour; Jahanshahi, 2015.

Fonte: Autora.

A partir dos trabalhos dispostos na Tabela 2.2, pode-se observar que a investigação do uso de membranas na purificação de biodiesel é intensa e suas possibilidades variadas, em virtude do seu apelo ambiental por reduzir, consideravelmente, o consumo de água geralmente gasto nesta etapa. Contudo, vale ressaltar que, em todos estes trabalhos os esforços se concentraram em remover glicerol livre de biodiesel obtido por transesterificação.

Em sua grande maioria, os estudos se mostraram interessantes em relação ao fluxo permeado alcançado, redução no teor de glicerol livre, e a adição de água acidificada na separação de glicerol também influenciou positivamente o processo.

Os estudos listados envolvem micro, ultra e nanofiltração, empregam tanto membranas poliméricas como cerâmicas, e mais recentemente, membranas modificadas. Neste sentido, os pesquisadores buscaram melhorar o desempenho das membranas por meio da modificação de sua superfície, com intuito de obter aumento de fluxo e seletividade no processo de filtração. As técnicas utilizadas foram o processo de inversão de fase, que consiste na elaboração da membrana com as características desejadas, e o método *dip-coating*, onde a membrana é imersa numa solução que modificará as características de sua superfície. Os compostos empregados para tal foram escolhidos de acordo com a característica que se esperava obter após a modificação.

Apesar dos diversos estudos encontrados, para a purificação de biodiesel utilizando membranas modificadas ainda há poucos relatos, pois inúmeras são as possibilidades que ainda precisam ser exploradas.

A Tabela 2.3 proposta por Atadashi e colaboradores (2011) apresenta as vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de purificação de biodiesel.

Tabela 2.3- Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de purificação de biodiesel

Técnicas	Vantagens	Desvantagens
<i>Wet washing</i>	Reduz teores de metanol, sabão e glicerol livre abaixo dos limites estabelecidos pela EN 14214, alcançando pureza de 99% do biodiesel.	Formação de emulsão, sem efeitos sobre glicerídeos e necessidade de secagem do produto final; Elevado consumo de água e Na ₂ SO ₄ , alto custo e tempo longo. Perda considerável de produto devido a formação de sabão e emulsão; Tratamento do efluente de alto custo.
<i>Dry washing</i>	Magnesol remove glicerol livre e ligado, sabão e potássio e pode substituir a lavagem com água; Reduz resíduos de metanol e traços de catalisador; Melhora a estabilidade do biodiesel em relação aos processos de oxidação pela sua capacidade de remover enxofre; Reduz tempo, energia e custos.	Pouco efeito sobre o metanol; Alto consumo o que resulta em custos excessivos; Tamanho das partículas do pó dificulta sua remoção e resulta num combustível com contaminação abrasiva.
Purificação com membranas	Proporciona bom rendimento e elevada pureza; Baixo consumo de energia e fornece grande benefício ambiental Redução de custos na separação e purificação; Elevada recuperação de produtos; Zero geração de efluentes, e biodiesel com reduzido teor de glicerol.	Membranas orgânicas são menos estáveis e são facilmente deformadas por solventes orgânicos. Não é aplicada em produção em grande escala.

Fonte: Atadashi et al. (2011).

A partir da Tabela 2.3 pode-se observar que a purificação de biodiesel por meio de membranas quando comparada às outras técnicas apresenta determinadas vantagens como o caráter ambientalmente amigável e ser menos custosa economicamente. No entanto, para sua aplicação na produção em larga escala exige-se a necessidade de maiores estudos, como testes em escala piloto para avaliar eficiência, aumento de fluxo, *fouling*, etc.

Neste sentido, a modificação de membranas se apresenta como alternativa para o aumento do desempenho dos PSM na purificação do biodiesel.

Apesar da intensa investigação sobre técnicas de purificação de biodiesel utilizando membranas, poucos ainda são os estudos que têm apostado na modificação da superfície da membrana (MSM) como alternativa para tornar o método de separação mais eficiente.

Entende-se como MSM a possibilidade de geração de novas características superficiais que reflitam no aumento do seu desempenho, porém sua barreira natural permanece inalterada (PADAKI et al., 2015; ULBRICHT, 2006).

A fim de reduzir custos operacionais e melhorar a eficiência dos PSM o entendimento das propriedades da membrana e sua interação com a solução filtrante é de grande valia. Assim, o desenvolvimento e/ou a modificação dessas propriedades para adaptar a membrana ao processo tem se mostrado uma ótima estratégia (PRONER, 2018).

As técnicas empregadas na modificação podem ser de natureza física e/ou química. As modificações físicas consistem no uso de radiações de alta frequência, aplicação de plasma e irradiação UV (ULBRICHT; BELFORT, 1996). As modificações químicas consistem na inserção de polímeros ou monômeros na superfície da membrana, processo chamado de enxertia (grafitização) (HILAL et al., 2004). Além das MSM por reações ou tratadas com plasma, radiação UV, entre outros, há na literatura trabalhos que propõem a modificação por meio da técnica de revestimento, por imersão da membrana em soluções que contenham componentes com características desejadas, também conhecida como *dip-coating*; nos últimos anos, pesquisadores vêm propondo o uso de um método inspirado na capacidade adesiva dos mexilhões, conhecido como *mussel-inspired* (PRONER, 2018).

A partir do conhecimento das técnicas empregadas na MSM, selecionou-se o método *dip-coating* para a modificação das membranas hidrofílicas de microfiltração em membranas hidrofóbicas utilizadas neste estudo. Segundo Xu e colaboradores (2015), modificações de superfície, como revestimento, enxerto e incorporação de macromoléculas, foram eficazes para melhorar a hidrofobicidade das membranas e, além disso, melhorar o seu desempenho.

Em relação ao processo de MSM, um número expressivo de pesquisas tem focado na adição de diferentes compostos na superfície de membranas poliméricas ou inorgânicas (KASEMSET et al., 2013; XIANG; LIU; XUE, 2015; YANG et al., 2012).

Os compostos utilizados para este propósito incluem nanopartículas metálicas, orgânicas, nanomateriais fotocatalíticos ou qualquer composto com características benéficas ao processo como propriedades anti-incrustante ou antimicrobiana (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Para se obter superfícies com características hidrofóbicas, pesquisadores têm utilizado diferentes abordagens. Segundo Martin e colaboradores (2018), a separação óleo/água pode ser facilitada através da superhidrofobicidade de materiais porosos que repelem água, permitindo a permeação de óleo. Liu e Jiang (2011) usaram politetrafluoroetileno (PTFE) em combinação com um adesivo, dispersante, surfactante e diluente para tornar uma membrana de aço inoxidável superhidrofóbica. Wang e colaboradores (2007) usaram uma solução de poliestireno sob aquecimento de 100°C para revestir filmes de poliuretano utilizando a técnica de imersão. Estes estudos utilizaram materiais duráveis como substratos, por padrão eles são hidrofílicos. Contudo, eles se tornaram hidrofóbicos devido a deposição de uma camada polimérica. Liu e colaboradores (2018), modificaram a superfície de papel filtro utilizado para separação de óleo/água através de uma simples imersão do papel numa solução contendo polimetilhidrosiloxano (PMHS) por 2 minutos a temperatura ambiente, e tiveram o ângulo de contato alterado de 19,0 para 131,8° graças a baixa energia de superfície do PMHS, sendo indicado para modificações hidrofóbicas de materiais que contenham grupos hidroxilas, como o papel filtro.

Além das abordagens já apresentadas para se obter superfícies com características específicas, o desenvolvimento de membranas híbridas (orgânicas e inorgânicas) tem se mostrado uma estratégia interessante para este fim.

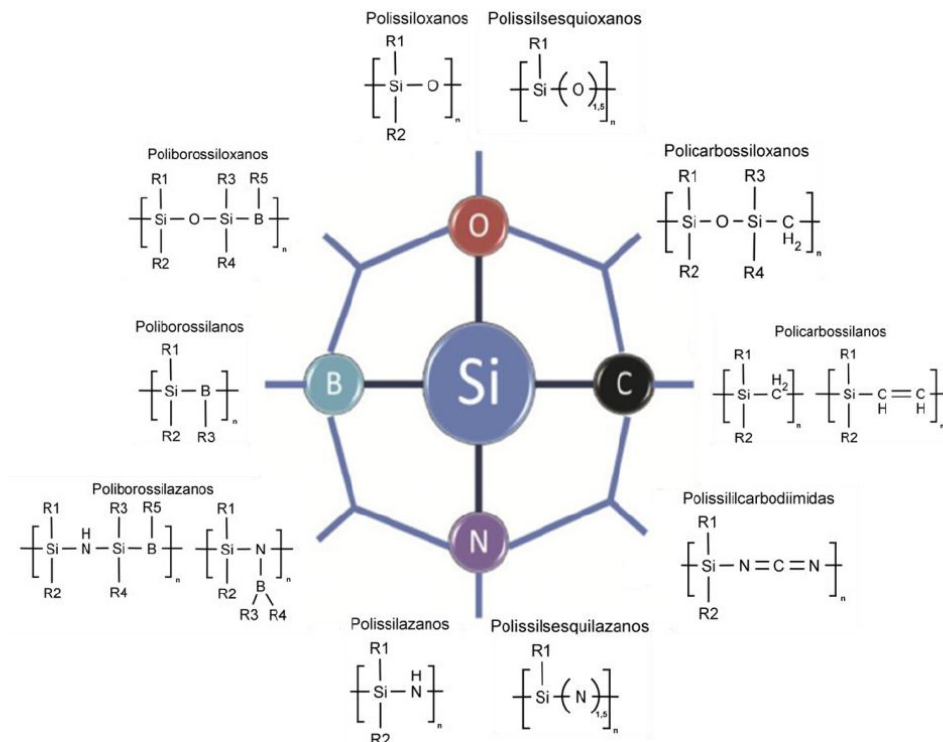
As membranas híbridas tornaram-se um importante tópico de pesquisa na tecnologia de membranas porque combinam o processamento fácil e o baixo custo das membranas poliméricas com os altos fluxos de permeação e propriedades mecânicas das membranas inorgânicas (CHENG et al., 2017; WANG et al., 2017). Embora essas membranas híbridas geralmente exibam permeabilidade e seletividade aprimoradas frente às membranas puramente poliméricas, sua fabricação geralmente envolve dificuldades, como a aglomeração de partículas inorgânicas ou a lixiviação de partículas devido à fraca compatibilidade entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas (CHENG et al., 2017; DAVEY, LEAK, & PATTERSON, 2016).

Dentre os objetivos listados nesta tese, encontra-se a modificação de membranas poliméricas comerciais de microfiltração visando a desidratação de

misturas de ésteres de ácidos graxos obtidos por biocatálise. Para isto, foram utilizadas membranas de PVDF, que de acordo com Wang (2016), podem ser viavelmente modificadas em função de superfícies específicas para satisfazer os requisitos correspondentes. Além disso, as membranas de PVDF têm sido investigadas de forma intensiva e aplicadas em processos para tratamento de água (SRIVASTANA et al., 2011; ZHAO et al., 2015), água potável (FAN et al., 2016; LIN et al., 2014) e separação óleo/água (SHI et al., 2016; ZHANG et al., 2013) devido à excelente estabilidade química e física (AWANIS HASHIM et al., 2011). Para aumentar a hidrofobicidade destas membranas foram utilizadas diferentes concentrações de silazano, um polímero inorgânico com silício na cadeia principal. Estudos envolvendo a MSM por meio de silazano aplicados à desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos ainda são desconhecidos, reforçando a necessidade de estudos nessa área.

Os polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal, possuem baixa massa molar e são divididos em classes de acordo com os componentes existentes na cadeia principal, sendo os mais utilizados: polissilanos, policarbossilanos, polissililcarbodiimidas, polissiloxanos e polissilazanos (COAN, 2014). Suas estruturas básicas estão apresentadas na Figura 2.3:

Figura 2.3- Estruturas básicas dos polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal



Fonte: adaptado de Colombo et al. (2010).

Estudos atestam que os polissiloxanos têm o esqueleto de suas cadeias formadas por ligações alternadas de átomos de silício e oxigênio. Apresentam baixa tensão superficial, hidrofobicidade, baixa temperatura de transição vítrea, resistência às intempéries, resistência química e térmica (KAN et al., 1996; LEE; AKIBA; AKIYAMA, 2002; LIN et al., 2005; ZOU et al., 2007; BAI et al., 2012). Estes materiais apresentam muitas aplicações em estado polimérico além de serem precursores cerâmicos. Algumas aplicações comerciais destes compostos são: espumas adesivas, lentes de contato com alta permeabilidade ao oxigênio e membranas a prova d'água (RIEDEL et al., 2006). Os polissilazanos são bastante aplicados como revestimentos em substratos metálicos, pois possuem excelente adesão, boa estabilidade térmica e excelente resistência à corrosão (COAN, 2014).

Estudos utilizando a aplicação de silicones (silanol e silano) na área têxtil verificaram que a orientação dos grupos metil são responsáveis por formar uma camada de aderência tridimensional em torno da fibra após a etapa de secagem, conferindo a função de repelência à água. Essa reação, leva geralmente, em torno de

24 horas para que a superfície apresente o máximo de repelência (SCHINDLER e HOUSER, 2004; HILL, 2006; OZEK, 2017).

Segundo Ozek (2017), silicões podem fornecer boa repelência à água mesmo em baixas concentrações. Superfícies que exibem baixas interações com líquidos são consideradas superfícies com baixa energia. Sua energia crítica de superfície ou tensão de superfície (γ_c) deve ser menor que a tensão superficial do líquido (γ_l), que é definida como a interação de aderência interna necessária para que um líquido particular seja repelido. No caso dos silicões, as energias de superfície (γ_c) variam entre 24-30 mN/m. Desde que ela seja duas ou três vezes menor que a tensão superficial da água (γ_w 73 mN/m), a repelência à água é sempre alcançada.

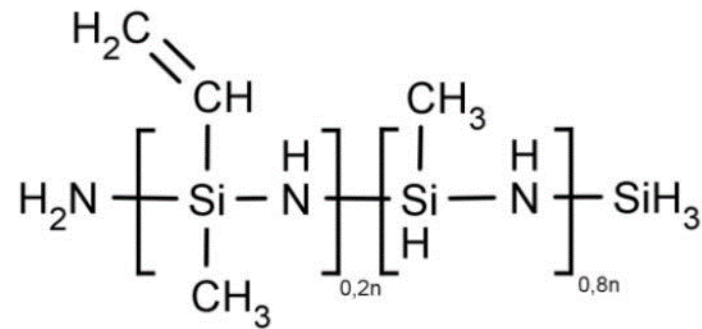
Os grupos Si-H do silano formam as ligações mais reativas das cadeias de silicões, proporcionando ligações ou sendo oxidados pelo ar ou hidrolisados pela água formando hidroxilas. Os grupos Si-H podem reagir diretamente ou ainda, como grupos hidroxilas hidrolisados. Estes grupos hidroxilas podem causar mais reticulações, porém se muitos deles não reagirem, sua hidrofobicidade irá diminuir a repelência (SCHINDLER e HOUSER, 2004).

De acordo com Ozek (2017), outras características adicionais do silicone que são benéficas para repelência à água e impermeabilização são:

- elevada capacidade de propagação;
- baixa permeabilidade de água;
- durabilidade, flexibilidade e adesão mecânica e química;
- resistência à luz ultravioleta (UV), calor e degeneração oxidativa.

O Durazane1800, silazano comercial utilizado neste estudo, é um polímero híbrido orgânico/inorgânico que possui silício na cadeia principal (Si-N), considerado um oligômero por possuir baixa massa molecular, sendo por isso classificado como um oligossilazano (COAN, 2014). Além disso, possui hidrocarbonetos em sua estrutura (Figura 2.4) que conferem maior hidrofobicidade e flexibilidade ao produto final (AZ, 2013). Segundo Coan (2014), hidrocarbonetos são considerados hidrofóbicos, pois a diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e hidrogênio é considerada baixa.

Figura 2.4- Estrutura do oligossilazano Durazane1800



Fonte: Coan (2014).

Os subíndices 0,2n e 0,8n da Figura 2.4 indicam as frações molares obtidas a partir da reação de co-amonólise do diclorometilvinilsilano ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$) com diclorometilsilano ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) (FLORES et al., 2013).

