

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**BRUNA CLARA ROMANSINA**

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM CORTIÇA  
PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO  
RESIDUAL**

**APUCARANA**

**2025**

**BRUNA CLARA ROMANSINA**

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM CORTIÇA  
PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO  
RESIDUAL**

**Application of polymeric membranes incorporated with cork for purification of  
biodiesel produced from waste oil**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Miguel Pereira de Brito.

**APUCARANA**

**2025**



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

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



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



BRUNA CLARA ROMANSINA

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM CORTIÇA PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**

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

Data de aprovação: 27 de Agosto de 2025

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

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

Dra. Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Paulo Miguel Pereira De Brito, Doutorado - Instituto Politécnico de Bragança (Ipb)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/08/2025.

## **AGRADECIMENTOS**

Durante esses anos de dedicação, expresso minha gratidão a todas as pessoas que, de alguma forma, fizeram parte desta importante jornada da minha vida. Peço desculpas por não conseguir mencionar cada uma delas, mas todas podem ter a certeza de que estão incluídas em meu sincero agradecimento

Agradeço primeiramente aos meus pais Aparecida e Ivo que sempre me deram suporte, vibraram com as minhas conquistas, e me incentivaram a continuar na busca para aperfeiçoar o meu conhecimento.

Ao Márcio, meu noivo, por ser um porto seguro, me suportando nas crises de ansiedade e me incentivando a nunca desistir.

Aos meus colegas, agradeço por todo conhecimento compartilhado dentro e fora da sala de aula.

Agradeço a minha orientadora, a Professora Maria Carolina Sérgi Gomes, e ao meu coorientador, Paulo Brito, pela confiança, orientação e disposição em me auxiliar da melhor forma nessa trajetória.

Ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa de Apucarana (LAMAP) e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código do financiamento 88887.918996/2023-00.

*“A persistência é o caminho do êxito.”*  
(Charles Chaplin, 1997)

## RESUMO

O crescente interesse por tecnologias sustentáveis tem impulsionado cada vez mais a produção de biocombustíveis como o biodiesel. Contudo, na produção de biodiesel, a etapa convencional de purificação necessita de um alto consumo de água e gera altos volumes de efluente, ocasionando um impacto ambiental. Neste contexto, tem-se buscado processos alternativos de purificação, como o processo de separação por membranas. Assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de membranas poliméricas incorporadas com resíduo de cortiça e a sua aplicação na purificação de biodiesel. As membranas poliméricas foram preparadas pela técnica de inversão de fases, utilizando polietersulfona como polímero, polivinilpirrolidona como copolímero, dimetilacetamida como solvente e cortiça como aditivo. Foram produzidas membranas com a adição de 0,2, 0,5 e 1% de cortiça e também uma membrana isenta de aditivo para fins comparativos. Estas membranas foram empregadas em um módulo de filtração perpendicular e caracterizadas quanto à permeabilidade hidráulica, ao ângulo de contato, ao grau de entumescimento, às propriedades térmicas e à morfologia. Foram realizados dois processos de purificação: um com a mistura reacional, previamente rotaevaporada, produzida a partir de óleo de algodão residual por transesterificação etílica alcalina e outro processo apenas com a fase leve em ésteres obtida após a rotaevaporação da mistura reacional e a decantação prévia das fases. Na filtração da mistura reacional, foi investigada a adição de água acidificada à alimentação em teores de 1, 5 e 10%, sob pressão de 1 bar. Também se avaliou a influência da composição da membrana nas condições de filtração a 1 bar e, por fim, o processo de filtração em série, utilizando duas membranas novas da mesma composição e pressão de 1 bar, sendo escolhida aquela que apresentou melhor desempenho de retenção de fase pesada durante a filtração. Para a fase leve, testou-se igualmente a adição de água acidificada (1, 5 e 10%) sob pressão de 1 bar. Além disso, analisou-se a influência da composição da membrana na filtração a 1 bar e, com a membrana que apresentou maior retenção de glicerol durante a filtração, avaliou-se o efeito da pressão, empregando as pressões de 0,5 e 2 bar. Os resultados de caracterização das membranas indicaram que estas apresentam características típicas de membranas de ultrafiltração, com superfície hidrofóbica. Para a mistura reacional, a membrana incorporada com 0,5 % de cortiça apresentou a maior retenção de fase pesada (53,33 %) e foi utilizada para a filtração em série, alcançando a retenção total de 76,67 %, demonstrando a eficácia dessa estratégia. A purificação da fase leve apresentou maior eficiência ao utilizar a membrana incorporada com 1 % de cortiça, resultando em uma retenção de 91,75 % e teor de glicerol livre no permeado de 0,008 %. Também foi avaliado o efeito da pressão, verificando-se que, a 0,5 bar, obteve-se a maior retenção de glicerol (93,62%) e a menor fração de glicerol livre (0,006%). Adicionalmente, observou-se que as membranas foram capazes de reter sabões presentes na mistura reacional e na fase leve. A retenção desses compostos é essencial, pois os sabões dificultam a separação das fases e reduzem o fluxo, comprometendo a qualidade do biodiesel purificado. Foi também realizado o estudo de fouling das membranas onde observou-se que as membranas utilizadas na filtração da fase leve recuperaram mais de 90 % do fluxo inicial após limpeza, enquanto as utilizadas para a mistura reacional sofreram degradação irreversível e aumento de fluxo associado à danificação da estrutura porosa. Por fim, as análises mostraram que praticamente todas as propriedades do biodiesel produzido atendem às especificações da ANP para comercialização. Em comparação com a retenção de

glicerol obtida pela membrana, a rota convencional de lavagem aquosa gerou uma grande quantidade de água residual e não promoveu a separação eficiente das fases, devido à elevada concentração de sabões, evidenciando, dessa forma que o processo de purificação de biodiesel utilizando membranas incorporadas é uma alternativa viável e ambientalmente favorável à lavagem aquosa.

**Palavras-chave:** Filtração por membranas; biodiesel; glicerina; sobreiro.

## ABSTRACT

The growing interest in sustainable technologies has increasingly driven the production of biofuels such as biodiesel. However, the conventional purification step in biodiesel production requires high water consumption and generates large volumes of effluent, causing significant environmental impact. In this context, alternative purification processes, such as membrane separation, have been investigated. Therefore, this study aimed to develop polymeric membranes incorporated with cork residue and apply them to biodiesel purification. The polymeric membranes were prepared by the phase inversion technique using polyethersulfone as the polymer, polyvinylpyrrolidone as the copolymer, dimethylacetamide as the solvent, and cork as an additive. Membranes were produced with the addition of 0.2, 0.5, and 1% cork, as well as a membrane without additive for comparison. These membranes were employed in a dead-end filtration module and characterized in terms of hydraulic permeability, contact angle, swelling degree, thermal properties, and morphology. Two purification processes were performed: one with the reaction mixture, previously rotary-evaporated, obtained from ethylic alkaline transesterification of waste cottonseed oil, and another with the ester-rich light phase obtained after rotary evaporation of the reaction mixture and preliminary phase decantation. In the filtration of the reaction mixture, the addition of acidified water to the feed was investigated at concentrations of 1, 5, and 10%, under 1 bar. The effect of membrane composition under the same conditions was also evaluated, and, finally, serial filtration was performed with two new membranes of the same composition at 1 bar, selecting the one that exhibited the best performance in heavy-phase retention. For the light phase, the addition of acidified water (1, 5, and 10%) at 1 bar was also tested. Furthermore, the influence of membrane composition was analyzed at 1 bar, and, using the membrane with the highest glycerol retention, the effect of pressure was assessed at 0.5 and 2 bar. Membrane characterization results indicated typical ultrafiltration features, with hydrophobic surfaces. For the reaction mixture, the membrane containing 0.5% cork achieved the highest heavy-phase retention (53.33%) and was employed in serial filtration, reaching a total retention of 76.67%, demonstrating the effectiveness of this strategy. For the light phase, the membrane containing 1% cork showed the best performance, resulting in 91.75% retention and a free glycerol content in the permeate of 0.008%. The pressure effect was also evaluated, and at 0.5 bar the highest glycerol retention (93.62%) and the lowest free glycerol fraction (0.006%) were obtained. In addition, the membranes were able to retain soaps present in both the reaction mixture and the light phase. Soap retention is essential, since these compounds hinder phase separation and reduce flux, compromising the quality of purified biodiesel. A fouling study was also carried out, showing that membranes used for light-phase filtration recovered more than 90% of the initial flux after cleaning, whereas those used for the reaction mixture underwent irreversible degradation and flux increase associated with damage to the porous structure. Finally, analyses showed that almost all properties of the biodiesel produced met the ANP specifications for commercialization. Compared with glycerol retention by the membranes, the conventional water-washing route generated a large amount of wastewater and did not promote efficient phase separation due to the high concentration of soaps. Thus, biodiesel purification using cork-incorporated membranes proves to be a feasible and environmentally favorable alternative to water washing.

**Keywords:** Membrane separation; biodiesel; glycerin; cork.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo do gás carbônico .....	21
Figura 2 – Produção de biodiesel (m <sup>3</sup> ), por região, em 2023 .....	24
Figura 3 – Reação de transesterificação .....	25
Figura 4 – Mecanismo de reação de transesterificação, onde R1, R2 e R3 são as cadeias de ácido graxo, e R4 é o grupo alquil do álcool .....	26
Figura 5 – Produção de biodiesel.....	29
Figura 6 – Diagramas esquemáticos dos principais tipos de membranas.....	33
Figura 7 – Membranas com recursos especiais .....	35
Figura 8 – Principais características entre os processos que utilizam diferença de pressão como força motriz. ....	36
Figura 9 – Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial.....	37
Figura 10 – Desenho da unidade experimental de filtração perpendicular com membranas .....	56
Figura 11 – Esquema proposto de produção e purificação do biodiesel .....	60
Figura 12 – Cromatograma do óleo de algodão residual .....	67
Figura 13 – TGA das membranas M0, M1, M2 e M3 .....	71
Figura 14 – TGA da cortiça .....	73
Figura 15 – MEV em vista lateral das membranas produzidas sob ampliação de 80× .....	74
Figura 16 – MEV vista da superfície sob ampliação de 80×.....	75
Figura 17 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração da mistura reacional	81
Figura 18 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração em série da mistura reacional.....	84
Figura 19 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração da fase leve .....	87
Figura 20 – Fluxo permeado de filtração da fase leve na pressão de 0,5 e 1 bar .....	90
Figura 21 – Fluxo permeado de filtração da fase leve na pressão de 2 bar .....	91

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – pH do óleo de algodão residual.....	68
Fotografia 2 – Membranas poliméricas produzidas.....	70
Fotografia 3 – Ângulo de contato da membrana M1 em a) $t= 0$ s e b) $t= 60$ s .....	76
Fotografia 4 – Coloração da membrana M3 após o teste de entumescimento .....	78
Fotografia 5 – Mistura reacional (a), mistura reacional com 5 % (m/m) de água acidificada (b) e permeado (c).....	79
Fotografia 6 – Composição em glicerol das fases na filtração em série da mistura reacional.....	86
Fotografia 7 – Membrana M3 a) após o uso na filtração de fase leve e b) e após a limpeza.....	96
Fotografia 8 – 1ª lavagem aquosa realizada na fase leve a) e mistura reacional b).....	100
Fotografia 9 – Água residual das lavagens aquosas.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo mundial de biodiesel (milhares de BEP/dia).....	22
Tabela 2 – Produção mundial de biodiesel (milhares de BEP/dia).....	23
Tabela 3 – Composição química de matérias-primas de primeira geração.....	27
Tabela 4 – Especificação do biodiesel .....	30
Tabela 5 – Força motriz correlacionada ao tamanho dos poros da membrana .....	36
Tabela 6 – Composição percentual dos materiais na produção das membranas poliméricas .....	55
Tabela 7 – Perfil de ácidos graxos do óleo algodão residual .....	67
Tabela 8 – Permeabilidade hidráulica .....	70
Tabela 9 – Degradação térmica das membranas.....	72
Tabela 10 – Ângulo de contato médio e desvio padrão no tempo de 0 e 60 segundos .....	76
Tabela 11 – Porcentagem de entumescimento das membranas em função do tempo .....	77
Tabela 12 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo na filtração da mistura reacional.....	82
Tabela 13 – Composição em glicerol e percentual de retenção na filtração da mistura reacional.....	82
Tabela 14 – Composição em glicerol e retenção no processo sequencial com a membrana M2 .....	85
Tabela 15 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo na filtração da fase leve .....	88
Tabela 16 – Porcentagem de glicerol durante a filtração da fase leve .....	89
Tabela 17 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo em diferentes pressões na filtração da fase leve .....	92
Tabela 18 – Porcentagem de glicerol em diferentes pressões durante a filtração da fase leve.....	92
Tabela 19 – Características do biodiesel .....	93
Tabela 20 – Percentual de retenção de sabões pelas membranas.....	95
Tabela 21 – Permeabilidade hidráulica antes e após a limpeza.....	96
Tabela 22 – Percentual glicerol e recuperação de fluxo após limpeza.....	97
Tabela 23 – Fouling nas membranas .....	98
Tabela 24 – Teor de glicerol no biodiesel após cada ciclo de lavagem aquosa .....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro
B30	Mistura de 30% de biodiesel
CG	Cromatografia em fase gasosa
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DMA	Dimetilacetamida
GE	Grau de entumecimento da membrana
GEE	Gases de efeito estufa
HC	Hidrocarboneto
M0	Membrana sem adição de cortiça
M1	Membrana com 0,2% de cortiça (m/m)
M2	Membrana com 0,5% de cortiça (m/m)
M3	Membrana com 1% de cortiça (m/m)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Material particulado
ODS	Objetivos de desenvolvimento sustentável
PES	Polietersulfona
PVP	Polivinilpirrolidona
SO <sub>x</sub>	Compostos sulfurados
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Adversidades do consumo de diesel</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Biodiesel</b> .....	<b>20</b>
2.2.1	Consumo de biodiesel .....	22
2.2.2	Produção de biodiesel .....	22
<u>2.2.2.1</u>	<u>Produção brasileira de biodiesel</u> .....	<u>23</u>
2.2.3	Transesterificação .....	24
2.2.4	Matérias-primas .....	27
2.2.5	Propriedades do biodiesel .....	29
<b>2.3</b>	<b>Separação por membranas</b> .....	<b>32</b>
2.3.1	Membranas .....	32
2.3.2	Processo de separação por membranas .....	35
2.3.3	<i>Fouling</i> .....	38
2.3.4	Membranas poliméricas .....	38
2.3.5	Membranas poliméricas funcionalizadas .....	40
2.3.6	Aplicações de membranas para remoção de glicerol no biodiesel .....	43
2.3.7	Biossorventes lignocelulósicos .....	45
2.3.8	Cortiça .....	46
<b>2.4</b>	<b>Conclusões do referencial teórico</b> .....	<b>48</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>50</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>50</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do óleo</b> .....	<b>51</b>
4.1.1	Perfil de ácidos graxos .....	51
4.1.2	Densidade .....	52
4.1.3	pH .....	53
4.1.4	Índice de acidez .....	53
4.1.5	Umidade .....	54
<b>4.2</b>	<b>Produção do biodiesel</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3</b>	<b>Processo de separação por membranas</b> .....	<b>55</b>
4.3.1	Produção das membranas .....	55

4.3.2	Módulo de membranas.....	56
<b>4.4</b>	<b>Caracterização da membrana.....</b>	<b>57</b>
4.4.1	Permeabilidade hidráulica .....	57
4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA) .....	58
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
4.4.4	Ângulo de contato.....	58
4.4.5	Entumecimento da membrana .....	59
<b>4.5</b>	<b>Ensaio de filtração.....</b>	<b>59</b>
4.5.1	Influência da adição de água acidificada .....	61
4.5.2	Influência da composição da membrana .....	61
4.5.3	Influência da pressão utilizada na filtração .....	62
4.5.4	Filtração em série da mistura reacional completa .....	62
<b>4.6</b>	<b>Caracterização do biodiesel .....</b>	<b>62</b>
4.6.1	Determinação do teor de glicerol livre .....	63
4.6.2	Viscosidade .....	63
4.6.3	Quantificação de sabões .....	64
<b>4.7</b>	<b>Limpeza .....</b>	<b>64</b>
<b>4.8</b>	<b>Avaliação do <i>fouling</i> .....</b>	<b>65</b>
<b>4.9</b>	<b>Lavagem aquosa .....</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do óleo .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização da membrana.....</b>	<b>69</b>
5.2.1	Morfologia das membranas .....	69
5.2.2	Compactação e permeabilidade hidráulica.....	70
5.2.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	71
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	73
5.2.5	Ângulo de contato.....	75
5.2.6	Entumecimento.....	77
<b>5.3</b>	<b>Processos de separação por membranas.....</b>	<b>79</b>
5.3.1	Estudo da utilização de água acidificada.....	79
5.3.2	Purificação da mistura reacional (PSM1) .....	80
<u>5.3.2.1</u>	<u>Avaliação da purificação utilizando um processo sequencial de membranas .....</u>	<u>83</u>
5.3.3	Purificação da fase leve (PSM2) .....	86
<u>5.3.3.1</u>	<u>Avaliação da influência da composição da membrana.....</u>	<u>86</u>

<u>5.3.3.2</u>	<u>Avaliação da pressão utilizada na filtração.....</u>	<u>90</u>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização do biodiesel produzido.....</b>	<b>92</b>
5.4.1	Quantificação de sabões.....	94
<b>5.5</b>	<b>Limpeza.....</b>	<b>95</b>
<b>5.6</b>	<b>Avaliação do <i>fouling</i>.....</b>	<b>97</b>
<b>5.7</b>	<b>Lavagem aquosa.....</b>	<b>99</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o século passado, os combustíveis derivados de petróleo são os mais utilizados mundialmente (Tashtoush; Al-Widyan; Al-Shyoukh, 2003; BP, 2024). Entretanto, as questões ambientais relacionadas à liberação dos gases de efeito estufa, que desencadeiam mudanças climáticas, e à escassez de combustíveis fósseis, vem crescendo nos últimos anos o aumento da procura por combustíveis de fontes renováveis, chamados de biocombustíveis (Jeswani; Chilvers; Azapagic, 2020).

Dentre os biocombustíveis mais comuns encontra-se o biodiesel. Este combustível renovável é promissor devido ao fato de ser biodegradável, ecológico e não tóxico, e pode ser utilizado diretamente nos motores de ciclo diesel atuais sem necessidade de modificações (Zhang *et al.*, 2020). Em sua queima, o biodiesel emite menos contaminantes que a gasolina, além de não possuir dióxido de enxofre nos gases de escape e, quando comparado ao diesel fóssil, apresenta menor emissão de NO<sub>x</sub> (Bansod *et al.*, 2021).

O biodiesel é obtido industrialmente a partir da transesterificação, sendo esta reação a mais viável para produções em larga escala (Meneghetti; Meneghetti; Brito, 2013). Por meio deste processo, os triacilgliceróis presentes em óleos vegetais ou gordura animal, na presença de um catalisador, reagem com um álcool primário gerando dois produtos: ésteres e glicerina. O primeiro, após passar por processos de purificação para adequação aos parâmetros da qualidade, é vendido como biodiesel (Bansod *et al.*, 2021; ANP, 2020).

Segundo Parente (2003), qualquer óleo vegetal que se enquadre na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos pode ser transformado em biodiesel. Na tentativa de diminuir a degradação ambiental, a reciclagem de resíduos gordurosos vem ganhando cada vez mais espaço, já que estes são considerados matérias primas de baixo custo. Em 2014, foi estimada uma produção anual de quatro bilhões litros de óleo de fritura, sendo que dois bilhões foram descartados em esgoto doméstico ou aterros sanitários (Silveira; Vieira, 2015).

Após a reação de transesterificação, o biodiesel precisa ser purificado para atender as especificações de qualidade para a comercialização. O teor de glicerol livre é um dos parâmetros mais relevantes, já que quando em altas concentrações no biodiesel, este contaminante leva à formação de depósitos nos motores, ao

entupimento de injetores de combustíveis e a emissão de produtos prejudiciais à saúde humana (Cozendey *et al.*, 2021).

O processo utilizado industrialmente para a purificação do biodiesel é a decantação seguida de lavagens aquosas. Na lavagem, as impurezas, tais como resíduos de catalisadores, sais, álcool residual e glicerina são retiradas do meio pela água. A desvantagem deste processo é a geração de grandes quantidades de efluentes, já que podem ser gerados até 3 litros de efluentes para cada litro de biodiesel purificado. Para que estes efluentes sejam descartados, necessita-se de um tratamento adequado, o que gera ainda mais custos ao processo produtivo do biodiesel (Alves *et al.*, 2013; Abreu *et al.*, 2004; Veljković; Stamenković; Tasić, 2014).

Neste cenário, surge a necessidade de métodos alternativos para a purificação de biodiesel que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente (Paschoal *et al.*, 2023). O processo de separação utilizando membranas é promissor e oferece vários benefícios em relação aos métodos tradicionais. Quando comparado à lavagem aquosa, ele reduz os efluentes gerados. Já quando comparado à lavagem a seco, não necessita de remoção do solvente ou adsorvente. Entretanto, existem várias limitações para a membrana, como a resistência a solventes orgânicos, *fouling* e alto custo (Bansod *et al.*, 2021).

Devido a estas limitações, foram iniciados estudos que exploram novos materiais poliméricos, mistura de polímeros e a incorporação de aditivos. Dessa maneira, surgem membranas com propriedades específicas e performance otimizada para determinados processos, como membranas funcionalizadas com aditivos para remoção do glicerol presente no biodiesel (Goh *et al.*, 2023; Paschoal *et al.*, 2023). Pesquisas recentes têm demonstrado que a inserção de materiais lignocelulósicos na matriz polimérica pode promover melhorias significativas em características como seletividade, permeabilidade e resistência mecânica (Lavanya; Balakrishna, 2020; Alkhouzaam; Qiblawey, 2021).

Desse modo, os resíduos lignocelulósicos passaram a receber maior atenção como alternativas promissoras, sobretudo por se tratarem de materiais de baixo custo e de caráter sustentável. Estudos mostraram que a cortiça apresentou características adsorvidas para diferentes contaminantes, como metais pesados (Krika; Azzouz; Ncibi, 2016), corante (Wang *et al.*, 2022), fármacos (Machado *et al.*, 2017) e glicerol (Garção *et al.*, 2025).

O desenvolvimento deste projeto tem como foco principal avaliar os processos de separação por membranas poliméricas funcionalizadas com resíduo de cortiça na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo residual.

Diante do cenário apresentado, este projeto, que aborda a produção de um biocombustível renovável aliado ao aproveitamento de resíduos tanto na síntese do biodiesel quanto na fabricação das membranas utilizadas no processo de purificação, está alinhado com quatro Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU). O ODS 7 (Energia Acessível e Limpa) é contemplado por promover o uso de fontes energéticas alternativas e sustentáveis. O ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) é atendido por meio da aplicação de tecnologias inovadoras e sustentáveis no desenvolvimento de materiais avançados, como as membranas poliméricas com adição de resíduos de cortiça. O ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) se reflete na valorização de subprodutos e resíduos industriais, promovendo a economia circular. Por fim, o ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima) é atendido na medida em que a substituição de combustíveis fósseis por biodiesel contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Adversidades do consumo de diesel

A crescente preocupação mundial com o aquecimento global é ocasionada sobretudo pela emissão dos gases de efeito estufa, conhecidos pela sigla GEE, (Guo, 2022). Em 2023, a Conferência do Clima das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas, comumente conhecida como COP28, realizada em Expo City, nos Emirados Árabes Unidos, se encerrou com o compromisso de manter o limite de aquecimento global em 1,5 °C, além de registrar a necessidade de transição energética e diminuição das emissões de GEE (GLOBO, 2023).

A emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) configura-se como um dos principais fatores responsáveis pela deterioração da saúde ambiental global. A maior parcela dessas emissões é proveniente do setor de transportes, que se baseia predominantemente no uso de combustíveis fósseis para suprir sua demanda energética (Pradhan, 2024).

Em 2023, o consumo mundial de óleo diesel atingiu 19,57 milhões de barris por dia. A China liderou esse consumo, com aproximadamente 3,99 milhões de barris diários, representando 20,36 % do total global. Em seguida, vieram os Estados Unidos, com um consumo de 3,78 milhões de barris por dia. O Brasil manteve-se na quarta posição, consumindo cerca de 0,94 milhões de barris diários (KNOEMA, 2023).

Desse modo, o apelo para o maior consumo dos biocombustíveis surge como uma alternativa energética para diminuir a emissão dos GEE. Por ser uma fonte renovável e reduzir consideravelmente os danos ao meio ambiente, o biodiesel tem sido largamente estudado quanto à sua produção e uso.

### 2.2 Biodiesel

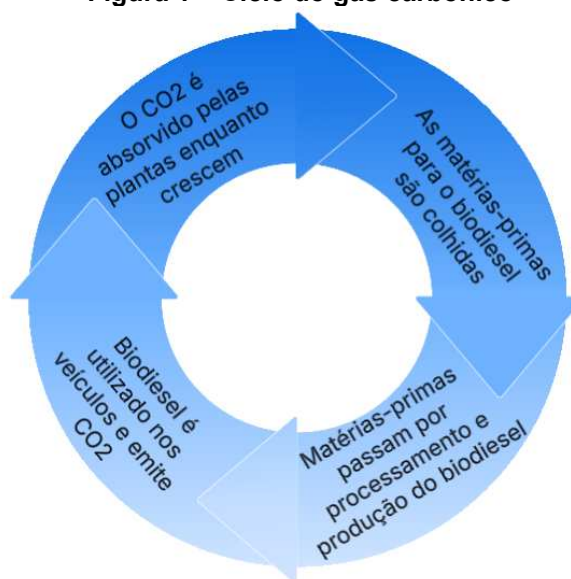
O biodiesel é um biocombustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (Knothe; Van Gerpen; Krahl, 2010). É um combustível renovável obtido a partir de matérias-primas processadas, como óleos vegetais, lipídios de microalgas, gorduras animais e lodo de esgoto, através de uma variedade de processos químicos, sendo a transesterificação o método mais utilizado (Yaşar, 2020). Por meio deste processo, os triacilgliceróis reagem com um álcool primário, gerando

dois produtos: ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e o glicerol, como coproduto. Os ésteres somente podem ser comercializados como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação de qualidade (ANP, 2020).

Segundo Visentainer e Júnior (2013), existe uma série de vantagens do uso do biodiesel em relação ao diesel, dentre elas se destacam duas principais. A primeira seria o equilíbrio do balanço negativo gerado pela emissão de CO<sub>2</sub>.

A Figura 1 apresenta o ciclo do gás carbônico. Neste ciclo, o CO<sub>2</sub> emitido pela queima do biodiesel, é utilizado pelas plantas para realizar a fotossíntese. Após o crescimento, as plantas, se tornam matérias-primas e passam por um processamento onde o óleo é extraído dos grãos, sementes ou frutos. Em seguida, o óleo extraído é utilizado para a produção de biodiesel e esse, ao ser utilizado nos veículos, gera o CO<sub>2</sub> novamente, deste modo completando o ciclo.

**Figura 1 – Ciclo do gás carbônico**



**Fonte: Adaptado de Visentainer e Júnior (2013, p.19)**

A segunda vantagem citada foi a redução da emissão de compostos sulfurados (SO<sub>x</sub>) e materiais particulados (MP) quando comparado ao diesel. A combustão completa do biodiesel gera apenas CO<sub>2</sub> e água.

### 2.2.1 Consumo de biodiesel

Segundo dados do *Statistical Review of World Energy*, o consumo de biodiesel em 2023 cresceu 17,25 % quando comparado ao ano 2022, atingindo 1013 mil barris por dia. Neste mesmo período, o biodiesel ampliou sua produção mundial em 11,88 % (BP, 2024). A Tabela 1 apresenta o consumo mundial, sendo que o Brasil, atualmente, detém 12,8 % do consumo mundial de biodiesel.

**Tabela 1 – Consumo mundial de biodiesel (milhares de BEP/dia)**

	2018	2019	2020	2021	2022	2023
<b>Estados Unidos</b>	132	145	152	167	199	285
<b>Brasil</b>	79	87	95	101	94	112
<b>Europa</b>	266	273	282	288	300	310
<b>Ásia-Pacífico</b>	126	170	192	209	223	259
<b>Outros</b>	46	46	46	35	29	26
<b>Total</b>	648	722	756	787	864	1013

Fonte: Adaptado de BP (2024)

### 2.2.2 Produção de biodiesel

A matéria-prima para a produção do biodiesel varia regionalmente, de acordo com a disponibilidade de cada país. Soja, canola e óleo de palma são as fontes mais comuns usadas nos Estados Unidos, Europa e Indonésia (Milanez, 2022). No Brasil, o óleo mais utilizado é de soja (70 %), seguido por gordura bovina (16,8 %). O óleo de algodão tem participação discreta em torno de 1,3 % (Costa; Pereira, 2020).

Atualmente, a Indonésia lidera o ranking mundial de produção de biodiesel, sendo o principal produtor de óleo de palma do mundo, matéria-prima utilizada no biodiesel. Como parte da estratégia de reduzir sua dependência do petróleo importado, o país tornou obrigatória a mistura de 30 % de biodiesel (B30) como estratégia para atingir um mix de energia renovável (Gottems, 2022).

O Brasil é o terceiro maior produtor de biodiesel mundial, antecedido pelos Estados Unidos da América. A Tabela 2 apresenta um painel da produção no mundo (Milanez, 2022).

Tabela 2 – Produção mundial de biodiesel (milhares de BEP/dia)

	2018	2019	2020	2021	2022	2023
<b>Estados Unidos</b>	121	124	131	144	175	240
<b>Brasil</b>	79	88	95	100	93	112
<b>Europa</b>	249	262	253	250	249	252
<b>Ásia-Pacífico</b>	174	231	235	256	290	320
<b>Outros</b>	52	47	30	43	46	28
<b>Total</b>	681	758	751	800	858	960

Fonte: Adaptado de BP (2024)

### 2.2.2.1 Produção brasileira de biodiesel

O Brasil desenvolve pesquisas relacionadas ao biodiesel desde a década de 1970. Em 1975, foi proposto o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), cujo objetivo principal era ampliar a produção de óleos vegetais para que o biodiesel pudesse competir economicamente com o petróleo. Naquela época, foi estipulada a meta de incorporar até 30 % de biodiesel ao óleo diesel, visando a substituição parcial do combustível fóssil (Abreu; Vieira; Ramos, 2006).