Como visto, existe uma lacuna quando o assunto é o uso de membranas poliméricas visando a desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos. Portanto, esta tese pretende avaliar o uso de membranas poliméricas na desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos como uma complementação do processo reacional de biocatálise, visando a desidratação da mistura para elevar o rendimento da reação em ésteres a partir do uso de matérias primas não alimentícias e de baixo custo, tornando o biodiesel mais interessante social e economicamente, reforçando assim a importância dessa investigação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Membrana

Neste estudo foi utilizada uma membrana hidrofílica polimérica comercial de microfiltração, cujas informações técnicas fornecidas pelo fabricante, Microdyn-Nadir®, estão apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1- Informações técnicas da membrana polimérica comercial de microfiltração utilizada no estudo

Membrana	MV020
Material	PVDF
Tamanho de poro nominal (μm)	0,20
Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	95
Faixa de pH	2 - 11
Permeância hidráulica [$\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$]	>700

Fonte: Catálogo Microdyn-Nadir®.

A modificação foi realizada pela imersão das membranas em soluções de silazano (Durazane1800 - MERCK, comercializado na forma líquida) e tolueno (PA, NEON) contidas em placas de Petri (diâmetro de 9,2 cm). O tolueno foi utilizado como solvente na modificação por não atacar o material da membrana e apresentar afinidade com o silazano.

Para o processo de modificação, as placas de Petri contendo as membranas e as diferentes soluções de silazano foram agitadas em um agitador orbital (TECNAL, TE-420) a 50 rpm e 23 ± 2 $^{\circ}\text{C}$. Realizou-se uma varredura com diferentes concentrações de silazano (0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno) e tempos de deposição (30, 60, 120, 240 e 480 minutos). Depois de atingir o tempo de reação determinado, as membranas foram secas durante 2 h em uma capela de fluxo laminar.

3.2 Mistura de ésteres de ácidos graxos

A mistura de ésteres de ácidos graxos utilizada para selecionar a membrana modificada que apresentasse o melhor desempenho de filtração em célula *dead-end* (item 4.1) foi composta por: 3% de ácido oleico (NEON), 6% de água ultrapura, 15% de metanol PA (NEON), e 76% de éster metílico (item 4.1.1 cedido pela Olfar Alimentos e Energia e item 4.1.2 pela Prisma Comercial Exportadora de Oleoquímicos Ltda.). Essa mistura inicial foi definida baseando-se na composição de um biodiesel bruto (sem decantação nem purificação).

A fim de simular possíveis composições reais do processo de produção de biodiesel por biocatálise, misturas com composições variadas foram utilizadas nos testes de permeação realizados no item 4.3. Essas misturas foram chamadas de A, B, C, D, E e F, e suas composições estão apresentadas na Tabela 3.2. As misturas A e B foram variações da mistura inicial utilizada na seleção da modificação da membrana, as misturas C e D simularam a mistura contida no reator antes da etapa de decantação para separação do glicerol, as misturas E e F simularam a mistura após decantação. Nestes testes, a enzima Eversa® Transform 2.0 (NOVOZYMES/DK), o glicerol e o éster metílico utilizados nas misturas foram cedidos pela empresa Prisma Comercial Exportadora de Oleoquímicos Ltda.

Para os ensaios de filtração realizados em sistema tangencial (item 4.4) foram utilizadas como alimentação uma mistura chamada de mistura real, a qual foi retirada de um reator de biocatálise antes da etapa de purificação e com composição apresentada na Tabela 3.2 (cedida pela empresa Prisma Comercial Exportadora de Oleoquímicos Ltda), e a mistura C. A mistura C foi selecionada para o estudo da filtração em sistema tangencial por ser a mistura modelo com composição mais similar à composição da mistura real.

Tabela 3.2- Composição das misturas de ésteres de ácidos graxos utilizadas no estudo após seleção da membrana modificada

Componentes (% m/m)	Mistura A	Mistura B	Mistura C	Mistura D	Mistura E	Mistura F	Mistura Real
Água	2,0	2,0	2,0	2,0	0,2	0,2	6,4
Metanol	10,0	5,0	10,0	5,0	10,0	1,5	7,0
Ácido oleico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	4,2
Éster metílico	85,0	90,0	78,7	83,7	86,4	94,9	76,2
Enzima	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Glicerol	0	0	6,0	6,0	0,1	0,1	5,9
Total	100	100	100	100	100	100	100

Todos os componentes das misturas foram expressos em % (m/m) e pesados em balança semi-analítica (SHIMADZU, BL3200H). As misturas C, E, F e real foram caracterizadas quanto aos valores de pH, densidade e viscosidade. O valor do pH foi determinado através de potenciômetro microprocessado de bancada (QUIMIS, Q400MT), a densidade utilizando picnômetro de vidro e a viscosidade dinâmica por meio de um reômetro modular (THERMO SCIENTIFIC, HAAKE MARS) sob temperatura de 20 °C por 120 segundos. Todas as medições foram realizadas em duplicata. Os resultados desses parâmetros para as misturas C, E e F foram tabulados e analisados por meio do *software* GraphPad Prism® 8.1.0. As variáveis quantitativas foram expressas por meio de média e desvio padrão. Os testes estatísticos foram realizados com um nível de significância $\alpha = 0,05$ e portanto, com intervalo de confiança de 95%. A comparação da média das variáveis politômicas foi realizada por meio da aplicação da análise de variância de uma via, ANOVA.

3.3 Ensaio de permeação

Os ensaios de permeação para a determinação do fluxo permeado das misturas de ésteres de ácidos graxos nas membranas controle e modificadas foram realizados em módulos de filtração *dead-end* e de escoamento tangencial, ambos em escala de bancada. Antes da realização de cada permeação, as membranas foram pré-tratadas em metanol PA (NEON) por 30 minutos. Os experimentos foram realizados a 23 ± 2 °C.

Para os ensaios no módulo *dead-end*, o qual apresenta uma área filtrante de 14,5 cm², foram utilizados 100 g das diferentes misturas em cada permeação. Os experimentos foram conduzidos sob agitação e com pressão de 0,5 bar durante 20 minutos, retirando alíquotas de permeado e aferindo o fluxo a cada 5 minutos.

Para os ensaios no sistema de escoamento tangencial, um módulo com área filtrante de 24,2 cm² foi utilizado. O sistema era composto por um tanque de alimentação com agitação, bomba de deslocamento positivo (Gear Pump, Micropump, Cole Parmer), manômetro, válvula e rotâmetro. Após ser bombeada e chegar ao módulo de permeação a mistura era dividida em duas correntes, a de permeado e a de retido, que voltava ao tanque de alimentação a fim de manter constante a concentração da mistura. A massa das misturas utilizadas nos testes foi de 300 g com um tempo de permeação de 120 minutos e pressão de 0,5 bar, retirando-se alíquotas de permeado e aferindo o fluxo a cada 10 minutos.

Em ambos os sistemas de filtração, as alíquotas dos permeados foram pesadas em balança semi-analítica (SHIMADZU, BL3200H) para a determinação do fluxo permeado. Todas as permeações foram realizadas em duplicata, tendo seus fluxos médios e seus respectivos desvios-padrão calculados.

3.4 Parâmetros para análise de desempenho e eficiência do processo

Todos os parâmetros apresentados nos subtópicos do item 3.4 foram determinados em duplicata, com posterior cálculo de médias e seus respectivos desvios-padrão. Além disso, os parâmetros 3.4.3, 3.4.4 e 3.4.5, foram tabulados e analisados por meio do *software* GraphPad Prism[®] 8.1.0. As variáveis quantitativas foram expressas por meio de média e desvio padrão. Os testes estatísticos foram realizados com um nível de significância $\alpha = 0,05$ e portanto, com intervalo de confiança de 95%. Para realização da comparação da média das variáveis dicotômicas o teste t de *Student* para amostras independentes foi utilizado. A comparação da média das variáveis politômicas foi realizada por meio da aplicação da análise de variância de uma via, ANOVA, seguida do *post hoc* teste de *Tukey* quando observada significância estatística.

3.4.1 Fluxo permeado

O fluxo permeado (J) foi calculado pela Equação 1. Este parâmetro representa a vazão do permeado por unidade de área em um determinado tempo, podendo ser volumétrica, mássica ou molar.

$$J = \frac{M_p}{t \cdot A_m} \quad (1)$$

Sendo: M_p a massa de permeado (kg) obtido no tempo t (h) e A_m a área de permeação da membrana (m^2).

3.4.2 Fator de redução mássica - FRM

O fator de redução mássica (FRM) foi calculado pela Equação 2. Este parâmetro, indica quantas vezes a massa total da alimentação foi reduzida.

$$FRM = \frac{M_{total}}{M_{retido}} = \frac{M_{permeado} + M_{retido}}{M_{retido}} \quad (2)$$

Sendo: M_{total} a massa total da alimentação (permeado + retido) e M_{retido} a massa de retido.

3.4.3 Acidez do permeado

O índice de acidez do permeado foi determinado seguindo procedimento descrito por Gomes e colaboradores (2015) conforme a norma europeia EN 14104. O resultado foi expresso em termos de mg de KOH por grama de amostra (Equação 3), sendo posteriormente multiplicado por 1,99, e convertido em acidez (% de ácido oleico) (Equação 4).

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V \cdot C \cdot Fc \cdot 56,11)}{M} \quad (3)$$

Sendo:

V o volume da solução de KOH gasto na titulação,

C a concentração da solução de KOH,

F_c o fator de correção da solução de KOH e

M a massa da amostra de biodiesel.

$$\text{Acidez (\%ácidooleico)} = \text{Índice de Acidez} \cdot 1,99 \quad (4)$$

3.4.4 Umidade do permeado

A umidade das alíquotas de permeado coletadas foi determinada com auxílio de um titulador coulométrico Karl Fischer (HANNA INSTRUMENTS, HI 904).

3.4.5 Teor de glicerol do permeado

O teor de glicerol contido nas alíquotas permeadas no sistema de filtração tangencial foi determinado a partir da fase pesada obtida após a decantação do produto da separação da fase éster da amostra, a qual foi realizada por meio da extração com água acidificada. O resultado foi expresso em % de glicerol, conforme Equação 5.

$$\text{Glicerol (\%)} = \frac{(V_b - V_{AsNaO_2}) \cdot T \cdot 0,1 \cdot V_d}{M_a \cdot V_a} \quad (5)$$

Sendo:

V_b o volume da solução de arsenito de sódio gasto na titulação do branco em mL,
 V_{AsNaO_2} o volume da solução de arsenito de sódio gasto na titulação da amostra em mL,

T o título da solução de arsenito de sódio em porcentagem,

V_d o volume da diluição da amostra em mL,

M_a a massa da amostra pesada para determinação do glicerol em g e

V_a o volume da alíquota coletada da amostra diluída em mL.

3.5 Caracterização das membranas controle e modificada

3.5.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato das membranas foi obtido pelo método da gota séssil, caracterizado por medições de ângulo de contato estático, usando um goniômetro (RAMÉ-HART, 250-F1). O ângulo de contato foi avaliado a partir de imagens digitalizadas usando um *software "ad-hoc"* de análise, e serviu para medir o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície das membranas. A medida foi realizada com água ultrapura a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. A fim de padronizar o método, os valores foram obtidos após 10 segundos da deposição da gota de água sobre a membrana, com leitura dos ângulos a cada 1 segundo.

3.5.2 Composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR para as membranas controle e modificadas foram realizadas em espectrofotômetro (PERKIN-ELMER) na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.5.3 Carga superficial por potencial zeta

As cargas eletrostáticas da superfície das membranas controle e modificada foram determinadas por meio de um analisador eletrocinético (ANTON-PAAR, SURPASS) empregando-se solução de KCl 1 mM. Foram coletados diversos pontos na faixa de pH de 3 a 10.

3.5.4 Morfologia por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A morfologia da superfície das membranas controle e modificada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (JEOL, JSM-6701F).

3.5.5 Ganho de massa em água

Para verificar a hidrofobicidade da membrana polimérica após modificação foram realizados testes de absorção de água. Para isso, amostras das membranas controle e modificada com dimensões de 1 cm x 2 cm foram utilizadas. Antes de iniciar os testes, a membrana controle foi pré-condicionada em etanol (PA Neon) por 30 min e, posteriormente, em água ultrapura por mais 30 min para a retirada de preservantes. E então, ambas as membranas, controle e modificada, foram secas em estufa (SP LABOR, SP-400) a 40 °C até massa constante. Para o primeiro teste (48 h água), as membranas foram imersas em água ultrapura por 48 horas e o aumento das massas foi aferido. Após esse procedimento, para o segundo teste (30 min etanol + 48 h água), tanto a membrana controle como a modificada foram imersas em etanol (solvente de baixa tensão superficial, assim garantindo a máxima molhabilidade dos poros) por 30 min e posteriormente em água ultrapura por 48 horas, ao final foram aferidas as massas das membranas. Estes testes foram realizados em duplicata e o percentual do ganho de massa em água (A), tanto para o teste apenas com água ultrapura quanto para o teste com etanol + água foi calculado pela Equação 6.

$$A(\%) = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

Sendo: A a absorção de água na membrana (% ou g de água/100 g de membrana seca); M_i e M_f a massa em gramas da membrana seca e molhada, respectivamente.

3.5.6 Estabilidade química do silazano à superfície da membrana modificada

Este ensaio teve como objetivo verificar a aderência do silazano à superfície da membrana após modificação.

Foram realizadas duas avaliações, a primeira se deu pela imersão da membrana modificada em tolueno PA (NEON) por 24 h imediatamente após o procedimento de modificação. Para a segunda avaliação, a membrana modificada, seca durante 2 h em capela de fluxo laminar, foi imersa em tolueno PA (NEON) por 24 h. Os ensaios foram realizados em duplicata e as membranas de ambos os

tratamentos foram analisadas quanto ao ângulo de contato, seguindo a técnica já apresentada no item 3.5.1.

3.5.7 Compatibilidade química das membranas ao metanol

Este ensaio buscou verificar possíveis efeitos causados nas membranas controle e modificada em função do contato prolongado com o metanol, componente presente nas misturas permeadas.

Para realização deste ensaio, as membranas controle e modificada passaram pelo seguinte tratamento: inicialmente imersão em etanol PA (NEON) por 30 min (retirada de preservantes), seguida de imersão por 30 min em metanol PA (NEON) para troca de solventes (etanol – metanol) e, por fim, imersão por 48 h em metanol PA (NEON). A possível perda de compostos devido a imersão em metanol foi avaliada por meio da determinação do ângulo de contato e potencial zeta, seguindo as técnicas já apresentadas nos itens 3.5.1 e 3.5.3. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussão para o alcance dos objetivos desta tese. No item 4.1 são apresentados os resultados dos experimentos realizados para a seleção da melhor concentração de silazano (item 4.1.1) e tempo de deposição (item 4.1.2) a serem utilizados na modificação da membrana. Para isso, foram utilizados nos experimentos de filtração em célula *dead-end* uma mistura contendo 3% de ácido oleico, 6% de água ultrapura, 15% de metanol e 76% de éster metílico. No item 4.1.3 é apresentada a caracterização das membranas controle e modificada utilizadas neste estudo.

No item 4.2 são discutidos os efeitos das variações nas composições das misturas de alimentação no processo de filtração em célula *dead-end*. O item 4.2.1 apresenta os resultados da variação da composição da mistura de alimentação alterando o teor de metanol e éster metílico (misturas A e B). No item 4.2.2, a variação da composição da mistura de alimentação se deu pela adição de enzima e glicerol (misturas C, D, E e F). A partir destes resultados foi possível avaliar a influência de cada componente presente na mistura perante as características obtidas no permeado e no desempenho do processo de permeação.

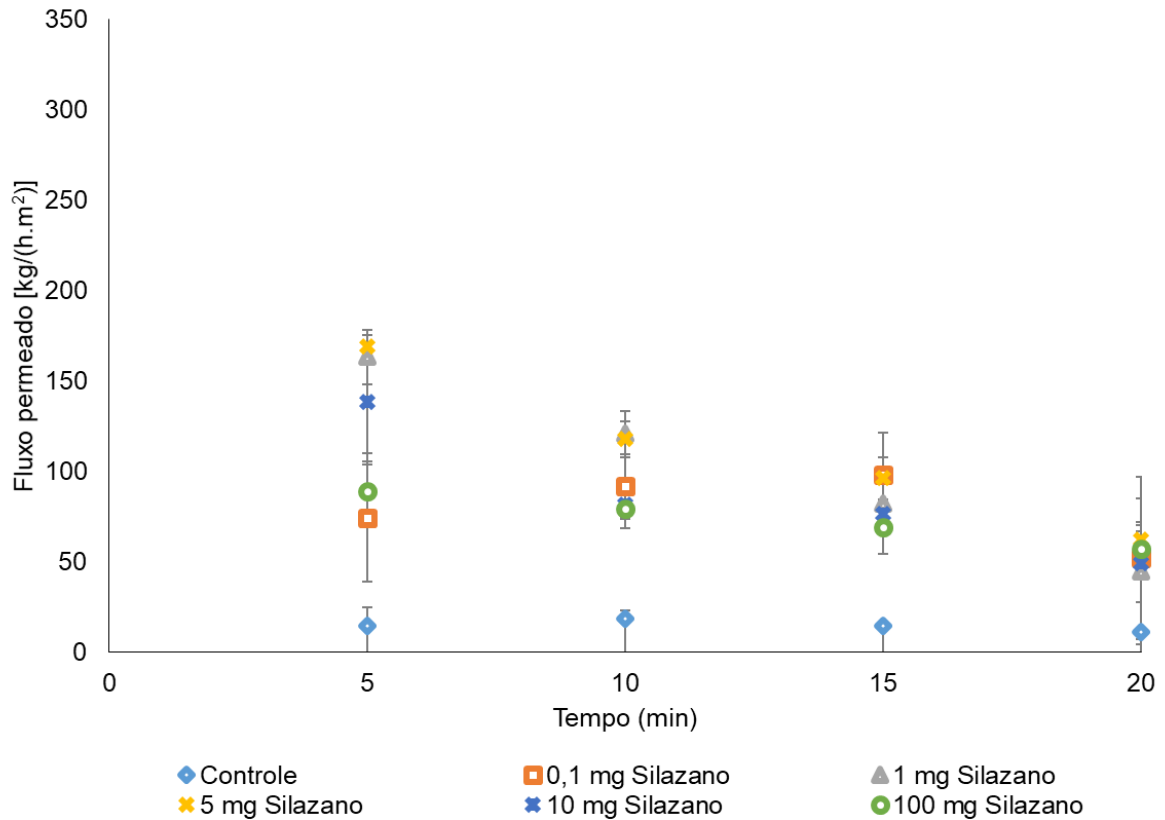
O item 4.3 verificou o comportamento da permeação em sistema tangencial de misturas selecionadas. Para isto, no item 4.3.1 utilizou-se a mistura selecionada a partir dos experimentos do item 4.2.2, e no item 4.3.2 uma mistura real (extraída de um reator ao final da biocatálise).

4.1 Modificação da membrana

4.1.1 Avaliação do desempenho das membranas modificadas com diferentes concentrações de silazano

A Figura 4.1 apresenta o comportamento dos fluxos permeados em célula *dead-end* da mistura de ésteres de ácidos graxos que foram obtidos com as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno e com 120 minutos de deposição.

Figura 4.1- Fluxos permeados da mistura contendo 3% de ácido oleico, 6% de água ultrapura, 15% de metanol e 76% de éster metílico, obtidos com as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 120 minutos



Observa-se aos 5 min de filtração um alto fluxo de permeado para as membranas modificadas, o qual foi diminuindo com o decorrer do tempo de permeação, e caracteriza comportamento usual do processo de separação com membranas. Diversos podem ser os fatores ligados a esta queda de desempenho do processo, dentre os quais destacam-se a polarização por concentração e incrustação (*fouling*), possivelmente pela presença de sabões e ácidos graxos insolúveis e/ou não reagidos. Esses fenômenos geram resistências adicionais ao transporte através da membrana e estão fortemente ligados ao tipo de membrana e a solução de alimentação.

Comparando o comportamento da filtração da membrana controle com as modificadas, pode-se observar que o fluxo se manteve praticamente constante até o final da permeação. Aos 20 min de permeação, as membranas modificadas apresentaram fluxo permeado cerca de 5 vezes maior que o fluxo apresentando pela membrana controle. Esse maior fluxo permeado obtido pelas membranas modificadas

em relação à membrana controle pode ser atribuído ao possível caráter hidrofóbico obtido após modificação, como será mostrado no item 4.1.3.

Avaliando os resultados obtidos com as membranas modificadas, é possível verificar que aquelas com concentrações de 1 e 5 mg de silazano/g de tolueno apresentaram comportamentos semelhantes entre si. No entanto, estas membranas apresentaram fluxos permeados levemente superiores aos das membranas modificadas com menores ou maiores concentrações. Halek, Farahani e Hosseini (2016) encontraram comportamento semelhante ao fabricar membranas de polietersulfona (PES) utilizando nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) com diferentes concentrações (0; 0,02; 0,05; 0,1 e 1% em massa), percebendo redução de fluxo na permeação de biodiesel com o aumento da concentração das nanopartículas, atribuindo este fato à aglomeração das nanopartículas e, conseqüentemente, redução da porosidade das membranas com o bloqueio dos poros.

Para auxiliar na seleção da concentração de silazano que conferisse o melhor desempenho à membrana, foram avaliados parâmetros como o fator de redução mássica (FRM), a umidade e a acidez do permeado. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 100 mg de silazano/g de tolueno e 120 minutos de tempo de deposição

Parâmetros	Membranas					
	Controle	0,1 mg de silazano	1 mg de silazano	5 mg de silazano	10 mg de silazano	100 mg de silazano
FRM	1,6	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7
Umidade (%)	0,29 ± 0,01 ^a	0,30 ± 0,02 ^a	0,30 ± 0,04 ^a	0,40 ± 0,02 ^b	0,33 ± 0,01 ^{a,b}	0,30 ± 0,01 ^a
Acidez (%)	6,62 ± 0,65 ^a	6,12 ± 0,27 ^a	6,74 ± 0,96 ^a	6,49 ± 1,09 ^a	7,50 ± 0,18 ^{a,b}	9,74 ± 0,34 ^b

Médias seguidas de letras distintas nas linhas diferem entre si pelo teste de *Tukey* ($p < 0,05$).

Em termos de fluxo permeado, os valores calculados para o FRM corroboram o observado na Figura 4.1, ou seja, que a membrana controle apresentou o pior desempenho durante as permeações e que as membranas modificadas com 0,1, 1 e 5 mg de silazano, de maneira geral, apresentaram maiores fluxos.

A determinação da umidade dos permeados foi outro importante parâmetro avaliado para verificar o desempenho das membranas quanto à desidratação da mistura, visto que a água gerada durante o processo de biocatálise reduz a conversão de ácidos graxos em ésteres e, conseqüentemente, diminui o rendimento da reação. O percentual de umidade dos permeados apresentou uma redução em torno de 95% para todos os permeados analisados, ou seja, inicialmente o teor de água na mistura era de 6% e as alíquotas de permeado analisadas apresentaram umidade média em torno de 0,32%. A análise estatística apontou que o teor de umidade do permeado da membrana modificada com 5 mg de silazano/g de tolueno se mostrou diferente em relação à umidade dos permeados das membranas controle e modificadas com 0,1, 1 e 100 mg de silazano/g de tolueno, enquanto que a umidade da membrana modificada com 10 mg de silazano/g de tolueno não apresentou diferença estatística entre os tratamentos.

Os resultados da determinação de acidez dos permeados também se mostraram interessantes, visto que o aumento da acidez nestas frações indica a concentração de ácido oleico no permeado, possibilitando a realização de uma nova reação de esterificação. Na mistura inicial a concentração de ácido oleico era de 3% e passou a valores variando de 6,12 a 9,74% nos permeados analisados. A análise estatística mostrou que os teores de acidez dos permeados das membranas controle e modificadas com 0,1, 1, 5 e 10 mg de silazano/g de tolueno não apresentaram diferenças estatísticas entre si, enquanto o teor de acidez do permeado da membrana modificada com 100 mg de silazano/g de tolueno não diferiu estatisticamente apenas do teor de acidez do permeado da membrana modificada com 10 mg de silazano/g de tolueno. Percebeu-se que, o aumento da concentração de silazano, responsável pela natureza hidrofóbica das membranas modificadas, favoreceu maior permeação de moléculas de ácido oleico.

Os resultados obtidos indicam que a utilização da membrana e suas modificações podem ser úteis na purificação de misturas de ésteres de ácidos graxos obtidos por biocatálise, apresentando bons resultados não só em relação à desidratação, mas também no aumento da acidez do permeado. A partir das características conferidas aos permeados, uma nova biocatálise pode ser realizada visando o aumento do rendimento da reação. Além disso, a modificação das membranas de PVDF hidrofílicas em membranas hidrofóbicas através de diferentes

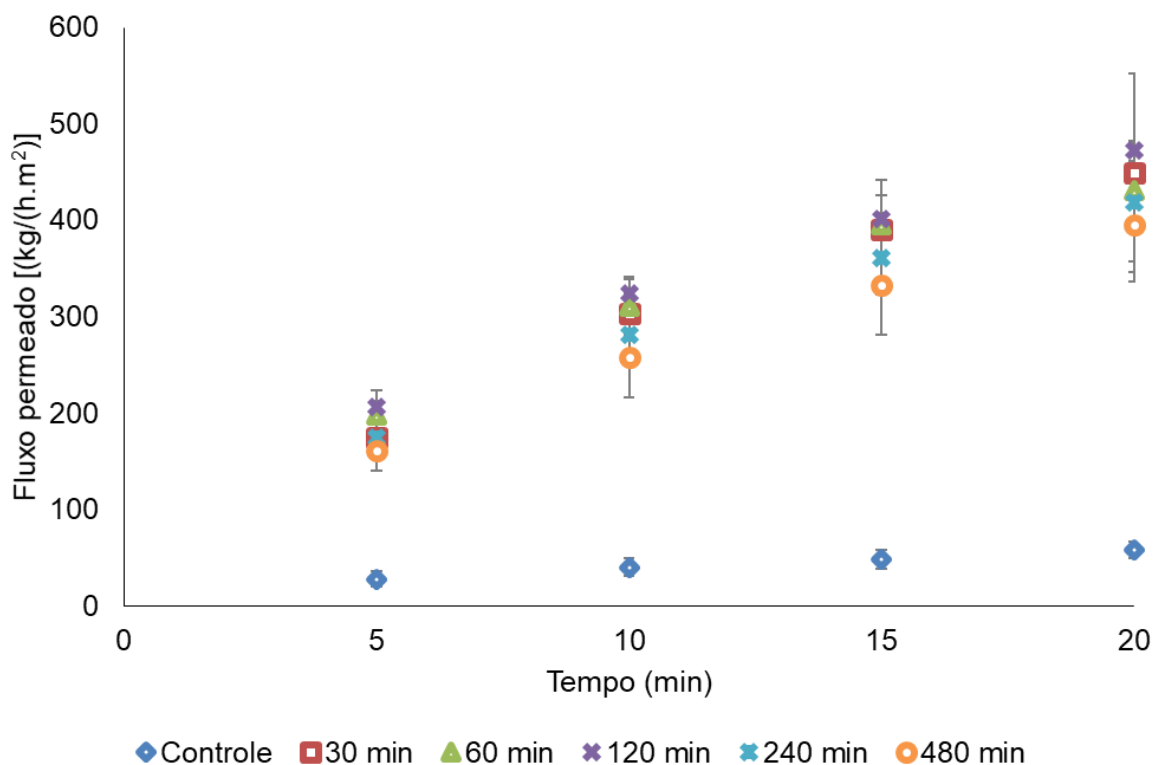
concentrações de silazano proporcionou um aumento considerável no fluxo permeado, comportamento desejado para aumentar a eficiência do processo.

A partir dos resultados apresentados optou-se pela concentração de 1 mg de silazano/g de tolueno para ser utilizada como referência na próxima etapa do estudo (otimização do tempo de modificação). Adotando-se uma baixa concentração de silazano à membrana comercial, foi possível aumentar o fluxo, desidratar a mistura permeada e concentrar ácido oleico no permeado.

4.1.2 Avaliação do desempenho das membranas modificadas com diferentes tempos de deposição

A Figura 4.2 apresenta o comportamento dos fluxos permeados em célula *dead-end* da mistura de ésteres de ácidos graxos obtido com as membranas controle e modificadas com concentração fixada em 1 mg de silazano/g de tolueno e com diferentes tempos de deposição, 30, 60, 120, 240 e 480 min.

Figura 4.2- Fluxos permeados da mistura obtidos com as membranas controle e modificadas com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempos de deposição de 30, 60, 120, 240 e 480 minutos



A Figura 4.2 apresenta um comportamento diferente do apresentado na Figura 4.1. Em geral, pode-se observar em todas as membranas, aumento gradativo nos fluxos até o final dos 20 minutos de permeação. Além disso, houve um aumento considerável no fluxo das membranas, inclusive da membrana controle. Comparando o fluxo médio obtido na Figura 4.1 para a membrana modificada (1 mg de silazano/g de tolueno por 120 minutos) com o fluxo médio da mesma membrana apresentado na Figura 4.2, percebe-se um aumento de mais de três vezes no fluxo permeado ao longo dos 20 min de filtração, passando de 103 para 351 kg/h.m².

Uma possível explicação para essa diferença de comportamento pode ser devido à utilização de um éster metílico de outro fornecedor (como descrito no item 3.2), uma vez que o éster metílico além de ser o componente adicionado em maior proporção à mistura pode ter seu grau de pureza variado em função dos padrões adotados pelo fabricante, o que pode afetar o processo de filtração devido a maior ou menor incrustação da membrana. No entanto, a fim de melhor investigar este fenômeno, foram repetidas algumas permeações que comprovaram o comportamento atual dos fluxos, cujas misturas de alimentação continham o éster metílico fornecido por outra empresa (este éster metílico foi utilizado até o final dos experimentos desta tese).

Conforme esperado, o fluxo permeado da membrana controle ao longo do tempo foi menor quando comparado aos fluxos permeados das membranas modificadas. Aos 5 min de permeação, as membranas modificadas com tempo de deposição de 120 e 60 minutos foram as que apresentaram o maior fluxo permeado, 206 e 198 kg/h.m², respectivamente.

Ao final dos 20 minutos de permeação, apesar da similaridade dos valores, pode-se observar que os maiores fluxos foram obtidos com as membranas com tempo de modificação de 120, 30 e 60 minutos, os quais foram de 472, 449 e 431 kg/h.m², respectivamente. Por sua vez, a membrana modificada com o maior tempo de deposição (480 min) mostrou o menor fluxo entre as membranas modificadas. Yusefi, Rahimpour e Mehdipour (2016) utilizaram uma solução contendo 5% de Nafion® e diferentes tempos de imersão (0, 3, 5, 7 e 10 minutos) para modificar a superfície de membrana PVDF e também tiveram o menor fluxo permeado de biodiesel com a membrana modificada com o maior do tempo de imersão, apresentando valores aproximados de 30 kg/h.m² e 100 kg/h.m² para os tempos de imersão de 10 e 3 minutos, respectivamente. Os autores atribuíram esta alteração de fluxo a dois fatores:

hidrofobicidade e estrutura morfológica da superfície da membrana. Embora a hidrofobicidade das membranas modificadas tenha aumentado, a porosidade dessas membranas foi diminuída pelo revestimento de Nafion®, acarretando na redução do fluxo. A hidrofobicidade da superfície da membrana aumentou sua tendência em permear biodiesel, porém a menor porosidade e a redução do tamanho dos poros levaram a uma redução no fluxo permeado.

A Tabela 4.2 apresenta FRM, umidade e acidez dos permeados obtidos a partir das filtrações. Confirmando o comportamento dos fluxos permeados dispostos na Figura 4.2, os valores calculados para o FRM reforçam o pior desempenho para a membrana controle durante as permeações. Por outro lado, as membranas modificadas com tempo de deposição 60 e 120 minutos apresentaram o melhor desempenho. As membranas modificadas com tempo de deposição 30, 240 e 480 minutos apresentaram resultados muito próximos em relação ao FRM. Possivelmente, o tempo de imersão de 30 min não foi suficiente para alterar as características morfológicas da superfície da membrana, enquanto que os tempos mais longos de deposição, 240 e 480 min, podem ter causado maior deposição de silazano na superfície, acarretando na redução do fluxo permeado.

Tabela 4.2- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificadas com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempos de deposição de 30, 60, 120, 240 e 480 minutos

Parâmetros	Tempo de deposição (min)					
	Controle	30	60	120	240	480
FRM	1,2	3,2	5,5	4,8	3,4	3,3
Umidade (%)	> 5*	0,39 ± 0,10	0,37 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Acidez (%)	7,07 ± 0,85 ^{a,b}	6,12 ± 0,27 ^a	9,20 ± 0,40 ^b	8,85 ± 1,20 ^b	7,59 ± 0,05 ^{a,b}	6,17 ± 0,51 ^a

*Excedeu o limite de leitura do equipamento que é de 5%.

Umidade (%) $p = 0,460$ obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

Médias seguidas de letras distintas nas linhas diferem entre si pelo teste de *Tukey* ($p < 0,05$).