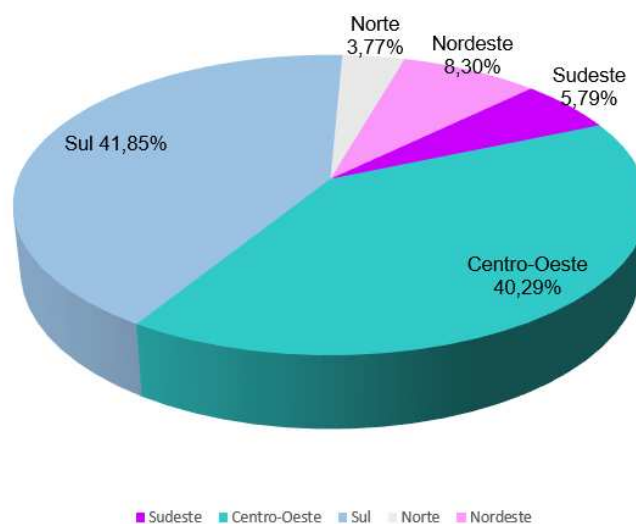
A mistura do B100 ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2 %, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira (ANP, 2020).

Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2 %, em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE. O maior percentual registrado foi de 13 % em 2021. Em abril de 2023, a mistura de biodiesel no diesel foi ampliada de 10 % para 12 % (ANP, 2020; ANP, 2023; MAPA, 2023).

A realidade brasileira ainda não alcançou a mistura de 30 % de biodiesel prevista em 1975. Contudo, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou para março de 2024 a obrigatoriedade da incorporação de 14 % de biodiesel ao óleo diesel. Essa medida tem como objetivo mitigar a emissão de aproximadamente cinco milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera (MAPA, 2023).

De acordo com a ANP (2024), a produção de biodiesel no Brasil atingiu 7.522,22 mil m<sup>3</sup> em 2023. A distribuição regional dessa produção está apresentada na Figura 2.

**Figura 2 – Produção de biodiesel (m<sup>3</sup>), por região, em 2023**



**Fonte: Adaptado de ANP (2024)**

As regiões Sul e Centro-Oeste são responsáveis pela maior parcela da produção nacional de biodiesel, no entanto, é a região Sudeste que concentra a maior demanda pelo biocombustível (EPE, 2022). Em 2024, registrou-se um aumento de 20,4 % na produção nacional em relação ao ano anterior, impulsionado principalmente pela elevação do teor obrigatório de biodiesel adicionado ao óleo diesel comercial (ANP, 2025).

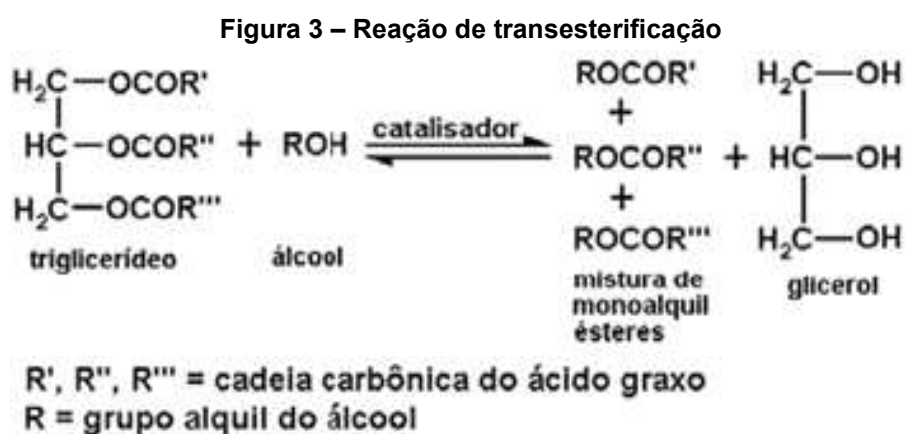
Os principais processos químicos utilizados para a produção de biodiesel incluem a catálise, que pode ser homogênea ou heterogênea, envolvendo catalisadores ácidos, alcalinos ou enzimáticos, além do craqueamento térmico (ou pirólise) e da esterificação (Visentainer; Júnior, 2013; Ma; Hanna, 1999). Neste trabalho, o foco será no processo de transesterificação utilizando catalisador básico.

### 2.2.3 Transesterificação

Quimicamente o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivado de fontes renováveis de lipídios. O uso dos triacilgliceróis como matéria-prima predominante para a produção de biodiesel provém

da relativa facilidade com que são convertidos em ésteres alquílicos pelo processo de transesterificação (Knothe; Gerpen; Krahl, 2010).

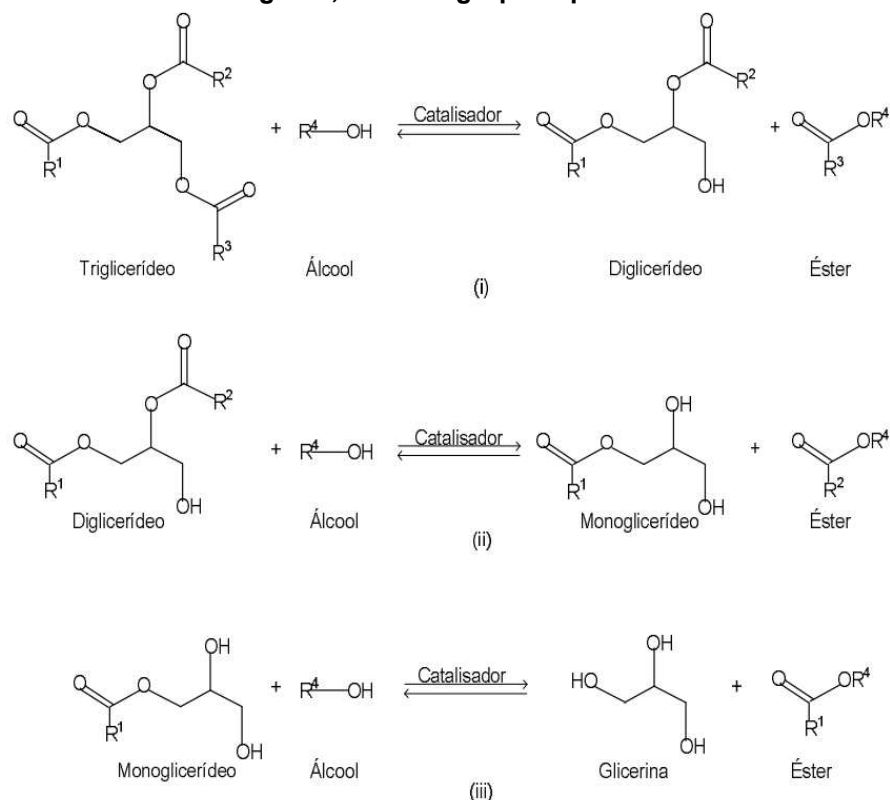
A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção de biodiesel. Ela consiste em uma reação onde um triacilglicerol reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (base ou ácido de Brønsted), produzindo ésteres alquílicos e glicerol (Visentainer; Júnior, 2013; Cortez; Lora; Gómez, 2014). A Figura 3 apresenta a reação de transesterificação.



Fonte: Embrapa (2021)

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal (triacilglicerol) com um álcool de cadeia curta tem o mecanismo descrito na Figura 3, que é composto por três reações consecutivas e reversíveis nas quais são formados intermediários. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool de cadeia curta, mas devido à reversibilidade da reação, é necessário um excesso de álcool para aumentar o rendimento da produção de ésteres (Meneghetti; Meneghetti; Brito, 2013; Suarez *et al.*, 2007).

**Figura 4 – Mecanismo de reação de transesterificação, onde R1, R2 e R3 são as cadeias de ácido graxo, e R4 é o grupo alquil do álcool**



**Fonte: Alves (2013)**

A primeira etapa é um ataque ao átomo de carbono da carbonila da molécula de triglicerídeo pelo álcool para formar um diglicerídeo e o éster. Na segunda etapa, o intermediário reage com álcool novamente para formar um monoglicerídeo e o éster. Na última etapa, o monoglicerídeo reage com o álcool e resulta na formação de um éster de ácido graxo e na glicerina (Xiao; Gao, 2011).

A reação ocorre em estágios simultâneos, porém com velocidades diferentes. Os três estágios presentes na Figura 4 são reversíveis e possuem caráter endotérmico, desse modo a reação é favorecida pelo aumento da temperatura. Além disso o aumento da pressão e temperatura favorecem a miscibilidade dos óleos, aumentando assim a taxa de conversão de ácidos graxos livres (Lage, 2019).

Gomes (2012) demonstrou que a conversão dos triacilgliceróis em ésteres ocorre principalmente nos 10 minutos iniciais. No entanto, a reação é mais lenta para óleos com acidez mais elevada, que proporciona a ocorrência da reação de saponificação. O tempo de 60 minutos é necessário para que seja obtido um rendimento máximo em ésteres (Abdullah; Riyanto; Wulan, 2021).

Outro fator importante para o desempenho da reação de transesterificação é o conhecimento das matérias-primas utilizadas, especialmente no que diz respeito à sua pureza e ao teor de ácidos graxos livres (Knothe; Van Gerpen; Krahl, 2010).

#### 2.2.4 Matérias-primas

O perfil de ácidos graxos contido nos diferentes tipos de óleo tem um efeito fundamental nas características físico-químicas da matéria-prima e influenciam diretamente na escolha desta para produção de biodiesel. A composição e o tamanho das cadeias saturadas dos óleos ajudam a identificar sua qualidade (Wan Ghazali *et al.*, 2015). Segundo Singh *et al.* (2024), os ácidos graxos mais comuns presentes nas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel estão listados na Tabela 3, sendo classificados em ácidos graxos saturados, ácidos graxos monoinsaturados e ácidos graxos poli-insaturados.

**Tabela 3 – Composição química de matérias-primas de primeira geração**

Óleo Comestível		Ácidos Graxos Saturados		Ácidos Graxos Monoinsaturados		Ácidos Graxos Poli-insaturados	
Matéria Prima	Nome Científico	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3
Algodão	Gossypium	26,23	1,3	-	13,3	59,13	-
Canola	Brassica napus	4,37	2	-	61,6	20,38	8,47
Coco	Cocos nucifera	8,4	1,65	-	5,7	1,4	-
Milho	Zeamays	11,9	2	-	24,9	33,65	-
Pequi	Caryocar	37,13	2,07	-	47,1	7,86	-
	Brasiliense						
Soja	Glycine max	12,13	3,49	0,3	23,41	54,18	6,5

**Fonte: Adaptado de Singh *et al.* (2024)**

Óleos com alto teor de ácidos graxos insaturados em sua composição apresentam baixa viscosidade, menor índice de cetano, baixo poder calorífico, e alta densidade. O excesso de composição de ácidos graxos insaturados no biodiesel reduz a eficiência térmica, entretanto também reduz as emissões de HC, CO e fumaça (Puhan; Govindan, 2010).

A viscosidade é a propriedade mais importante do biodiesel, pois afeta a operação de injeção do combustível, principalmente em baixas temperaturas, quando a alta viscosidade influencia na fluidez do combustível. As gorduras de origem animal

possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados, que ao serem convertidos, produzem um biodiesel mais viscoso quando comparado ao óleo de soja que possui maior composição de ácidos graxos poli-insaturados (Demirbas, 2010).

Além disso, a escolha da matéria-prima possui uma forte relação com a região de produção. As principais matérias-primas para a produção nacional do biodiesel são: soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu e palma (dendê). No Brasil, apesar da grande disponibilidade de matérias-primas, há predominância do óleo de soja como o principal insumo da produção de biodiesel (EMBRAPA, 2021; Pinho; Teixeira, 2014).

Além dos lipídeos (óleos ou gorduras), a outra matéria-prima principal para a reação de transesterificação alcalina é o álcool de cadeia curta. No Brasil, o metanol provém de fontes fósseis ou pela decomposição anaeróbica da biomassa na produção do biogás e o etanol é obtido de forma renovável por meio de cana-de-açúcar ou milho (Cortez; Lora; Gómez, 2014).

As principais implicações na produção de biodiesel são o alto custo da matéria prima. Estudos mostraram que o custo da matéria-prima para a produção do biodiesel pode chegar até a 80% do custo total (Tariq; Ali; Khalid, 2012; Kiliçarslan; Argun, 2023). Mizik e Gyarmati (2021), relataram que ao utilizar o óleo de soja para produção do biodiesel, o custo da matéria-prima foi de 75% do custo total da produção, avaliado no período entre 2007 e 2019.

Por esse motivo, surgiram estudos de óleos alternativos ao de soja, que possuam menor valor agregado, para a diminuir o custo de produção do biodiesel. Gomes, Arroyo e Pereira (2015) e Oliveira *et al.* (2019) avaliaram o uso do óleo de canola, Sokač *et al.* (2020) investigaram o óleo de girassol, Silva *et al.* (2019) pesquisaram sobre a utilização do óleo de algodão para a produção de biodiesel. Já Farahani, Halek e Hosseini (2015) e Garção *et al.* (2025) utilizaram o óleo de cozinha residual nos estudos.

O biodiesel pode ser classificado em quatro categorias, de acordo com a natureza da matéria-prima empregada: óleos comestíveis, óleos não comestíveis, óleos residuais ou reciclados e fontes alternativas, como energia solar associada à fixação de CO<sub>2</sub>. Historicamente, a produção foi predominantemente baseada no uso de óleos vegetais comestíveis, que se consolidaram como a principal fonte na etapa inicial de desenvolvimento da tecnologia (Singh *et al.* 2024). A Figura 5 apresenta, de

forma esquemática, os processos produtivos associados às diferentes gerações de biodiesel.

**Figura 5 – Produção de biodiesel**



**Fonte: Autoria própria (2024)**

Segundo Mizik e Gyarmati (2021), o biodiesel de primeira e segunda geração possui o balanço do ciclo de carbono positivo, enquanto o de terceira geração possui balanço negativo, entretanto o balanço varia de acordo com as diferentes espécies e tecnologias de algas utilizados.

Após a produção do biodiesel, independente da geração ou reação utilizada, deve-se garantir que o combustível esteja de acordo com a legislação vigente da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a comercialização.

### 2.2.5 Propriedades do biodiesel

Após a sua produção, o biodiesel deverá atender todas as propriedades físico-químicas especificadas pelos órgãos competentes para que seja comercializado. Deste modo, garante-se a qualidade do biodiesel e sua semelhança ao diesel de petróleo, já que diferentes matérias-primas possuem características diferentes.

No Brasil, a resolução ANP n° 920 de 04/04/2023 determina a qualidade do biodiesel com base nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “Internacional Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN) (ANP, 2023). As especificações para enquadramento do biodiesel como biocombustível são exibidas no Tabela 4.

**Tabela 4 – Especificação do biodiesel**

(continua)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	(1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-5,0	10411	445 7042	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200 (2)	-	6304	EN ISO 12937
Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx.	S	Anotar	-	7501	-
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,00	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx. (4)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	2,5	15553	-	EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	2,5	15553	-	EN 14538
Fósforo, máx. (5)	mg/kg	3	15553	-	EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (4)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano (4)	-	Anotar	-	316 6890 7668 8183	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16715 EN 17155
Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx.	°C	(6)	14747	6371	EN 116

Tabela 4 – Especificação do biodiesel

(conclusão)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx. (7)	% massa	0,02	15908	6584	EM 14105
Glicerol total, máx. (7)	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx. (7)	% massa	0,50	15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx. (7)	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx. (7)	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx. (3)	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (9)	H	13	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: Adaptado da ANP (2023)

O teor de glicerol livre é um dos principais parâmetros da qualidade do biodiesel, pois a presença do glicerol, além de reduzir a vida útil do motor, libera acroleína durante sua queima, que é uma substância altamente tóxica e cancerígena (Rinaldi *et al.*, 2007; Gomes; Arroyo; Pereira, 2011).

A purificação do biodiesel é uma etapa importante da produção, visto que, nesta etapa são retirados diversos contaminantes do biodiesel como óleo e álcool residuais, glicerol e restos de catalisador. Mesmo existindo outros métodos de purificação, como a lavagem a seco utilizando adsorventes, a lavagem aquosa é o método mais utilizado para a purificação do biodiesel (Kiliçarslan; Argun, 2023; Veljković; Stamenković; Tasić, 2014).

Neste método, são produzidos até 3 litros de águas residuais para cada litro de biodiesel purificado. As águas residuais, por conterem diversas impurezas, são tóxicas para o meio ambiente e não devem ser descartadas em sistemas de esgoto, rios ou lagos sem um tratamento adequado prévio (Veljković; Stamenković; Tasić, 2014).

Deste modo, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de remoção de glicerol que sejam tão eficientes quanto a lavagem aquosa e menos agressivos ao meio ambiente, como o uso de membranas para a purificação do biodiesel.

### **2.3 Separação por membranas**

O uso de membranas em processos de separação não é uma tecnologia nova, no entanto, é muito utilizada. O primeiro relato do processo de separação com membranas foi feito por Fick em 1855. Após alguns anos, em 1906, Bechhold descobriu que variando a concentração de polímero utilizado para produção da membrana, alterava-se também o tamanho dos poros das membranas. Entretanto, apenas em 1927 que se iniciou a produção de membranas comercialmente (Noble; Stern, 1995).

Foi no início da década de 1960 que se aperfeiçoou a tecnologia para produção em larga escala das membranas (Baker, 2012). Com o passar dos anos, houve o desenvolvimento de novas técnicas para produção de membranas, assim obtendo muitas vantagens frente a outros métodos de separação habituais como absorção, destilação, centrifugação, entre outros (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Costa *et al.*, 2022).

Nesta seção, são apresentadas as membranas, com ênfase em membranas poliméricas funcionalizadas, as quais são utilizadas para o desenvolvimento deste estudo.

#### **2.3.1 Membranas**

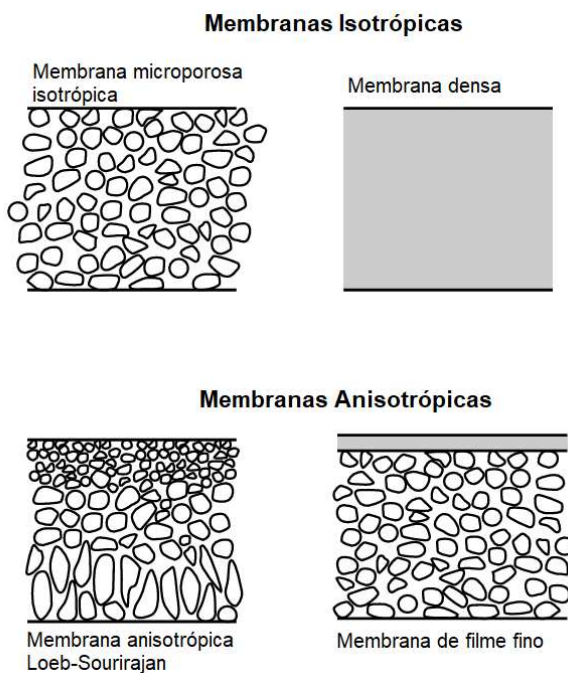
Uma membrana pode ser definida como uma interface descontínua entre duas fases adjacentes, capaz de restringir ou controlar o transporte de massa, energia ou informação entre as fases, de maneira seletiva ou não. Basicamente, uma membrana separa um fluxo de alimentação em duas correntes. O fluxo que transpassa a membrana recebe o nome de permeado e o que permanece no módulo de filtração é chamado de concentrado ou retido (Costa *et al.*, 2022; Habert; Borges; Nobrega, 2006).

As membranas sintéticas exibem um amplo espectro, variando de orgânico (polimérico) a inorgânico (cerâmica/metálico), com variações de solidez, carga elétrica e simetria estrutural. Suas formas geométricas variam para melhor se adaptar em aplicações específicas, deste modo, as membranas conseguem permear ou concentrar o material de interesse (Arundhathi *et al.* 2024).

Do aspecto estrutural, as membranas podem ser classificadas em duas categorias. Membranas com composição e estrutura completamente homogênea são chamadas de isotrópicas, ou simétricas, enquanto membranas que não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de toda a estrutura são conhecidas como anisotrópicas ou assimétricas (Mulder, 1996; Costa *et al.*, 2022).

As membranas podem ser subdivididas em densas ou porosas. As porosas são caracterizadas quanto à uniformidade da distribuição e tamanho dos poros ao longo da espessura da membrana. Já no caso de membranas densas não possuem porosidade e suas características físico-químicas estão relacionadas com o polímero utilizado, as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico (Habert; Borges; Nobrega, 2006, Costa *et al.*, 2022). A Figura 6 mostra alguns dos principais tipos de membranas utilizadas em processos de filtração.

**Figura 6 – Diagramas esquemáticos dos principais tipos de membranas**



**Fonte: Adaptado de Baker (2023)**

As membranas isotrópicas microporosas apresentam uma estrutura similar ao de um filtro convencional, onde a separação dos solutos é dada pelo tamanho molecular e distribuição dos poros. Como resultado, essas membranas podem ser impermeáveis para partículas muito menores do que seu diâmetro geométrico de poros sugere. Por esse motivo, geralmente são caracterizadas por seu diâmetro efetivo de poros, ou seja, o tamanho da menor partícula que é completamente retida pela membrana (Baker, 2023).

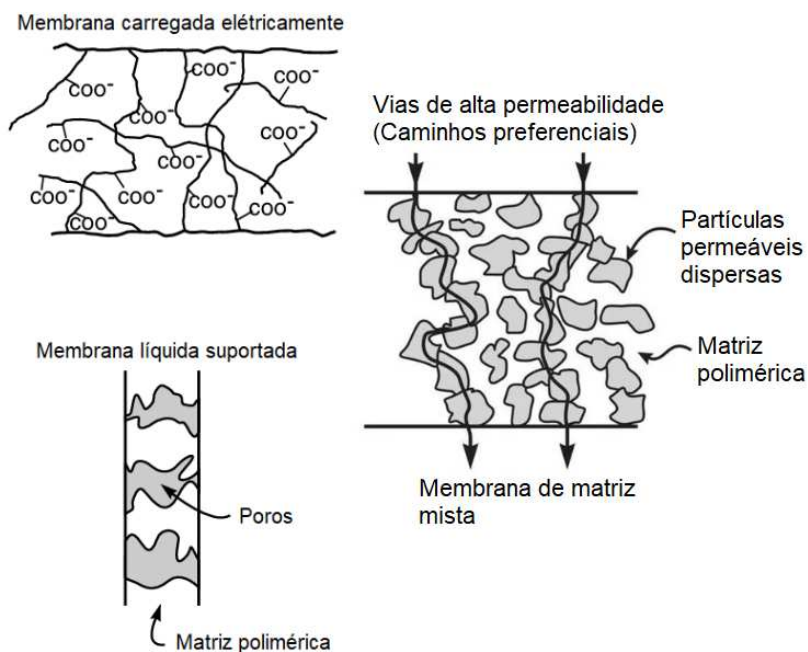
As membranas densas, ou não porosas, filtram por difusão sob força motriz de pressão, concentração ou gradiente de potencial elétrico. A separação dos componentes de uma mistura está relacionada com a taxa relativa de transporte no interior do material polimérico, que é determinada pela difusividade e solubilidade. Desse modo, as membranas densas podem separar permeantes de tamanho semelhante se sua solubilidade diferir significativamente, entretanto possuem, geralmente, fluxos muito baixos (Baker, 2023).

Por outro lado, as membranas anisotrópicas possuem a taxa de transporte de uma espécie através da membrana inversamente proporcional à espessura desta. Quanto mais espessa, menor o fluxo. Elas possuem uma camada superficial extremamente fina apoiada em uma subestrutura porosa muito mais espessa, denominada suporte. A camada pode ser formada em uma única operação, como na técnica de Loeb-Sourirajan. Estas membranas possuem poros gradualmente maiores em sua seção transversal, conforme mostrado na Figura 6 (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Baker, 2023).

Quando diferentes polímeros formam camadas do suporte para a membrana, esta é denominada do tipo anisotrópica composta. A membrana de filme fino, por exemplo, consiste em uma ou mais camadas de polímeros formando o suporte e, em seguida, tendo um filme polimérico muito fino e denso aplicado sobre este. O suporte apresenta pouca resistência a permeação das espécies, e a membrana possui fluxos mais elevados (Baker, 2023).

Existem também membranas com recursos especiais, como membranas carregadas eletricamente, membranas com matrizes mistas e membranas líquidas suportadas, mostradas na Figura 7 a seguir (Baker, 2023).

**Figura 7 – Membranas com recursos especiais**



**Fonte: Adaptado de Baker (2023)**

Metais, cerâmicas, polímeros ou a combinação destes são a matéria-prima para a confecção de membranas. Os materiais poliméricos, devido à sua alta versatilidade, podem ser modificados e/ou funcionalizados para melhor adequar a permeabilidade e a seletividade das membranas produzidas (Costa *et al.*, 2022).

### 2.3.2 Processo de separação por membranas

Segundo Costa *et al.* (2022) a filtração por membrana ocorre quando há uma força motriz para que o transporte de uma espécie ao longo da espessura da membrana aconteça. A Tabela 5 exemplifica algumas matérias-primas utilizadas para fabricação de membranas e correlaciona a pressão como força motriz e o tamanho dos poros.

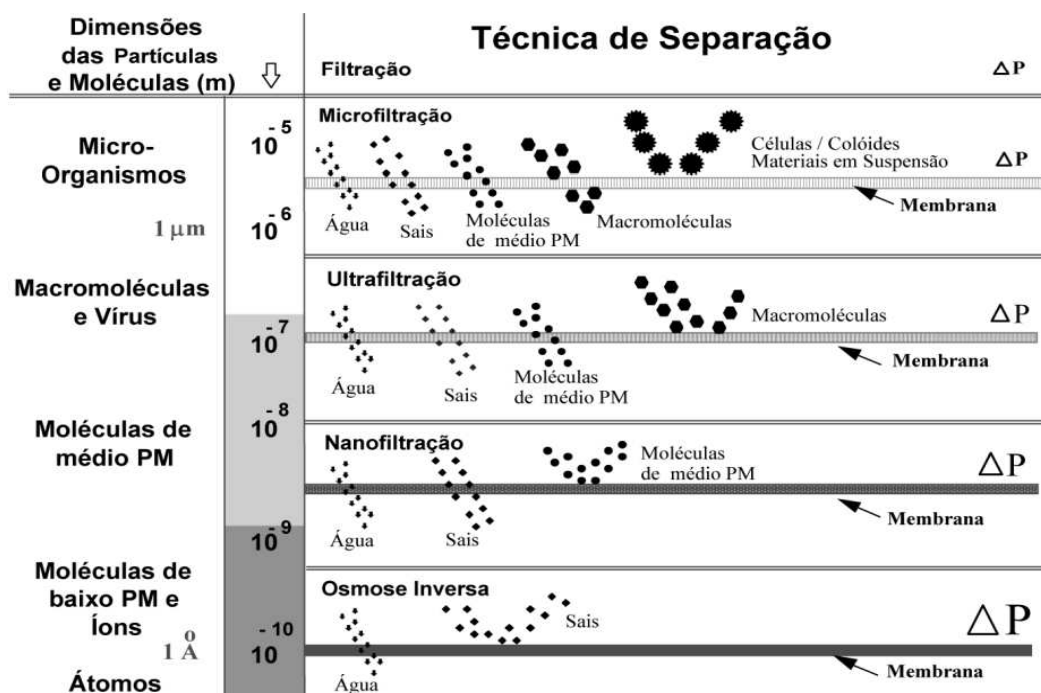
Tabela 5 – Força motriz correlacionada ao tamanho dos poros da membrana

Membrana	Tamanho de poro	Material	Força motriz
Microfiltração (MF)	5 – 0,05 $\mu\text{m}$	Cerâmica Polipropileno	0,5 – 2 atm
Ultrafiltração (UF)	50 – 3 nm	Cerâmica Polisulfona PES PVP Poliacrinonitrila	1 – 7 atm
Nanofiltração (NF)	5 – 1 nm	Poliacrilamida	5 – 25 atm
Osmose Reversa (OR)	1 – 0,1 nm	Poliamida Poliacrilamida	15 – 80 atm

Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006); Costa *et al.* (2022)

Na Figura 8, a seguir, são representadas faixas de dimensão de algumas espécies típicas presentes em correntes industriais que são retidas pelas membranas, bem como a técnica de separação e os materiais que permeiam. Os processos mostrados na Figura 8 correspondem às técnicas de filtração clássicas que utilizam, na sequência apresentada, meios filtrantes com poros cada vez menores (Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Figura 8 – Principais características entre os processos que utilizam diferença de pressão como força motriz.

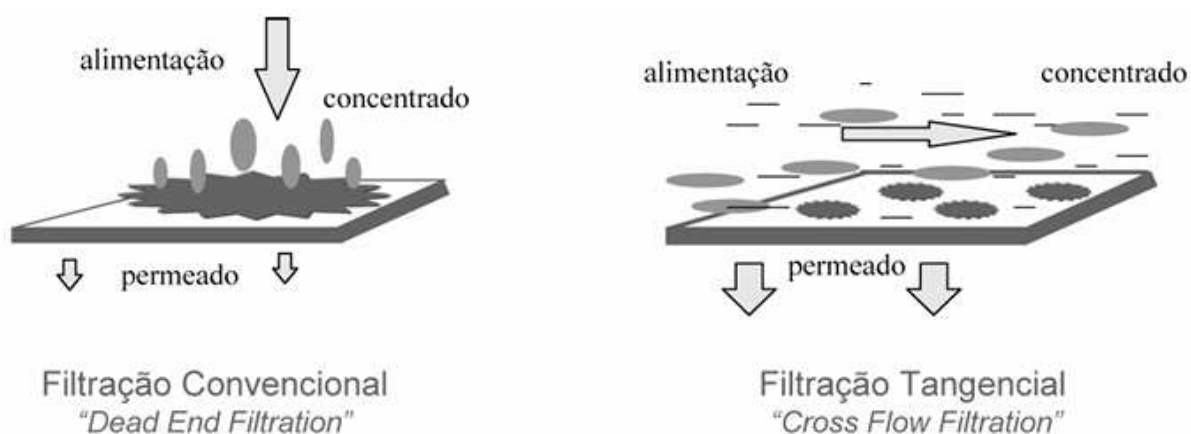


Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006, p. 104)

A correlação entre a microestrutura e as propriedades de transporte da membrana é fundamental para prever o desempenho no processo de separação, ou idealizar uma estrutura que atinja o desempenho esperado (Habert; Borges; Nobrega, 2006). Outro aspecto que deve ser levado em consideração no desempenho da membrana é a forma como ocorre o fluxo do material através da membrana (Baker, 2012).