Os permeados das membranas modificadas apresentaram uma redução bastante considerável no teor de água, em torno de 20 vezes. Estatisticamente, esses teores de umidade não apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% de significância. Para a membrana controle, o teor de umidade do permeado foi superior a 5%, excedendo o limite de leitura do equipamento, sendo portanto excluído da análise estatística. Possivelmente, ocorreu uma maior interação dos componentes da

mistura com a superfície hidrofílica da membrana controle, permitindo que uma maior quantidade de água atravessasse a membrana, resultando em um permeado com umidade superior a 5%.

A acidez determinada nos permeados das membranas controle e modificadas apresentaram variações de 6,12% para a membrana modificada com tempo de deposição 30 minutos e 9,20% para a membrana modificada com tempo de deposição 60 minutos. A análise estatística apontou que o teor de acidez dos permeados da membrana controle e da membrana modificada com tempo de deposição de 240 min não diferiram estatisticamente dos demais tratamentos. Os teores de acidez dos permeados das membranas modificadas com tempos de deposição de 30 e 480 min não apresentaram diferenças significativas, ao nível de 5%, assim como as membranas modificadas com tempos de deposição de 60 e 120 min.

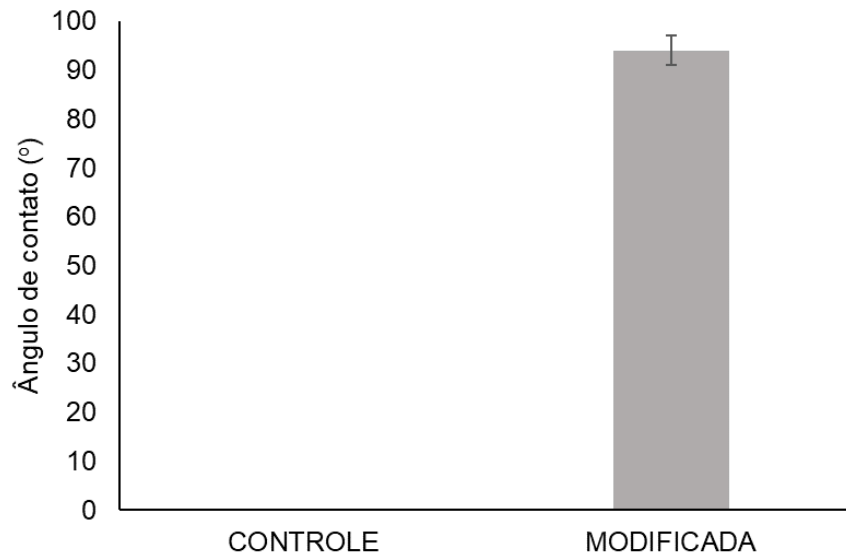
Considerando os resultados obtidos, concluiu-se que a membrana modificada com tempo de 60 minutos de deposição de silazano resultou nos parâmetros mais desejáveis como fluxo elevado de permeado, maior FRM, considerável redução de umidade e maior concentração de ácido oleico no permeado.

Diante disso, a membrana de PVDF modificada utilizando 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos foi selecionada para realização dos próximos experimentos de permeação e de caracterização.

4.1.3 Caracterização das membranas controle e modificada

Para justificar os resultados obtidos nos itens 4.1.1 e 4.1.2 foram realizadas diversas caracterizações das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. A fim de avaliar a superfície das membranas quanto à sua hidrofiliabilidade e molhabilidade, análises de ângulo de contato (Figura 4.3) e ganho de massa em água (Figura 4.4) foram realizadas.

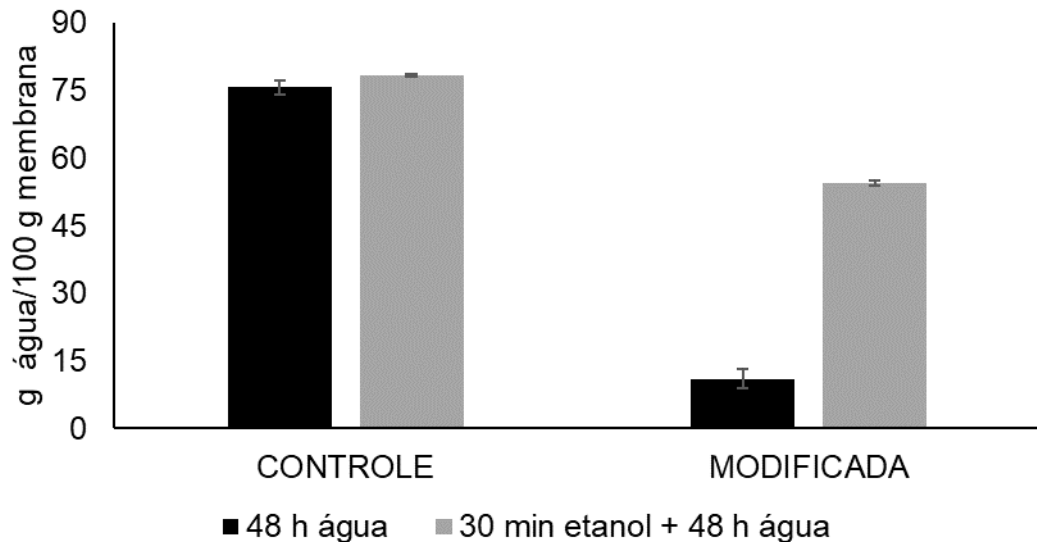
Figura 4.3- Ângulo de contato da água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos



Para a membrana controle, o ângulo de contato foi igual a zero ($\theta = 0^\circ$), comprovando a sua superhidrofilicidade. Após a modificação, o ângulo de contato médio obtido foi de $94 \pm 3^\circ$, ou seja, a membrana passou a apresentar característica hidrofóbica. Segundo Butt, Graf e Kappl (2003), a superfície será considerada hidrofílica quando o ângulo de contato for inferior a 90° , e hidrofóbica quando o ângulo de contato for superior a 90° . Segundo Coan et al. (2015), revestimentos contendo HTT1800 puro apresentam característica hidrofóbica com ângulo de contato de 100° , esta característica é atribuída principalmente à exposição de grupos hidrofóbicos como $-CH_3$ e $-CH=CH_2$ na superfície do revestimento. Acredita-se então que, após a MSM, os grupos polares da superfície da membrana PVDF foram substituídos pelos grupos hidrofóbicos do silazano, e a superfície passou de hidrofílica para hidrofóbica devido à baixa energia de superfície do silazano.

A Figura 4.4 apresenta o ganho de massa em água das membranas controle e modificada submetidas a dois tratamentos distintos, imersão em água por 48 horas e imersão em etanol durante 30 minutos seguida da imersão em água por 48 horas.

Figura 4.4- Ganho de massa em água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Dois tratamentos foram realizados, o primeiro pela imersão em água por 48 h e o segundo pela imersão em etanol por 30 min seguido da imersão em água por 48 h



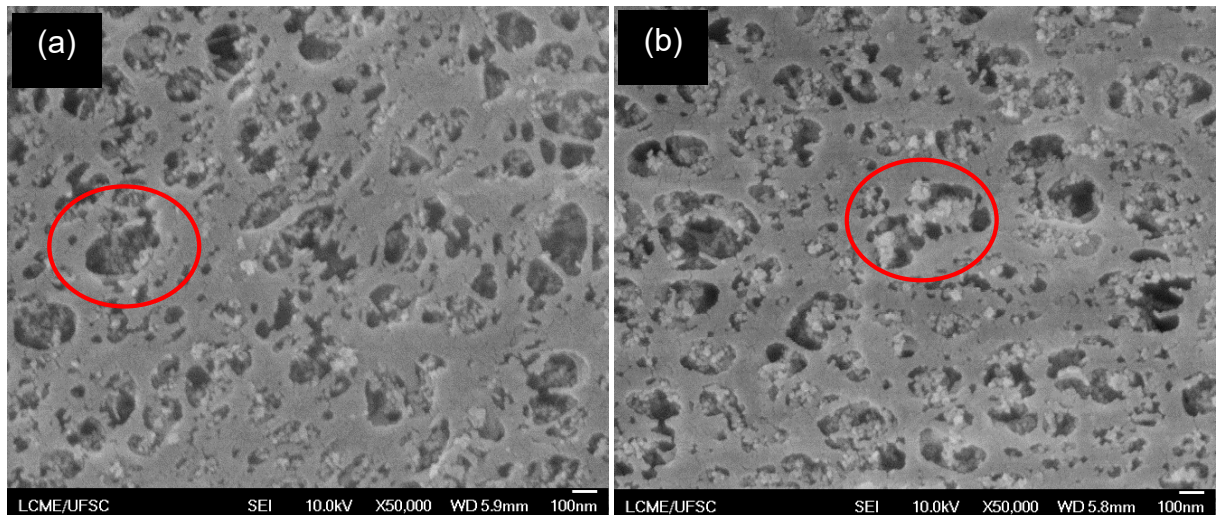
Os resultados evidenciaram diferentes comportamentos para as membranas controle e modificada. Para os dois tratamentos, a membrana controle apresentou maior absorção de água quando comparada à membrana modificada. Além disso, não foi observada diferença de ganho de massa entre os tratamentos realizados para a membrana controle. Esse resultado corrobora a discussão do ângulo de contato, ou seja, a superhidrofilicidade da membrana controle dispensa o uso de solventes de baixa tensão superficial para a completa molhabilidade dos poros.

Por sua vez, a membrana modificada apresentou diferença entre os tratamentos, confirmando a menor molhabilidade da membrana após a deposição do silazano. Para o primeiro tratamento (48 h em água) o ganho de massa foi de aproximadamente 11 g de água/100g de membrana, enquanto que após o segundo tratamento (30 min etanol + 48 h água) o ganho de massa foi em torno de 54 g de água/100g de membrana, isso significa um aumento de ganho de massa de aproximadamente 5 vezes quando utilizado o solvente de baixa tensão superficial, potencializando as interações hidrofílicas da membrana. Outra observação que os resultados da Figura 4.4 também indicam é a possível modificação da superfície da parede interna dos poros, uma vez que o ganho de massa em água para a membrana modificada não atingiu o mesmo nível que a membrana controle.

Os resultados de ângulo de contato e molhabilidade corroboram as discussões realizadas nos itens 4.1.1 e 4.1.2, onde o maiores fluxos permeado da membrana modificada foram atribuídos a maior hidrofobicidade apresentada, assim como o maior teor de umidade apresentado no permeado da membrana controle foi atribuído a sua hidrofiliicidade.

Para avaliar a morfologia da superfície das membranas controle e modificada a Figura 4.5 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 4.5– Imagens das superfícies da (a) membrana controle e da (b) membrana modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos

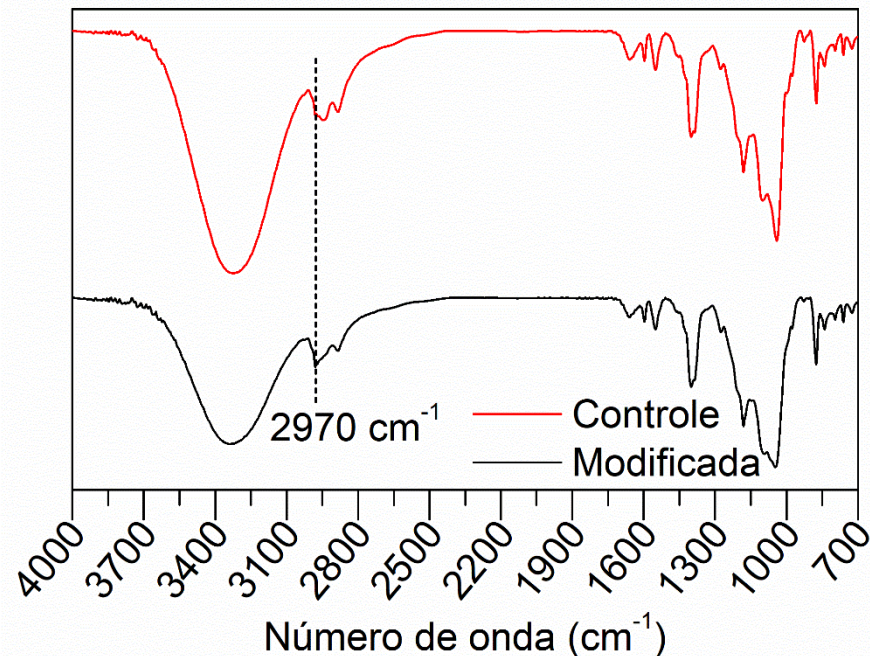


A partir das imagens da Figura 4.5, verifica-se que a superfície de ambas as membranas apresenta poros visíveis e desobstruídos. No entanto, dentro dos poros da membrana modificada (Figura 4.5b) é possível observar uma maior ocorrência de aglomerados quando comparada a membrana controle (Figura 4.5a). Essa diferença na morfologia possivelmente é devido a deposição de silazano.

Como observado na Figura 4.5, a não obstrução dos poros da membrana após a modificação com silazano foi de grande relevância para o desempenho do processo de desidratação da mistura. Devido a esse fator, foi possível alcançar o caráter hidrofóbico e ainda, obter um aumento do fluxo permeado em relação à membrana controle, conforme resultados apresentados nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

A Figura 4.6 apresenta os espectros de FTIR- ATR na faixa de 700 a 4000 cm^{-1} que foram utilizados para comparar a estrutura química da superfície das membranas controle e modificada pela deposição de silazano.

Figura 4.6- Espectros de infravermelho com transformada de *Fourier* por reflexão total atenuada (FTIR- ATR) das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos



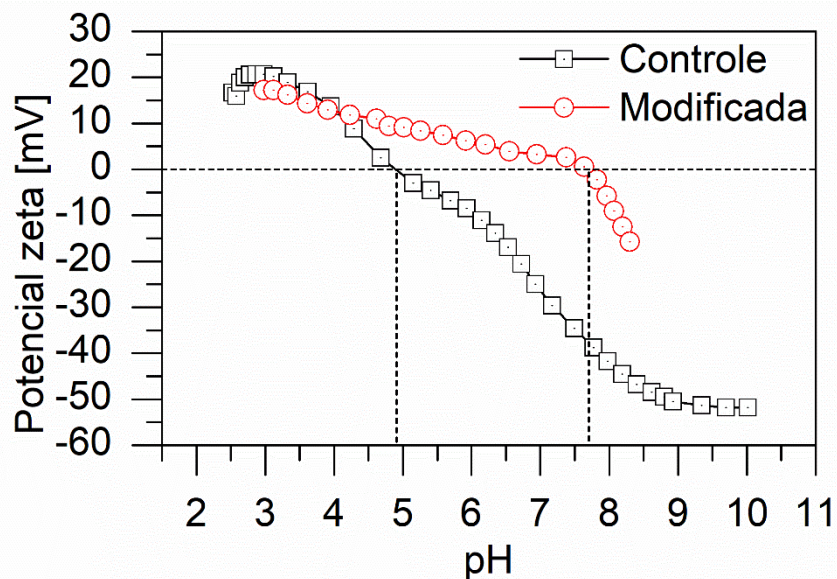
A fim de identificar os possíveis picos de ligações da membrana com o silazano foi utilizada a base de dados de espectros de infravermelho BIO-RAD. No entanto, não foi possível detectar regiões e/ou picos que caracterizassem o mecanismo de ligação, possivelmente pela baixa concentração de silazano utilizada na modificação. Porém, o ângulo de contato já determinado, comprova a hidrofobicidade da membrana modificada.

Por sua vez, Liu e colaboradores (2018) após modificação de papel filtro com PMHS (polimetilhidrosiloxano) encontraram picos adicionais em 839 cm^{-1} , caracterizados pela ligação Si-O-Si, em 1260 cm^{-1} e 2966 cm^{-1} , caracterizados pela ligação Si-CH₃ e em 2172 cm^{-1} , caracterizados pela ligação Si-H. Os autores também concluíram que com o aumento da concentração de PMHS, as bandas de absorção do Si-CH₃ aumentam significativamente, indicando que há um número crescente de cadeias de PMHS na superfície do papel de filtro. Então, pode-se dizer que, apesar da ineficiência da base de dados utilizada em detectar precisamente possíveis ligações do silazano com o material da membrana, o pico presente na região de comprimento de onda de 2970 cm^{-1} encontrado para a membrana modificada sugere que as bandas de absorção do Si-CH₃, também presentes no silazano, tenham sido

ligadas à superfície da membrana pelos grupos hidroxila presentes no PVDF. Além disso, estudos envolvendo a aplicação de silanol, silano, PMHS e silazano em superfícies têm observado que a orientação dos grupos metil são responsáveis por formar uma camada de aderência tridimensional, conferindo a função de repelência à água (SCHINDLER e HOUSER, 2004; HILL, 2006; AZ, 2013; COAN, 2014; OZEK, 2017; LIU et al., 2018).