Dois modos de operação podem ser aplicados no processo de separação utilizando membranas. A Figura 9 esquematiza a principal diferença entre os dois modos de operação.

**Figura 9 – Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial**



**Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006, p. 116)**

A filtração perpendicular, convencional ou frontal, também conhecida como *dead-end filtration* ou *in-line filtration* consiste na alimentação frontal à superfície da membrana, onde a operação é fundamentalmente transiente, visto que o permeado atravessa a membrana e o soluto de interesse é retido, acumulando-se na superfície (Baker, 2012; Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Já na filtração tangencial ou *cross-flow filtration*, a alimentação é paralela à superfície, o permeado é transportado transversalmente à superfície da membrana e o acúmulo do material retido na superfície é limitado (Baker, 2012).

Utilizando a filtração tangencial, nota-se o menor acúmulo de espécies próximas a superfície da membrana quando comparado com a filtração convencional. Isso acontece devido ao acúmulo poder ser minimizado alterando a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação (Baker, 2012; Habert; Borges; Nobrega, 2006).

### 2.3.3 Fouling

Nos processos de separação utilizando membranas, particularmente as membranas porosas, é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, mesmo com operação em escoamento tangencial (Habert; Borges; Nobrega, 2006). O fluxo pode ser influenciado diretamente por fenômenos inerentes ao processo, tais como, polarização de concentração, formação de torta e incrustação (Baker, 2012).

A incrustação, ou *fouling*, refere-se à deposição de compostos na superfície ou nos poros da membrana durante a filtração (Li *et al.*, 2023). Ela é definida de duas maneiras: incrustação reversível, onde a adsorção de incrustantes pode ser revertida simplesmente por ação hidráulica e limpeza, e incrustações irreversíveis, onde a remoção requer limpeza química (Abdel-Karim *et al.*, 2018). Qualquer material particulado suspenso na mistura reacional é facilmente preso em áreas estagnadas, levando à incrustação irreversível da membrana (Baker, 2012).

Com base na natureza incrustante, a incrustação da membrana pode ser categorizada em incrustações orgânicas, inorgânicas e biológicas (Li *et al.*, 2023). O *fouling* não só reduz o desempenho de separação e encurta a vida útil da membrana, mas também aumenta os custos operacionais já que ele provoca o aumento da resistência ao fluxo (Liu *et al.*, 2024).

### 2.3.4 Membranas poliméricas

Como citado anteriormente, as membranas podem ser produzidas a partir de várias substâncias orgânicas ou inorgânicas. No entanto, os materiais poliméricos atraem grande atenção devido à sua resistência física, estabilidade química e adaptabilidade. Os estudos exploram a utilização de uma variedade de polímeros como fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliácridonitrila (PAN), polietersulfona (PES), polisulfona (PSF), cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE), poliamida (PA) e polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) entre outros (Arundhanthi *et al.*, 2024; Jhaveri; Murthy, 2016; Alkhouzaam; Qiblawey, 2021; Ursino *et al.*, 2018).

Para a produção de uma membrana polimérica simples, utiliza-se um polímero, cuja escolha está relacionada à aplicação da membrana e um solvente

adequado para dissolver este polímero e formar a solução. Diferentes solventes proporcionam variação nas características das membranas. Nunes e Peinemann (2006), relataram que o solvente ideal para o método de inversão de fases, deve ter baixo peso molecular e atuar como um solvente em altas temperaturas e como não solvente em baixas temperaturas, além de ser compatível com o polímero utilizado.

A velocidade com que o solvente deixa a solução polimérica durante o banho influencia na criação dos poros, podendo formar bolhas e macrovazios. Os macrovazios comprometem a integridade mecânica da membrana, pois tendem a formar locais de alta tensão superficial (McKelvey; Koros, 1996).

Os solventes que tendem a aumentar a viscosidade da solução ou promover uma gelificação rápida, tornam a membrana mais forte e resistente à deformação, desse modo, possuem maior eficácia contra a formação dos macrovazios (Nunes; Peinemann, 2006).

Bezerra *et al.* (2020) relatou que o aumento da viscosidade influencia no tempo de troca entre o solvente e o não solvente. Por ser um processo mais lento, ocorre a formação de uma estrutura polimérica mais densa e regular, sem a presença dos macrovazios.

Dentro da gama de polímeros citada, Ahmad *et al.* (2013) e Ursino *et al.* (2018) destacaram a polietersulfona (PES) como um dos polímeros mais importantes para a produção de membranas assimétricas de ultrafiltração, já que ele proporciona a produção de membranas com baixa porosidade e alta resistência mecânica, térmica e química. A PES é classificada como um polímero rígido (vítreo), que fornece alta seletividade e é utilizado para peneiramento molecular, entretanto, por possuir características hidrofóbicas, este material pode ser muito suscetível a incrustações (Arundhanthi *et al.*, 2024; Ahmad *et al.*, 2013).

Com intuito de melhorar a hidrofiliabilidade, reduzir a incrustação e melhorar o desempenho da membrana, foram realizados estudos de misturas de diferentes polímeros. Desse modo, ao alterar uma ou várias características da solução polimérica, surgiram as blendas poliméricas. Entretanto, ao adicionar um material polimérico hidrofílico, ou um aditivo não solvente, a solução polimérica pode tornar-se instável, caso os solventes localizados entre as cadeias poliméricas sejam facilmente difundidos durante o banho (Taha *et al.*, 2024; Ismail; Hassan, 2007; Ahmad *et al.*, 2013).

A polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero hidrofílico que possui estabilidade química e alta eficiência para se misturar com outros polímeros. Também tem características *antifouling* e tendência a formar pequenos poros devido ao seu peso molecular. Deste modo, a PVP vem sendo amplamente utilizada como aditivo ou copolímero para a produção de membranas de PES (Ismail; Hassan, 2007; Ahmad *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2017).

Outros aditivos podem ser incorporados às membranas para favorecer fluxo permeado. As membranas com propriedades adsorptivas vêm se destacando por combinarem vantagens da adsorção e da exclusão por tamanho no processo de separação. A adsorção pode aumentar a eficiência da membrana, proporcionando seletividade, permeabilidade e estabilidade (Hao *et al.*, 2021).

### 2.3.5 Membranas poliméricas funcionalizadas

O estudo de materiais incorporados em membrana tem despertado um interesse significativo na indústria. Estes estudos pesquisam novos materiais e aprimoram o desempenho para aumentar a resistência da membrana contra vários incrustantes. Outras propriedades exploradas são a alta seletividade para peneiramento molecular e maior integridade mecânica, bem como baixo custo de produção e processabilidade superior quando comparadas a filmes poliméricos sem misturas (Lavanya; Balakrishna, 2020; Alkhouzaam; Qiblawey, 2021; Vandezande, 2015).

As membranas de matriz mista (MMM) são uma classe de membranas onde uma ou mais partículas específicas são dispersas em uma solução polimérica. O conceito de matriz mista foi desenvolvido para superar algumas das limitações das membranas poliméricas, ao mesmo tempo em que funde e explora as propriedades desejáveis (Baker, 2023; Hao *et al.* 2021).

Dentro das MMM, existe uma subclasse em que as partículas dispersas na solução polimérica apresentam elevada área superficial específica, sendo, desse modo, caracterizadas como adsorventes. Entretanto, estas membranas podem apresentar problemas durante sua produção como a falta de uniformidade na estrutura ou a formação incompleta do filme polimérico (Hao *et al.* 2021).

As membranas adsorventes, também conhecidas como membranas poliméricas funcionalizadas com adsorventes ou membranas adsorptivas, podem ser incorporadas com três tipos de adsorventes: orgânicos, inorgânicos e inorgânicos-orgânicos (Hao *et al.* 2021).

Publicações relacionadas a adsorventes à base de materiais orgânicos têm crescido rapidamente nos últimos anos, indicando interesse da comunidade científica neste campo de pesquisa. Por possuírem baixo custo e serem sustentáveis, os materiais orgânicos ganharam destaque. Os resíduos orgânicos são fontes naturais de adsorventes, são ricos em biomassa lignocelulósica, podendo ser utilizados para remoção de diversos poluentes (Lavanya; Balakrishna, 2020; Ribas; Silva, 2022). Desse modo, o estudo da incorporação destes materiais em membranas também cresceu significativamente.

Lavanya e Balakrishna (2020) utilizaram uma blenda de PSF, caramelo e lignocelulose (biomassa preparada a partir de cascas de amendoim secas e trituradas) para a confecção de membranas utilizando o método de inversão de fases. Foi relatado que o uso do material lignocelulósico aumentou a hidrofiliabilidade da membrana e o caramelo foi utilizado como formador de poros. As membranas apresentaram uma rejeição excelente para corantes e albumina de soro bovino (BSA) além de 5 ciclos de reuso (com fluxo de 85 % do fluxo inicial).

Shamaei *et al.* 2020 modificaram uma membrana de PES e PVP incorporando um resíduo agro industrial derivado de lignina conhecido como lignina kraft sulfonada (SKL). Para a produção, foi utilizado o método de inversão de fases e diferentes porcentagens de massa de resíduo, sendo a máxima de 3 %, sem afetar a estrutura da membrana. O resíduo possuía grupos funcionais altamente hidrofílicos e carregados negativamente, que impactaram positivamente no aumento do ângulo de contato. Ao utilizar a membrana de 3 %, observou-se que o fluxo total e a retenção dos poluentes orgânicos diminuiu menos de 10 %, no entanto, a taxa de recuperação do fluxo praticamente dobrou, mostrando a melhoria das propriedades *antifouling*.

As membranas funcionalizadas com adsorventes inorgânicos são as mais comuns de serem produzidas e comercializadas. Dióxido de titânio, prata, cobre, óxido de zinco, grafeno, zeólita, entre outros, são materiais muito explorados para a incorporação em membranas. Os adsorventes inorgânicos, geralmente, podem ser adicionados até 6 %, em massa, da membrana (Ursino, 2018; Hao *et al.*, 2021).

Os adsorventes inorgânicos apresentaram estudos promissores no ramo de tratamento de compostos específicos, como os metais pesados, presentes na água, já que ao funcionalizar a membrana, houve a diminuição da hidrofiliabilidade e, desse modo, provocou a diminuição do *fouling*. Entretanto, o estudo ressalta que para alcançar eficiência total na purificação de água, as membranas devem ser utilizadas em conjunto com outras tecnologias, como a fotocatalise (Ursino *et al.*, 2018).

Jia, Hao e Lu (2018) pesquisaram sobre MMM de PES incorporadas com hidróxidos duplos lamelares (HDLs) Mg-Al-Fe para a remoção de fosfatos e fluoretos de soluções aquosas. Os resultados mostraram capacidade de remoção 5,61 mg g<sup>-1</sup> para fosfatos e 1,61 mg g<sup>-1</sup> para fluoretos.

Marques *et al.* (2022) utilizaram uma blenda de estireno e acrilonitrila (SAN) e argila para a produção pelo método de inversão de fases. O estudo demonstrou que ao adicionar argila ocorreu o aumento da camada seletiva e a diminuição da camada porosa. Entretanto ao adicionar 3 % de percebeu-se a maior formação de defeitos, tornando a membrana quebradiça.

As estruturas metal-orgânicas, conhecidas como *Metal Organic Framework* (MOFs), são materiais com aglomerados metálicos e ligantes orgânicos, que possuem ligação de hidrogênio e contam com potenciais locais de adsorção. Os ligantes orgânicos são, em sua maioria, bidentados, tridentados ou tetradentados, como o dicarboxilato de benzeno ou o benzenotricarboxilato. Devido às suas abundantes funções químicas, sistemas de poros ajustáveis, grandes áreas de superfície e excelente estabilidade térmica as MOFs são capazes de melhorar a seletividade de uma membrana (Ramírez *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2025).

Nas últimas duas décadas, os pesquisadores perceberam um crescimento notável na área, de modo que MOFs com novas geometrias e funções foram desenvolvidas e avaliadas para diferentes aplicações (Tripathy, 2024).

Gnanaselvan *et al.* (2019) estudaram a incorporação de MOF-5 em uma membrana de PES, variando a massa percentual incorporada em até 0,75 %, para o tratamento de água residual têxtil. A membrana apresentou rejeição de 97 % para azul de metileno e 89 % para índigo carmim. O ângulo de contato diminuiu em, aproximadamente, 13 % mostrando melhoria na hidrofiliabilidade da membrana. Os resultados obtidos mostraram que a membrana de PES/MOF-5 tem potencial de nanofiltração.

Zheng *et al.* (2025) pesquisaram sobre a construção de uma membrana de PES com PVP incorporada com uma MOF de Ni-Zn. A membrana com MOF apresentou permeabilidade 83 % maior e rejeição de 99 % de albumina sérica bovina. Foi relatado sucesso na aplicação da membrana em diferentes tratamentos de águas residuais, apresentando o desempenho de filtração esperado.

### 2.3.6 Aplicações de membranas para remoção de glicerol no biodiesel

As membranas poliméricas surgiram como materiais indispensáveis para lidar com questões ambientais devido à sua versatilidade. Elas tornaram-se essenciais para vários setores industriais, como na purificação de água, separação de gases, produtos farmacêuticos, embalagens de alimentos, entre outros (Karki *et al.*, 2024). Nos últimos anos, estudos vêm sendo desenvolvidos para aplicar membranas na etapa de remoção do glicerol, com o intuito de substituir a lavagem aquosa.

As membranas cerâmicas foram pioneiras na aplicação para purificação de biodiesel. Wang *et al.* (2009) utilizaram membranas cerâmicas para purificar biodiesel metílico e obtiveram 0,0108 % de glicerol livre no permeado. Saleh, Trembay e Dubè (2010) avaliaram o comportamento da concentração de metanol, sabão e água no processo de separação por membrana polimérica de PAN e concluíram que a adição de água favorece o processo e a presença de metanol e sabão diminui a eficiência da separação.

Gomes, Pereira e Barros (2010) obtiveram uma retenção de 99,6 % de glicerol utilizando uma membrana cerâmica de 0,2  $\mu\text{m}$  quando a alimentação apresentava apenas 5 % de etanol, em concordância com os estudos de Saleh, Dubè e Trembay (2010). Posteriormente, Gomes, Arroyo e Pereira (2011) utilizaram membrana cerâmica na filtração de biodiesel de óleo de soja degomado, obtido por transesterificação alcalina, e obtiveram uma concentração de glicerol no permeado inferior a 0,02 %.

Alves *et al.* (2013) estudaram a remoção de glicerol presente em um biodiesel feito de óleo de soja refinado e metanol. Para este estudo foram avaliadas membranas mistas de celulose com tamanhos de poro de 0,22 e 0,30  $\mu\text{m}$  (Millipore, Irlanda) e membranas de PES de 10 e 30 kDa (GEOsmonics, USA). Ao filtrar a fase leve, pobre em glicerina, o melhor resultado obtido foi utilizando a membrana de 10 kDa, que apresentou teor de glicerol de 0,02 %.

Em outro estudo, Gomes, Arroyo e Pereira (2013) estudaram a adição de diferentes porcentagens de água acidificada à mistura reacional submetida ao processo de micro e ultrafiltração com membranas cerâmicas. Os autores concluíram que a adição de 10 % de água acidificada à mistura promoveu um fluxo permeado com teor de glicerol livre menor que 0,02 %, além de reduzir o *fouling* na membrana.

Gomes, Arroyo e Pereira (2015) avaliaram, também, a influência da qualidade do óleo no processo de separação com membranas cerâmicas. Para isso, os autores compararam o uso de diferentes tipos de óleo e demonstraram que a presença de ácidos graxos livres contribui positivamente para a retenção do glicerol. A ultrafiltração com óleo de canola bruto, o qual apresenta maior acidez, proporcionou uma maior remoção de glicerol, menor *fouling* e maior valor de fluxo estabilizado.

Farahani, Halek e Hosseini (2015) utilizaram uma membrana de PES com PVP para remover o glicerol presente na fase leve, após a decantação da mistura reacional. A mistura reacional foi produzida por transesterificação básica utilizando óleo residual e metanol. Foi avaliada três blendas contendo diferentes quantidades de PES (16 %, 18 % e 20 % porcentagens em massa). Em nenhuma filtração foi obtido um valor de teor de glicerol inferior a 0,02 %, desse modo, foi sugerido uma filtração adicional para adequar o glicerol aos parâmetros exigidos.

Torres *et al.* (2017) estudaram a eficiência de membranas poliméricas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polisulfona (PSF) na filtração de biodiesel etílico proveniente da transesterificação alcalina de óleo de soja. Como resultado, foi observado que a membrana de fluoreto de polivinilideno obteve a melhor remoção e atingiu uma rejeição de 67,3 % de glicerol (a 30 °C e 5 bar) com 0,5 %, em peso, de água adicionada.

Sokač *et al.* (2020) investigaram o desempenho de separação de quatro membranas poliméricas comerciais (PP, PES, PAN e celulose regenerada (RC)) para remover glicerol do biodiesel metílico produzido por transesterificação catalisada por lipase utilizando óleo de girassol e realizando a separação prévia de fases. A membrana de poliácridonitrila foi a mais eficiente, obtendo um teor de glicerol livre de 0,006 % e sendo reutilizada por seis vezes.

Kusworo *et al.* (2020) pesquisaram sobre a incorporação de PVP em membranas de PES modificadas com óxido de zinco. Eles observaram que quanto maior a quantidade de PVP incorporada na blenda, maior as propriedades hidrofílicas da membrana, desse modo, diminuindo o ângulo de contato da membrana. Durante o

estudo, foi relatado também que o tamanho dos poros aumentou com a adição do PVP. No entanto, o estudo concluiu que mesmo as membranas apresentando alta rejeição da glicerina, o teor de glicerol não atingiu os 0,02 %, sendo apto para ser utilizado.

Agboola, *et al.* (2021) analisaram a rugosidade superficial de membranas de polipropileno incorporadas com fibra de sisal e quitosana e propuseram que as membranas com maior quantidade de fibra de sisal teriam melhor desempenho no processo de separação, já que possuíam superfícies com maior rugosidade.

Paschoal, *et al.* (2023) estudou a eficiência de membranas poliméricas funcionalizadas com farelo de semente de maracujá e fibra de sisal para a remoção do glicerol em biodiesel etílico também proveniente de transesterificação alcalina de óleo de soja. Na purificação da fase rica em ésteres, a membrana incorporada com fibra de sisal foi capaz de remover 93,4 % de glicerol livre, enquanto a membrana com o farelo de semente de maracujá removeu 53 %.

Na última década, estudos têm sido realizados aplicando membranas na etapa de purificação de biodiesel com o intuito de substituir a lavagem com água. Ao comparar os estudos, percebe-se que membranas incorporadas com aditivos vêm ganhando destaque, já que o processo se torna mais eficaz. Dentre os aditivos, os bioissorventes lignocelulósicos se destacam por apresentar disponibilidade elevada, baixo custo, além de ser um material particulado com características adsorptivas.

### 2.3.7 Bioissorventes lignocelulósicos

A lignocelulose é um material complexo, constituído de diversos polissacarídeos e compostos fenólicos. É uma das matérias-primas mais abundantes disponíveis e pode ser composta por polímeros de carboidratos, como a celulose ou a hemicelulose e um polímero aromático, como a lignina (Usman; Momohjimoh; Gimba, 2016).

As principais fontes de obtenção dos bioissorventes lignocelulósicos são os resíduos e subprodutos agrícolas, resíduos florestais e materiais reciclados. Estes materiais vêm sendo empregados em processos de adsorção, sendo ambientalmente corretos e, por ter baixo valor agregado, são considerados economicamente viáveis (Usman; Momohjimoh; Gimba, 2016; Souza; Villa-Vélez; Coelho, 2022).

Os biossorventes têm sido aplicados em processos como: resíduos de maracujá como adsorvente para glicerol (Paschoal *et al.*, 2023) e remoção de corantes como o azul de metileno (Bezerra, 2020) e o vermelho Quimicryl GRL (Castro *et al.* 2021), casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos (Almagro; Rocha, 2015), casca de mamona para remoção de chumbo (Alehegn *et al.* 2024), cascas de banana como adsorvente para tratamento de água na remoção de mercúrio (Fabre *et al.*, 2020) e cobre (Castro *et al.*, 2011) e resíduo de cortiça como adsorvente para glicerol (Garção *et al.*, 2025).

### 2.3.8 Cortiça

O sobreiro (*Quercus suber* L.) é uma espécie arbórea caracterizada por apresentar madeira com porosidade difusa. Na anatomia vegetal, a cortiça corresponde ao tecido denominado felema, que integra a periderme, componente do sistema de proteção da casca (Pereira, 2007). Até o ano de 2020, Portugal manteve-se como o principal produtor mundial de cortiça, respondendo por aproximadamente 50 % da produção global, seguido por Espanha e Marrocos. A expectativa é de que o mercado global de cortiça apresente um crescimento anual de 3,25 % até o ano de 2026 (APCOR, 2020).

A primeira extração da cortiça ocorre, em média, após 25 anos de crescimento do sobreiro, contudo, apenas a terceira extração, realizada aproximadamente aos 43 anos, fornece material com qualidade adequada para a produção de rolhas (Gottens, 2020). Além da fabricação de rolhas, a cortiça é empregada na produção de diversos materiais, como aglomerados, compostos e cortiça expandida pura, os quais encontram aplicações em setores variados, incluindo a indústria têxtil, construção civil e saúde (APCOR, 2020).

As rolhas derivadas do consumo de vinhos e espumantes, não podem ser reutilizadas no processo de arrolhar as garrafas, tornando-se assim um resíduo (Demertzi *et al.*, 2015). Apesar de haver processos de reciclagem destas rolhas, esta tecnologia não é explorada no Brasil, de modo que se descartada junto a outros resíduos secos, o material vira rejeito e é encaminhado para um aterro sanitário (CEMPRE, 2023).

Os adsorventes à base de cortiça têm despertado o interesse da comunidade de pesquisa desde a década de 1990. Nas últimas décadas, surgiram novos carvões ativados e *biochars*, em múltiplas aplicações, produzidos utilizando cortiça como matéria-prima (Jesus; Silva; Pintor, 2023). Alguns estudos relataram o uso da cortiça para adsorção de metais pesados como o cádmio (Krika; Azzouz; Ncibi, 2016) e o mercúrio (Lopes *et al.* 2014). Krika, Azzouz e Ncibi (2016) obtiveram uma remoção aceitável do cádmio.

Lopes *et al.* (2014) alcançaram uma remoção de 94% do mercúrio utilizando apenas 25 mg de cortiça por litro de solução, sendo a cortiça muito eficiente para a remoção do mercúrio. Eles também utilizaram rolhas de cortiça recicladas para comparar com a eficiência da remoção do resíduo natural da cortiça e não foi obtida diferença significativa de remoção.

Outros estudos relatam o uso de cortiça para a remoção de corantes como o azul de metileno (Wang *et al.*, 2022; Novais *et al.*, 2018) e outros corantes (Novais *et al.*, 2018). Ambos os projetos utilizaram carbono ativado feito de cortiça e foram muito bem sucedidos, possibilitando uma rápida adsorção dos corantes.

Também existem estudos de remoção de fármacos utilizando a cortiça como adsorvente para furosemida (Machado *et al.*, 2017), ibuprofeno, carbamazepina (Dordio *et al.*, 2011) e fluoxetina (Silva *et al.*, 2020). Todos os estudos citados mostraram boa eficiência na utilização da cortiça para remoção dos contaminantes fármacos.

É relatado que o resíduo de cortiça pode ser usado como adsorvente para remoção de glicerol na purificação de biodiesel. Garção *et al.* (2025) relatou o uso da cortiça com três tratamentos diferentes: *in natura*, carbono ativado e carbono com ativação térmica e química utilizando KOH. Essas amostras apresentaram área superficial, respectivamente, de 5,16, 64,41 – 203,65 e 1687,22 – 2057,25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Segundo Garção *et al.* (2025), o resíduo da cortiça *in natura* apresentou uma remoção de glicerol por adsorção de 77,43 %, enquanto o carbono ativado obteve remoção máxima de 70,26 % e o carbono com ativação térmica e química 80,68%. Mesmo apresentando área superficial muito inferior, a cortiça *in natura* apresentou uma remoção de glicerol compatível com a remoção do carbono ativado. Deste modo, ao escolher o resíduo de cortiça para enriquecer uma membrana polimérica, é esperada uma melhor remoção de glicerol, quando comparada somente com a filtração da membrana sem aditivo.

## 2.4 Conclusões do referencial teórico

A partir da revisão bibliográfica, foi possível identificar que a transesterificação alcalina é a rota mais utilizada para a produção de biodiesel. Dentre as diversas matérias-primas, o óleo de cozinha residual tem sido estudado para reduzir os custos do biodiesel. Na etapa de purificação do biodiesel, processos alternativos à lavagem aquosa surgem com o objetivo de redução do impacto ambiental (Paschoal *et al.*, 2025). Dentre os diversos métodos alternativos de purificação, são destacados a adsorção e o processo de separação por membranas (Atadashi, 2015).

Os estudos, em sua maioria, têm como foco a remoção do glicerol presente na fase rica em ésteres. Esta fase é obtida após a decantação da mistura reacional e separação das fases (Farahani; Halek; Hosseini, 2015; Kesworo *et al.*, 2020). Diversos estudos utilizaram materiais orgânicos como adsorventes para a purificação do biodiesel, como o farelo de maracujá (Paschoal *et al.* 2023), casca de arroz (Atadashi, 2015) e cortiça (Garção *et al.*, 2025).

Em relação à aplicação de membranas poliméricas para a purificação de biodiesel, a maioria dos estudos são voltados para a modificação da blenda polimérica utilizada para otimizar o fluxo permeado, aumentar a seletividade e as características *antifouling* da membrana (Kusworo *et al.*, 2020; Shamaei *et al.* 2020).

Neste contexto, este trabalho apresenta como diferencial o estudo da produção de membranas poliméricas funcionalizadas com um material adsortivo (cortiça), que é um resíduo agroindustrial, com o objetivo de aumentar a seletividade da membrana na retenção do glicerol. Além disso, é proposta a aplicação do processo de separação com as membranas produzidas para a filtração da mistura reacional completa, sem a etapa de decantação prévia, proporcionando, assim, a separação de fases e a purificação dos ésteres em uma única etapa, em consonância com o ODS 7 (Energia acessível e limpa) e o ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), que incentivam soluções energéticas limpas e o desenvolvimento de tecnologias inovadoras.

Embora o uso de membranas poliméricas para purificação de biodiesel seja promissor, a incorporação da cortiça como material natural ainda não foi explorada, de modo que ainda não foi reportado na literatura a aplicação deste tipo de membrana

para a purificação de biodiesel produzido a partir de óleo residual. Neste contexto, este estudo busca preencher esta lacuna, avaliando o desempenho das membranas incorporadas com cortiça para aprimorar a qualidade do biodiesel, promovendo o aproveitamento de resíduos agroindustriais em consonância com o ODS 12 (Consumo e produção responsáveis) e contribuindo para a mitigação de impactos ambientais, conforme o ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), possibilitando o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis.

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicabilidade de filtração de membranas poliméricas incorporadas com resíduo de cortiça como alternativa na purificação de biodiesel etílico de óleo residual.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo utilizado em termos de índice de acidez, densidade, viscosidade, pH, teor de umidade e perfil de ácidos graxos via cromatografia em fase gasosa;
- Produzir membranas poliméricas incorporadas com resíduo de cortiça, utilizando o método de inversão de fases, avaliando diferentes concentrações do aditivo;
- Caracterizar as membranas produzidas em termos de permeabilidade hidráulica, MEV, TGA, resistência mecânica e ângulo de contato;
- Avaliar a aplicação das membranas produzidas na separação do glicerol na filtração da mistura reacional, sem decantação prévia;
- Avaliar a aplicação das membranas produzidas na purificação da fase rica em ésteres, após a separação das fases por decantação e comparar com o processo convencional de lavagem aquosa;
- Avaliar a influência da composição da membrana, em termos da concentração do resíduo de cortiça, na retenção de fase pesada/glicerol;
- Avaliar a influência dos parâmetros de filtração (pressão e concentração da alimentação) no desempenho do processo;
- Caracterizar o biodiesel purificado nas melhores condições de processo em termos de teor de glicerol livre, densidade, viscosidade, teor de ésteres, índice de acidez, teor de umidade e quantificação de sabões;
- Determinar o *fouling* nas membranas para avaliar as características *antifouling* das membranas incorporadas com cortiça e o mecanismo de separação envolvido no processo de retenção do glicerol;

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Caracterização do óleo

O óleo residual de algodão utilizado no presente estudo foi fornecido pela Sérgio Pastéis (Apucarana/PR) e foi caracterizado em termos do perfil de ácidos graxos, densidade, viscosidade, índice de acidez e umidade.

#### 4.1.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo vegetal foi determinado por cromatografia em fase gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Modelo Shimadzu GCMS QP-2010 ULTRA), situado no Laboratório Multiusuário de Apoio a Pesquisa do câmpus Apucarana (LAMAP), contendo uma coluna capilar modelo Rt-2560 de 100 m x 0,25 mm e 20  $\mu\text{m}$  de espessura. O gás de arraste utilizado foi o Hélio, numa vazão de 1 mL  $\text{min}^{-1}$  e razão split de 1:50. A temperatura inicial da coluna foi igual a 190 °C, com aquecimento até 227 °C a 1,5 °C  $\text{min}^{-1}$ , e a temperatura no injetor foi mantida a 240 °C. Realizou-se, primeiramente, uma derivatização na amostra, com o intuito de converter o óleo em ésteres, os quais apresentam maior volatilidade (Visentainer; Franco, 2006).

Para isto, pesou-se 20 mg do óleo em um tubo de ensaio e adicionou-se 1,0 mL de heptano e 1,0 mL de éster metílico do ácido tricosanóico (padrão interno), agitando-se até a completa solubilização. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de uma solução 2 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH em metanol e novamente a mistura foi agitada. Com a completa separação das fases, o sobrenadante foi utilizado para a injeção no cromatógrafo. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. A identificação dos picos dos ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção de uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos.

Para a quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi utilizada a metodologia da padronização interna, conforme descrita por Canesin *et al.* (2014). O padrão interno foi utilizado o éster metílico do ácido tricosanóico 99 %, utilizando 1 mg  $\text{mL}^{-1}$  como solução padrão. Este éster foi escolhido por não estar presente nas

amostras de biodiesel analisadas. Além disso, é um composto estável e permite a adição de uma quantidade precisa e apresenta a resposta compatível com os componentes encontrados no biodiesel produzido (Visentainer; Franco, 2006).