Com o intuito de avaliar as cargas superficiais das membranas controle e modificada e também corroborar a afirmação de que o silazano foi depositado sobre a superfície da membrana foram realizadas análises de potencial zeta (Figura 4.7).

Figura 4.7- Potencial zeta de superfície das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos



De acordo com a Figura 4.7, nota-se que a modificação da superfície da membrana causou alterações nas cargas superficiais, principalmente a partir do pH 4. Para a membrana controle, verifica-se que ao longo da faixa de pH analisada houve predominância de cargas negativas com elevados valores a partir do seu ponto isoelétrico, que foi próximo ao pH 5. Para a membrana modificada, os valores de potencial zeta se mantiveram positivos até próximo ao pH 7,5, onde encontra-se o ponto isoelétrico da membrana após a modificação. Após este pH a membrana apresentou cargas negativas. A mudança da carga superficial da membrana modificada pode ser atribuída aos grupos hidrofóbicos e à presença do silício presente na estrutura do silazano. Segundo Allinger et al. (1976), a polarização elétrica do silício

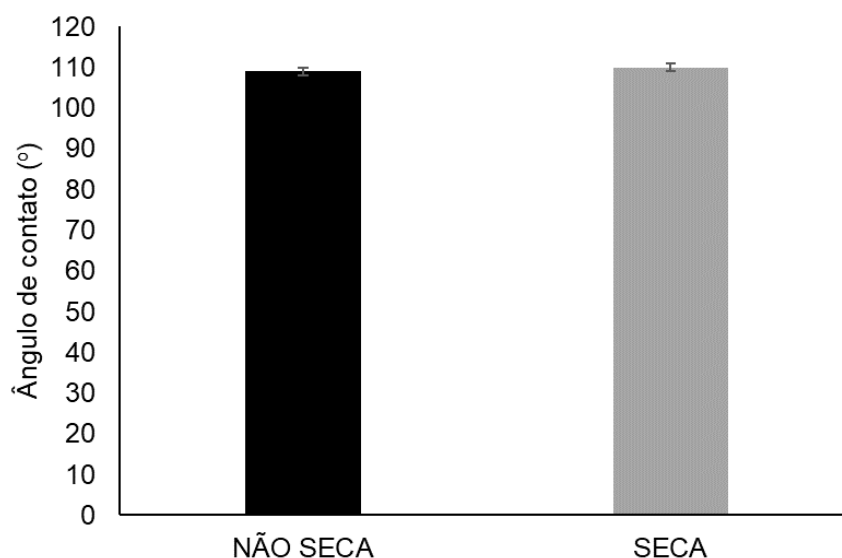
é muito maior que a do carbono e em comparação com o carbono e o hidrogênio, o silício é eletropositivo.

Como apresentado na Figura 4.7 os resultados do potencial zeta confirmam que a deposição de silazano provocou modificações químicas na superfície da membrana.

Caracterizações complementares com a finalidade de explorar a eficiência do método de modificação da superfície da membrana foram realizados. O primeiro teste teve como objetivo avaliar a aderência do silazano à superfície da membrana após o procedimento de modificação, e o segundo avaliar a compatibilidade química das membranas ao metanol, solvente de maior concentração nas misturas de ésteres permeadas.

Para a avaliação da aderência do silazano à superfície da membrana, estas foram submetidas a tratamentos conforme descrito no item 3.5.6. A Figura 4.8 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos após ambos os tratamentos.

Figura 4.8- Ângulo de contato da água da membrana modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos medido após dois tratamentos. O primeiro pela imersão das membranas em tolueno por 24 h imediatamente após a modificação (não seca), e o segundo pela secagem das membranas antes da imersão em tolueno (seca) por 24 h



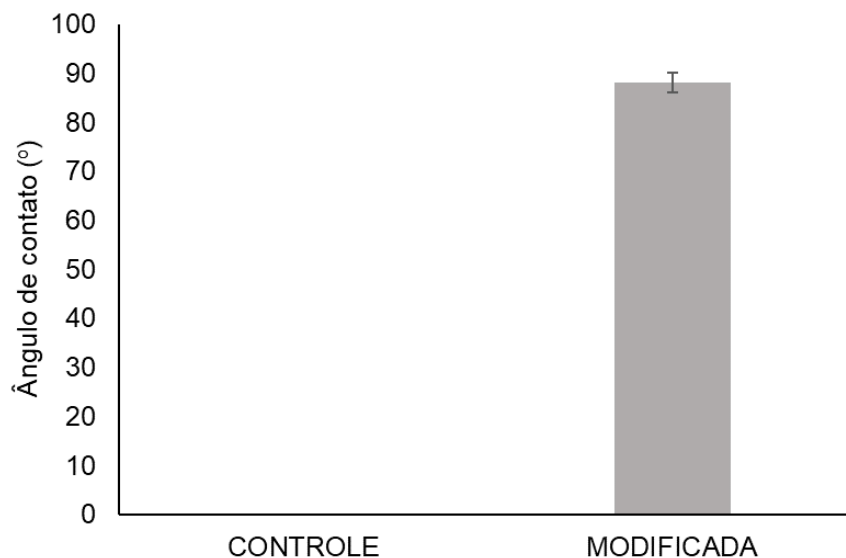
Como mostra a Figura 4.8, ambas as membranas modificadas submetidas aos diferentes tratamentos apresentaram valores de ângulo de contato similares, em torno

110°. Estes resultados indicam que a etapa de secagem não afetou a característica adquirida após a modificação da membrana.

Cabe destacar que, quando se comparam os resultados do ângulo de contato apresentado na Figura 4.8 com o obtido na Figura 4.3 (membrana modificada, $94 \pm 3^\circ$), percebe-se um aumento do ângulo em aproximadamente 16%, indicando que a membrana modificada imersa em tolueno ficou mais hidrofóbica. Este fato pode ser atribuído à apolaridade apresentada pelo tolueno.

Para a realização dos testes de compatibilidade química ao metanol as membranas passaram pelo tratamento descrito no item 3.5.7. Para esta avaliação a membrana controle também foi submetida como parâmetro de comparação, assim possíveis alterações na estrutura natural da membrana poderiam ser observadas. A Figura 4.9 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos após o tratamento para a membrana controle e membrana modificada.

Figura 4.9- Ângulo de contato da água das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Antes da análise as membranas foram imersas em etanol por 30 min, seguidas de imersão em metanol por 30 min e, por fim, imersão em metanol por 48 h

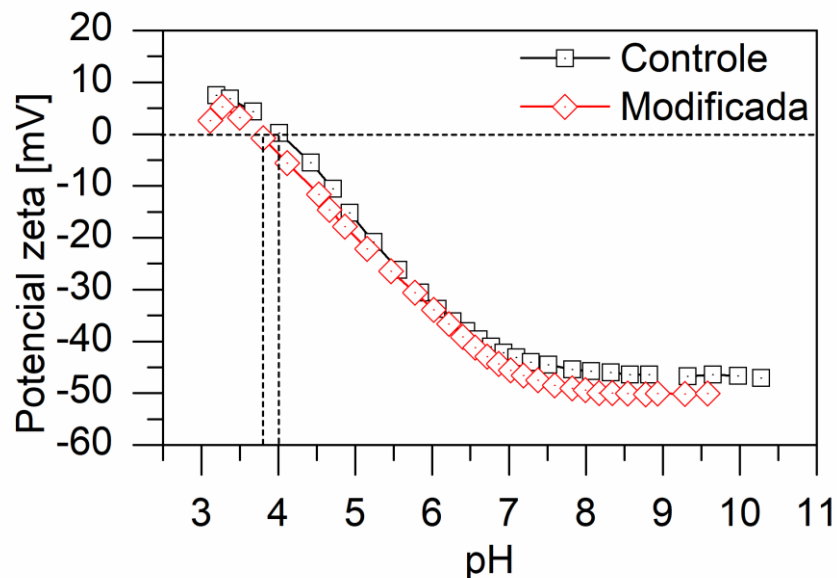


Conforme esperado, após tratamento em metanol por 48 h, a membrana controle continuou apresentando ângulo de contato médio igual a 0° , enquanto que para a membrana modificada os valores encontrados foram de aproximadamente 90° ,

uma leve redução quando comparados ao ângulo de contato médio obtido para a membrana modificada (Figura 4.3).

A influência do tratamento em metanol nas cargas da superfície das membranas controle e modificada é apresentada pela Figura 4.10.

Figura 4.10- Potencial zeta de superfície das membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Antes da análise as membranas foram imersas em etanol por 30 min, seguidas de imersão por 30 min em metanol e, por fim, imersão por 48 h em metanol.



Percebe-se que o tratamento realizado em metanol fez com que as cargas superficiais da membrana controle e modificada apresentassem características semelhantes. Como mostra a Figura 4.10, ao longo da faixa de pH analisada houve predominância de cargas negativas a partir do ponto isoelétrico, em torno de pH 4,0. Para a membrana controle, o tratamento em metanol não alterou significativamente suas características, já determinadas anteriormente. O ângulo de contato médio continuou igual a zero, e as cargas superficiais apresentaram predominância negativa na faixa de pH avaliada.

Para a membrana modificada, o efeito do tratamento em metanol por 48 h refletiu na leve redução do valor do ângulo de contato. As cargas superficiais foram bastante influenciadas, uma vez que antes do tratamento se mostravam com predominância positiva e ponto isoelétrico próximo do pH 7,5. Acredita-se que o

caráter polar do solvente tenha influenciado as cargas superficiais da membrana modificada.

Por fim, de acordo com os resultados apresentados, verifica-se que a membrana controle é menos susceptível ao metanol do que a membrana modificada. No entanto, é válido ressaltar que a membrana modificada manteve seu caráter hidrofóbico apesar de ter suas cargas superficiais alteradas, concluindo que as alterações nas cargas superficiais não alteram a hidrofobicidade da membrana modificada.

4.2 Avaliação da variação da composição da mistura de alimentação para filtração em célula *dead-end*

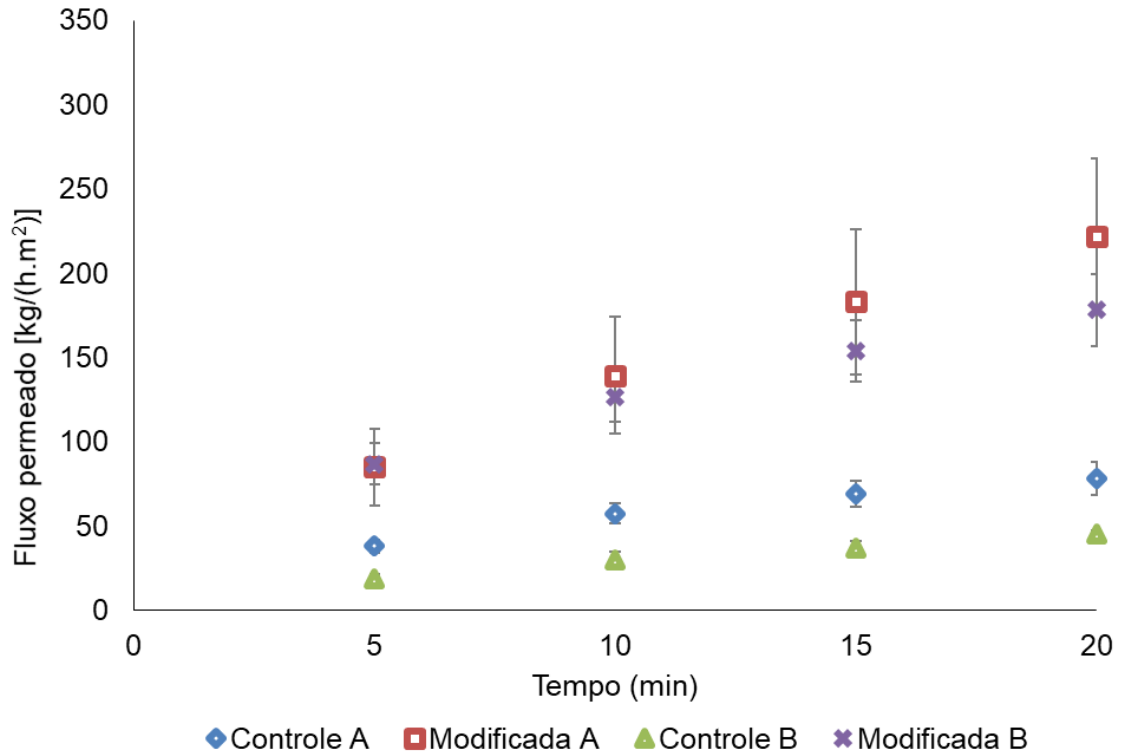
Nesta seção, procurou-se avaliar o desempenho da membrana comercial (controle) e modificada selecionada (1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos) quanto à permeabilidade, em célula *dead-end*, de misturas compostas de ésteres metílicos de ácidos graxos, metanol, água, ácido oleico, glicerina e enzima, com diferentes composições e concentrações.

4.2.1 Variação do teor de metanol e éster metílico (Misturas A e B)

Conforme descrito na Tabela 3.2 (item 3.2), as composições das misturas A e B utilizadas nesta etapa não contém glicerina e enzima, apenas apresentam diferenças nos teores de metanol (10% Mistura A e 5% Mistura B) e éster metílico (85% Mistura A e 90% Mistura B). Em ambas as misturas, os teores de ácido oleico e de água foram iguais, 3% e 2%, respectivamente. A escolha dessas composições se deu com o intuito de investigar a influência do teor de metanol no comportamento do fluxo permeado e avaliar a eficiência das membranas em filtrações de misturas com teor de água reduzido.

Os fluxos permeados das misturas A e B obtidos com as membranas controle e modificada podem ser observados na Figura 4.11.

Figura 4.11- Fluxos permeados das misturas A e B obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos



O comportamento apresentado pelas membranas na Figura 4.11 é semelhante ao observado no item 4.1, ou seja, houve aumento do fluxo ao longo do tempo de permeação. Para as membranas controle, após 5 min de permeação, o fluxo permeado da mistura A foi aproximadamente 2 vezes maior quando comparado ao fluxo da mistura B, diferença que permaneceu até o final da filtração. Para as membranas modificadas, não se verificou diferença entre os fluxos das misturas A e B até os 10 minutos de permeação. Após esse tempo, a membrana modificada utilizada na permeação com maior teor de metanol (Mistura A) apresentou um leve aumento de fluxo, onde ao final dos 20 min de permeação, o fluxo médio obtido foi de 222 kg/h.m² para os experimentos com a mistura A e 178 kg/h.m² para a Mistura B.

De maneira geral, durante o tempo de filtração, a membrana controle apresentou os menores fluxos permeados quando comparada à membrana modificada, independente da composição da mistura. Portanto, verifica-se que a MSM melhorou o desempenho de filtração para as misturas A e B. No entanto, os fluxos permeados obtidos com a mistura A (maior teor de metanol) apresentaram os maiores

valores, tanto para a membrana controle quanto para a membrana modificada, permitindo-nos concluir que quanto maior a concentração de metanol na mistura, maior é o fluxo permeado. Acredita-se que quanto maior o teor de metanol na mistura menor será sua viscosidade, e conseqüentemente, maior o fluxo permeado.

Os parâmetros FRM, umidade e acidez do permeado dispostos na Tabela 4.3 foram analisados para avaliar o efeito da composição das misturas A e B no desempenho do processo de filtração utilizando as membranas controle e modificada.

Tabela 4.3- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição das misturas A e B no desempenho do processo

Parâmetros	Mistura A		Mistura B	
	Membrana Controle	Membrana Modificada	Membrana Controle	Membrana Modificada
FRM	1,19	1,57	1,08	1,59
Umidade (%)	0,26 ± 0,02 ^a	0,28 ± 0,04 ^a	0,12 ± 0,01 ^b	0,20 ± 0,02 ^{a,b}
Acidez (%)	6,03 ± 0,19	5,98 ± 0,08	6,11 ± 0,03	6,15 ± 0,02

Médias seguidas de letras distintas nas linhas diferem entre si pelo teste de *Tukey* ($p < 0,05$).

Acidez (%) $p = 0,454$ obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

Para as membranas controle, verificou-se o melhor desempenho para a filtração da mistura A, com FRM igual a 1,19. Por sua vez, as membranas modificadas não apresentaram diferença entre os FRM's após as filtrações das misturas A e B. Percebe-se então que o aumento do teor de metanol da mistura A não refletiu num aumento considerável no FRM como observado para as membranas controle.