Para calcular a massa de ácidos graxos presentes na amostra, é necessária a utilização de fatores de correção para os ésteres, em relação ao padrão interno, que também é um éster. Existem dois fatores que podem ser utilizados para correção: o fator de correção experimental (FCE), cujo valor é determinado experimentalmente, e o fator de correção teórico (FCT), determinado a partir do número de carbonos ligados aos átomos de hidrogênio.

Para o cálculo do fator de correção teórico, deve-se, primeiramente, definir um éster que será utilizado como referência, sendo que este éster receberá arbitrariamente o valor da unidade. A partir disso, calcula-se a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila), bem como do éster a ser determinado. Desta forma, tem-se:

$$FCT = \frac{Pr}{Px} \quad (1)$$

Sendo:

Pr – porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila);

Px – porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado;

FCT– fator de correção teórico.

#### 4.1.2 Densidade

A densidade foi analisada utilizando um picnômetro de 50 mL com termômetro acoplado e previamente calibrado com água destilada. Neste ensaio, tanto a água destilada quanto o óleo estavam na temperatura de 25 °C.

Para a determinação do volume real do picnômetro, primeiramente pesou-se o picnômetro vazio e posteriormente pesou-se com água destilada. Repetiu-se a pesagem mais três vezes, trocando a água do picnômetro entre as pesagens. A diferença entre a massa do picnômetro com água média e a massa dele vazio permitiu determinar o volume do picnômetro, conforme a Equação 2.

$$V_p = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (2)$$

Onde,

$\Delta m$  – diferença entre as massas (kg);

$\rho$  – densidade da água a 25°C (kg m<sup>-3</sup>).

#### 4.1.3 pH

O pH foi medido utilizando tiras universais (Macherey-Nagel REF 921 10). O papel indicador foi imergido em óleo. Após 5 segundos, foi retirado do óleo e removeu-se o excesso. A cor da fita foi comparada com a tabela presente na caixa.

#### 4.1.4 Índice de acidez

Para determinar o índice de acidez, tanto do óleo quanto do biodiesel, foi utilizada a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), descrita a seguir, onde utilizou-se uma solução de éter-álcool etílico (2:1) neutra (v/v), uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M e fenolftaleína. O procedimento consistiu em pesar 2 gramas de amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Após, adicionou-se 25 mL da solução éter-álcool e duas gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio até o aparecimento da coloração rósea que deve persistir por trinta segundos. O índice de acidez em mg KOH g<sup>-1</sup> e a acidez em ácido oleico em porcentagem foram calculados pelas Equações 3 e 4.

$$\text{Índice de acidez} \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{v * C * f * 56,1}{m} \quad (3)$$

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{v * C * f * 28,2}{100 * m} \quad (4)$$

Sendo:

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

- f – fator de correção da solução de hidróxido de sódio;
- C – concentração da solução de hidróxido de sódio ( $\text{mol L}^{-1}$ );
- m – massa da amostra (gramas).

No caso de produtos com baixo teor de ácidos graxos, por exemplo, óleos e gorduras refinados, utiliza-se solução de NaOH 0,01 M para a titulação.

#### 4.1.5 Umidade

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

## 4.2 Produção do biodiesel

A reação de transesterificação para a produção do biodiesel utilizado neste trabalho foi realizada de acordo com as melhores condições reportadas por Gomes (2010). Para a produção do biodiesel, foi utilizado óleo residual de algodão, etanol anidro 99,5 °INPM e como catalisador hidróxido de sódio em pérolas em grau analítico. Utilizou-se a proporção estequiométrica de óleo para álcool de 1:7,5 e de catalisador foi utilizado 1 % em massa com relação à massa de óleo.

Em um béquer, sob agitação mecânica (Agitador Mecânico Quimis – Modelo Q235), colocou-se o óleo em temperatura de 25 °C. Posteriormente adicionou o hidróxido de sódio dissolvido em etanol. O meio reacional foi mantido sob agitação constante durante 60 minutos. Transferiu-se a mistura para um balão que foi submetido a evaporação rotativa (IKA – Modelo RV 05) sob vácuo (600 mmHg) e mantendo a temperatura de 45 °C por 60 minutos.

A mistura reacional obtida foi utilizada nos ensaios de filtração utilizando as membranas produzidas. Também foi utilizada a fase rica em ésteres, obtida após a decantação da mistura reacional em um funil de decantação, onde permaneceu por 24 horas até que ocorresse a separação completa das fases.

### 4.3 Processo de separação por membranas

#### 4.3.1 Produção das membranas

Neste trabalho, as membranas poliméricas funcionalizadas foram produzidas por meio do método de espalhamento e inversão de fases em banho de não solvente. Foi utilizada como polímero base da membrana a polietersulfona (PES), a polivinilpirrolidona (PVP) como polímero formador de poros, como aditivo a cortiça e a dimetilacetamida (DMA) como solvente. Foram utilizadas diferentes porcentagens de aditivo, mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Composição percentual dos materiais na produção das membranas poliméricas**

Membrana	M0 - 0 %	M1 - 0,2 %	M2 - 0,5 %	M3 - 1 %
Material	Composição (%)	Composição (%)	Composição (%)	Composição (%)
<b>PES</b>	15	15	15	15
<b>PVP</b>	10	10	10	10
<b>DMA</b>	75	74,8	74,5	74
<b>Cortiça</b>	0	0,2	0,5	1
<b>Total</b>	100	100	100	100

Fonte: Autoria própria, 2024.

Inicialmente, os polímeros foram secos em estufa (Marca: NOVA, Modelo: NI 1511) a 100 °C, por um tempo de 3 horas. Na sequência, os polímeros e o aditivo (pó de cortiça obtido da Amorim Cork Composites) foram pesados em um béquer e foi adicionado o solvente.

Esta mistura foi agitada em uma chapa de aquecimento, na temperatura de aproximadamente 50 °C, por 4 horas. Em seguida, a solução polimérica foi espalhada, com o auxílio de um bastão de vidro, em uma placa de vidro, que foi imersa em banho com água destilada. Para que a membrana permanecesse submersa no banho foi adicionada outra placa de vidro na parte superior da membrana.

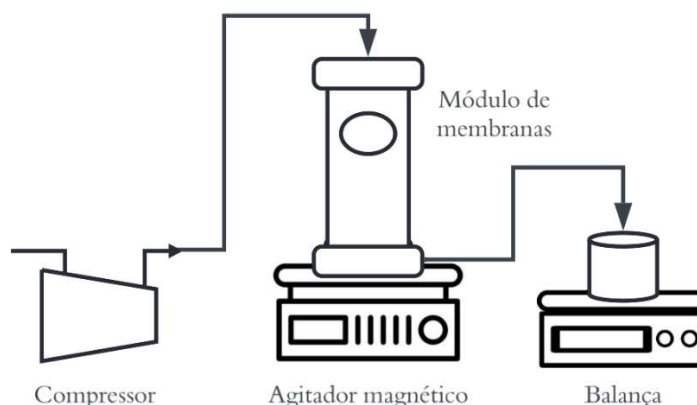
Para controle de espessura das membranas, foram utilizados fios de nylon, com diâmetro de 0,05 cm, fixados nas bordas da placa. Após 24 horas, as membranas foram retiradas do banho, secas em temperatura ambiente e armazenadas para a posterior caracterização e uso.

#### 4.3.2 Módulo de membranas

As filtrações foram realizadas em um módulo de filtração perpendicular com membranas poliméricas. A Figura 10, a seguir, esquematiza a unidade experimental montada no Laboratório de Pesquisa do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP), no câmpus Apucarana da UTFPR.

O módulo em escala de bancada é fabricado em aço inoxidável, possui capacidade de 900 mL e suporta pressão de 5 bar. Possui um manômetro acoplado, uma entrada para injeção de ar comprimido e duas saídas: uma para a coleta do permeado e a outra para a coleta do concentrado. A membrana polimérica foi posicionada na parte inferior do equipamento junto a um corte de não tecido (entretela) para aumentar a resistência da membrana.

**Figura 10 – Desenho da unidade experimental de filtração perpendicular com membranas**



**Fonte: Autoria própria (2024)**

A pressão no módulo foi exercida com auxílio de um compressor (LimaTec – Modelo LT40BVC) e um agitador magnético (DiagTech – Modelo DT3120H) foi utilizado para homogeneizar a amostra e diminuir a formação de torta de filtração. A massa do permeado foi coletada em um béquer, aferida em uma balança semianalítica (BEL – Modelo Mark S-2202) e o fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (5)$$

Sendo:

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

$m_p$  – massa de permeado (kg);

$t$  – tempo (h);

$A$  – área de filtração da membrana ( $\text{m}^2$ ).

#### 4.4 Caracterização da membrana

Para as caracterizações das membranas, foram realizadas análises de compactação e permeabilidade hidráulica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, grau de entumescimento e ângulo de contato.

##### 4.4.1 Permeabilidade hidráulica

A aplicação de pressão sobre membranas poliméricas pode induzir alterações estruturais, resultantes da mobilidade das cadeias poliméricas, levando a uma diminuição do fluxo permeado ao longo do tempo. Para evitar que esse declínio seja erroneamente atribuído ao fenômeno de fouling durante a filtração da amostra, é necessário submeter as membranas a um processo prévio de compactação, permitindo a reorganização estrutural do material polimérico (Baker, 2012).

Baker (2012) sugere que a pressão utilizada para compactar a membrana deve ser superior àquela empregada nos ensaios de filtração com biodiesel, garantindo a estabilidade dimensional das membranas. Desse modo, as membranas foram submetidas a um ensaio de compactação utilizando água destilada, sob pressão constante de 3 bar, durante 1 hora. O módulo de filtração convencional (Figura 10) foi previamente preenchido com água destilada, e o permeado foi coletado durante o procedimento.

Após a compactação, foram realizadas medidas de fluxo em três pressões diferentes: 0,5, 1 e 2 bar. O fluxo de água destilada foi determinado após a obtenção de um fluxo constante por meio da Equação 5. A Equação 6 foi utilizada para calcular a permeabilidade hidráulica das membranas, a qual corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pelo fluxo estabilizado versus o gradiente de pressão.

$$J_{perm} = L_p * \Delta P \quad (6)$$

Sendo:

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

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

$\Delta P$  – gradiente de pressão (bar).

Após a utilização, as membranas foram armazenadas em água para minimizar o relaxamento da estrutura da membrana.

#### 4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico da membrana foi investigado a partir de termogramas obtidos por analisador termogravimétrico Shimadzu TGA- 50 50H, sob fluxo de argônio como gás inerte em fluxo de  $50 \text{ ml min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  a partir da temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foram pesados aproximadamente  $5,0 \text{ mg}$  de membrana em cadinho de platina. Esta análise foi realizada pelo LAMAP do câmpus Apucarana.

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi analisada tanto na vista superficial quanto na vista lateral por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento Shimadzu SS-550, localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### 4.4.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato das membranas funcionalizadas foi determinado por meio do método da gota séssil, o qual consiste na deposição de uma gota de aproximadamente  $5 \text{ }\mu\text{L}$  de água destilada sobre a superfície da membrana ( $1 \text{ cm}^2$ ), utilizando uma seringa manual. As imagens foram capturadas ao longo de 60 segundos por uma câmera digital (Tantec - CAM-micro) acoplada a um microscópio eletrônico localizados no Laboratório de Engenharias Sustentáveis da Universidade

Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) câmpus Toledo. A análise dos ângulos de contato ao longo do tempo foi realizada utilizando o *software* ImageJ.

#### 4.4.5 Entumecimento da membrana

O grau de entumecimento das membranas foi determinado com base na variação de massa após imersão em água, seguindo a metodologia adaptada de *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics* - ASTM D570-22.

Inicialmente, as membranas foram cortadas em amostras com dimensões de 2 cm x 2 cm e foram pesadas utilizando uma balança analítica. As amostras foram então imersas completamente em água destilada à temperatura de 25 °C, por períodos de 10 minutos, 1 hora e 24 horas. Após cada período, as membranas foram cuidadosamente retiradas da água e o excesso superficial de água foi removido com papel absorvente.

Imediatamente após a remoção do excesso de água, as membranas foram pesadas novamente, obtendo-se a massa úmida. O grau de entumecimento foi calculado por meio da Equação 7:

$$GE (\%) = \frac{U - S}{S} * 100 \quad (7)$$

Sendo:

GE – grau de entumecimento (%);

U – massa úmida (g);

S – massa seca (g).

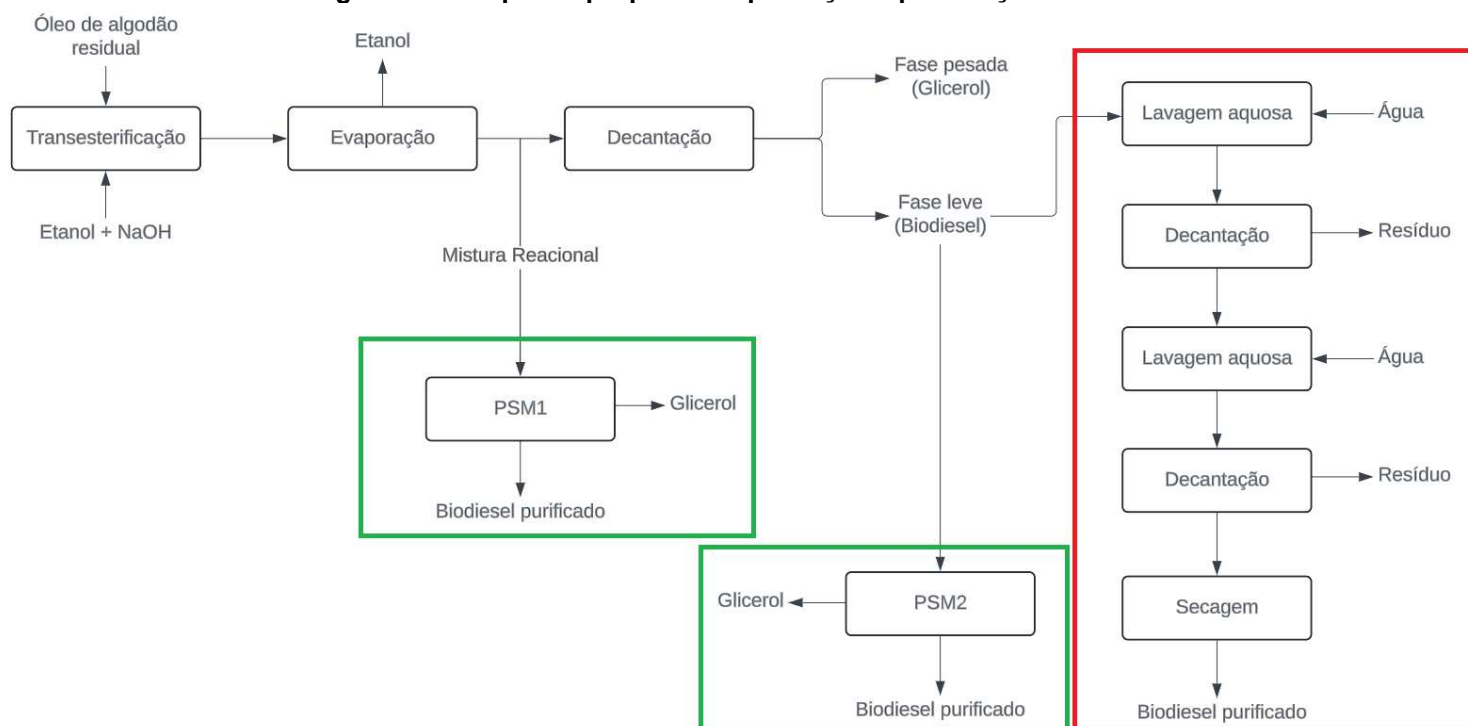
#### 4.5 Ensaio de filtração

Para os ensaios de filtração, foi utilizado um módulo de bancada, conforme mostrado na Figura 10. A primeira etapa do processo é a reação de transesterificação para a obtenção da mistura reacional. Convencionalmente, realiza-se a recuperação do etanol por evaporação e a separação de fases por decantação. Após a decantação

realiza-se a lavagem com água. A Figura 11, a seguir, mostra o esquema proposto de produção e purificação do biodiesel.

As rotas alternativas propostas neste trabalho são o processo de separação por membranas 1 (PSM1) e 2 (PSM2), nos quais foram utilizadas membranas poliméricas para substituir a remoção do glicerol por lavagem aquosa. No PSM1, realizou-se a filtração direta da mistura reacional, eliminando as etapas de decantação e lavagens. Já no PSM2, o processo de separação por membranas é aplicado para a purificação da fase rica em ésteres, após a evaporação do álcool e decantação prévia de 24 horas, em substituição à rota tradicional de purificação.

**Figura 11 – Esquema proposto de produção e purificação do biodiesel**



**Fonte: Autoria própria (2025)**

A retenção do glicerol e o fluxo permeado foram avaliados em quatro membranas contendo diferentes concentrações de aditivo incorporado (Tabela 7). A capacidade seletiva das membranas foi analisada em termos titulométricos do teor de glicerol livre ou da porcentagem volumétrica de fase polar na alimentação e no permeado.

O percentual de retenção do glicerol pela membrana foi calculado de acordo com a Equação 8.

$$R(\% v/v) = \left( \frac{C_a - C_p}{C_a} \right) * 100 \quad (8)$$

Sendo:

$R$  – retenção de glicerol pela membrana (% em volume);

$C_a$  – concentração de glicerol na alimentação (%);

$C_p$  – concentração de glicerol no permeado (%).

Para a comparação com o processo convencional, a purificação dos ésteres obtidos após a decantação e separação das fases foi realizada, também, por lavagens aquosas, conforme descrito na seção 4.9.

#### 4.5.1 Influência da adição de água acidificada

Inicialmente, foi avaliada a influência da adição de água acidificada na mistura reacional alimentada no módulo, a fim de melhorar a eficiência de separação das fases. Gomes, Arroyo e Pereira (2013) pesquisaram a adição de água acidificada (HCl 0,5%) à mistura proveniente da transesterificação de óleo de soja degomado. Para a remoção do glicerol, foram utilizadas quatro membranas cerâmicas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  com diferentes tamanhos de poros. O melhor resultado obtido foi utilizando 10 % de água, garantindo um fluxo estabilizado maior e um teor de glicerol menor do que 0,02 %, para todas as membranas estudadas.

Com base nos dados reportados na literatura, foram realizados ensaios de filtração utilizando a mistura reacional contendo água acidificada com HCl (0,5 %) nas concentrações de 10 %, 5 % e 1 % m/m, empregando as quatro membranas produzidas, sob pressão constante de 1 bar. Adicionalmente, realizaram-se ensaios de filtração da fase leve, previamente submetida à rotaevaporação para remoção do etanol residual, utilizando as mesmas membranas e mantendo-se as condições operacionais constantes.

#### 4.5.2 Influência da composição da membrana

Nesta etapa, foi avaliada a influência da composição da solução polimérica nas características das membranas e na eficiência de filtração do biodiesel nas duas

rotas diferentes estudadas: PSM1 e PSM2. Para isso, foram utilizadas as membranas produzidas com as diferentes concentrações de cortiça (0; 0,2; 0,5; 1 %), de acordo com a Tabela 7.

Os ensaios de filtração foram realizados utilizando a pressão de 1 bar, durante 60 minutos. O permeado e o concentrado obtidos foram caracterizados em termos de concentração de glicerol.

#### 4.5.3 Influência da pressão utilizada na filtração

Na sequência, a influência da pressão utilizada durante os ensaios de filtração por membranas foi avaliada utilizando a membrana que proporcionou o melhor resultado de retenção do glicerol na etapa anterior, para as duas rotas avaliadas. Nestes experimentos, foram avaliadas três pressões distintas: 0,5, 1 e 2 bar.

#### 4.5.4 Filtração em série da mistura reacional completa

A mistura reacional foi submetida a um processo de filtração em série, utilizando duas membranas novas aplicadas em etapas consecutivas, sendo que a escolha de cada membrana foi baseada em sua maior capacidade de retenção da fase pesada, observada durante o ensaio PSM1. Antes do uso, as membranas foram previamente compactadas para garantir sua estabilidade operacional. Na primeira etapa, a filtração da mistura foi realizada, e o permeado obtido foi utilizado para a segunda etapa de purificação. Uma alíquota do permeado obtido em cada etapa de filtração foi coletada e a fase pesada foi medida em proveta graduada, possibilitando o cálculo da retenção das membranas com base nos volumes. O tempo de filtração empregado em cada uma das etapas foi de 60 minutos, em temperatura ambiente.

### 4.6 Caracterização do biodiesel

Para as caracterizações do biodiesel, foram realizadas análises de densidade, pH, índice de acidez e umidade já descritas no item 4.1, além da análise de quantificação dos ésteres etílicos por cromatografia em fase gasosa, teor de glicerol livre, viscosidade cinemática e quantificação de sabões.

#### 4.6.1 Determinação do teor de glicerol livre

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

Para determinar o teor de glicerol livre, primeiramente pesou-se uma amostra de 3 g de biodiesel. Em um funil de separação foi adicionada a amostra seguida de 20 mL de água destilada e 0,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). Essa mistura foi agitada e deixada em repouso até que ocorra a formação de duas fases, na qual a fase mais densa foi retirada e colocada num erlenmeyer de 250 mL. A esta mistura foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g L<sup>-1</sup>. Após 10 minutos em repouso, adicionou-se 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra foi agitada para homogeneização e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até que a coloração se tornou um pouco mais clara. Neste momento, foram adicionadas três gotas de solução de amido e a titulação prosseguiu até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se tornou incolor. Todo o procedimento acima foi realizado, também, para o branco. O percentual mássico de glicerol foi calculado de acordo com a Equação 9, a seguir:

$$\% \text{ glicerol} = \frac{0,059077 * C * (Vb - Va) * 100}{m} \quad (9)$$

Em que:

C – concentração exata da solução de arsenito de sódio (g mL<sup>-1</sup>);

Vb – volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

Va – volume gasto em cada titulação do biodiesel adsorvido (mL);

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

#### 4.6.2 Viscosidade

A viscosidade cinemática do biodiesel purificado foi determinada utilizando um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. As medições foram realizadas à temperatura de 20 °C. O tempo de escoamento do biodiesel no capilar foi registrado com

cronômetro, sendo posteriormente utilizado para o cálculo da viscosidade. O viscosímetro está localizado no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa de Apucarana (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 4.6.3 Quantificação de sabões

A quantificação dos sabões foi realizada seguindo a metodologia adaptada Cc 17-95 da AOCS (Sociedade Americana dos Químicos de Óleo). Para essa quantificação, analisaram-se quatro amostras distintas: a mistura reacional completa, a mistura reacional permeada, a fase leve separada por decantação, e a fase leve após purificação por membranas. Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se uma alíquota de 1 g de amostra. Em seguida, foram adicionados 100 mL de álcool isopropílico (99,5 %) e 20 gotas de solução de azul de bromofenol 0,01 M. As amostras foram tituladas com HCl 0,1 M até que as soluções virassem de azul para amarelo. A quantidade de sabão, realizada em duplicata, foi determinada a partir da Equação 10:

$$ppm \text{ de sabão} = \frac{B * M * C}{W} \quad (10)$$

Sendo:

B – mL de HCl gasto na titulação;

M – Molaridade do HCl (0,1 M);

C – Fator de concentração (304 para o biodiesel produzido a partir de NaOH);

W – Massa das amostras.

#### 4.7 Limpeza

Após o uso, as membranas foram submetidas a um procedimento de limpeza com o objetivo de preservar sua integridade estrutural e viabilizar reutilizações subsequentes. Inicialmente, foram imersas em 300 mL de água destilada a 60 °C contendo detergente neutro, permanecendo nesta solução por 24 horas. Em seguida, realizou-se o enxágue com água destilada para remoção de resíduos solubilizados. Posteriormente, foi aplicada uma etapa de retrolavagem utilizando 200 mL de água

destilada sob pressão de 1 bar. Ao final do processo, foi medido o fluxo de permeado pós-limpeza para avaliação da eficiência da limpeza e *fouling*.

#### 4.8 Avaliação do *fouling*

Para avaliação do *fouling*, foi determinada a taxa de recuperação do fluxo (TRF) pela Equação 11 (Beluci *et al.*, 2020).

$$TRF (\%) = \frac{J2}{J0} * 100 \quad (11)$$

Sendo:

$J0$  – fluxo inicial de água destilada ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ );

$J2$  – fluxo de água destilada após o fluxo de remoção ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

Para uma melhor compreensão e avaliação do efeito *antifouling* na membrana, foram analisados o *fouling* total (FT), o *fouling* reversível (FR) e o *fouling* irreversível (FI), que podem ser avaliados pelas Equações 12, 13 e 14 (Beluci *et al.*, 2020).

$$FT (\%) = \left(1 - \frac{J1}{J0}\right) * 100 \quad (12)$$

$$FR (\%) = \left(\frac{J1}{J0}\right) * 100 \quad (13)$$

$$FI (\%) = \left(1 - \frac{J2}{J0}\right) * 100 \quad (14)$$

Sendo:

$J0$  – fluxo inicial estável de água destilada ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ );

$J1$  – fluxo de remoção com o biodiesel ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ );

$J2$  – fluxo de água destilada estável após o fluxo de remoção ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

#### 4.9 Lavagem aquosa

Foram realizadas sete lavagens no biodiesel não purificado, adicionando em cada uma 50% de massa de água em relação à massa de biodiesel, com a intenção

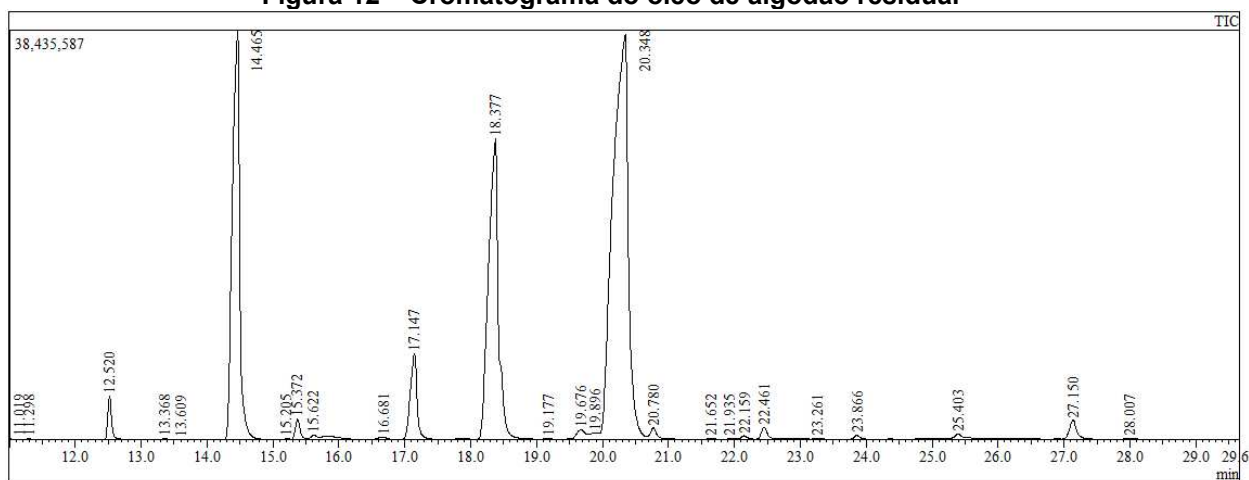
de obter uma fase aquosa translúcida. Na primeira lavagem utilizou-se água acidificada contendo 1 % de HCl em relação ao volume, e nas demais água destilada. Em cada lavagem, após a adição da água, a mistura foi agitada e mantida em repouso por 60 minutos até a separação das fases (Faccini *et al.*, 2011). Em todas as etapas foram medidos os valores de glicerol livre da amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do óleo

O perfil de ácidos graxos do óleo de algodão residual, obtido por cromatografia em fase gasosa, é apresentado na Figura 12 e na Tabela 8. Considerando que a estrutura do óleo utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel determina a estrutura molecular dos ésteres alquílicos no produto final, a análise do perfil de ácidos graxos revela fatores importantes relacionados com as propriedades do biodiesel (Demirbas, 2010).

Figura 12 – Cromatograma do óleo de algodão residual



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 7 – Perfil de ácidos graxos do óleo algodão residual

Ácido Graxo	% mássico	Tempo de retenção (min)
Mirístico (C14:0)	1,19	12,6
Palmítico (C16:0)	22,57	14,4
Margárico (C17:0)	0,67	15,3
Esteárico (C18:0)	4,37	17
Oleico (C18:1n-9)	22,86	18,2
Linoleico (C18:2n-6)	47,25	20,1
Outros	1,09	

Fonte: Autoria própria (2024)

Segundo Visentainer e Júnior (2013), o óleo proveniente das sementes do algodão é constituído, majoritariamente, de ácido graxo palmítico (18 – 25%), ácido graxo oleico (18 – 37%) e ácido graxo linoleico (45 – 55%). As percentagens mássicas

dos ácidos graxos do óleo utilizado no trabalho, presentes na Tabela 7, estão de acordo com Visentainer e Júnior (2013) e Cardello *et al.* (1995), sendo que o principal ácido graxo presente é o ácido linoleico (47,25 %).

O medidor de pH de bancada não foi adequado para medir o valor de pH do óleo nem do biodiesel, e por este motivo, foram utilizadas as fitas de medição de pH. A Fotografia 1 mostra a determinação do pH do óleo utilizando a escala das fitas, onde o valor identificado do pH é igual a 5.

Fotografia 1 – pH do óleo de algodão residual



Fonte: Autoria própria (2024)

Quando o óleo possui um pH ácido, podem ocorrer interferências na reação da transesterificação, pois os ácidos graxos livres reagem com o catalisador para formar sabões, o que diminui a quantidade de catalisador disponível na reação, diminuindo o seu rendimento. Silva *et al.* (2019), ao analisar diferentes óleos de algodão, também obtiveram valores de pH levemente ácidos.

A reação de transesterificação alcalina para a produção de biodiesel não é indicada para óleos que possuem altos níveis de acidez ( $>1 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ), já que estes precisam de mais NaOH para neutralizar os ácidos graxos livres, reduzindo, assim, a eficiência do catalisador e gerando maior quantidade de sabões (Saravanan *et al.*, 2010).

Ao realizar o índice de acidez do óleo de algodão residual utilizado, determinou-se o valor de  $5,60 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , desse modo, sendo considerado um índice

elevado por Saravanan *et al.* (2010); entretanto, não é tão alto quando comparados a outros óleos como o de copaíba que possui índice acima de 80 mg KOH g<sup>-1</sup> (Vasconcelos; Godinho, 2002).

Oliveira *et al.* (2019) utilizaram o óleo de canola bruto, que possuía índice de acidez de 5,4 mg KOH g<sup>-1</sup>, e produziram biodiesel etílico por transesterificação alcalina. Ao comparar com o óleo de canola neutralizado, foi obtida uma conversão menor de triacilgliceróis em ésteres etílicos, entretanto, ocorreu a transesterificação. Diante destes resultados, neste presente trabalho optou-se pela utilização do óleo de algodão residual sem a realização de uma etapa prévia de neutralização.

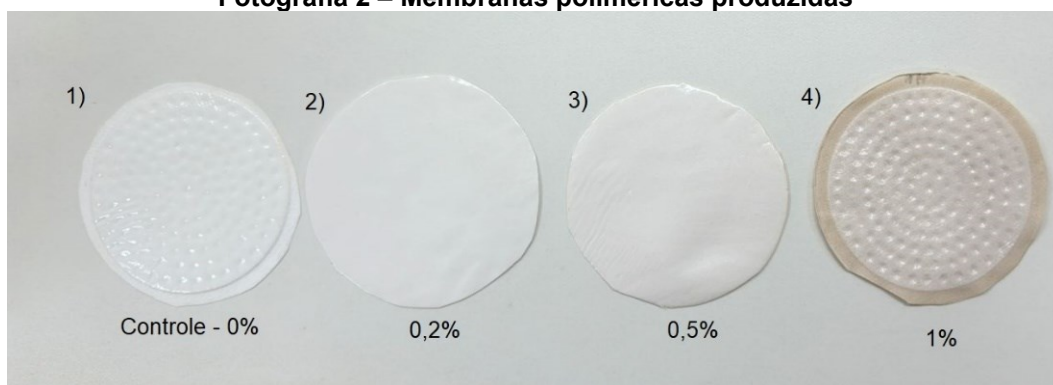
A densidade do óleo obtida foi de 918,84 kg m<sup>-3</sup>, que é um valor próximo aos relatados por Silva *et al.* (2019) que obtiveram, para o óleo de algodão não refinado, o valor de 915 kg m<sup>-3</sup>.

Outra caracterização importante realizada foi o teor de umidade do óleo. O alto teor de umidade no óleo implica diretamente na reação de transesterificação do óleo, pois a umidade provoca a hidrólise de triglicerídeos, que proporciona o aumento do teor de acidez e a formação de sabões, diminuindo, dessa forma, o rendimento da reação (Ma; Hanna, 1999). O teor de umidade obtido para o óleo residual foi de 175 ± 6 ppm enquanto Silva *et al.* (2019) relatou, para o óleo de algodão bruto, o teor de umidade de 694 ppm.

## **5.2 Caracterização da membrana**

### **5.2.1 Morfologia das membranas**

As membranas produzidas com diferentes concentrações de cortiça foram dispostas lado a lado e são mostradas na Fotografia 2. As membranas apresentaram uma superfície homogênea, sem rugosidade aparente, e foi observada uma alteração de cor conforme a quantidade de cortiça incorporada. Todas as membranas apresentaram resistência mecânica à pressão utilizada durante os ensaios de permeabilidade hidráulica e filtrações.

**Fotografia 2 – Membranas poliméricas produzidas**

Fonte: Autoria própria (2024)

### 5.2.2 Compactação e permeabilidade hidráulica

Foi realizado o ensaio de compactação em todas as membranas avaliadas, utilizando a pressão de 3 bar, por um período de 60 minutos, conforme descrito na metodologia.

**Tabela 8 – Permeabilidade hidráulica**

Membrana	Permeabilidade Hidráulica ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ )	Classificação
Membrana Comercial ( $0,22 \mu\text{m}$ )	13.273,00	Microfiltração
Fabricada sem aditivo (M0)	$104,27 \pm 8,65$	Ultrafiltração
Funcionalizada 0,2% (M1)	$98,88 \pm 1,78$	Ultrafiltração
Funcionalizada 0,5% (M2)	$72,97 \pm 3,77$	Ultrafiltração
Funcionalizada 1% (M3)	$31,4 \pm 8,9$	Ultrafiltração

Fonte: Autoria Própria (2024)

Na Tabela 8 foram apresentados os resultados das permeabilidades hidráulicas médias das membranas produzidas (M0, M1, M2 e M3) e da membrana comercial utilizada para comparação.

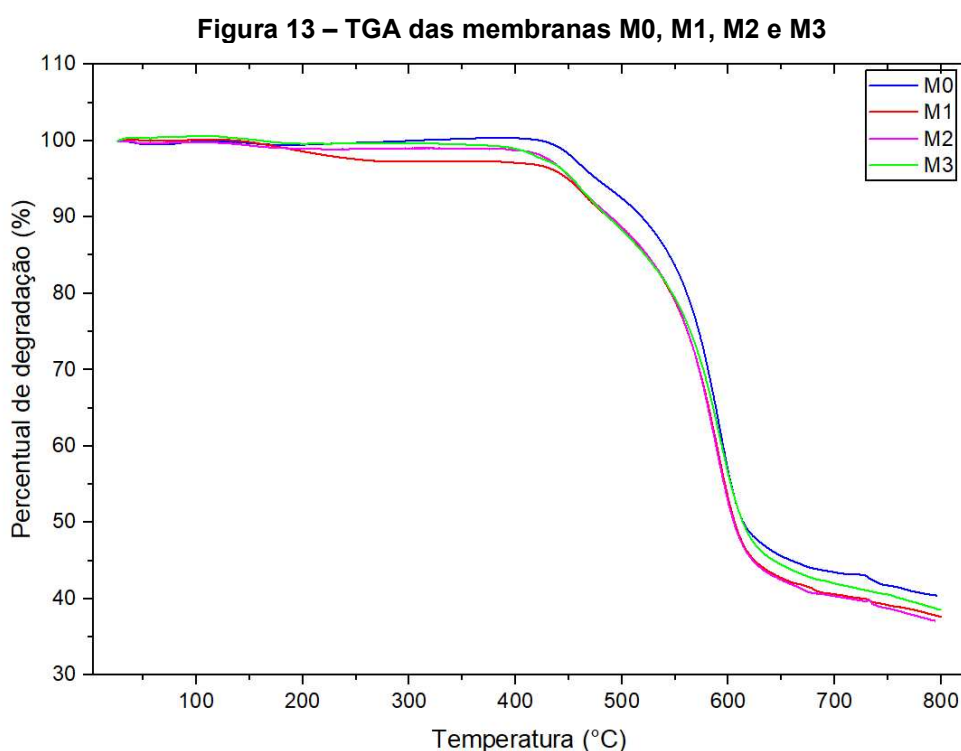
Estes resultados indicam que as membranas produzidas possuem menor permeabilidade hidráulica em relação à membrana comercial utilizada, indicando assim, que têm diâmetro médio de poros menor que  $0,22 \mu\text{m}$ . É possível observar, também, que a incorporação de cortiça nas membranas proporcionou a redução da permeabilidade hidráulica. De acordo com a permeabilidade obtida e as observações de Baker (2012), todas as membranas produzidas possuem características de membranas de ultrafiltração.

Pode-se observar, também, que quanto maior a quantidade de cortiça incorporada nas membranas, menor é o valor da permeabilidade hidráulica. Estes resultados indicam que a presença da cortiça na matriz polimérica influenciou na porosidade da membrana, possivelmente pelas características hidrofóbicas da cortiça e pela sua presença na matriz polimérica, causando a diminuição do diâmetro de poros e, conseqüentemente, a redução do fluxo de água.

### 5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O conhecimento do padrão de degradação térmica de um polímero é um passo importante na escolha da blenda para a fabricação de uma membrana específica. De acordo com Dattilo *et al.* (2020) a degradação térmica da polietersulfona, considerando a perda de 5 % de massa da amostra, se inicia em 487 °C.

No entanto, ao adicionar aditivos na solução polimérica estudada, a degradação térmica ocorreu em uma temperatura menor, conforme os resultados apresentados na Tabela 10. A Figura 13 mostra o percentual de degradação térmica das quatro membranas confeccionadas.



**Fonte: Autoria própria (2025)**

**Tabela 9 – Degradação térmica das membranas**

<b>Membrana</b>	<b>Temp. inicial (°C)</b>	<b>Degradação da amostra (%)</b>
M0	480	59,38
M1	461	57,66
M2	458	60,61
M3	454	61,44

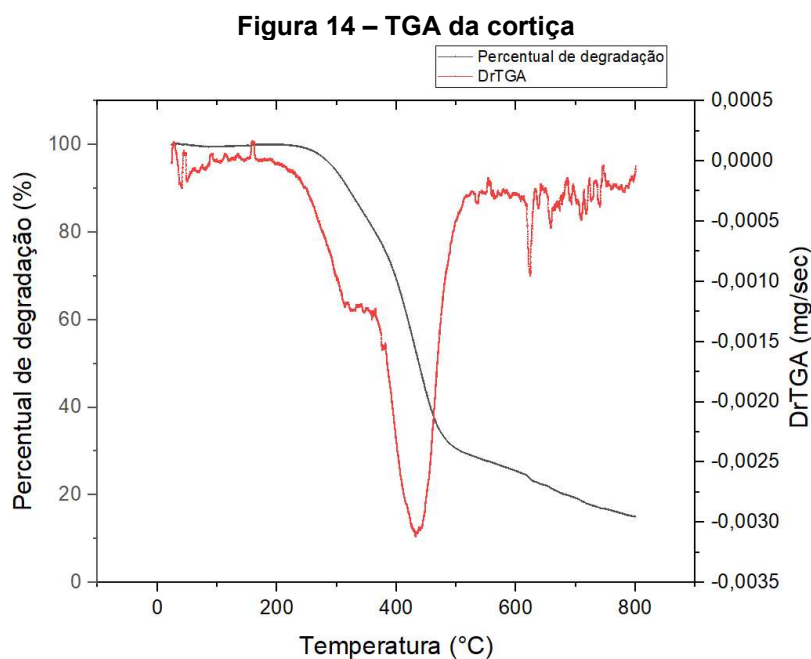
**Fonte: Autoria própria (2024)**

A análise dos dados apresentados na Tabela 9 revela que a temperatura inicial de degradação térmica das amostras é ligeiramente inferior ao valor reportado na literatura, o que pode ser atribuído à presença de PVP na formulação polimérica, que reduz a estabilidade térmica do material. Observa-se, ainda, que nenhuma das membranas sofreu degradação completa até 800 °C.

Entre as amostras analisadas, a membrana M3 apresentou a maior perda de massa total ao final do ensaio, enquanto a M1 exibiu menor degradação mássica que a M0, sugerindo um possível efeito estabilizante da cortiça em baixas concentrações. No entanto, ao considerar as temperaturas correspondentes à perda de 5 % da massa, verifica-se uma tendência de redução da estabilidade térmica com o aumento do teor de cortiça incorporado.

Foi realizado, também, o ensaio de degradação térmica apenas da cortiça que foi incorporada nas membranas, apresentada na Figura 14. De acordo com Benbelkacem (2023), a cortiça inicia sua degradação em aproximadamente 120 °C. Essa primeira degradação corresponde à fase de secagem, quando a amostra perde sua umidade. A cortiça apresenta ainda duas perdas de massa significativas, correspondentes à perda dos seus compostos orgânicos, como a celulose e a suberina.

A partir da análise da Figura 14, a seguir, observa-se que a degradação térmica da amostra tem início antes dos 250 °C, comportamento que está de acordo com Garção *et al.* (2025), que também identificou o início da degradação da cortiça nessa faixa de temperatura. Considerando o critério de 5 % de perda de massa, conforme proposto por Benbelkacem (2023), a degradação significativa se inicia a 293 °C. Ao final do ensaio, a 800 °C, a perda acumulada de massa atinge aproximadamente 85 % da amostra inicial.



**Fonte: Autoria própria (2025)**

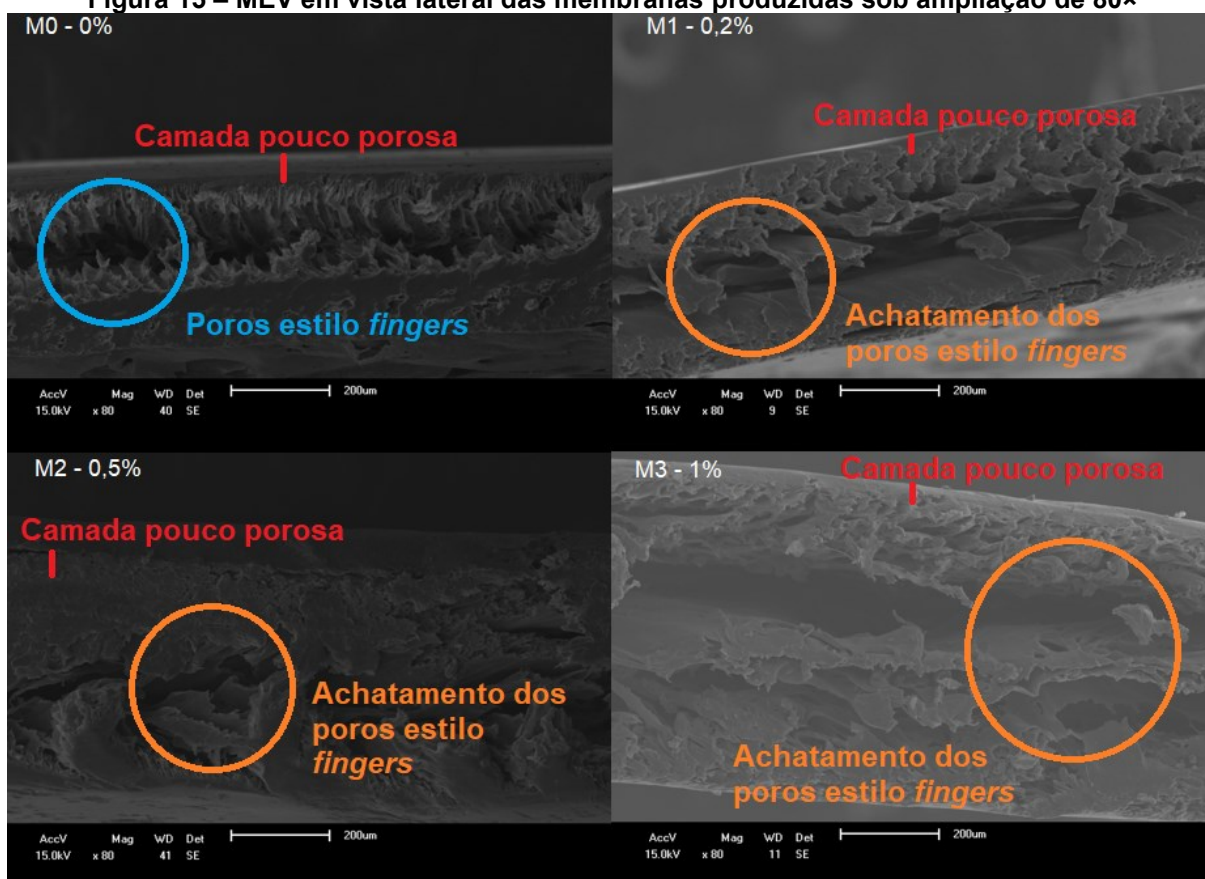
Dessa forma, conclui-se que a incorporação de cortiça não apresentou influência relevante na estabilidade térmica das membranas. Com a adição de 1 % em massa de cortiça (membrana M1), a temperatura inicial de degradação térmica apresentou uma redução de aproximadamente 5,5 % em relação à observada para a membrana sem adição de cortiça (M0), composta apenas pelos polímeros puros.

#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as imagens da microscopia eletrônica de varredura das membranas M0, M1, M2 e M3, respectivamente, na ampliação de 80x.

As alterações na morfologia da membrana devido à adição da cortiça são mostradas na Figura 15. Todas as membranas produzidas a partir de PES e PVP, com adição de cortiça, apresentaram morfologia anisotrópica do tipo Loeb-Sourirajan, conforme descrito por Baker (2023). Essa morfologia consiste em uma camada fina e pouco porosa na parte superior e uma subcamada com poros do estilo *fingers* na parte inferior. Matsuyama *et al.* (2003), Melvin Ng *et al.* (2016) e Shamaei *et al.* (2020) relataram uma morfologia semelhante, com os *fingers*, ao utilizar PVP na formulação de membranas.

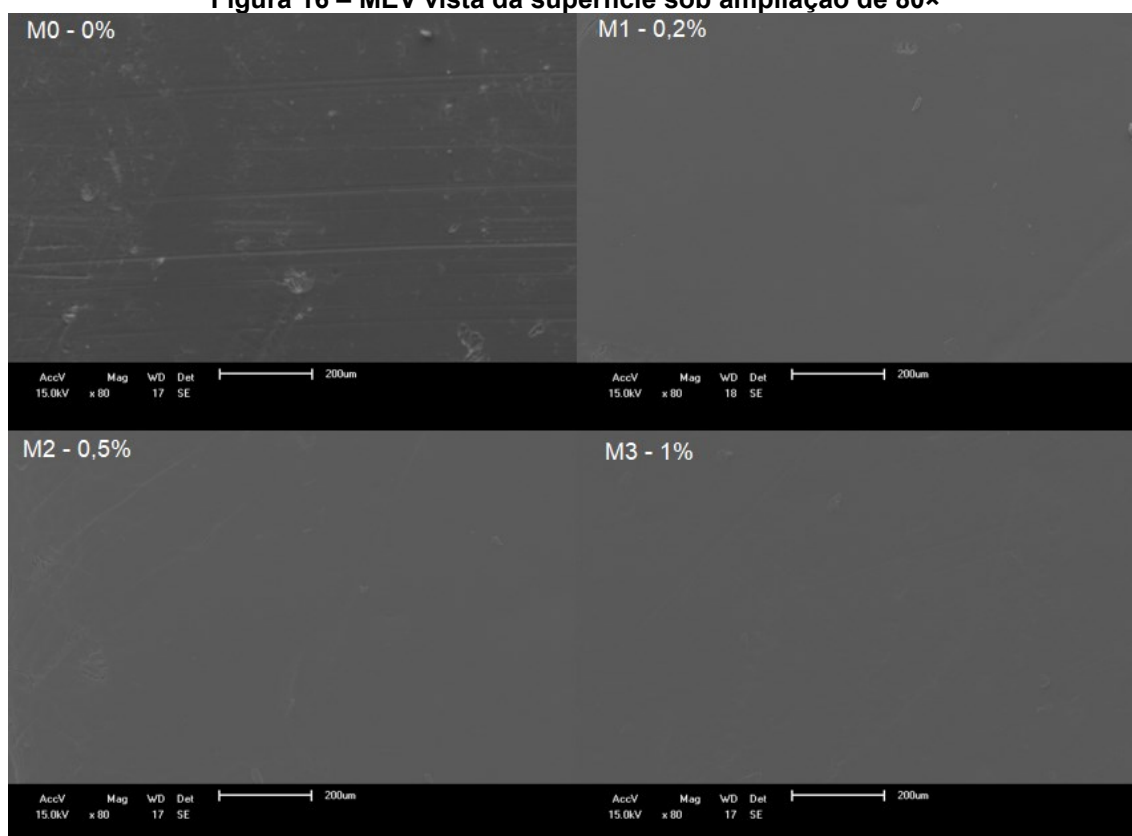
Figura 15 – MEV em vista lateral das membranas produzidas sob ampliação de 80×



Fonte: Autoria própria (2025)

A incorporação da cortiça na solução polimérica ocasionou uma alteração na estrutura da membrana, proporcionando um achatamento da estrutura porosa e diminuindo a camada pouco porosa, sendo observada em todas as membranas produzidas. Comportamento semelhante foi reportado por Shamaei *et al.* (2020), que observaram que a incorporação de SKL promoveu o aumento da porosidade das membranas, acompanhado da redução da espessura da camada fina.

A Figura 16, a seguir, mostra que todas as membranas apresentaram superfície homogênea, contínua e sem defeitos visíveis. Não foram identificadas aglomerações de partículas, o que pode ser atribuído à presença de PVP na formulação, atuando como agente estabilizante e dispersante, conforme relatado por Melvin Ng (2016).

**Figura 16 – MEV vista da superfície sob ampliação de 80×**

Fonte: Autoria própria (2024)

### 5.2.5 Ângulo de contato

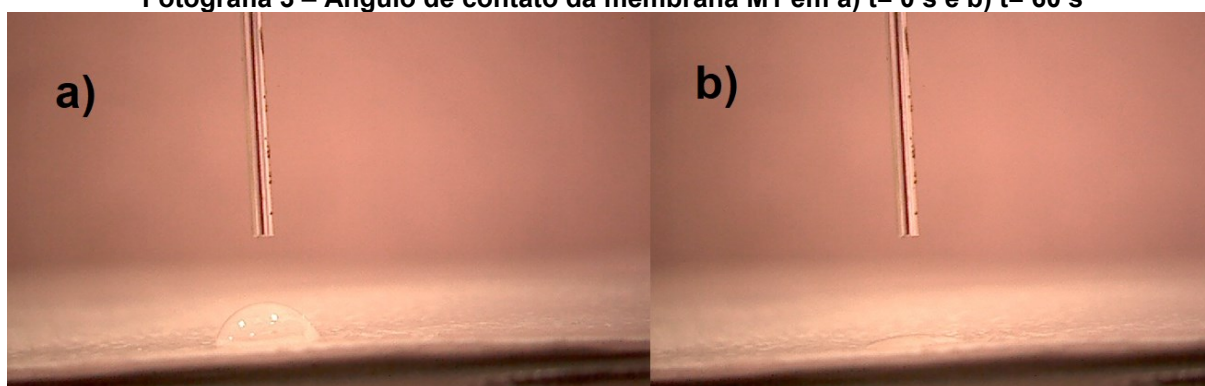
O ângulo de contato é uma medida amplamente utilizada para caracterizar a molhabilidade de superfícies sólidas. Ele é definido pelo ângulo formado entre a superfície do sólido e a tangente à gota líquida no ponto de contato. Valores baixos indicam superfícies hidrofílicas, que favorecem o espalhamento do líquido, enquanto valores altos indicam caráter hidrofóbico. Esta medida é sensível a mudanças químicas e estruturais na superfície, sendo amplamente empregada para avaliar modificações decorrentes de tratamentos ou aditivos (Gennes; Brochard-Wyart; Quéré, 2004; Yuan; Lee, 2013).

Estudos de molhabilidade sugerem que os ângulos de contato maiores que 90° indicam que a superfície é hidrofóbica, ou seja, apresenta baixa afinidade com a água, favorecendo o enrolamento da gota e dificultando seu espalhamento. Quanto maior o ângulo acima de 90°, maior é o caráter hidrofóbico da superfície (Yuan; Lee, 2013). Para o cálculo do ângulo de contato foram registradas cinco gotas em pontos

distintos de cada membrana, sendo as imagens capturadas no tempo de 0 segundos e 60 segundos.

A membrana M0 não apresentou pontos de ângulo de contato, já que ao gotejar a membrana, a gota foi instantaneamente absorvida pela membrana, evidenciando seu caráter hidrofílico e a forte afinidade da matriz polimérica com a água. Comportamento semelhante foi observado em alguns pontos nas membranas M1 e M2, que absorveram praticamente toda a gota após 60 segundos, mas não foi observado na membrana M3.

**Fotografia 3 – Ângulo de contato da membrana M1 em a) t= 0 s e b) t= 60 s**



**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Em alguns pontos, como o apresentado na Fotografia 3, pode-se observar que, após 60 segundos, a membrana M1 tinha absorvido quase toda a gota. Este comportamento sugere que a dispersão da cortiça na matriz da membrana aumentou o seu caráter hidrofóbico. Além disso, os resultados indicam que a cortiça não foi uniformemente distribuída na matriz polimérica das membranas M1 e M2, uma vez que estas apresentaram diferentes ângulos de contato nos pontos avaliados e apresentaram também pontos com características iguais ao da membrana M0. Com base nessas medições, elaborou-se a Tabela 10.

**Tabela 10 – Ângulo de contato médio e desvio padrão no tempo de 0 e 60 segundos**

<b>Membrana</b>	<b>Ângulo de contato (t= 0 s)</b>	<b>Ângulo de contato (t= 60 s)</b>
<b>M0</b>	-	-
<b>M1</b>	112,22° ± 3,42°	121,01° ± 7,63°
<b>M2</b>	110,3° ± 12,44°	124,25° ± 6,31°
<b>M3</b>	113,71° ± 9,68°	120,94° ± 10,94°

**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Da Tabela 10, observa-se que as membranas M1, M2 e M3 apresentaram ângulos de contato maiores que 90°, caracterizando as superfícies como hidrofóbicas, enquanto a membrana M0, possui uma característica hidrofílica.

O aumento do ângulo ao longo do tempo, observado para as membranas M1, M2 e M3, pode estar relacionado à retração da linha de contato, possivelmente causada pela absorção inicial da água pela estrutura interna da membrana, seguida de redistribuição da gota sobre áreas mais hidrofóbicas. Yuan e Lee (2013) ressaltam que variações temporais no ângulo podem indicar heterogeneidade química e topográfica, o que é consistente com as alterações morfológicas observadas no MEV para a M3, como achatamento dos poros e redução da camada filtrante, resultantes da incorporação de cortiça. Essas modificações podem ter criado regiões com menor energia superficial, reduzindo a molhabilidade global e alterando a dinâmica de espalhamento da gota.

Shamaei *et al.* (2020) relataram comportamento semelhante ao incorporarem lignina kraft sulfonada (SKL) em membranas de PES/PVP, o que resultou no aumento do ângulo de contato, mostrando melhorias das propriedades *antifouling*.

#### 5.2.6 Entumecimento

O entumecimento da membrana ou *swelling* ocorre devido à penetração de moléculas de solvente na matriz polimérica, causando expansão do volume ou aumento da massa (Mulder, 1996). Os valores de grau de entumecimento (GE) obtidos para cada membrana estão dispostos na Tabela 11.

**Tabela 11 – Porcentagem de entumecimento das membranas em função do tempo**

Membrana	10 minutos (%)	1 hora (%)	24 horas (%)
<b>M0</b>	74,38	202,49	216,73
<b>M1</b>	86,35	276,71	310,04
<b>M2</b>	86,59	300,81	326,83
<b>M3</b>	107,34	303,50	357,88

**Fonte: Aatoria Própria (2025)**

O grau de entumecimento superior a 100% foi observado para todas as membranas analisadas após 24 horas de imersão em água. As membranas incorporadas com cortiça apresentaram um GE ainda mais elevado, evidenciando,

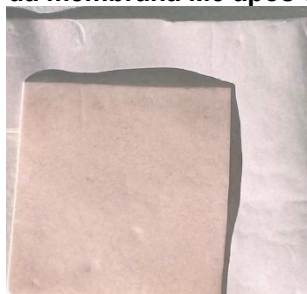
assim, a formação de uma estrutura hidrofílica, resultante da combinação das características intrínsecas do PVP e das partículas lignocelulósicas da cortiça.

De modo geral, valores elevados de GE indicam uma maior capacidade de sorção de solvente pela matriz polimérica, fenômeno associado à presença de grupos funcionais polarizados ou hidrofílicos que favorecem interações específicas (Mulder, 1996).

Apesar do maior grau de entumescimento observado para a membrana M3, com 1% de cortiça, indicando uma maior afinidade com a água, essa membrana apresentou a menor permeabilidade hidráulica, conforme a Tabela 9. Esta aparente contradição pode estar relacionada à superfície hidrofóbica apresentada pelo ângulo de contato e à modificação da estrutura interna da membrana. A Figura 15, obtida pelo MEV, mostra um achatamento significativo dos poros estilo *finger*, caracterizando uma matriz mais densa. Essa alteração morfológica pode ter aumentado a resistência ao escoamento, dificultando a passagem do permeado, mesmo com a presença de maior conteúdo hídrico absorvido na estrutura.

Outros pontos foram observados durante o teste, como a invariabilidade do tamanho do quadrado e a alteração de cor das membranas incorporadas com cortiça quando colocadas em contato com a água, como pode ser observado na Fotografia 4, na qual foi sobreposta uma membrana M3 após o teste à uma membrana M3 seca.

**Fotografia 4 – Coloração da membrana M3 após o teste de entumescimento**



**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Foi constatado que a quantidade de cortiça incorporada à matriz polimérica influenciou diretamente na coloração final das membranas após o contato com a água, onde as membranas que possuem maior teor de cortiça apresentaram tonalidades mais escuras. Após o processo de secagem, as membranas reassumiram sua coloração original, indicando que a alteração cromática observada durante o teste de entumescimento foi um fenômeno reversível, associado à absorção temporária de água

e à interação superficial desta com os grupos funcionais polares presentes nas partículas de cortiça e na matriz polimérica (Silva *et al.*, 2005).

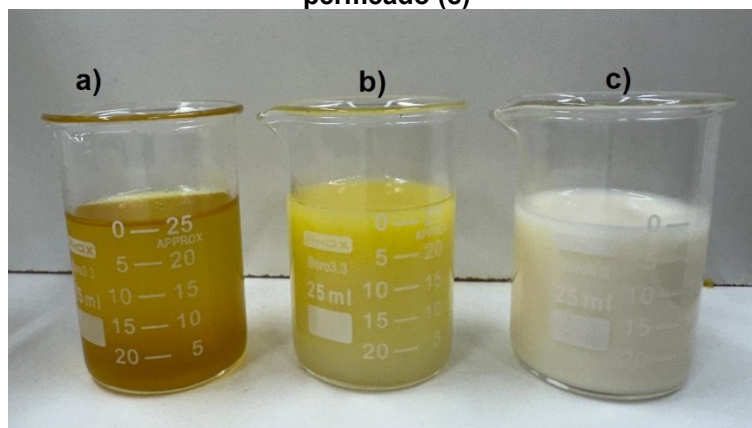
### 5.3 Processos de separação por membranas

#### 5.3.1 Estudo da utilização de água acidificada

Nesta primeira etapa, as quatro membranas produzidas foram utilizadas para os ensaios de filtração da mistura reacional com adição de água acidificada (HCl 0,5 %) e, desse modo, avaliar a influência da água na separação das fases. Ao adicionar 10 % (m/m) de água acidificada na mistura reacional, houve a formação de uma fase emulsionada que, ao ser filtrada, proporcionou um permeado aquoso com aparência de uma emulsão branca estável. Não houve um fluxo permeado estabilizado, já que, após 30 minutos de filtração não havia mais fluxo, indicando, provavelmente, o entupimento dos poros e a formação de torta.