O teor de água dos permeados sofreu cerca de 90% de redução em todos os tratamentos. Os permeados da mistura B (que continha menor teor de metanol), apresentaram os menores teores de umidade. Não foram observadas diferenças estatísticas ao nível de 5% de significância entre a umidade dos permeados da mistura A para as membranas controle e modificada, e umidade do permeado da mistura B para a membrana modificada, não havendo diferenças também para a umidade dos permeados da mistura B para as membranas controle e modificada, reforçando a tendência já observada anteriormente, de que quanto maior o teor de metanol na mistura maior será a umidade no permeado, possivelmente pela solubilidade do metanol em água, favorecendo então, a passagem da água através da membrana.

E em relação a acidez, houve aumento do teor de ácido oleico nos permeados de todos os tratamentos, sendo esses valores muito próximos entre si, variando de 5,98 a 6,15%. A análise estatística confirmou que não houve diferença significativa ao nível de 5% para acidez entre os tratamentos. Estes resultados sugerem que a permeação do ácido oleico pelas membranas não é influenciada pelo teor de metanol na mistura.

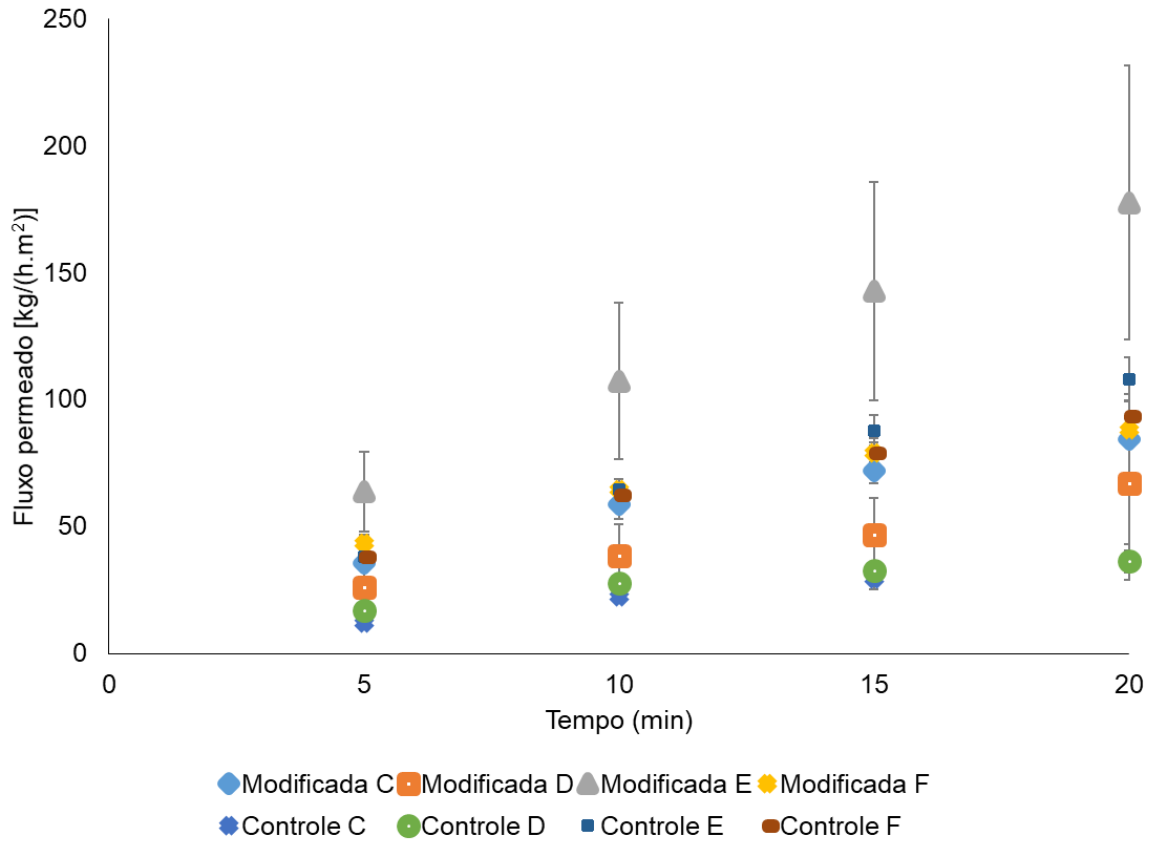
A partir dos resultados apresentados observa-se que, independente do teor de metanol da mistura, a membrana modificada apresentou fluxos superiores quando comparada a membrana controle, os teores de umidade encontrados em todos os permeados obtidos foi inferior aos teores de umidade encontrados nos experimentos conduzidos com a mistura contendo 6% de umidade e, os teores de acidez não mostraram diferenças entre os tratamentos.

4.2.2 Adição de enzima e glicerol (Misturas C, D, E e F)

As composições das misturas C, D, E e F além dos componentes já conhecidos, tiveram a adição de enzima e glicerol para simular misturas reacionais reais encontrados em reatores de biocatálise. As misturas C e D simulam um meio reacional antes da etapa de decantação, por isso apresentam elevados teores de água (2%) e glicerol (6%), diferenciando-se nos teores de metanol (10% Mistura C e 5% Mistura D) e éster metílico (78,7% Mistura C e 83,7% Mistura D). Já as misturas E e F simulam um meio reacional após decantação, por isso apresentam reduzidos teores de água (0,2%) e glicerol (0,1%), tendo suas diferenças nos teores de metanol (10% Mistura E e 1,5% Mistura F) e éster metílico (86,4% Mistura E e 94,9% Mistura F).

Os fluxos permeados das misturas C, D, E e F obtidos com as membranas controle e modificada estão apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12- Fluxos permeados das misturas C, D, E e F obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos



O comportamento observado nas etapas anteriores se mantém, ou seja, o fluxo aumenta com o passar do tempo de filtração. Uma possível explicação para este fato é a ocorrência do fenômeno *swelling*, processo de dissolução de um polímero por ação de solventes, promovendo sua expansão (BILLMEYER JR., 1984; TANAKA, FILLMORE, 1979). Considerando o emprego de uma membrana polimérica (PVDF) e a presença de metanol e biodiesel (solventes) nas misturas filtradas neste estudo, o efeito *swelling* pode ter sido reponsável pelo aumento do fluxo ao longo da filtração.

A partir das informações dispostas na Figura 4.12 é possível observar que, nas misturas C, D e E, o fluxo permeado pelas membranas modificadas foi superior ao fluxo permeado pelas membranas controle. Para a Mistura F pode-se considerar que a partir de 5 min de permeação os fluxos foram iguais para as membranas controle e modificada, porém aos 20 min de filtração o fluxo da membrana controle se mostrou maior que o fluxo da membrana modificada.

Aos 5 min de filtração, o fluxo permeado da mistura E pela membrana modificada se destacou frente às outras misturas, ficando mais elevado até o final da filtração. Para a membrana controle, a mistura E também apresentou os maiores fluxos. Estes resultados indicam que a menor quantidade de glicerol e a maior quantidade de metanol favorecem o aumento do fluxo, possivelmente pelo fato dos teores de metanol e glicerol impactarem na viscosidade da mistura, ou seja, quanto maior o teor de metanol na mistura menor será sua viscosidade, favorecendo o aumento do fluxo permeado, já quanto maior o teor de glicerol na mistura maior será sua viscosidade, reduzindo o fluxo permeado.

Para a permeação da mistura C, o fluxo permeado pela membrana modificada foi cerca de 3 vezes maior em relação à controle nos primeiros cinco minutos de permeação, e após esse tempo essa diferença caiu levemente até o final da permeação, chegando aos 20 min com fluxo médio de 35,96 kg/h.m² para a controle e 84,62 kg/h.m² para a membrana modificada. Para permeação da mistura D, após 5 min de permeação o fluxo permeado pela membrana modificada foi aproximadamente 1,5 vezes maior que o fluxo permeado pela membrana controle, essa diferença aumentou gradativamente até o final da permeação, alcançando-se fluxos de 36,37 kg/h.m² para a membrana controle e 66,96 kg/h.m² para a membrana modificada. Novamente observa-se que, a maior quantidade de metanol na mistura favorece o aumento do fluxo de permeado, principalmente para as membranas modificadas.

O fluxo permeado da mistura E pela membrana modificada foi cerca de 1,5 vezes maior que a controle, sendo esta diferença mantida ao longo dos 20 min de permeação, chegando a 108,08 kg/h.m² para a membrana controle e 177,52 kg/h.m² para a membrana modificada, além disso, o fluxo permeado desta mistura pela membrana modificada foi o maior após 5 min de permeação, quando comparado ao fluxo das demais misturas. Para permeação da mistura F, o comportamento do fluxo para membrana controle foi discretamente menor que o fluxo da mistura E para a mesma membrana, já para a membrana modificada, o fluxo foi reduzido praticamente pela metade quando comparado ao fluxo da mistura E. Este comportamento da membrana modificada quando comparado aos fluxos obtidos com a filtração das misturas E e F evidenciam que o metanol exerce grande influência no desempenho das membranas perante a filtração das misturas de ésteres de ácidos graxos.

Para auxiliar nesta discussão, a Tabela 4.4 apresenta FRM, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada para avaliar o efeito da composição das misturas C, D, E e F no desempenho do processo.

Tabela 4.4- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição das misturas C, D, E e F no desempenho do processo

Parâmetros	Mistura C		Mistura D		Mistura E		Mistura F	
	Membrana Controle	Membrana Modificada	Membrana Controle	Membrana Modificada	Membrana Controle	Membrana Modificada	Membrana Controle	Membrana Modificada
FRM	1,06	1,21	1,08	1,15	1,22	1,37	1,21	1,27
Umidade (%)	0,15 ± 0,04 ^a	0,16 ± 0,04 ^a	0,41 ± 0,00 ^b	0,16 ± 0,00 ^a	0,39 ± 0,02 ^b	0,33 ± 0,06 ^b	0,12 ± 0,00 ^a	0,17 ± 0,02 ^a
Acidez (%)	6,11 ± 0,45	8,72 ± 1,17	8,02 ± 2,59	8,45 ± 0,76	8,25 ± 1,12	6,77 ± 1,05	6,09 ± 0,12	6,08 ± 0,11

Médias seguidas de letras distintas nas linhas diferem entre si pelo teste de *Tukey* ($p < 0,05$).

Acidez (%) $p = 0,191$ obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

Em todos os tratamentos o FRM da membrana modificada foi superior ao FRM da membrana controle, reforçando o melhor desempenho de filtração da membrana modificada. A membrana modificada utilizada na filtração da mistura E apresentou o maior FRM (1,37) entre as membranas modificadas, a composição desta mistura apresentava baixos teores de água (0,2%) e glicerol (0,1%), e elevado teor de metanol (10%). Este comportamento já era esperado, visto que o teor desses componentes na mistura influenciam o desempenho de filtração. Além disso, também foi possível constatar que variações nos teores de água, metanol e glicerol das misturas foram mais impactantes nos FRM's da membrana modificada, sendo os FRM's da membrana controle pouco alterados.

O teor de umidade dos permeados sofreu variações em função da composição das misturas. Para a mistura C não se verificou diferenças significativas entre a umidade dos permeados da membrana controle e modificada. Para a mistura D as diferenças foram significativas, e a membrana modificada se mostrou mais eficiente em relação à desidratação do que a membrana controle. Para a mistura E não foram observadas diferenças significativas entre as umidades das membranas controle e modificada, sendo esses valores considerados elevados, acredita-se que o alto teor de metanol (10%) na mistura E foi responsável por permitir maior passagem de água para o permeado durante as filtrações. Para a mistura F as diferenças também não

foram significativas, porém os valores foram baixos, sugerindo que o baixo teor de metanol (1,5%) da mistura reduziu a permeação da água.

Quanto ao teor de acidez, todas as membranas se mostraram eficientes na permeação deste componente nas diferentes misturas analisadas, tendo seu menor valor (6,08%) para o permeado da mistura F da membrana modificada e o maior (8,72%) para o permeado da mistura C da membrana modificada. Ao nível de significância de 5%, os resultados não apresentaram diferenças estatísticas mostrando-se iguais nos diferentes tratamentos. Portanto, pode-se afirmar que a composição das diferentes misturas não influenciou a permeação do ácido oleico tanto para membrana controle quanto para a membrana modificada.

Ainda buscando verificar a influência da composição das misturas no desempenho do processo de filtração a Tabela 4.5 apresenta o pH, a densidade e a viscosidade das misturas C, E e F. O critério adotado para seleção destas misturas baseou-se no fato de que a mistura C simula o conteúdo do reator antes da etapa de decantação, as misturas E e F simulam o conteúdo do reator após decantação, porém a mistura E apresenta excesso de metanol e a mistura F não.

Tabela 4.5- Valor de pH, densidade e viscosidade das misturas C, E e F

Parâmetros	Mistura C	Mistura E	Mistura F
pH	3,73 ± 0,10	3,72 ± 0,30	4,14 ± 0,09
Densidade (g/cm ³)	0,98 ± 0,01	0,96 ± 0,01	0,96 ± 0,01
Viscosidade dinâmica (mPa.s)	6,7 ± 0,1	5,8 ± 0,4	6,4 ± 0,0

pH p = 0,181 obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

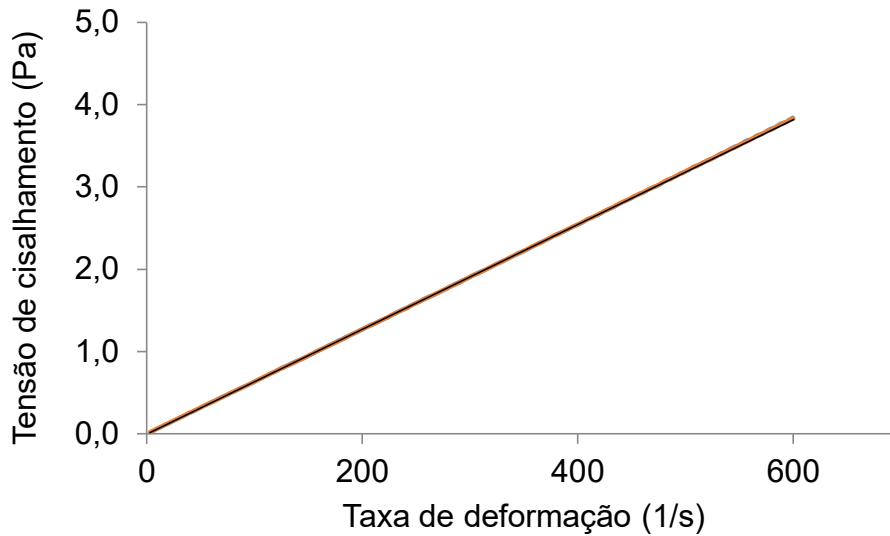
Densidade (g/cm³) p = 0,926 obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

Viscosidade dinâmica (mPa.s) p = 0,069 obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via.

Todas as misturas analisadas apresentaram caráter ácido, tendo seus valores de pH compreendidos entre 3,72 e 4,14. A densidade dessas misturas variou de 0,96 a 0,98 g/cm³. A viscosidade dinâmica apresentou valores entre 5,8 e 6,7 mPa.s. Os testes estatísticos não mostraram diferenças significativas ao nível de 5% para os parâmetros pH, densidade e viscosidade dinâmica das misturas C, E e F.

A Figura 4.13 apresenta a curva de escoamento utilizada para a determinação da viscosidade dinâmica da mistura F, obtida com reômetro.

Figura 4.13- Comportamento reológico da mistura F



A partir da Figura 4.13 observa-se que seu comportamento é representado por uma reta, típico de um fluido newtoniano. Todas as três misturas estudadas apresentaram este comportamento.

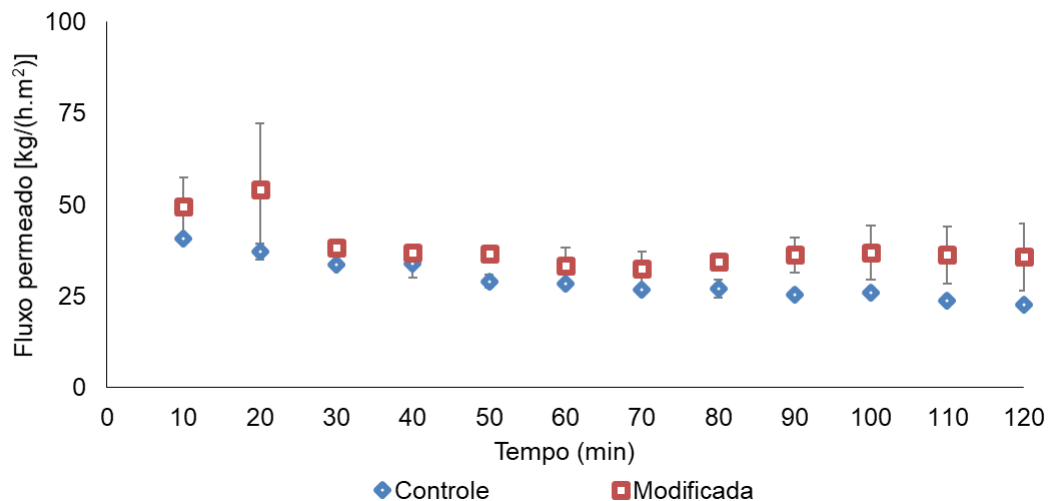
Apesar das três misturas se comportarem como fluido newtoniano e os parâmetros pH, densidade e viscosidade dinâmica não terem apresentado diferenças estatísticas, supõe-se que as variações observadas nos fluxos permeados dessas misturas também são atribuídas aos valores de densidade e viscosidade dinâmica, além da composição de cada mistura. Densidade e viscosidade são parâmetros dependentes da composição da mistura, e sabe-se que quanto maiores os valores de densidade e viscosidade, menores serão os fluxos permeados. Resultados anteriores revelaram que os teores de água, metanol e glicerol na mistura afetam o desempenho de filtração. Portanto, atribui-se o melhor desempenho para a filtração da mistura E, pela membrana modificada não só pelo fato desta mistura apresentar elevado teor de metanol (10%), reduzidos teores de água (0,2%) e glicerol (0,1), mas também pelos baixos valores de densidade ($0,96 \text{ g/cm}^3$) e viscosidade dinâmica (5,8 mPa.s). Lembrando que a mistura E simula o conteúdo de um reator de biocatálise após a etapa de decantação e sem a retirada do excesso de metanol. Portanto, este resultado sugere a necessidade da etapa de decantação para aumentar a eficiência da filtração da mistura visando sua desidratação para uma nova biocatálise.

4.3 Avaliação do desempenho de filtração em sistema de escoamento tangencial

O desempenho de filtração em sistema de escoamento tangencial foi avaliado utilizando duas misturas: a mistura C e a mistura real. Esse sistema costuma ser mais eficiente que o sistema *dead-end* pelo fato do escoamento se dar paralelamente à superfície, e por isso reduz o acúmulo de componentes sobre a membrana.

Para avaliar o desempenho de filtração em sistema tangencial selecionou-se a mistura C por apresentar composição mais próxima da mistura real quando comparada às demais misturas, e os fluxos permeados dessa mistura estão apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.14- Fluxos permeados da mistura C obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos em sistema de filtração tangencial



O fluxo da membrana controle apresentou valores médios entre 40,69 kg/h.m² aos 10 minutos e 22,58 kg/h.m² aos 120 minutos, enquanto a membrana modificada apresentou fluxos entre 49,63 kg/h.m² aos 10 minutos e 35,73 kg/h.m² aos 120 minutos. Durante os 120 minutos de filtração, o fluxo permeado da membrana modificada se mostrou superior ao fluxo da membrana controle. Graças às características hidrofóbicas da superfície da membrana modificada houve um aumento na tendência em permear biodiesel através da membrana.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros analisados para avaliar o efeito da composição da mistura C no desempenho da filtração em sistema tangencial.

Tabela 4.6- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição da mistura C no desempenho da filtração em sistema tangencial

Mistura C		
Parâmetros	Membrana Controle	Membrana Modificada
FRM	2,50	3,60
Umidade (%)	0,32 ± 0,02	0,42 ± 0,18
Acidez (%)	4,48 ± 0,40	5,06 ± 1,48
Glicerol (%)	0,84 ± 0,08	0,59 ± 0,04

Umidade (%) $p = 0,517$ obtido após aplicação do teste t de *Student* de amostras independentes.

Acidez (%) $p = 0,646$, obtido após aplicação do teste t de *Student* de amostras independentes.

Glicerol (%) $p = 0,058$ obtido após aplicação do teste t de *Student* de amostras independentes.

O FRM da membrana modificada foi aproximadamente 45% superior ao da membrana controle, comprovando que a MSM também foi eficaz na melhoria do desempenho da filtração em sistema de escoamento tangencial. Não foram verificadas diferenças significativas ao nível de 5% para os teores de umidade, acidez e glicerol nos permeados da mistura C das membranas controle e modificada. Possivelmente, estes resultados foram influenciados pela turbulência gerada pela bomba usada neste tipo de escoamento, favorecendo a formação de emulsão na mistura, reduzindo assim a eficiência na seletividade da filtração.

Buscando ainda investigar o sistema de filtração tangencial, uma mistura real foi utilizada, lembrando que esta mistura foi extraída de um reator de biocatálise antes da etapa de purificação. Os teores de umidade, acidez, glicerol, bem como pH, densidade e viscosidade dinâmica da mistura real estão apresentados na Tabela 4.7.

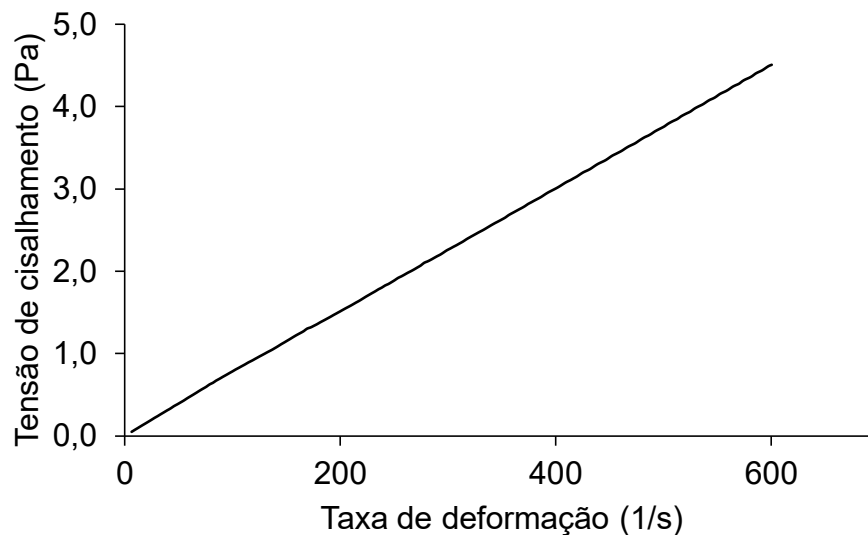
Tabela 4.7- Umidade, acidez, glicerol, pH, densidade e viscosidade dinâmica da mistura real antes da permeação

Parâmetros	Mistura Real
Umidade (%)	6,40
Acidez (%)	4,19
Glicerol (%)	5,90
pH	6,00 ± 0,53
Densidade (g/cm ³)	0,98 ± 0,01
Viscosidade dinâmica (mPa.s)	7,8 ± 0,2

A composição da mistura real quando comparada à composição da mistura C, apresenta maiores teores de água (6,4%) e ácido oleico (4,2%), e menor teor de metanol (7,0%). Essas variações não foram suficientes para causar diferença entre as densidades das duas misturas, sendo refletidas apenas no aumento da viscosidade dinâmica, podendo ser atribuído ao seu elevado teor de água.

A Figura 4.15 apresenta a curva de escoamento utilizada para a determinação da viscosidade dinâmica da mistura real, obtida com reômetro.

Figura 4.15- Comportamento reológico da mistura real

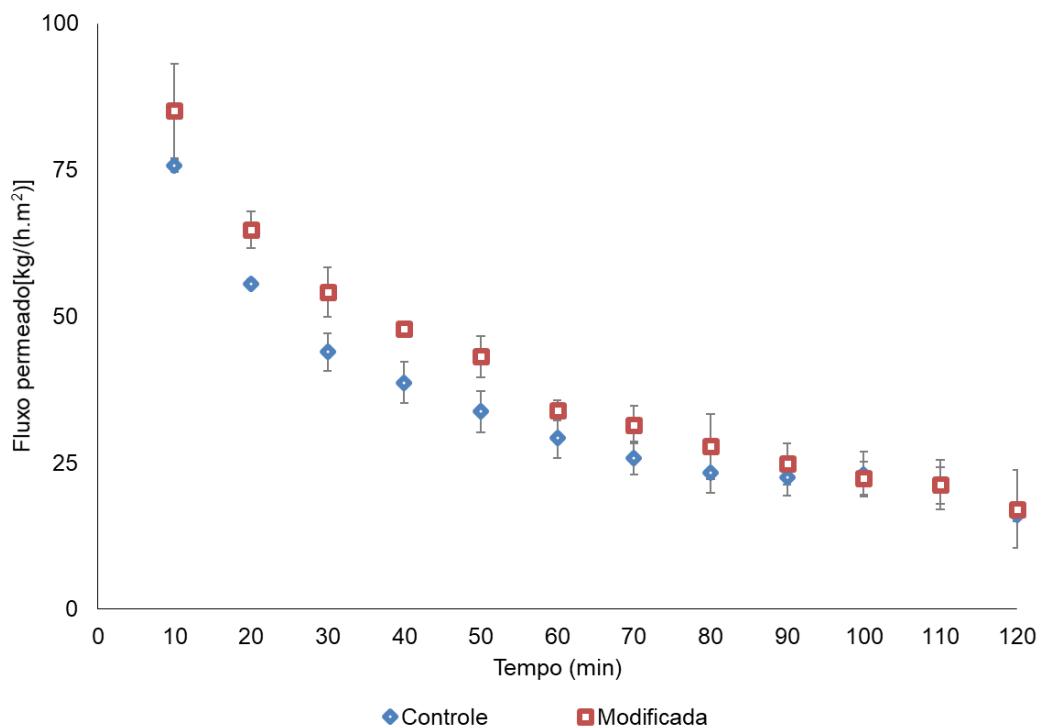


A partir da Figura 4.15 observa-se que seu comportamento, assim como o das misturas C, E e F, é também representado por uma reta, típico de um fluido newtoniano.

Os fluxos permeados da mistura real obtidos com as membranas controle e modificada estão apresentados na Figura 4.16.

A membrana modificada apresentou fluxos médios superiores aos da membrana controle ao longo dos 120 minutos de permeação, tendo as maiores diferenças entre 10 e 80 minutos. Aos 10 minutos de filtração, a membrana controle apresentou fluxo igual a 75,68 kg/h.m², enquanto que a modificada apresentou 85,11 kg/h.m². A partir de 90 minutos de permeação as duas membranas apresentaram fluxos bastante próximos, atingindo aos 120 minutos fluxos iguais a 16,13 e 17,12 kg/h.m² para a controle e modificada, respectivamente.

Figura 4.16- Fluxos permeados da mistura real obtidos com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos em sistema de filtração tangencial



Ao longo dos 20 min de filtração, a membrana modificada apresentou fluxo médio de 39,50 kg/h.m², cerca de 15% maior que a membrana controle, que foi de 34,08 kg/h.m². Apesar da mistura real conter mais água e menos metanol em sua composição quando comparada à mistura C, a mistura real apresentou fluxos superiores aos da mistura C durante a filtração em sistema tangencial, demonstrando

que o aumento no teor de água da mistura aumentou o fluxo permeado. Rodriguez e colaboradores (2018) em seus estudos de purificação de biodiesel por ultrafiltração empregando membrana PVDF com carbono sulfonado, também concluíram que há um aumento substancial no fluxo permeado quanto maior o teor de água adicionada à mistura.

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros analisados para avaliar o efeito da composição da mistura real no desempenho da filtração em sistema tangencial.

Tabela 4.8- Fator de redução mássica, umidade e acidez do permeado obtido com as membranas controle e modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno para avaliar o efeito da composição da mistura real no desempenho da filtração em sistema tangencial

Parâmetros	Mistura Real	
	Membrana Controle	Membrana Modificada
FRM	3,90	5,30
Umidade (%)	0,24 ± 0,11	0,37 ± 0,01
Acidez (%)	7,33 ± 0,01	7,56 ± 0,33
Glicerol (%)	0,00	0,20 ± 0,01

Umidade (%) $p = 0,238$ obtido após aplicação do teste t de *Student* de amostras independentes.

Acidez (%) $p = 0,448$, obtido após aplicação do teste t de *Student* de amostras independentes.

A membrana modificada apresentou FRM igual a 5,30, aproximadamente 35% maior que o FRM da membrana controle, que foi igual a 3,90, sendo o maior FRM obtido nas permeações em sistema de escoamento tangencial. A partir dos resultados da análise estatística para a umidade e acidez não foram observadas diferenças significativas ao nível de 5%. E quanto ao glicerol, apenas o permeado da membrana modificada apresentou este componente. Estes resultados confirmam que o aumento no teor de água da mistura confere maior fluxo permeado para a membrana modificada. Porém, percebeu-se redução nos fatores de rejeição acarretando na perda da seletividade da membrana modificada. Além disso, o próprio fluxo tangencial promove a remoção de compostos que se acumulam na superfície da membrana, reduzindo a resistência e aumentando o fluxo.

5 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados comprovaram que é possível desidratar ésteres metílicos obtidos via biocatálise por meio do uso de membranas. A modificação da superfície de membranas hidrofílicas de PVDF em membranas hidrofóbicas utilizando silazano resultou no aumento da eficiência do processo.

A modificação da superfície da membrana (MSM) empregando concentração de 1 mg de silazano/g de tolueno e o tempo de deposição de 60 minutos resultou nos parâmetros mais desejáveis como fluxo elevado de permeado, maior FRM, considerável redução de umidade e maior concentração de ácido oleico no permeado.

A caracterização das membranas revelou que a modificação foi capaz de provocar alterações químicas na superfície da membrana suficientes para torná-la hidrofóbica, alterando seu ângulo de contato de 0 para 94°. As imagens das superfícies das membranas controle e modificada apresentaram diferenças na morfologia, possivelmente devido a deposição de silazano. O pico presente na região de comprimento de onda de 2970 cm^{-1} encontrado para a membrana modificada sugere que as bandas de absorção do Si-CH₃, presentes no silazano, tenham sido ligadas à superfície da membrana por meio dos grupos hidroxila do PVDF. A MSM causou alterações em suas cargas superficiais, e a positividade da membrana modificada pode ser atribuída à presença do silício presente na estrutura do silazano.

Para filtração em célula *dead-end*, as membranas modificadas apresentaram os maiores fluxos, independente da composição das misturas. A partir da filtração das misturas A e B foi possível concluir que quanto maior a concentração de metanol na mistura, maior é o fluxo permeado. Para as misturas C, D, E e F o melhor desempenho de filtração foi atribuído a permeação da mistura E pela membrana modificada, apresentando fluxo permeado cerca de 1,5 vezes maior que a controle. Todas as misturas permeadas pela membrana modificada apresentaram em seus permeados redução no teor de água e aumento no teor de ácido oleico.

Para filtração em sistema de escoamento tangencial, as membranas modificadas também apresentaram os maiores fluxos. A filtração da mistura real revelou que seu elevado teor de água conferiu maior fluxo permeado para as duas membranas. O teor de umidade, acidez e glicerol foram reduzidos nos permeados da mistura C e real, porém não apresentaram diferenças significativas entre as membranas controle e modificada, possivelmente pela formação de emulsão nas

misturas, reduzindo os fatores de rejeição e, conseqüentemente, a eficiência da seletividade da membrana modificada.