Foram realizados testes com a adição de 5 % e 1 % (m/m) de água acidificada, utilizando todas as membranas produzidas, e os resultados obtidos foram parecidos aos obtidos com a adição de 10 %, com a formação de emulsão e queda do fluxo, e ausência de fluxo permeado estabilizado. A Fotografia 5 apresenta a mistura reacional seguida da mistura reacional com adição de água acidificada em 5 % (m/m) e o permeado obtido ao filtrar esta mistura com água acidificada, utilizando a membrana M3 (1 % de cortiça).

**Fotografia 5 – Mistura reacional (a), mistura reacional com 5 % (m/m) de água acidificada (b) e permeado (c)**



Fonte: Autoria própria (2024)

Nesta etapa, também foi avaliada a viabilidade da recuperação do etanol antes da filtração da mistura reacional. Para os ensaios, foram utilizadas as membranas M0 (sem cortiça) e M3 (com maior percentual de cortiça incorporada). Nessa condição, não foi obtido fluxo permeado sob pressão de 1 bar, mesmo após uma hora de filtração, o que indica a formação de emulsão. Este teste foi igualmente conduzido com a filtração da fase leve utilizando as membranas M0 e M3, porém, novamente, não se observou fluxo permeado estável.

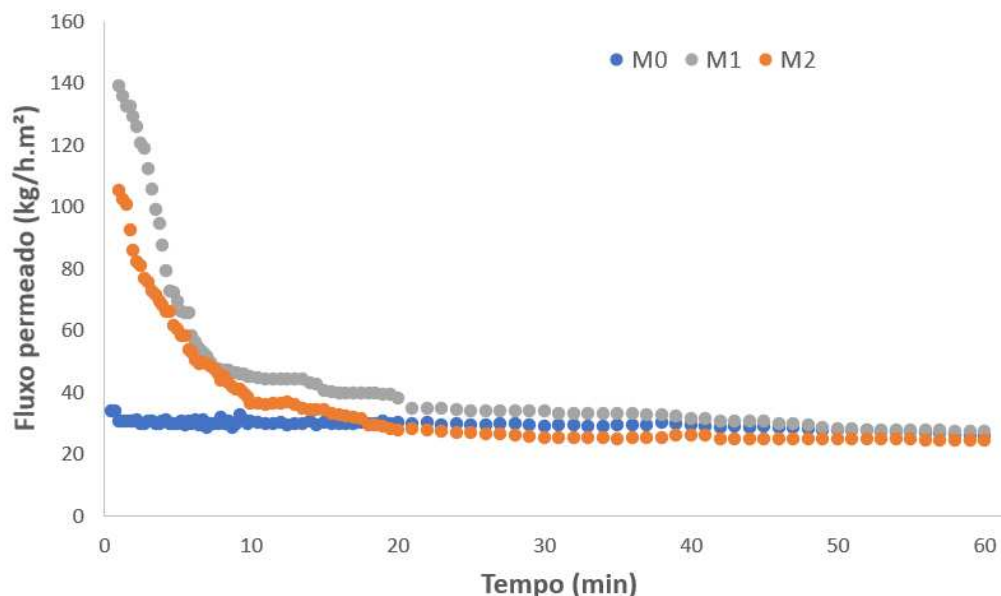
Uma das razões pela qual pode ter ocorrido a formação de sabões com a adição de água é o alto índice de acidez do óleo, que diminuiu a conversão dos triacilgliceróis em ésteres etílicos (Oliveira *et al.*, 2019). Deste modo, o alto percentual de fase polar e a quantidade de sabões visíveis produziram aglomerados que foram compactados na superfície da membrana e causaram a queda do fluxo, inviabilizando a filtração.

### 5.3.2 Purificação da mistura reacional (PSM1)

Como a adição de água não favoreceu o fluxo permeado e a separação, os ensaios seguintes foram realizados utilizando a mistura reacional completa, previamente rotaevaporada, sem adição de água. O processo de separação por membranas foi avaliado na etapa de purificação da mistura reacional completa, intitulado PSM1, apresentado na Figura 11.

Para essa etapa, foram testadas as quatro membranas produzidas: M0 (0 %), M1 (0,2 %), M2 (0,5 %) e M3 (1 %). Os ensaios foram conduzidos sob pressão constante de 1 bar, durante o período de 60 minutos. A Figura 17, a seguir, apresenta o comportamento do fluxo permeado em  $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$  em função do tempo em minutos para as membranas M0, M1 e M2.

**Figura 17 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração da mistura reacional**



Fonte: Autoria Própria (2025)

As membranas M1 e M2 apresentaram os maiores valores iniciais de fluxo, sendo observado um declínio acentuado do fluxo nos primeiros minutos de operação, fenômeno que se estabilizou após, aproximadamente, 20 minutos. Este comportamento é típico em filtrações de biodiesel, e pode ser atribuído à utilização de um módulo de filtração do tipo *dead-end*, onde o fluido de alimentação é forçado diretamente contra a superfície da membrana, sem fluxo tangencial (Mulder, 1996).

Este tipo de escoamento possibilita a formação de uma camada de torta sobre a superfície da membrana, que aumenta com o tempo de filtração. Com o acúmulo de partículas e compostos rejeitados, ocorre o aumento da resistência à passagem do fluido, resultando em uma redução significativa do fluxo de permeado ao longo do tempo (Mulder, 1996).

Este comportamento foi pouco observado durante a filtração utilizando a membrana M0, que exibiu o fluxo permeado mais estável ao longo da filtração, e apresentou um declínio pouco aparente. Já a membrana M3 não apresentou fluxo permeado durante a filtração.

A Tabela 12 apresenta os valores de fluxo permeado estabilizado e decaimento de fluxo durante a filtração da mistura reacional completa, mostrados na Figura 24.

**Tabela 12 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo na filtração da mistura reacional**

<b>Membrana</b>	<b>Fluxo estabilizado (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Decaimento do fluxo (%)</b>
<b>M0</b>	27,35	18,84
<b>M1</b>	28,18	79,70
<b>M2</b>	24,62	76,57

**Fonte: Aatoria Própria (2025)**

Os valores de composição em glicerol (fase polar), expressos em percentual volumétrico, bem como o percentual de retenção de glicerol pela membrana estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13 – Composição em glicerol e percentual de retenção na filtração da mistura reacional**

<b>Membrana</b>	<b>Alimentado (%)</b>	<b>Permeado (%)</b>	<b>Retenção (%)</b>
<b>M0</b>	26,00	16,00	38,46
<b>M1</b>	26,00	14,00	46,15
<b>M2</b>	30,00	14,00	53,33

**Fonte: Aatoria Própria (2025)**

No experimento com a membrana M0, a alimentação era composta por 26 % de fase polar e os resultados demonstram que a retenção desta membrana sem aditivo foi de 38,46 %. Considerando que a permeabilidade hidráulica da membrana M0 é maior, provavelmente ela permite a passagem dos aglomerados de maior tamanho, apresentando menor retenção do glicerol.

Na filtração utilizando a membrana M1, a mistura alimentada era composta por, aproximadamente, 26 % de fase polar e no permeado o percentual de fase polar foi reduzido para 14 %, indicando a retenção de 46,15 % do glicerol presente na alimentação. Esta membrana apresentou maior retenção de glicerol que a M0, provavelmente pelo maior percentual de cortiça.

Já na filtração utilizando a membrana M2, a mistura alimentada era composta por, aproximadamente, 30 % de fase polar e 70 % de fase apolar e no permeado o percentual de fase polar foi reduzido para 14 %, indicando a retenção de 53,33 % do glicerol presente na alimentação. A membrana M2 apresentou o menor fluxo estabilizado, no entanto apresentou a maior retenção da fase pesada.

É importante observar que os maiores valores de decaimento de fluxo foram observados para as membranas incorporadas com cortiça, M1 e M2, que apresentaram também os maiores valores de retenção de glicerol. Como já discutido,

estes resultados evidenciam que os aglomerados de glicerol que são retidos se acumulam na superfície da membrana, causando a redução do fluxo.

A composição da membrana mostrou influência direta na eficiência de retenção, sendo que a incorporação de cortiça contribuiu significativamente para o aumento da retenção da fase pesada. Esse comportamento pode ser atribuído tanto à natureza adsortiva da cortiça quanto à redução do diâmetro médio dos poros decorrente da presença do material incorporado.

É relevante destacar que, durante a produção do biodiesel, observou-se a formação de sabões, os quais resultaram no surgimento de uma fase intermediária entre a fase pesada e a fase leve. Segundo Visentainer e Júnior (2013), após a saponificação dos ácidos graxos livres, ocorre um aumento na solubilidade dos ésteres, dificultando a separação das fases. Durante a filtração, verificou-se que os sabões foram majoritariamente retidos pelas membranas, não sendo detectados no permeado. Resultado semelhante foi relatado por Alves *et al.* (2013), que avaliaram diferentes tipos de membranas e observaram que a membrana de polietersulfona, com peso molecular de corte de 10 kDa (*Molecular Weight Cut-Off*), apresentou o melhor desempenho, reduzindo em aproximadamente 60 % a concentração de sabões no permeado.

#### 5.3.2.1 Avaliação da purificação utilizando um processo sequencial de membranas

Diversos estudos têm explorado estratégias avançadas de separação, como processos combinados e o uso de membranas em série. Paschoal *et al.* (2025) utilizaram um processo combinado de adsorção com sementes de maracujá e filtração utilizando uma membrana de celulose regenerada para a remoção do glicerol presente no biodiesel, obtendo uma remoção satisfatória de 99,98 %. Já Dhabhai *et al.* (2016) empregaram um processo sequencial para a purificação de glicerol, utilizando inicialmente uma membrana cerâmica de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com peso molecular de corte de 1 kDa, seguido por evaporação de solventes e água, e finalizando com adsorção utilizando carvão ativado. Com essa abordagem, foi obtido glicerol com pureza de 97,5 %.

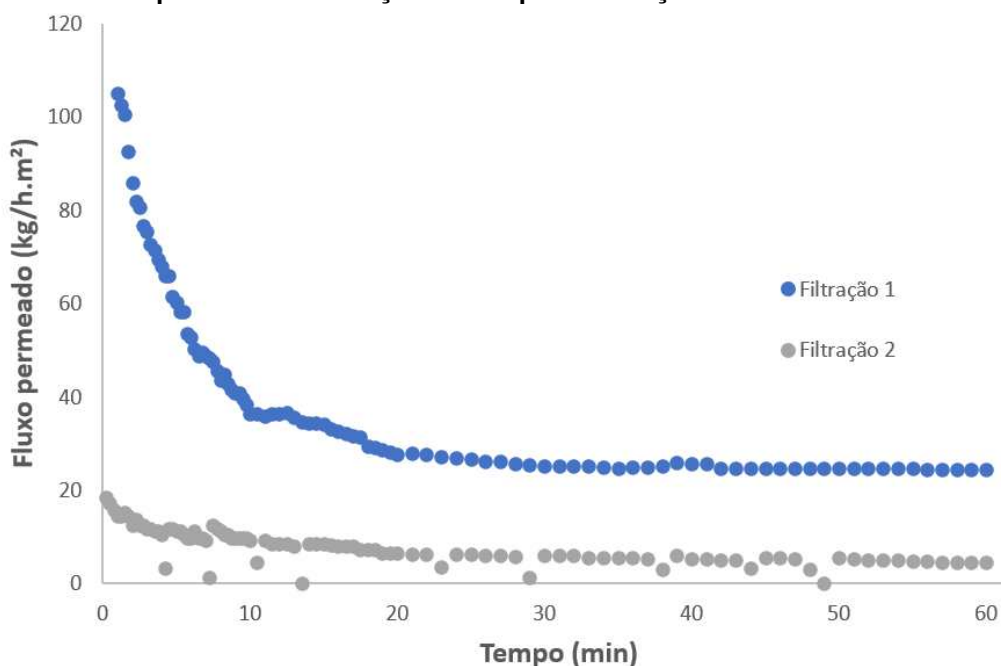
De forma semelhante, há relatos na literatura do uso de filtração em série na purificação e reutilização de águas residuais de granjas (Fatima; Du; Kommalapati,

2023) e na extração de polifenóis da borra de vinho (Valor *et al.*, 2024), evidenciando o potencial dessa abordagem em diferentes aplicações industriais.

Diante da necessidade de otimizar a purificação da mistura reacional, foi adotada a estratégia de filtração em série, com o uso de duas membranas idênticas. Essa abordagem teve como objetivo aumentar a retenção da fase pesada, rica em glicerol e outros contaminantes, ao longo do processo de separação. A membrana selecionada para esta etapa foi a M2, uma vez que, nos ensaios anteriores, demonstrou maior capacidade de retenção da fase pesada e a pressão utilizada foi 1 bar. Para as filtrações, foram utilizadas duas membranas M2 novas, previamente compactadas e com permeabilidade hidráulica semelhante.

Sendo assim, após a primeira filtração, o permeado denominado F1 foi, então, utilizado como alimentação para uma nova filtração, sendo o permeado desta denominado F2. A Figura 18 apresenta a variação do fluxo permeado em função do tempo para as duas etapas consecutivas do processo de filtração em série.

**Figura 18 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração em série da mistura reacional**



**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Tanto a primeira quanto a segunda etapa de filtração apresentaram comportamento típico de declínio inicial do fluxo permeado nos primeiros 20 minutos, seguido de uma estabilização do fluxo ao longo do tempo. Na primeira filtração, o fluxo estabilizado foi de  $24,62 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , com um decaimento de fluxo de 76,57 %. Já na

segunda filtração, o fluxo estabilizado foi significativamente menor, atingindo  $4,56 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , com um decaimento de 73,44 %. Os dados de percentual de glicerol (fase pesada) e retenção obtidos nas filtrações são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14 – Composição em glicerol e retenção no processo sequencial com a membrana M2**

Filtração	Fase pesada alimentada	Fase pesada após purificação	Retenção (%)
1	30,00	14,00	53,33
2	14,00	7,00	50,00

Fonte: Autoria Própria (2025)

As filtrações 1 e 2, realizadas com membranas idênticas em configuração em série, apresentaram retenções da fase polar semelhantes, com valores de 53,33 % e 50 %, respectivamente.

Durante a operação da segunda etapa, foi observada a formação de um gel no concentrado, o que pode estar associado à elevada concentração de sabões na mistura reacional. A presença de umidade residual nas membranas, após o processo de compactação, pode ter favorecido a reação dos sabões, levando à formação de estruturas gelatinosas. A literatura aponta que os sabões dificultam a separação das fases biodiesel/glicerina e promovem a formação de emulsões e géis, os quais atuam como barreiras, comprometendo a eficiência do processo de purificação (Chanakaewsomboon; Moollakorn, 2021). Esse fenômeno pode explicar a menor retenção de fase pesada e a redução significativa no fluxo observada na segunda etapa da filtração.

A Fotografia 6 mostra os volumes de fase pesada (rica em glicerol) em cada uma das fases da filtração em série da mistura reacional.

**Fotografia 6 – Composição em glicerol das fases na filtração em série da mistura reacional**



**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Este processo sequencial proporcionou o aumento da retenção de glicerol, mesmo utilizando membranas iguais, mas aplicadas em duas etapas, possibilitando a redução do teor de glicerol de 30,00 % para 7,00 % ao final da segunda filtração. Apesar da possibilidade de utilização de mais etapas sequenciais de filtração, a fim de atingir uma maior redução de glicerol, optou-se por não realizar uma terceira filtração devido ao baixo volume de permeado obtido na segunda filtração.

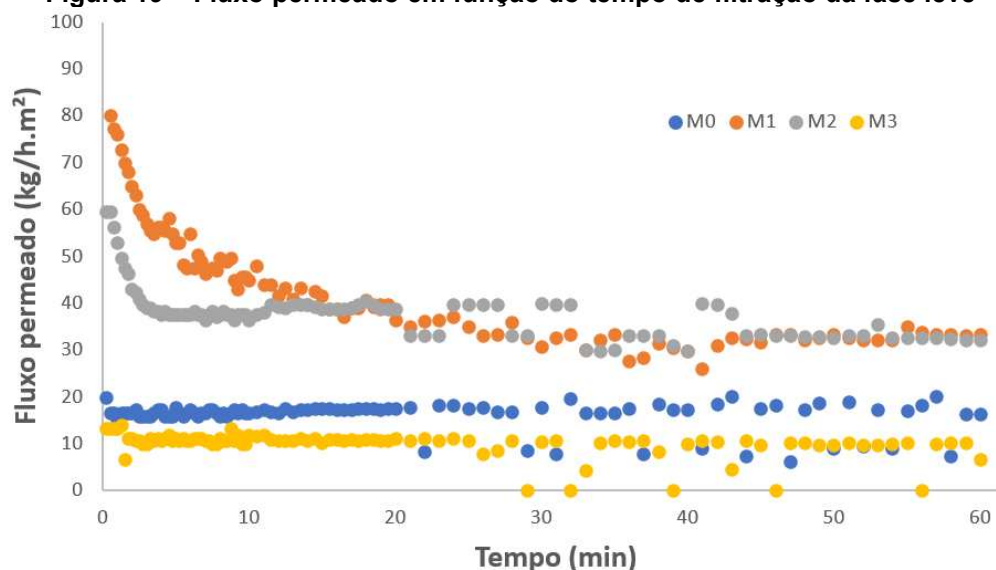
Considerando os resultados obtidos, a retenção acumulada da fase polar ao final do processo de purificação em série foi de 76,67 %, demonstrando a eficácia da estratégia adotada para a filtração direta da mistura reacional, sem decantação prévia.

### 5.3.3 Purificação da fase leve (PSM2)

#### 5.3.3.1 Avaliação da influência da composição da membrana

O processo de separação por membranas também foi avaliado na etapa de purificação da fase rica em ésteres (fase leve), obtida após a decantação da mistura reacional previamente rotaevaporada, chamada de PSM2. Para esta etapa, foram utilizadas as quatro membranas produzidas: M0, M1, M2 e M3. Os ensaios foram conduzidos sob pressão constante de 1 bar, durante o período de 60 minutos. A Figura 19, a seguir, apresenta o comportamento do fluxo permeado em função do tempo de filtração para as quatro membranas avaliadas.

**Figura 19 – Fluxo permeado em função do tempo de filtração da fase leve**



Fonte: Autoria Própria (2025)

Na Figura 19, pode-se observar que as membranas M1 e M2 apresentaram os maiores valores iniciais de fluxo, respectivamente. Estas também apresentam os maiores valores de fluxo permeado estabilizado, no entanto, ambas sofreram um declínio acentuado nas etapas iniciais do processo, estabilizando-se após cerca de 10 minutos de filtração. Tal comportamento é recorrente em sistemas de separação com membranas poliméricas, conforme relatado na literatura (Alves *et al.*, 2013; Torres *et al.*, 2016; Paschoal *et al.*, 2023), sendo geralmente associado ao *fouling* ou formação de torta na superfície da membrana. Percebe-se, também, que os fluxos sofreram uma certa turbulência entre 20 e 40 minutos, sendo mais intenso na M2.

Já as membranas M0 e M3 exibiram os fluxos permeados mais estáveis ao longo da filtração, apresentando declínio pouco aparente. Por outro lado, estas membranas apresentaram fluxos permeados menores. A membrana M3 apresentou o menor fluxo permeado estabilizado dentre as membranas analisadas, além de apresentar episódios de queda do fluxo mais evidentes, chegando a zerar o fluxo permeado.

A incorporação de partículas de cortiça à matriz polimérica pode ter influenciado a interação da membrana com compostos polares presentes na mistura reacional, como o glicerol. A presença de grupos funcionais hidrofílicos na estrutura da cortiça pode aumentar a afinidade da superfície da membrana com essas moléculas, favorecendo sua adsorção. Tal comportamento pode ter contribuído para a formação de uma camada de torta mais espessa na superfície da membrana,

especialmente nas formulações com maiores teores de cortiça, impactando o desempenho do processo de filtração.

A redução acentuada do fluxo permeado foi observada nas filtrações utilizando a M1 e a M2, a partir dos 20 minutos de operação, indicando instabilidades operacionais relevantes. Este comportamento pode estar associado à obstrução progressiva dos poros da membrana ou à formação de uma camada de torta sobre a sua superfície. Tal acúmulo pode ter sido intensificado pela configuração do módulo de filtração utilizado, cuja agitação possivelmente foi insuficiente para evitar a deposição de glicerol e outras impurezas na interface da membrana, favorecendo a formação de uma barreira difusiva que limita o transporte convectivo. Pode ser atribuído também

A Tabela 15 apresenta os valores de fluxo permeado estabilizado e decaimento de fluxo durante a filtração da fase leve, rica em ésteres, mostrados na Figura 19.

**Tabela 15 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo na filtração da fase leve**

<b>Membrana</b>	<b>Fluxo estabilizado (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Decaimento do fluxo (%)</b>
<b>M0</b>	14,92	28,31
<b>M1</b>	32,93	58,84
<b>M2</b>	32,91	44,67
<b>M3</b>	9,61	27,27

**Fonte: Autoria Própria (2025)**

A membrana que apresentou o menor decaimento de fluxo (27,27 %) foi a M3, que apresentou, também, o menor fluxo estabilizado (9,61 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>). Este comportamento se assemelha ao obtido por Alves *et al.* (2013), ao utilizar membranas de PES de 0,22 µm e 0,30 µm, na purificação da fase rica em ésteres, após decantação, sob pressão de 1 bar, obtendo um fluxo permeado com baixo decaimento.

As membranas M1 e M2 apresentaram um fluxo estabilizado muito próximo, 32,93 e 32,91 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente, e exibiram os maiores decaimentos de fluxo de 58,84 % e 44,67 %. O comportamento mostrado na Figura 24, tanto para a M1 quanto para a M2, se assemelha aos resultados apresentados por Paschoal *et al.* (2023) e Alves *et al.* (2013), também na purificação de fase leve, onde é apresentado um decaimento de fluxo mais acentuado no início da filtração. Paschoal *et al.* (2023) utilizaram uma membrana de PES incorporada com fibra de sisal para filtrar a fase

rica em ésteres, sob pressão de 2 bar, obtendo fluxo estabilizado de  $4,67 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e declínio de fluxo de 92,5 %. Alves *et al.* (2013) apresentou declínio de fluxo aproximado de 70 %, ao utilizar membranas de PES de 0,22 e 0,30  $\mu\text{m}$ , utilizando a pressão de 2 bar. Esse comportamento sugere a ocorrência de fenômenos de fouling ou polarização de concentração, típicos em processos de filtração de sistemas oleosos (Baker, 2012).

Farahani, Halek e Hosseini (2015) utilizaram membranas de PES e PVP na purificação da fase leve, rica em ésteres, alcançando uma remoção de aproximadamente 35 %. O experimento foi conduzido com um módulo de filtração convencional, sob pressão de 2,5 bar. O fluxo estabilizado médio obtido foi de cerca de  $37 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , valor próximo ao observado neste estudo para a membrana M0, que não apresenta incorporação de cortiça em sua composição, porém utilizando uma pressão inferior ao relatado.

A Tabela 16 apresenta todos os valores percentuais mássicos de glicerol livre nas correntes de alimentação e permeado, bem como a retenção de glicerol pela membrana.

**Tabela 16 – Porcentagem de glicerol durante a filtração da fase leve**

<b>Membrana</b>	<b>Alimentado (%)</b>	<b>Permeado (%)</b>	<b>Retenção (%)</b>
<b>M0</b>	0,110	0,070	36,36
<b>M1</b>	0,112	0,071	36,90
<b>M2</b>	0,112	0,054	51,79
<b>M3</b>	0,101	0,008	91,75

**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Vale destacar que, com a separação prévia das fases por decantação, a fase leve apresentou um teor de glicerol um pouco acima do observado na literatura. Alves *et al.* (2013) obtiveram 0,026 % de glicerol livre na fase leve, Farahani, Halek e Hosseini (2015) obtiveram 0,06 %, e Paschoal *et al.* (2023), 0,064 %.

Considerando os resultados da Tabela 16, é possível observar que todas as membranas apresentaram seletividade ao glicerol, com retenções variando de 36,36 a 91,75 %. A maior retenção foi obtida com a membrana M3, 91,75 %, seguida pela M2 que apresentou remoção de 51,79 %. A membrana M0, sem aditivo, apresentou uma remoção de 36,36 %, próxima ao resultado obtido com a membrana M1, 36,90 %.

De modo geral, observa-se que as membranas com maior teor de cortiça apresentaram maior eficiência na retenção de glicerol. Tal comportamento pode ser

atribuído à menor permeabilidade hidráulica associada à redução do diâmetro médio de poros, bem como ao potencial adsorptivo da cortiça, que favorece a retenção de compostos polares como o glicerol.

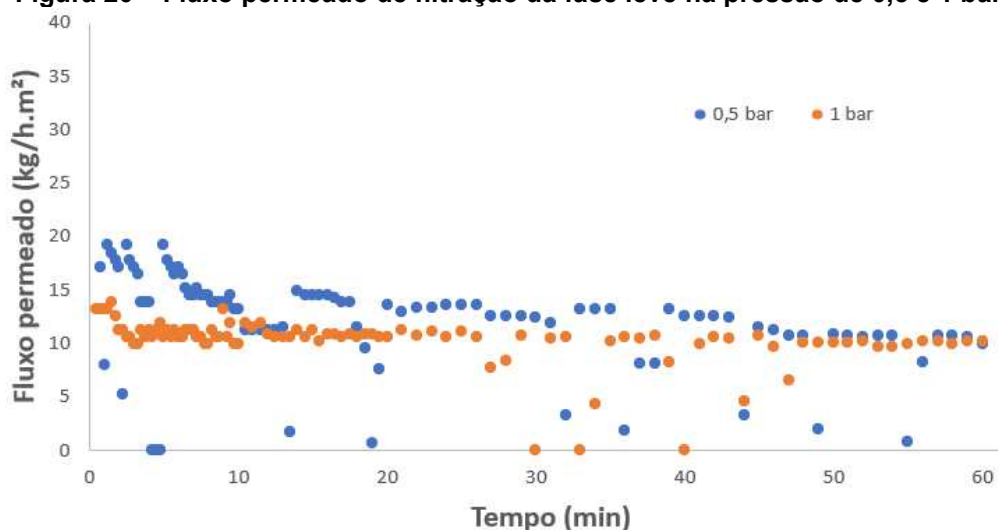
Os valores de retenção obtidos neste estudo são próximos aos reportados por Garção *et al.* (2025), que alcançou 77,43 % de remoção de glicerol da fase leve por meio da adsorção utilizando resíduo de cortiça para purificação do biodiesel.

É importante destacar que na melhor condição obtida, com o uso da membrana com maior teor de cortiça, o teor de glicerol no permeado foi de 0,008 %, que é menor do que o valor máximo especificado pela legislação para a comercialização de biodiesel. Estes resultados indicam o potencial da aplicação de membranas incorporadas com cortiça como alternativa à lavagem aquosa convencional, promovendo eficiência semelhante na remoção de glicerol, com a vantagem de reduzir o uso de água e tempo de purificação.

### 5.3.3.2 Avaliação da pressão utilizada na filtração

Após avaliar a filtração das membranas na fase leve, escolheu-se a membrana M3, que apresentou maior retenção, para avaliar a aplicação de diferentes pressões durante a filtração. As pressões escolhidas foram 0,5, 1 e 2 bar. Para a melhor visualização gráfica, foram plotados dois gráficos.

**Figura 20 – Fluxo permeado de filtração da fase leve na pressão de 0,5 e 1 bar**

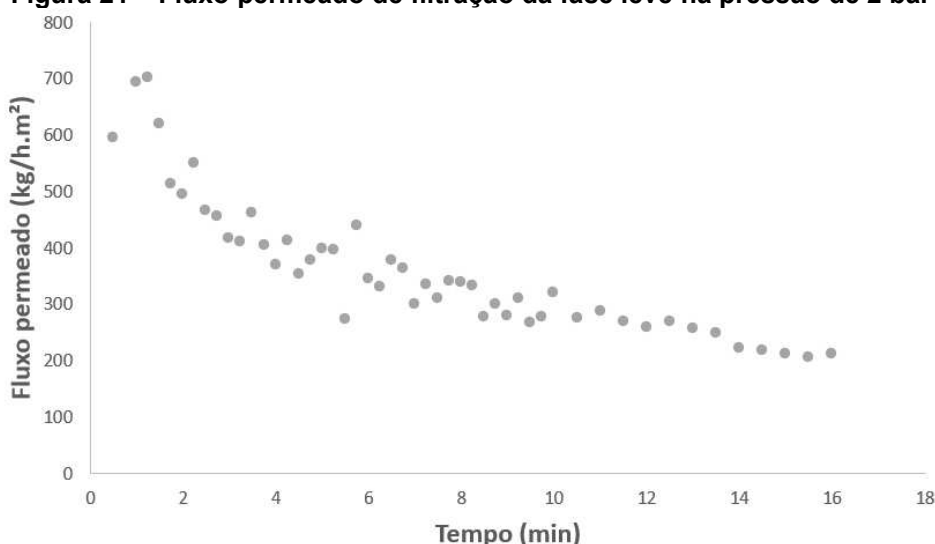


Fonte: Autoria Própria (2025)

As pressões de 0,5 e 1 bar apresentaram um fluxo estabilizado muito próximo, 8,77 e 9,61 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente, e exibiram decaimentos de fluxo de 48,98 % e 27,27 %. O comportamento mostrado na Figura 20, tanto para a M1 quanto para a M2, se assemelha aos resultados de purificação de fase leve, onde é apresentado um decaimento de fluxo mais acentuado no início da filtração. Também são observados fluxos nulos, que podem ser atribuídos à falta de agitação adequada do módulo, que possibilita a obstrução dos poros pela fase retida.

A Figura 21 apresenta o fluxo permeado por tempo ao utilizar a pressão de 2 bar para filtrar a fase leve, rica em ésteres.

**Figura 21 – Fluxo permeado de filtração da fase leve na pressão de 2 bar**



**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Foram realizadas duas tentativas de filtração sob pressão de 2 bar. Na primeira, o módulo foi alimentado com 300 g de fase leve, entretanto, devido ao elevado fluxo permeado, aproximadamente 75 % da massa inicial permeou a membrana em apenas 10 minutos de operação. Na segunda tentativa, mostrada na Figura 21, a alimentação foi aumentada para 600 g de fase leve, contudo, 75 % dessa massa permeou em apenas 16 minutos de filtração. O elevado fluxo observado pode estar associado à aplicação da pressão, que pode ter forçado a permeação do glicerol, além de ter provocado alterações na estrutura da membrana, como o aumento do diâmetro dos poros ou a redução da camada de suporte, implicando na baixa seletividade.