Conclui-se, portanto, que o PSM aliado à MSM se mostram como uma alternativa promissora para desidratação de misturas de ésteres de ácidos graxos obtidos via biocatálise.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

Visto a importância em otimizar o processo de produção de éster metílico a partir de matérias-primas de baixo custo, a realização deste estudo se mostrou relevante para contribuir científica e tecnologicamente na área de produção de energias renováveis, empregando MSM através da deposição de silazano para aplicação na purificação de ésteres metílicos obtidos por biocatálise. Desta forma, trabalhos futuros são sugeridos com o propósito de explorar outras possibilidades que esse campo oferece, sendo eles:

- Maiores investigações empregando sistema de escoamento tangencial;
- Propostas de procedimentos de limpeza da membrana modificada após as filtrações;
- Verificação da ocorrência de *fouling* na membrana modificada após as filtrações;
- Emprego de outros polímeros com silício na cadeia principal do polímero depositado na superfície da membrana;
- Emprego de outras membranas poliméricas para MSM;
- Estudo dos mecanismos de ligação envolvidos na modificação;
- Estudo da influência do fenômeno *swelling* na membrana modificada.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass Bioenergy**, v. 18, p. 515-527, 2000.
- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1976.
- ALVES, J. M.; NASCIMENTO, S. N.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15-29, 2013.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. High quality biodiesel obtained through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 421-422, p. 154-164, 2012.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, p. 4239-4251, 2011.
- AWANIS HASHIM, N.; LIU, Y.; LI, K. Stability of PVDF hollow fiber membranes in sodium hydroxide aqueous solution. **Chemical Engineering and Technology**, v. 66, p. 1565–1575, 2011.
- AZ Electronic Materials. **Innovative polysilazane liquid coatings resins**. Disponível em: <<http://www.durazane.com/wp-content/uploads/2013/11/Durazane-Brochure-EN.pdf>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.
- BAI, R.; QIU, T.; HAN, F.; HE, L.; LI, X. Preparation and characterization of inorganic-organic trilayer core-shell polysilsesquioxane/polyacrylate/polydimethylsiloxane hybrid latex particles. **Applied Surface Science**, v. 259, pp. 7683-7688, 2012.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 13, p.1628-34, 2009.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p. 459–65, 2008.
- BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; RANJITHKUMAR, R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEENKUMAR, R.; PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368-382, 2014.
- BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of Polymer Science**, J. Wiley & Sons, New York, 1984.

BRASIL. RESOLUÇÃO CNPE Nº 16, DE 29.10.2018 – **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 08 nov. 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/71cd909d-2ec9-492e-8540-53b46c712aab>. Acesso em: 12 abr. de 2019.

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 – **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 ago. 2014. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 08 abr. de 2015.

BRASIL. LEI ANP Nº 11.097, DE 13.1.2005- **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 05 maio de 2015.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Weinheim: WILEY – VCH. 2003. 361 p.

CAO, P.; TREMBLAY, A. Y.; DUBE, M. A.; MORSE, K. Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46(1):52 e 8, 2007.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

CASTRO, H. F.; ANDERSON, W. A. Fine chemicals by biotransformation using lipase. **Química Nova**, v. 18, p. 544 –554, 1995.

CHENG, X.; PAN, F.; WANG, M.; LI, W.; SONG, Y.; LIU, G.; JIANG, Z. Hybrid membranes for pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 541(July), p. 329–346, 2017.

COAN, T.; BARROSO, G. S.; MACHADO, R. A. F.; SOUZA, F. S.; SPINELLI, A.; MOTZ, G. A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p.220–230, 2015.

COAN, T. **Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimentos protetores**. 141 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, SC, 2014.

COLOMBO, P.; MERA, G.; RIEDEL, R.; SARARÚ, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 1805-1837, 2010.

CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DO BIODIESEL, 7., 2019, Florianópolis. Disponível em: <<https://www.congressobiodiesel.com.br>>. Acesso em: 11 out. 2019.

DARVISHMANESH, S.; ROBBERECHT, T.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of nanofiltration membranes for solvent purification in the oil industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p.1255–1261, 2011.

DAVEY, C. J.; LEAK, D.; PATTERSON, D. A. Hybrid and mixed matrix membranes for separations from fermentations. **Membranes**, v. 6 (17), p. 1–38, 2016.

DERMIRBAS, A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. **Springer**, Verlag London Limited, 2008.

DUBE, M.; TREMBLAY, A.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98(3), p. 639-647, 2007.

FAN, G.; SU, Z.; LIN, R.; LIN, X.; XU, R.; CHEN, W. Influence of Membrane Materials and Operational Modes on the Performance of Ultrafiltration Modules for Drinking Water Treatment. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

FILTERTECHNIK. **Adsorbent purification of biodiesel**. Disponível em: <www.filtertechnik.co.uk/biodiesel>. Acesso em: 01 set. 2015.

FLORES, O.; SCHMALZ, T.; KRENKEL, W.; HEYMANN, L.; MOTZ, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 48, pp. 15406-15415, 2013.

GANDHI, N. N. Applications of lipases. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 74, p. 621-634, 1997.

GOG, A.; ROMAN, M.; TOSA, M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. Biodiesel production using enzymatic transesterification e current state and perspectives. **Renew Energy**, v. 39 (1), p. 10 e 16, 2012.

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

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

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

GUI, M. M., LEE, K. T., BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, p. 1646-1653, 2008.

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

HALEK, F. S.; FARAHANI, S. K.; HOSSEINI, S. M. Fabrication of poly(ether sulfone) based mixed matrix membranes modified by TiO₂ nanoparticles for purification of biodiesel produced from waste cooking oils. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 33, n. 2, p. 629-637, 2016.

HE, H. Y.; GUO, X.; ZHU, S. I. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 83, p. 457-60, 2006.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Process Technology**, v. 90, p. 1502-1514, 2009.

HILAL, N. et al. Surface modified polymeric membranes to reduce (bio)fouling: A microbiological study using *E. coli*. **Desalination**, v. 167, n. 1-3, p. 293-300, 2004.

HILL, R. M. **Silicone surfactants**. Chemistry and Technology Surfactants, Richard J. Farn Ed., Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Chapter 6.3, 311 p., 2006.

KAN, C.; YUAN, Q.; WANG, M.; KONG, X. Synthesis of silicone-acrylate copolymer latexes and their film properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 7, pp. 95-97, 1996.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K.B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. **Energy and Fuels**, v.10, n.4, p. 890-895, 1996.

KASEMSET, S. et al. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 425-426, p. 208-216, 2013.

KNOTHE, G. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059, 2005.

KUMARAN, P.; MAZLINI, N.; HUSSEIN, I.; NAZRAN, M.; KHAIRUL, M. Technical feasibility studies for Langkawi WCO (waste cooking oil) derived-biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 1386-1393, 2011.

LEE, M.; LEE, J.; LEE D.; CHO J.; KIM, S.; PARK, C. Improvement of enzymatic biodiesel production by controlled substrate feeding using silica gel in solvent free system. **Enzyme Microbial Technology**, v. 49(4), p. 402 e 406, 2011.

LEE, Y.; AKIBA, I.; AKIYAMA, S. Syntheses of poly(methylmethacrylate)/poly(dimethylsiloxane) graft polymers and their surface enrichment of their blend with acrylate adhesive polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, pp. 1736-1740, 2002.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS, JR; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.

LIN, T.; SHEN, B.; CHEN, W.; ZHANG, X. Interaction mechanisms associated with organic colloid fouling of ultrafiltration membrane in a drinking water treatment system. **Desalination**, v. 332, p. 100–108, 2014.

LIN, M.; CHU, F.; GUYOT, A.; PUTAUX, J.; LAMI, E. B. Silicone-polyacrylate composite latex particles - particles formation and film properties. **Polymer**, v. 46, p.1331-1337, 2005.

LIU, Z.; YU, J.; LIN, W.; YANG, W.; LI, R.; CHEN, H.; ZHANG, X. Facile method for the hydrophobic modification of filter paper for applications in water-oil separation. **Surface & Coatings Technology**, v. 352, p. 313–319, 2018.

LIU, K.; JIANG, L. Metallic surfaces with special wettability. **Nanoscale**, v. 3, p. 825–838, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; BRUCE, D.A.; SUWANNAKARN, K; LIU, Y.; LOPEZ, D. E. The catalysis of biodiesel synthesis. **Catalysis**, v. 19, p. 41-83, 2006.

MAMURO, I. A.; CHENB, B.; EGUCHI, M. KUDO, T.; SUREKHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, p. 53-58, 2001.

MARCHETTI, J.; ERRAZU, A. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. **Energy Convers Manage**, v. 49, p. 2160-2164, 2008.

MATIN, A.; BAIG, U.; GONDA, M. A.; AKHTAR, S.; ZUBAIR, S. M. Facile fabrication of superhydrophobic/superoleophilic microporous membranes by spray-coating ytterbium oxide particles for efficient oil-water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 390–397, 2018.

MEHER, L. C.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 389-397, 2006.

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

NAKPONG, P.; WOOTHIKANOKKHAN, S. Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) oil as an alternative feedstock for biodiesel production in Thailand. **Fuel**, v. 89, p. 1806-1811, 2010.

NEVES, A. A. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto**. Dissertação (Mestrado)-Universidade do Porto, Porto, 2008.

NOGUEIRA, L. A. H. Does biodiesel make sense? **Energy**, v. 36, p. 3659-66, 2011.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento *dip-coating* para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.

OZEK, H. Z. **Waterproof and water repellent textiles and clothing**. Textile Institute Series. John Williams Ed., Chapter 7, 1st ed., 586 p., 2017.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227-233, 2013.

PEYRAVI, M.; RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAHI, M. Developing nanocomposite PI membranes: morphology and performance to glycerol removal at the downstream processing of biodiesel production. **Journal of Membrane Science**, v. 473, p. 72–84, 2015.

POUSA, G. P. A G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

PRONER, M. C. **Caracterização de membranas de ultrafiltração modificadas pelo método *mussel-inspired***. 122 p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, Florianópolis, SC, 2018.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 3931–46, 1 ago. 2013.

RIEDEL, R.; MERA, G.; HAUSER, R.; KLONCZYNSKI, A. silicon based polymer-derived ceramics: synthesis, properties and applications – a review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, p. 425-444, 2006.

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

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

SCHINDLER, W. D.; HOUSER, P. J. **Chemical Finishes of Textiles**. CRC Press and Woodhead Publishing Limited, (in association with The Textile Institute), Cambridge, 2004.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Fuel**, v. 87, p. 2355, 2008.

SHI, W.; HI, Y.; PAN, Y.; DI, H.; ZENG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, C. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 506, p. 60–70, 2016.

SRIVASTAVA, H. P.; ARTHANAREESWARAN, G.; ANANTHARAMAN, N.; STAROV, V. M. Performance of modified poly(vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**, v. 282, p. 87–94, 2011.

SZCZESNA ANTCZAK, M.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis e key factors affecting efficiency of the process. **Renew Energy**, v. 34(5), p. 1185–1194, 2009.

TAN, T.; SHANG, F.; ZHANG, X. Current development of biorefinery in China. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 543–555, 2010.

TANAKA, T.; FILLMORE, D. J. Kinetics of swelling of gels. **J. Chem. Phys.**, v. 70, p. 1214, 1979.

TORRES, J. J.; ARANA, J. T.; OCHOA, N. A.; MARCHESI, J.; PAGLIERO, C. Biodiesel purification using polymeric nanofiltration composite membranes highly resistant to harsh conditions. **Chem. Eng. Technol.**, v. 41, n. 2, p. 253–260, 2018.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, 2006.

ULBRICHT, M.; BELFORT, G. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 2, p. 193–215, 1996.

VAN GERPEN, J. H. Commercial Biodiesel Production, Biological and Agricultural Engineering University of Idaho, Moscow, ID, USA. **Oilseed and Biodiesel Workshop Billings**, Montana; January 9, 2008.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel production technology. **NREL/SR-510-36244**, 2004.

XIANG, Y.; LIU, F.; XUE, L. Under seawater superoleophobic PVDF membrane inspired by polydopamine for efficient oil/seawater separation. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 321–329, 2015.

XU, W. T.; ZHAO, Z. T.; LIU, M.; CHEN, K.C. Morphological and hydrophobic modifications of PVDF flat membrane with silane coupling agent grafting via plasma flow for VMD of ethanol–water mixture. **Journal of Membrane Science**, v. 491, p. 110–120, 2015.

XUE, F.; ZHANG, X.; LUO, H. TAN, T. A new method for preparing raw material for biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1644 – 1702, 2006.

WANG, M.; XING, R.; WU, H.; PAN, F.; ZHANG, J.; DING, H.; JIANG, Z. Nanocomposite membranes based on alginate matrix and high loading of pegylated

POSS for pervaporation dehydration. **Journal of Membrane Science**, v. 538(March), p. 86–95, 2017.

WANG, Y.; LIN, H.; XIONG, Z.; WU, Z.; WANG, Y.; XIANG, L.; WU, A.; LIU, F. A silane-based interfacial crosslinking strategy to design PVDF membranes with versatile surface functions. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 769–778, 2016.

WANG, Y. et al. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.422-427, 2009.

WANG, S. T.; SONG, Y. W.; JIANG, L. Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long chain fatty acids. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1–5, 2007.

WOINAROSCHY, A. Multiobjective optimal design for biodiesel sustainable production. **Fuel**, v.135, p. 393-405, 2014.

YANG, H. et al. Polydopamine-coated nanofibrous mats as a versatile platform for producing porous functional membranes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 16994, 2012.

YUN, H.; WANG, M.; FENG, W.; TAN, T. Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production. **Energy**, v. 54, p. 84-96, 2013.

YUSEFI, M. G.; RAHIMPOUR, A.; MEHDIPOUR, H. Hydrophobic modification of PVDF membranes for biodiesel purification. **Biofuels**, v. 7, n. 3, p. 263-270, 2016.

ZHANG, W.; SHI, Z.; ZHANG, F.; LIU, X.; JIN, J.; JIANG, L. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. **Advanced Materials**, v. 25, p. 2071–2076, 2013.

ZHAO, X.; QIN, A.; LIU, D.; HE, C. Tuning the antifouling property of PVDF ultrafiltration membrane with surface anchored polyelectrolyte complexes for sewage treatment. **RSC Advances**, v. 5, p. 63580–63587, 2015.

ZOU, M.; ZHAO, Q.; NIE, J.; ZHANG, Z. Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, pp. 1406-1411, 2007.

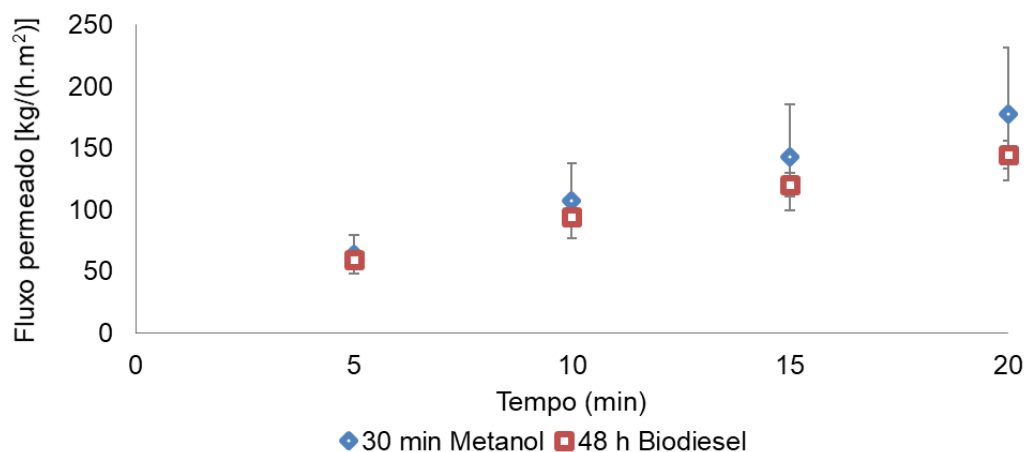
APÊNDICE

Influência do pré-tratamento da membrana modificada

A influência do pré-tratamento da membrana modificada no fluxo permeado das misturas é um assunto que necessita investigação. Para isso, considerando que a mistura E apresentou o maior fluxo permeado pela membrana modificada no item 4.2.2, adotou-se essa mistura para averiguar este fato.

A membrana modificada foi submetida a dois pré-tratamentos distintos, um de 30 min em metanol (pré-tratamento adotado nos experimentos) e outro de 48 h em biodiesel. As membranas modificadas pré-tratadas foram empregadas na permeação da mistura E, cujo comportamento dos fluxos permeados estão apresentados na figura abaixo.

Figura- Fluxos permeados da mistura E obtidos com a membrana modificada com 1 mg de silazano/g de tolueno e tempo de deposição de 60 minutos. Dois pré-tratamentos foram realizados, o primeiro pela imersão em metanol por 30 min e o segundo pela imersão em biodiesel por 48 h



De acordo com os dados apresentados, verifica-se que com 5 minutos de filtração, os fluxos de ambas as membranas são praticamente iguais. Porém, observa-se uma tendência do fluxo da membrana pré-tratada em metanol ser maior nos minutos seguintes até o final da filtração. Diante disso, conclui-se que o pré-tratamento da membrana modificada influencia o fluxo permeado e que o pré-tratamento em

metanol se mostrou mais apropriado que o pré-tratamento em biodiesel para o melhor desempenho de filtração dessas misturas. Esse fato pode ser atribuído ao menor valor da tensão superficial do metanol frente ao biodiesel, pois sabe-se que a tensão superficial do metanol é de 22 mN/m, enquanto que a do biodiesel não tem um padrão normalizado e varia em função da matéria-prima empregada, podendo passar de 30 mN/m.