**Tabela 17 – Fluxo estabilizado médio e decaimento de fluxo em diferentes pressões na filtração da fase leve**

<b>Pressão</b>	<b>Fluxo estabilizado (kg h-1 m-2)</b>	<b>Decaimento do fluxo (%)</b>
<b>0,5</b>	8,77	48,98
<b>1</b>	9,61	27,27
<b>2</b>	371,78	76,60

**Fonte: Aatoria Própria (2025)**

Na Tabela 17 observa-se que o fluxo estabilizado na pressão 2 foi maior que o valor encontrado de permeabilidade, dessa maneira, indicando que ocorreu uma modificação dos poros das membranas e, conseqüentemente, a retenção a 2 bar foi quase nula, conforme observado na Tabela 18. A utilização desta maior pressão forçou a permeação da fase polar através dos poros da membrana, de modo que, nesta condição, a membrana não apresentou seletividade.

**Tabela 18 – Porcentagem de glicerol em diferentes pressões durante a filtração da fase leve**

<b>Pressão</b>	<b>Alimentado (%)</b>	<b>Permeado (%)</b>	<b>Retenção (%)</b>
<b>0,5</b>	0,094	0,006	93,62
<b>1</b>	0,101	0,008	91,75
<b>2</b>	0,090	0,088	1,85

**Fonte: Aatoria Própria (2025)**

Por outro lado, ao utilizar a pressão de 0,5 bar, ocorreu uma maior retenção de glicerol livre em comparação com a pressão de 1 bar, 93,62 %, que foi o melhor resultado alcançado neste trabalho. A partir destes resultados, conclui-se que é indicada a utilização de pressões de até 1 bar na filtração da fase rica em ésteres, que apesar do fluxo permeado menor, proporciona uma retenção elevada de glicerol, possibilitando um permeado com teor de glicerol dentro da especificação.

#### **5.4 Caracterização do biodiesel produzido**

Nesta etapa, o biodiesel purificado, obtido utilizando a membrana M3 na filtração da PSM2, a 1 bar, foi caracterizado em termos de densidade, viscosidade, teor de umidade, teor de ésteres, índice de acidez e glicerol livre. Os dados são apresentados na Tabela 19, a seguir.

Tabela 19 – Características do biodiesel

Característica	Limite ANP	Obtido
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	850 – 900	884,53
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	3,0 - 5,0	5,78
Teor de água (ppm)	(máx) 200	329
Teor de ésteres (%)	(mín) 96,5	99,8
Índice de acidez (mg KOH/g)	(máx) 0,5	0,28
Glicerol livre (%)	(máx) 0,02	0,008

Fonte: Autoria Própria (2025)

A densidade do biodiesel obtido foi de, aproximadamente, 884,53 kg m<sup>-3</sup>, valor que se encontra dentro da faixa especificada pela ANP (2023), entre 850 – 900 kg m<sup>-3</sup>. Silva *et al.* (2019) relataram uma densidade de 886,8 kg m<sup>-3</sup> para o biodiesel produzido a partir de óleo de algodão bruto, valor semelhante ao obtido neste estudo.

A viscosidade cinemática do biodiesel obtido foi de 5,78 ± 0,006 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 20 °C. Esse parâmetro é fundamental para garantir a adequada pulverização do combustível no motor e a eficiência da queima e, de acordo com a ANP (2023), deve estar entre 3,0 e 5,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 40 °C. Resultados semelhantes foram reportados por Araújo *et al.* (2010), que obtiveram viscosidade de 5,73 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 35 °C para o biodiesel produzido a partir de óleo de algodão. Já a 40 °C, foram obtidos valores de 5,12 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para o biodiesel produzido a partir de óleo de algodão e 5,26 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para o biodiesel produzido a partir de óleo de soja.

A presença de água no biodiesel pode promover reações de hidrólise, resultando na formação de ácidos graxos livres, os quais estão associados à corrosão de tanques de estocagem e à proliferação de microrganismos (Lôbo; Ferreira; Cruz, 2009). De acordo com a Resolução ANP (2023), o teor máximo permitido de água no biodiesel é de 200 mg kg<sup>-1</sup>. O biodiesel purificado apresentou teor de umidade de 329 ± 12 mg kg<sup>-1</sup>, acima do limite estabelecido pela ANP, indicando a necessidade de uma etapa adicional de secagem para atender aos parâmetros estabelecidos pela legislação vigente.

O índice de acidez, que reflete a presença de ácidos graxos livres, é um indicador importante da estabilidade química e da capacidade de armazenamento do biodiesel. Valores elevados desse parâmetro podem indicar reações de degradação, como a hidrólise de ésteres, comprometendo a qualidade do combustível e provocando corrosão de componentes metálicos. A ANP (2023) estabelece que o índice de acidez do biodiesel não deve ultrapassar 0,50 mg KOH g<sup>-1</sup>. O valor obtido

neste estudo foi de 0,28 mg KOH g<sup>-1</sup>, atendendo ao limite regulamentar e indicando que o biodiesel purificado apresenta boa estabilidade química e baixo teor de ácidos graxos livres.

A determinação do teor de glicerol livre no biodiesel é um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência do processo de purificação, uma vez que resíduos de glicerol indicam separação incompleta da fase reacional. Concentrações elevadas de glicerol podem causar problemas durante o armazenamento, dificultar a miscibilidade com o diesel e comprometer a qualidade da combustão (Lôbo; Ferreira; Cruz, 2009). No presente estudo, a filtração utilizando a membrana M3 resultou em um teor de glicerol livre de 0,0083 ± 0,0023 %, valor inferior ao limite máximo de 0,02 % estabelecido pela ANP, indicando eficiência satisfatória na etapa de purificação.

O teor de ésteres é um dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel, indicando a eficiência da reação de transesterificação. Conforme a ANP (2023), o valor mínimo exigido é de 96,5 % (m/m), uma vez que concentrações inferiores podem indicar a presença de impurezas e triglicerídeos residuais, que comprometem a estabilidade, a viscosidade e o desempenho do combustível (Knothe; Van Gerpen; Krahl, 2010). No presente estudo, a análise por cromatografia em fase gasosa revelou um teor de ésteres de 99,8 %, evidenciando alta eficiência da reação de transesterificação e a obtenção de um produto final com elevada pureza.

#### 5.4.1 Quantificação de sabões

A formação de sabões na produção do biodiesel representa um desafio significativo durante o processo de purificação, uma vez que dificulta a separação das fases biodiesel e glicerina, resultando em menor rendimento do produto final, redução do teor de ésteres e a formação de emulsões. Estas emulsões atuam como barreiras à difusão de massa, dificultando a eficiência da separação e purificação (Chanakaewsomboon; Moollakorn, 2021). Apesar de sua relevância no processo, a ANP ainda não estabelece limites máximos para o teor de sabões no biodiesel (Faccini *et al.*, 2011).

Além disso, a utilização de água na purificação de biodiesel com elevado teor de sabões é contraindicada, uma vez que pode favorecer a estabilização de emulsões

persistentes, dificultando a separação das fases e comprometendo a eficiência do processo. Essa presença elevada de sabões está, também, correlacionada ao aumento do teor de ésteres na fase de glicerol, reduzindo sua qualidade e pureza (Chanakaewsomboon; Moollakorn, 2021; Kwiecien; Hájek; Skopal, 2009).

Neste trabalho, foi realizada a quantificação de sabões para a melhor filtração da mistura reacional (utilizando a M2) e para a melhor filtração da fase leve (utilizando a M3).

**Tabela 20 – Percentual de retenção de sabões pelas membranas**

Membrana	Sabões na alimentação (ppm)	Sabões no permeado (ppm)	Retenção (%)
<b>M2 – MR</b>	557,42	303,93	47,36
<b>M3 – FL</b>	60,75	1,51	97,50

**Fonte: Autoria Própria (2025)**

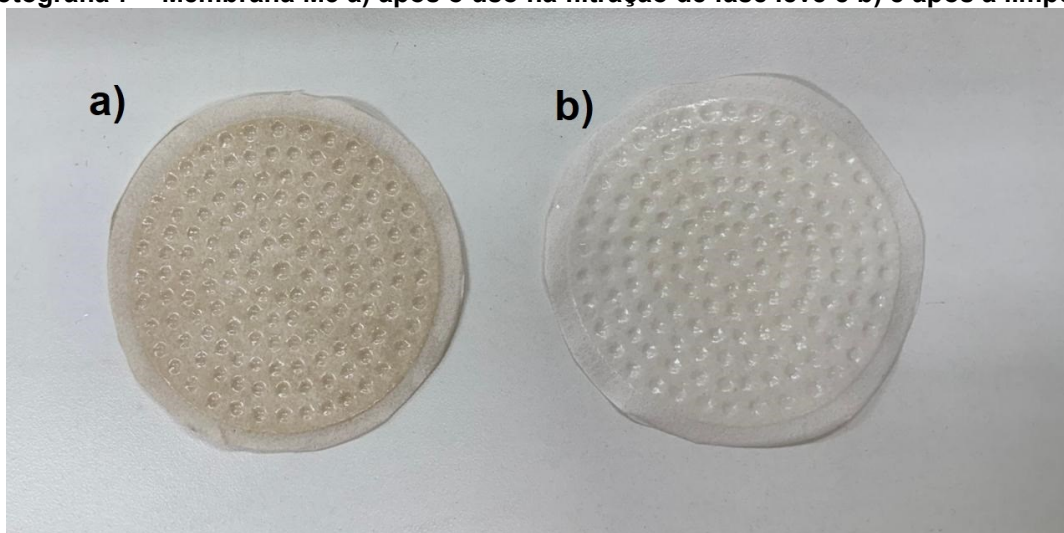
A Tabela 20 evidencia a retenção de sabões pelas membranas utilizadas no processo de filtração, tanto da mistura reacional completa, quanto da fase leve após a decantação. Para a mistura reacional, a retenção dos sabões pela membrana M2 foi de 47,36 %, enquanto para a fase leve a retenção pela membrana M3 atingiu 97,50 %. Este comportamento já havia sido reportado anteriormente por Alves *et al.* (2013), que observaram a capacidade de algumas membranas poliméricas em reter até 60 % dos sabões durante a filtração de fase leve.

Os resultados obtidos confirmam que as membranas utilizadas retêm não apenas o glicerol, mas também outros contaminantes presentes na fase polar, evidenciando sua eficiência no processo de separação.

## 5.5 Limpeza

A limpeza das membranas foi realizada conforme a metodologia detalhada na Seção 4.7. A Fotografia 7, a seguir, ilustra a membrana M3 em duas condições distintas: a) após a filtração da fase leve, evidenciando o acúmulo de substâncias retidas, como glicerol e sabões, na superfície da membrana; e b) após a execução do protocolo de limpeza, demonstrando que a membrana perdeu esse acúmulo superficial e praticamente retornou à coloração inicial, indicando a recuperação da morfologia original.

Fotografia 7 – Membrana M3 a) após o uso na filtração de fase leve e b) e após a limpeza



Fonte: Autoria Própria (2025)

Após a limpeza, as membranas foram submetidas novamente aos testes de compactação e permeabilidade hidráulica, a fim de avaliar a recuperação do fluxo permeado. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Permeabilidade hidráulica antes e após a limpeza

Membrana	Permeabilidade hidráulica inicial (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )	Permeabilidade hidráulica após a limpeza (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )	Recuperação de fluxo (%)
M0	101,77	86,35	84,85
M1	98,24	87,89	89,46
M2	56,27	51,27	91,11
M3	37,51	35,50	94,64

Fonte: Autoria Própria (2025)

A Tabela 22 evidencia que o aumento de teor de cortiça nas membranas proporcionou uma maior recuperação do fluxo permeado, com destaque para a membrana M3, que apresentou o maior valor (94,64 %). Este comportamento pode ser atribuído à modificação estrutural promovida pela incorporação da cortiça, que por possuir grupos hidrofílicos naturais promove maior resistência ao *fouling* e facilita a remoção dos depósitos durante o processo de limpeza, resultando em maior recuperação da permeabilidade hidráulica (Idriss *et al.*, 2025). Comportamento análogo foi descrito por Shamaei *et al.* (2020), ao observar que membranas modificadas com compostos lignocelulósicos exibiram maiores taxas de recuperação de fluxo após a limpeza.

## 5.6 Avaliação do *fouling*

Durante o PSM1 e o PSM2 fica evidente a ação do *fouling* nas membranas e para melhor avaliá-lo foi calculada a taxa de recuperação de fluxo, realizado conforme descrito na seção 4.8.

Nos processos de separação por membranas, o declínio do fluxo permeado possui uma influência negativa na filtração, onde essa deposição e adsorção do glicerol e sabões nos poros da membrana ou em sua superfície, obstrui parcial ou completamente estes poros (Liu *et al.*, 2018, Baker, 2012).

**Tabela 22 – Percentual glicerol e recuperação de fluxo após limpeza**

Membrana	Porcentagem de glicerol ou fase pesada (%)	Retenção de glicerol (%)	Recuperação de fluxo (%)
M2 – FL	0,11	51,79	91,11
M2 – MR	30	53,33	1606,52
M3 – FL	0,10	91,75	94,64
M3 – MR	30	-	2217,84

Fonte: Aatoria Própria (2025)

Da Tabela 22, observa-se que a membrana M2, quando aplicada à filtração da fase leve, apresentou a retenção de 51,79 % de glicerol e recuperação de fluxo de 91,11 %, enquanto para a mistura reacional, a retenção do glicerol foi ligeiramente superior, 53,33 %, devido a permeabilidade hidráulica da membrana utilizada para a mistura reacional ser ligeiramente inferior a esperada, mas com a recuperação de fluxo extremamente elevada 1606,52 %, o que indica alterações estruturais na membrana após a limpeza.

De forma semelhante, a membrana M3 mostrou excelente desempenho na filtração da fase leve, com retenção de 91,75 % do glicerol e recuperação de fluxo de 94,64 %. No entanto, ao ser empregada na mistura reacional, não houve fluxo permeado estabilizado durante os 60 minutos de filtração e a recuperação de fluxo atingiu 2217,84 %, valor não usual, sugerindo que ocorreu uma modificação da estrutura da membrana durante o processo de filtração.

Estes resultados sugerem que a alimentação impacta diretamente na recuperação de fluxo, pois, ao utilizar a mistura reacional completa, que contém aproximadamente 30 % de fase pesada (rica em glicerol), observa-se o aumento da permeabilidade hidráulica após a limpeza (Tabela 20). Esse comportamento pode

estar relacionado ao fato de que a fase pesada permanece por mais tempo em contato com a superfície da membrana, favorecendo a deposição de compostos. Sob pressão, o glicerol pode ser forçado a permear através da membrana, deixando de ser retido pela mesma.

Para avaliar o desempenho *antifouling* das membranas desenvolvidas, foi realizada a quantificação do *fouling* total (FT), o qual compreende tanto mecanismos reversíveis quanto irreversíveis de deposição de material. O *fouling* reversível (FR) é associado à adsorção fraca e superficial de impurezas, geralmente removíveis por simples lavagem hidráulica. Já o *fouling* irreversível (FI) está relacionado à adsorção mais forte e ao bloqueio dos poros da membrana, exigindo métodos de limpeza mais agressivos ou mesmo inviabilizando a regeneração completa da membrana (Beluci *et al.*, 2020).

**Tabela 23 – Fouling nas membranas**

<b>Membrana</b>	<b>FT (%)</b>	<b>FR (%)</b>	<b>FI (%)</b>
<b>M2 – FL</b>	41,53	32,65	8,89
<b>M2 – MR</b>	58,82	-	0
<b>M3 – FL</b>	74,38	69,02	5,35
<b>M3 – MR</b>	100	-	0

**Fonte: Autoria Própria (2025)**

Observa-se, na Tabela 23, ocorreu um aumento do *fouling* total e do *fouling* reversível na membrana M3 em comparação com a M2, bem como a diminuição do *fouling* irreversível, o que se pode ocorrer devido às características *antifouling* adquiridas pela adição de maior quantidade de cortiça incorporada na membrana M3.

Estes resultados indicam que, possivelmente, a cortiça proporcionou a adsorção do glicerol, que conseqüentemente, proporcionou um maior aumento do *fouling* reversível. Deste modo, este resultado implica que, além da filtração pela relação com o diâmetro dos poros da membrana, acontece também a adsorção na superfície e nos poros da membrana, o que melhora a taxa de retenção (Beluci *et al.*, 2020).

Considerando a filtração da fase leve com a membrana M3, com maior teor de cortiça, o valor do *fouling* irreversível foi de 5,35 %, com 94,6 % de recuperação de fluxo após a limpeza, indicando a característica *antifouling* apresentada por esta membrana.

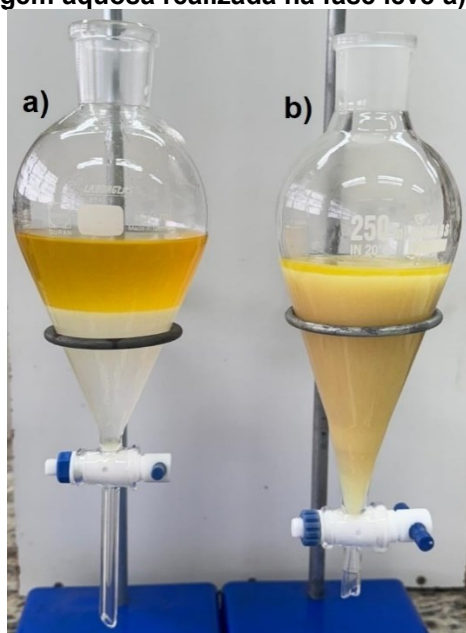
Observa-se também, na Tabela 23 que não foi possível quantificar o *fouling* reversível e irreversível das membranas M2 e M3 utilizadas para a purificação da mistura reacional. Isto se dá devido ao aumento expressivo de fluxo após a limpeza, apresentado na Tabela 22, indicando alteração estrutural e aumento permanente da permeabilidade em decorrência da permeação da fase pesada, evidenciando que o tipo de alimentação exerce influência direta nas modificações estruturais e na capacidade de regeneração das membranas.

### **5.7 Lavagem aquosa**

A lavagem aquosa é um método amplamente empregado para a purificação do biodiesel bruto, especialmente para a remoção de compostos hidrossolúveis como glicerol, resíduos de catalisadores e sabões. Esse processo consiste na adição controlada de água, promovendo a extração desses contaminantes da fase orgânica para a fase aquosa. No entanto, apesar de sua aplicabilidade, a técnica apresenta limitações operacionais significativas e não é indicada quando há uma grande quantidade de sabões presentes no biodiesel bruto (Veljković; Stamenković; Tasić, 2014; Chanakaewsomboon; Moollakorn, 2021).

Realizaram-se lavagens aquosas tanto da fase leve quanto da mistura reacional, conforme ilustrado na Fotografia 8, a) e b), respectivamente. Os resultados obtidos evidenciam comportamentos distintos para cada condição avaliada.

Fotografia 8 – 1ª lavagem aquosa realizada na fase leve a) e mistura reacional b)



Fonte: Autoria própria (2025)

Ao realizar a lavagem aquosa na fase leve, observou-se, após 1 hora de decantação, a separação nítida das fases. Em contrapartida, quando a lavagem aquosa foi aplicada diretamente à mistura reacional, não houve separação das fases no mesmo intervalo de tempo. Tal fato pode ser explicado pela elevada concentração de sabões, que atuam como agentes tensoativos, estabilizando emulsões e dificultando a separação gravitacional (Van Gerpen, 2005).

Sendo assim, para comparar a eficiência do processo de filtração com membranas proposto neste trabalho com o processo convencional utilizado na indústria, foi avaliada a remoção de glicerol do biodiesel produzido utilizando lavagens com água e os resultados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Teor de glicerol no biodiesel após cada ciclo de lavagem aquosa

Lavagem	Glicerol livre (%)	Retenção (%)
1ª Lavagem	0,060	40,59
2ª Lavagem	0,044	26,67
3ª Lavagem	0,032	27,27
4ª Lavagem	0,023	28,13
5ª Lavagem	0,017	26,01
6ª Lavagem	0,013	23,53
7ª Lavagem	0,010	23,08

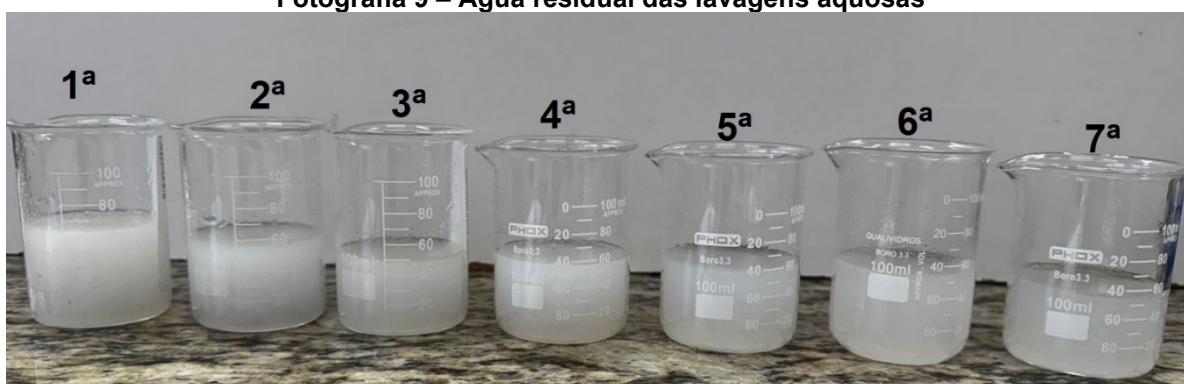
Fonte: Autoria própria (2025)

A concentração inicial de glicerol livre no biodiesel antes da lavagem aquosa era de 0,101 %. A primeira lavagem, realizada com água acidificada, apresentou a maior eficiência de remoção, com uma retenção de 40,59 %. Contudo, foram necessárias cinco lavagens para reduzir o teor de glicerol livre a níveis compatíveis

com os padrões estabelecidos pela ANP (2023). Ao longo dessas cinco etapas de lavagem, foram gerados 254,98 g de água residual contaminada, e a retenção total de glicerol nesse processo foi de 83,17 %.

Foram realizadas duas lavagens adicionais, totalizando 355,67 g de água residual contaminada e retenção total de 90,10 % de glicerol livre. No entanto, não foi possível obter uma fase aquosa translúcida ao final do processo, indicando a permanência de impurezas na solução e a formação de emulsões estáveis, conforme pode ser observado na Fotografia 9.

**Fotografia 9 – Água residual das lavagens aquosas**



**Fonte: Autoria própria (2025)**

Cabe ressaltar que, para a purificação de 100 g de biodiesel, foram necessárias 5 horas de decantação, com a geração de mais que o dobro da massa em água residual contaminada. Paschoal *et al.* (2023) relataram que, ao purificar biodiesel obtido a partir de óleo de soja degomado, foram suficientes três ciclos de lavagem para alcançar água residual translúcida, com uma remoção de 84,4 % de glicerol livre.

A água residual da purificação de biodiesel é um líquido viscoso com uma cor branca opaca. É alcalina e contém um alto teor de óleo residual, sais solúveis (cloreto e sulfato), catalisadores restantes, sabões e impurezas orgânicas (ácidos graxos livres, ésteres metílicos/etílicos, metanol/etanol e glicerol). Estas águas não devem ser despejadas no sistema de esgoto público, onde o óleo residual pode causar problemas, como a redução da atividade microbiana e obstrução do sistema. Para proteger o meio ambiente, as águas residuais de uma planta de biodiesel devem ser adequadamente tratadas antes do descarte ou reutilização (Veljković; Stamenković; Tasić, 2014).

Considerando que o processo de produção de biodiesel gera até 3 litros de água residual para cada litro de biodiesel produzido, estima-se que, em 2011, a produção mundial de efluente aquoso oriundo desse processo tenha atingido 193.000 m<sup>3</sup> por dia. Tal volume, aliado à elevada carga poluidora, confere ao tratamento das águas residuais de biodiesel elevada relevância ambiental e econômica (Veljković; Stamenković; Tasić, 2014). Segundo Veljković, Stamenković e Tasić (2014), o tratamento desse tipo de efluente requer uma abordagem integrada, envolvendo etapas de acidificação, coagulação/floculação ou eletrocoagulação, seguidas por um processo biológico. Os autores ressaltam, ainda, que o uso de óleo residual como matéria-prima requer a realização de um pré-tratamento ácido, o qual resulta na geração de um volume de água residual aproximadamente duas vezes maior.

Nesse contexto, os resultados obtidos demonstram que a purificação do biodiesel por meio de membranas elimina 5 ciclos de lavagens aquosas, apresentando-se como uma alternativa mais eficiente, sustentável e alinhada aos princípios da química verde e da economia circular.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade técnica de produção de biodiesel utilizando óleo de algodão residual proveniente de fritura, por rota de transesterificação básica. Por apresentar um índice de acidez elevado, além da conversão dos triacilgliceróis do óleo em ésteres, foi observada, também, a produção de sabões.

A aplicabilidade do processo de separação utilizando membranas poliméricas incorporadas com o resíduo de cortiça foi avaliada como método substituto à metodologia tradicional nas etapas de decantação e de purificação do biodiesel, e foram obtidos resultados satisfatórios para quase todas as características estudadas.

Foram produzidas membranas poliméricas de PES + PVP incorporadas com o resíduo de cortiça em diferentes concentrações, que apresentaram uma superfície lisa, formação de poros em formatos de *fingers*, observados por meio de MEV e resistência mecânica observada durante a permeabilidade hidráulica e compactação.

Os resultados demonstram que a incorporação de cortiça nas membranas proporcionou a diminuição da permeabilidade hidráulica e um aumento de retenção do glicerol nos experimentos de purificação de biodiesel.

Já ângulos de contato superiores a 90° evidenciaram o caráter hidrofóbico das membranas modificadas com cortiça (M1, M2 e M3), enquanto a membrana M0 apresentou comportamento hidrofílico. O TGA mostrou que as membranas possuem estabilidade térmica até, aproximadamente, 450 °C, e evidenciou que com aumento da quantidade de cortiça incorporada ocorreu a diminuição da temperatura inicial de degradação.

Para a filtração da mistura reacional a 1 bar, a membrana M2 apresentou a maior retenção de glicerol (53,33 %). Ao realizar a filtração em série, utilizando duas membranas M2, observou-se uma retenção total de fase pesada, rica em glicerol, de 76,67 %.

Para a filtração da fase leve, também a 1 bar, a membrana M3 apresentou a maior retenção do glicerol (91,75 %), resultando em um valor de glicerol livre de 0,008 %, que é inferior ao máximo especificado pela ANP (2023). Em comparação com o método convencional, esta remoção seria equivalente a se realizar cinco ciclos de lavagens no biodiesel, no entanto, mesmo após sete ciclos de lavagem não se obteve uma água residual translúcida.

Foram testadas diferentes condições operacionais para a purificação da fase leve, rica em ésteres, utilizando a membrana M3. Ao utilizar a pressão de 0,5 bar, observou-se aumento na retenção de glicerol (93,62 %) e o teor de glicerol livre de 0,006 %, inferior ao máximo especificado pela ANP (2023). Já ao utilizar a pressão de 2 bar, a força exercida favoreceu a permeação das moléculas de glicerol, consequentemente, reduzindo a retenção pela membrana (1,85 %).

Verificou-se também a eficiência das membranas na retenção de sabões, tanto na fase leve, quanto na mistura reacional, contribuindo para a melhoria da qualidade do biodiesel purificado. A filtração na fase leve utilizando a membrana M3 possibilitou a retenção de 97,50 % dos sabões presentes na alimentação, enquanto utilizando a M2 na mistura reacional, a retenção foi de 47,36 %.

De maneira geral, a utilização de água acidificada não trouxe nenhum benefício durante o processo de filtração, independente da membrana utilizada, já que esta favorece a formação de emulsões, devido à alta quantidade de sabões presentes tanto na mistura reacional quanto na fase leve.

Na avaliação do fouling nas membranas, verificou-se que a membrana M0 empregada na filtração da fase leve recuperou cerca de 85 % do fluxo inicial após o processo de limpeza, enquanto as demais membranas recuperaram em torno de 90 %. A membrana M3 apresentou a maior recuperação de fluxo, de 94,64 % do fluxo inicial, evidenciando as características *antifouling*, ressaltando que a membrana M3 apresenta um grande potencial para a purificação de biodiesel.

Os resultados obtidos indicam que o processo de separação utilizando membranas funcionalizadas com cortiça apresentou-se promissor na purificação de biodiesel, diminuindo o impacto ambiental ocasionado pela lavagem aquosa e reduzindo o tempo de produção do biodiesel, já que ele elimina etapas do processo. Além disso, destaca-se a valorização de um resíduo, a cortiça, como material adsorvente incorporado na membrana produzida.

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

- Otimizar a produção de biodiesel a partir de óleos residuais com altos índices de acidez.

- Testar diferentes tipos de matéria-prima para a produção do biodiesel e verificar se as membranas incorporadas com cortiça apresentam o desempenho semelhante ao obtido neste trabalho.
- Avaliar o desempenho da filtração em série aplicando membranas com diferentes teores de cortiça em cada etapa, a fim de identificar combinações mais eficientes.
- Estudar o comportamento das membranas incorporadas com cortiça após múltiplos ciclos de uso e limpeza, avaliando possíveis alterações estruturais e de desempenho.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-KARIM, A. LEAPER, S.; ALBERTO, M.; VIJAYARAGHAVAN, A.; FAN, X.; HOLMES, S. M.; SOUAYA, E. R.; BADAWY, M. I.; GORGOJO, P. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 789–799, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.069>>. Acesso em: 4 ago. 2024.
- ABDULLAH, M. H.; RIYANTO, O. A. W.; WULAN, D. P. I. B. S. Optimization of Esterification and Transesterification Process for Biodiesel Production from Used Cooking Oil. **Journal of Research and Technology**, v. 7, n. 2, p. 207-216. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.55732/jrt.v7i2.432>>. Acesso em: 23 jul. 2025.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.08.003>>. Acesso em: 20 set. 2023.
- ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. de S.; RAMOS, S. Y. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel Diretrizes, desafios e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, n. 3, 2006. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/121544>>. Acesso em: 20 set. 2023.
- AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R.; POPOOLA, P.; FAYOMI, O. S. I.; AYENI, A. O.; DICK, D. T.; ADEGBOLA, A. T.; MOROPENG, L.; RAMAKHOKHOVHU, M. Surface roughness of ternary blends: Polypropylene/chitosan/sisal fiber membranes. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.513>>. Acesso em: 29 out. 2024.
- AHMAD, A. L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B. S.; ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical Eng. Journal**, v. 223, p. 246-267, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.130>>. Acesso em: 28 out. 2024.
- ALEHEGN, M.; GONFA, G.; VIVEKANAND, P. A.; LAL, B.; BAIGENZHENOV, O.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; BOKOV, D. O.; BAISALOVA, G. Valorization of castor seed shell waste as lead adsorbent by treatment with hot phosphoric acid: Optimization and evaluation of adsorption properties, **Chemosphere**, v. 362, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142655>>. Acesso em: 25 jan. 2025.

ALKHOUZAAM, A.; QIBLAWEY, H. Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages. **Chemosphere**, v. 274, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129853>>. Acesso em: 28 out. 2024.

ALMAGRO, A. S.; ROCHA, S. M. S. Aplicação de bioadsorvente de casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos. **Anais XI Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica**, v. 1, n. 3, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-403-34017-263602>>. Acesso em: 24 set. 2024.

ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15–20, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.035>>. Acesso em: 20 set. 2023.

ANP - Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 24 set. 2023.

ANP - Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 920**. 2023. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ANP - Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de biocombustíveis**. 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 24 jan. 2024.

ANP - Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2025**. 2025. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2025>>. Acesso em: 6 jul. 2025

APCOR – Associação Portuguesa da Cortiça. **Relatório anual de caracterização da situação econômico-financeira das empresas do setor da cortiça**. 2020. Disponível em: <[https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2020/09/RelatorioSituacao-EconomicaFinanceira\\_Deloitte\\_CorkInov.pdf](https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2020/09/RelatorioSituacao-EconomicaFinanceira_Deloitte_CorkInov.pdf)>. Acesso em: 20 mar. 2024.

ARAÚJO, P. H. P.; GRILO, M. B.; ANSELMO, G. C. S.; EVANGELISTA, B. Análise sobre a viscosidade do biodiesel. **Anais IV Congresso Nacional De Engenharia Mecânica**, 2010. Disponível em: <<https://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-1657.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2025.

ARUNDHATHI, B.; PABBA, M.; RAJ, S.S.; SAHU, N.; SRIDHAR, S. Advancements in Mixed-Matrix Membranes for Various Separation Applications: State of the Art and Future Prospects. **Membranes**, v. 14, p. 224, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/membranes14110224>>. Acesso em: 07 mar. 2025.

ASTM D570 – 22. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. **ASTM International**, West Conshohocken, 2022. Disponível em: <<https://store.astm.org/d0570-22.html>>. Acesso em: 10 jun. 2025.

AOCS Cc 17-95. Soap in Oil Titrimetric Method. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2009. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/301695488/Sabao-Em-Oleos-Aocs-Cc-17-95>>. Acesso em: 15 jun. 2025.

ATADASHI, I. M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane Technologies. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, n. 4, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>>. Acesso em: 21 mar. 2024.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. ed. 3. Newark: Wiley, 2012.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. ed. 4. Hoboken: Wiley, 2023.

BANSOD, P.; KODAPE, S.; DHARASKAR, S.; SHIRSATH, S. R. Review on membrane technology for separation of biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 2415-2419, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.482>>. Acesso em: 30 set. 2024.

BENBELKACEM, I.; BOUHAFSOUN, A.; JAMALADDEEN, R.; COUDOUR, B.; ROUDAUT, C.; GARO, J. P.; WANG, H.; DJABEUR, A.; LEMÉE, L. Impact of biochemical composition on the pyrolysis products of cork oak (*Quercus suber*) samples. **Bioresource Technology Reports**, v. 21, 101353, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101353>>. Acesso em: 30 set. 2024.

BEZERRA, D. V. F. **Potencial de aproveitamento da semente de maracujá na tecnologia de tratamento de efluentes através da técnica de adsorção e floculação iônica**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BEZERRA, M. G.; LANDEIRA, M. A. C.; LEITE, A. M. D.; VIANA, K. M. S. Polyamide 6 membranes by phase inversion: Formation of membranes by coagulation bath immersion methods and by solvent evaporation. **Braz. J. of Develop.**, v. 6, n. 10, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-184>>. Acesso em: 30 set. 2024.

BP. **Statistical Review of World Energy**. 2024. Disponível em: <[https://www.energyinst.org/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/1055542/EI\\_Stat\\_Review\\_PDF\\_single\\_3.pdf](https://www.energyinst.org/__data/assets/pdf_file/0004/1055542/EI_Stat_Review_PDF_single_3.pdf)>. Acesso em: 30 jun. 2025.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. F.; SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electron. J. Biotechnol.**, v. 17, p. 39-45, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2013.12.007>>. Acesso em: 30 set. 2024.

CASTRO, M. C.; ALVES, E. S.; SAQUETI, B. H. F.; MONTANHER, S. F. Uso dos resíduos de maracujá como adsorvente alternativo para a adsorção de corante. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 14, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.33448/rsd-v10i14.22059>>. Acesso em: 30 set. 2024.

CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, M.; SAEKI, M. J.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie101499e>>. Acesso em: 30 set. 2024.

CARDELLO, H. M. A. B.; BORGHI, A. B. M. P.; VILA M. M. D. C.; GONÇALVES, L. A. G. Clarificação Convencional de Óleo de Sementes de Algodão (*Gossypium hirsutum*). **Alim Nutr.**, v. 6, p. 77–87, 1995. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/49600009\\_CLARIFICACAO\\_CONVENCIONAL\\_DE\\_OLEO\\_DE\\_SEMENTES\\_DE\\_ALGODAO\\_Gossypium\\_hirsutum/fulltext/0f3186ea3829de22162b8cf9/CLARIFICACAO-CONVENCIONAL-DE-OLEO-DE-SEMENTES-DE-ALGODAO-Gossypium-hirsutum](https://www.researchgate.net/publication/49600009_CLARIFICACAO_CONVENCIONAL_DE_OLEO_DE_SEMENTES_DE_ALGODAO_Gossypium_hirsutum/fulltext/0f3186ea3829de22162b8cf9/CLARIFICACAO-CONVENCIONAL-DE-OLEO-DE-SEMENTES-DE-ALGODAO-Gossypium-hirsutum)>. Acesso em: 6 jul. 2025.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Legislação**. 2023. Disponível em: <<https://cempre.org.br/legislacao/>>. Acesso em: 26 abril 2024.

CHANAKAEWSOMBOON, I.; MOOLLAKORN, A. Soap formation in biodiesel production: effect of water content on saponification reaction. **International Journal of Chemical and Environmental Sciences**, v. 2., p. 28-36, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.15864/ijcaes.2203>>. Acesso em 10 jun. 2025.

**Chaplin: Vida e Pensamentos**. São Paulo: Editora Martin Claret, p.118, 1997.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2014.

COSTA, A. S. V.; PEREIRA, C. A. F. Análise técnico-social da produção de biodiesel no Brasil e no desenvolvimento agrícola do norte de Minas Gerais. **DRd - Desenvolvimento Regional em debate**, v. 10, p. 789-809, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.24302/drd.v10i0.2885>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

COSTA, J. A. S.; VERMEERSCH, L. A. F.; PARANHOS, C. M.; PESSAN, L. A. **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros: Membranas Poliméricas**. p. 233-274. São Paulo: Blucher, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/9786555502527-07>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

COZENDEY, D. A.; MUNIZ, R. O.; SANTOS, R. C.; SOUZA, C. G.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. Quantitative analysis of free glycerol in biodiesel using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Microchemical Journal**, v. 168, 106347, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106347>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

DATTILO, S.; PUGLISI, C.; SCAMPORRINO, A. A.; MIRABELLA, E. F.; SPINA, A.; ZAMPINO, D. C.; CICALA, G.; OGNIBENE, G.; BLANCO, I.; MAURO, C.; SAMPERI, F. Thermal Degradation Processes of Aromatic Poly(Ether Sulfone) Random Copolymers Bearing Pendant Carboxyl Groups. **Polymers**, v. 12, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12081810>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

DEMERTZI, M.; DIAS, A. C.; MATOS, A.; ARROJA, L. M. Evaluation of different end-of-life management alternatives for used natural cork stoppers through life cycle assessment. **Waste Management**, v. 46, p. 668-680, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.026>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

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

DORDIO, A. V.; GONÇALVES, P.; TEXEIRA, D.; CANDEIAS, A. J.; CASTANHEIRO, J. E.; PINTO, A. P.; CARVALHO, A. J. P. Pharmaceuticals Sorption Behavior in Granulated Cork for the Selection of a Support Matrix for a Constructed Wetlands System. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 91, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03067319.2010.510605>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Biodiesel**. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

EPE – Empresa De Pesquisa Energética. **PDE 2032**. 2022. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-689/topico-640/PDE%202032%20-%20Oferta%20de%20Biocombustiveis\\_27dez2022\\_envio](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-689/topico-640/PDE%202032%20-%20Oferta%20de%20Biocombustiveis_27dez2022_envio)> Acesso em: 24 jan. 2024.

FABRE, E.; LOPES, C. B.; VALE, C.; PEREIRA, E.; SILVA, C. M. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for Mercury removal under low environmental concentrations. **Sci. Total Environ.**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135883>>. Acesso em: 10 mar. 2024.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300021>>. Acesso em: 13 jul. 2025.

FARAHANI, S. K.; HALEK, F. S.; HOSSEINI, S. M. Physico-chemical characterization, morphology and performance of polyethersulfone based membrane for glycerol removal from biodiesel produced through trans-esterification of waste cooking oils. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 32, p. 2097-2102, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11814-015-0049-3>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

FATIMA, F.; DU, H.; KOMMALAPATI, R. A Sequential Membrane Process of Ultrafiltration Forward Osmosis and Reverse Osmosis for Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment and Reuse. **Membranes**, v.13, p. 296, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/membranes13030296>>. Acesso em: 12 jul. 2025.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00265-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00265-Z)>. Acesso em: 10 mar. 2024.

GARÇÃO, M. I. L.; MILANI, E. C.; CAMILO, G. L.; TUESTA, J. L. D.; GOMES, M. C. S.; RIBEIRO, A. E.; QUEIROZ, A.; BRITO, P. Cork waste-based adsorbents for glycerol removal from biodiesel: a sustainable alternative to wet washing. **Biofuels**, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17597269.2025.2517453>> Acesso em: 04 ago. 2025.

GENNES, P.-G.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves**. New York: Springer, 2004.

GLOBO – **COP28: Principais pontos do acordo**, 2023. Disponível em: <<https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2023/12/13/cop-28-entenda-os-principais-pontos-do-acordo-final.ghtml>> Acesso em: 18 fev. 2024.

GNANASELVANA, G.; SASIKUMARA, B.; ARTHANAREESWARANA, G.; MOK, Y. S. Performance of composite PES/MOF-5 membranes for the treatment of textile wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 156, p. 220-228, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23777>> Acesso em: 18 fev. 2024.

GOH, P. S.; SAMAVATI, Z.; ISMAIL, A. F.; NG, B. C.; ABDULLAH, M. S.; HILAL, N. Modification of Liquid Separation Membranes Using Multidimensional Nanomaterials: Revealing the Roles of Dimension Based on Classical Titanium Dioxide. **Nanomaterials**, v. 13, n. 3, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano13030448>> Acesso em: 19 fev. 2024.

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 271-276, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.030>>. Acesso em: 30 out. 2023.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.033>>. Acesso em: 30 out. 2023.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.036>>. Acesso em: 30 out. 2023.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 496, p. 242-249, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.004>>. Acesso em: 12 out. 2024.

GOMES, M. C. S. **Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas**. 2012. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná.

GOTTEMS, L. A dinastia da cortiça. **Plant Project**, v. 20, 2020. Disponível em: <<https://plantproject.com.br/2020/06/dinastia-da-cortica/>>. Acesso em: 15 out. 2023.

GOTTEMS, L. Indonésia testará combustíveis com 40% de biodiesel. **Agrolink**. 2022. Disponível em: <[https://www.agrolink.com.br/noticias/indonesia-testara-combustiveis-com-40--de-biodiesel\\_461224.html](https://www.agrolink.com.br/noticias/indonesia-testara-combustiveis-com-40--de-biodiesel_461224.html)>. Acesso em: 15 jan. 2024.

GUO, H.; JIANG, J.; LI, Y.; LONG, X.; HAN, J. An aging giant at the center of global warming: Population dynamics and its effect on CO<sub>2</sub> emissions in China. **Journal of Environmental Management**, v. 327, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116906>>. Acesso em: 12 out. 2024.

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

HAO, S.; JIA, Z.; WEN, J.; LI, S.; PENG, W.; HUANG, R.; XU, X. Progress in adsorptive for separation - A review. **Separation and Purification Technology**, v. 255, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117772>>. Acesso em: 12 out. 2024.

IDRISS, I. M.; HASHMI, Z.; BAKAR, M. S. A.; SHAMSUDDIN, N.; KHAN, A. L.; GAPSARI, F. WIDODO, T. D.; BILAD, M. R. Application of bio-based additives in membrane modification for water purification: A review. **Next Materials**, v. 8, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.100836>>. Acesso em: 1 ago. 2025.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed., p. 596, São Paulo: 2008. Disponível em: <[https://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016\\_3\\_19/analisedealimentos\\_ial\\_2008](https://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentos_ial_2008)>. Acesso em: 12 out. 2024.

ISMAIL, A. F.; HASSAN, A. R. Effect of additive contents on the performances and structural properties of asymmetric polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 55(1), p.98–109, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.002>>. Acesso em: 12 out. 2024.

JESUS, J.; SILVA, R. N.; PINTOR, A. Advances in Cork Use in Adsorption Applications: An Overview of the Last Decade of Research. **Separations**, v. 10, n. 390, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/separations10070390>>. Acesso em: 12 out. 2024.

JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. **Royal Society**, v. 476, p. 1-37, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rspa.2020.0351>>. Acesso em: 12 out. 2024.

JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. V. P. Nanocomposite Membranes. **Desalination Water Treat.**, v. 57, p. 26803–26819, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1120687>>. Acesso em: 12 out. 2024.

JIA, Z.; HAO, S.; LU, X. Exfoliated Mg–Al–Fe layered double hydroxides/polyether sulfone mixed matrix membranes for adsorption of phosphate and fluoride from aqueous solutions, **J. Environ. Sci.**, v. 30 p. 63-73, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.012>>. Acesso em: 18 jan. 2024.

KILIÇARSLAN, M. N.; ARGUN, M. E. Holistic effect of operating conditions and purification methods on the pollution characteristics of washing water and biodiesel quality. **Journal of Water Process Engineering**, v. 54, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103989>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

KNOEMA - **Diesel consumption in the World**, 2023. Disponível em: <<https://knoema.com/data/consumption+diesel>>. Acesso em: 18 fev. 2024.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Champaign: AOCS Press, 2010.

KRIKA, F.; AZZOUZ, N.; NCIBI, M. C. Adsorptive Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Cork Biomass: Equilibrium, Dynamic and Thermodynamic Studies. **Arab. J. Chem.**, v. 9, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.013>>. Acesso em: 15 fev. 2024.

KUSWORO, T. D.; WIDAYAT, W.; UTOMO, D. P.; PRATAMA, Y. H. S.; ARIANTI, R. A. V. Performance evaluation of modified nanohybrid membrane polyethersulfone-nano ZnO (PES-nano ZnO) using three combination effect of PVP, irradiation of ultraviolet and thermal for biodiesel purification. **Renewable Energy**, v. 148, p. 935-945, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.177>>. Acesso em: 15 fev. 2024.

KWIECIEN, J.; HÁJEK, M.; SKOPAL, F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. **Bioresour. Technol.**, v. 100, n. 23, p. 5555–5559, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.002>>. Acesso em 10 jun. 2025.

LAGE, L. H. A.; GONÇALVES, R. T.; OLIVEIRA, U. A.; SALIBA, W. A. Análise dos processos de transesterificação e hidroesterificação na produção de biodiesel. **Journal of Exact Sciences**, v. 21, n. 3, p. 09-14, 2019. Disponível em: <[https://www.mastereditora.com.br/periodico/20190912\\_082812](https://www.mastereditora.com.br/periodico/20190912_082812)>. Acesso em: 19 fev. 2024.

LAVANYA, C.; BALAKRISHNA, R. G. Naturally derived polysaccharides-modified PSF membranes: A potency in enriching the antifouling nature of membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 230, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115887>>. Acesso em: 22 jun. 2024.

LI, H.; GUO, Y.; LIU, C.; ZHOU, Y.; LIN, X.; GAO, F. Microbial deposition and growth on polyamide reverse osmosis membrane surfaces: mechanisms, impacts, and potential cures, **Desalination** v. 548, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116301>>. Acesso em: 12 out. 2024.

LIU, X.-Y.; CHEN, Y.; FU, J.; ZHU, X.; LONGYI, L.; LI, S.; ZANG, G.-M.; REN, Z.-J. A review of combined fouling on high-pressure membranes in municipal wastewater reuse: Behaviors, mechanisms, and pretreatment mitigation strategies, **Chemical Engineering Journal**, v. 485, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150135>>. Acesso em: 19 fev. 2024.

LOPES, C. B.; OLIVEIRA, J. R.; ROCHA, L. S.; TAVARES, D. S.; SILVA, C. M.; SILVA, S. P.; HARTOG, N.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, E. Cork Stoppers as an Effective Sorbent for Water Treatment: The Removal of Mercury at Environmentally Relevant Concentrations and Conditions. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2104-0>>. Acesso em: 22 jun. 2024.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, 2009. DOI: Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>>. Acesso em: 12 out. 2024.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p.1-15, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)>. Acesso em: 20 fev. 2024.

MACHADO, A. I.; DORDIO, A.; FRAGOSO, R.; LEITÃO, A. E.; DUARTE, E. Furosemide Removal in Constructed Wetlands: Comparative Efficiency of LECA and Cork Granulates as Support Matrix. **J. Environ. Manag.**, v. 203, p. 422-428, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.002>>. Acesso em: 19 fev. 2024.

MAPA - Ministério da Agricultura e Pecuária. **CNPE aprova aumento da mistura do biodiesel ao diesel**. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/cnpe-aprova-aumento-da-mistura-do-biodiesel-ao-diesel#:~:text=O%20Conselho%20Nacional%20de%20Pol%C3%ADtica,a%20importa%20do%20combust%C3%ADvel%20f%C3%B3ssil>>. Acesso em: 19 fev. 2024.

MARQUES, C.; SELAU, B.; MACHADO, T.; BERNARDO, G.; HAMM, J. Preparo e caracterização de membranas poliméricas de matriz mista a partir de SAN e argila organofílica. **Revista Matéria**, v. 27, ed. 2, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2021-45245>>. Acesso em: 15 dez. 2024.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400039>>. Acesso em: 15 dez. 2024.

MATSUYAMA, H.; MAKI, T.; TERAMOTO, M.; KOBAYASHI, K. Effect of PVP additive on porous polysulfone membrane formation by immersion precipitation method, **Sep. Sci. Technol.**, v. 38, p. 3449-3458, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1081/SS-120023408>>. Acesso em: 15 dez. 2024.

McKELVEY, S. A.; KOROS, W. J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 112, p. 29-39, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00197-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00197-2)>. Acesso em: 15 dez. 2024.

MELVIN NG, H. K.; SABRAN, A. H.; LEO, C. P.; AHMAD, A. L.; ABDULLAH, A. Z. Photocatalysts in Polysulfone Membrane for the Removal of Humic Acid: The Effects of PVP and PVA on Membrane Morphology, Separation Performance and Catalytic Hindrance. **Journal of Membrane Science and Research** 2, p. 95-101, 2016.

Disponível em: <<https://doi.org/10.22079/jmsr.2016.19157>>. Acesso em: 15 jan. 2025.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130007>>. Acesso em: 10 jul. 2024.

MILANEZ, A. Y. MAIA, G. B.; GUIMARÃES, D. D.; FERREIRA, C. L. A. Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas. **BNDES**, v. 28, n. 56, p.41-71, 2022. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/22585>>. Acesso em: 10 jul. 2024.

MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production - A Systematic Literature Review. **Clean Technol.**, v.3, p. 19-36, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/cleantechnol3010002>>. Acesso em: 12 jul. 2024.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NOBLE, R.D.; STERN A. S. **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**. v. 2. Syracuse: Elsevier, 1995.

NOVAIS, R. M.; CAETANO, A. P. F.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A.; PULLAR, R. C. Extremely Fast and Efficient Methylene Blue Adsorption Using Eco-Friendly Cork and Paper Waste-Based Activated Carbon Adsorbents. **J. Clean. Prod.**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278>>. Acesso em: 12 out. 2024.

NUNES, S.P.; PEINEMANN, K. V. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Weinheim: Wiley, 2006.

OLIVEIRA, M. P.; ALMEIDA, F. N. C.; BERNI, J. V.; PASA, T. L. B.; PEREIRA, N. C. Influência do teor de acidez na produção de biodiesel etílico de canola por rota alcalina. **Petróleo e outros combustíveis – Volume 2**. Belo Horizonte: Editora Poisson, 2019.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Editora Unigráfica, 2003.

PASCHOAL, S. M.; SGORLON, J. G.; GAMA, L.; SCHEUFELE, F. B.; GOMES, M. C. S. Application of passion fruit seed meal in alternative biodiesel purification process: study of glycerol adsorption mechanism and incorporation into polymeric membrane. **Biofuels**, v. 14, p. 957-966, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2194117>>. Acesso em: 19 jul. 2024.

PASCHOAL, S. M.; SGORLON, J. G.; MOREIRA, W. M.; ARANHA, A. C. R.; GOMES, M. C. S. Separation of biodiesel and glycerol using a combined process of ultrafiltration polymeric membrane followed by adsorption on passion fruit seed meal. **Biofuels**, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17597269.2025.2524924>>. Acesso em: 13 jul. 2025.

PEREIRA, H. **Cork: Biology Production and Uses**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

PINHO, L. A.; TEIXEIRA, F. L. C. Biodiesel no Brasil: uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção. **Revista Brasileira de Administração Política**, v. 8, n. 2, p.141-161, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/>>. Acesso em: 12 jul. 2024.

PRADHAN, R. P.; NAIR, M. S.; HALL, J. H.; BENNETT, S. E. Planetary health issues in the developing world: Dynamics between transportation systems, sustainable economic development, and CO2 emissions. **Journal of Cleaner Production**, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140842>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

PUHAN, S.; GOVINDAN, N. Effect of unsaturated fatty acid esters of biodiesel fuels on combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine. **Int. J. Energy Environ.**, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/>>. Acesso em: 12 jul. 2024.

RAMÍREZ, A. A. C.; GARCIA, E. R.; MEDINA, R. L.; LARIOS, J. L. C.; PARRA, R. S.; FRANCO, A. M. M. Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeBTC metal-organic framework. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2293–2293, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma14092293>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A. V.; SCHUDCHARDT, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

RIBAS, F. B. T.; SILVA, W. L. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Revista Matéria**, v.27, n.2, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1312>>. Acesso em: 12 out. 2024.

SARAVANAN, N.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G.; VEDARAMAN, N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 999–1005, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.02.008>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

SHAMAEI, L.; KHORSHIDI, B.; ISLAM, M. A.; SADRZADEH, M. Development of antifouling membranes using agro-industrial waste lignin for the treatment of Canada's oil sands produced water. **Journal of Membrane Science**, v. 611, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118326>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

SILVA, B.; MARTINS, M.; ROSCA, M.; ROCHA, V.; LAGO, A.; NEVES, I. C.; TAVARES, T. Waste-Based Biosorbents as Cost-Effective Alternatives to Commercial Adsorbents for the Retention of Fluoxetine from Water. **Sep. Purif. Technol.**, v. 235, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116139>>. Acesso em: 10 jan. 2025.

SILVA, F. S. G.; SANTOS, H. R.; CARVALHO, J. DE O.; SILVEIRA, L. R. N.; PALMER, T. M.; BORTOLETO, G. G. Análise comparativa do biodiesel produzido a partir de óleo de algodão não refinado e refinado via rotas metálica e etílica. **Bioenergia em revista: diálogos**, v. 9, n. 2, p. 72-94. 2019. Disponível em: <<https://fatecpiracicaba.edu.br/revista/index.php/bioenergiaemrevista/article/viewFile/333>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

SILVA, S. P.; SABINO, M. A.; FERNANDES, E. M.; CORRELO, V. M.; BOESEL, L. F.; REIS, R. L. Cork: properties, capabilities and applications. **International Materials Reviews**, v. 50, p. 345–365, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/174328005X41168>>. Acesso em: 10 jun. 2025.

SILVEIRA, D. A.; VIEIRA, G. E. G. Emprego do Óleo Residual de Fritura na Produção de Biodiesel. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 9535-9542, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/chemeng-cobeq2014-1982-16556-170930>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

SINGH N.; SALUJA, R.; RAO, H.; KAUSHAL, R.; GAHLOT, N.; SUYAMBULINGAM, I.; SANJAY, M. R.; INDRAN, D.; SIENGCHIN, S. Progress and facts on biodiesel generations, production methods, influencing factors, and reactors: A comprehensive review from 2000 to 2023, **Energy Conversion and Management**, v. 302, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118157>>. Acesso em: 27 jun. 2025.

SOKAČ, T.; GOJUN, M.; TUŠEK, A.J.; ŠALIĆ, A.; ZELIĆ, B. Purification of biodiesel produced by lipase catalysed transesterification by ultrafiltration: Selection of membranes and analysis of membrane blocking mechanisms. **Renewable Energy**, v. 159, p. 642-651, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.132>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

SOUZA, L.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; COELHO, P. H da S. L. Cinética da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras in natura de coco (*cocus nucifera*). **ION**, v. 35, n. 1, p. 117-131, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.18273/revion.v35n1-2022008>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/wp6nqZqXMPXHsfKdrMh69zm/>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

TAHA, Y. R.; ZRELLI, A.; HAJJI, N.; ALSALHY, Q.; SHEHAB, M. A.; NÉMETH, Z.; HERNADI, K. Optimum Content of Incorporated Nanomaterials: Characterizations and Performance of Mixed Matrix Membranes a Review. **Desalination Water Treat.**, v. 317, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100088>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 16, n. 8, p. 6303-6316, 2012. DOI: Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>>. Acesso em: 10 mar. 2024.

TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v. 23, p. 285-293, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00188-6)>. Acesso em: 12 mar. 2024.

TORRES, J. J.; RODRIGUEZ, N. E.; ARANA, J. T.; OCHOA, N. A.; MARCHESI, J.; PAGLIERO, C. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 641-647, 2017. DOI: Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.130>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

TRIPATHY, D. B. Recent advances on 2D Metal Organic Framework (MOF) membrane for waste water treatment and desalination. **Desalination**, v. 592, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118183>>. Acesso em: 11 jan. 2025.

TSEZOS, M. Recovery of uranium from biological adsorbents - desorption equilibrium, **Biotechnol. and Bioeng.**, v. 26, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bit.260260823>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

URSINO, C.; CASTRO-MUÑOZ, R.; DRIOLI, E.; GZARA, L.; ALBEIRUTTY, M. H.; FIGOLI, A. Progress of nanocomposite membranes for water treatment. **Membranes**, v. 8, ed. 2, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/membranes8020018>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

USMAN, M. A.; MOMOHJIMOH, I.; GIMBA, A. S. B. Effect of groundnut shell powder on the mechanical properties of recycled polyethylene and its biodegradability. **Journal Miner. Mater. Charact. Eng.** v. 4, p. 228-240, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.4236/jmmce.2016.43021>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

VALOR, M. R.; MARTÍNEZ, J. R.; BORRELL, A. L.; GARCÍA, J. L.; PÉREZ, M. F. L. Experimental Study of a Sequential Membrane Process of Ultrafiltration and Nanofiltration for Efficient Polyphenol Extraction from Wine Lees. **Membranes**, v.14, p. 82, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/membranes14040082>>. Acesso em: 12 jul. 2025.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>>. Acesso em: 1 ago. 2025.

VANDEZANDE, P. **Next-generation pervaporation membranes: recent trends, challenges and perspectives**. Woodhead Publishing, p. 107-141, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00005-2>>. Acesso em: 8 set. 2024.

VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40–60, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.007>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B.; **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. Maringá: Eduem, 2006.

VISENTAINER, J. V.; JÚNIOR, O. de O. S.; **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e controle de qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras**. Maringá: Eduem, 2013.

WAN GHAZALI, W. N. M.; MAMAT, R.; MASJUKI, H. H.; NAJAFI, G. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 51, p. 585 - 602, 2015. DOI: Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>>. Acesso em: 12 out. 2024.

WANG, Q.; LUO, C.; LAI, Z.; CHEN, S.; HE, D.; MU, J. Honeycomb-like Cork Activated Carbon with Ultra-High Adsorption Capacity for Anionic, Cationic and Mixed Dye: Preparation, Performance and Mechanism. **Bioresour. Technol.**, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127363>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

XIAO, G.; GAO, L. **First Generation Biodiesel**. InTech, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/22395>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

YAŞAR, F. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. **Fuel**, v. 264, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116817>>. Acesso em: 27 nov. 2024.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. Springer Series in Surface Sciences, vol. 51, p. 3-34. Berlin: Springer, 2013. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1)>. Acesso em: 30 jul. 2025.

ZHANG, H.; TIAN, F.; XU, L.; PENG, R.; LI, Y.; DENG, J. Batch and continuous esterification for the direct synthesis of high qualified biodiesel from waste cooking oils (WCO) with Amberlyst-15/Poly (vinyl alcohol) membrane as a bifunctional catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, 2020, Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124214>>. Acesso em: 15 jul. 2024.

ZHENG, S.; DING, L.; HU, F.; ZHANG, Y.; OUYANG, Z.; YANG, S. Construction of PES composite ultrafiltration membrane with high permeability and selectivity assisted by three-dimensional Ni-Zn MOF@Multi CNC. **Separation and Purification Technology**, v. 354, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129091>>. Acesso em: 17 dez. 2024.

ZHU, L.; SONG, H.; WANG, J.; XUE, L. Polysulfone hemodiafiltration membranes with enhanced anti-fouling and hemocompatibility modified by poly(vinyl pyrrolidone) via in situ cross-linked polymerization. **Materials Science and Engineering C**, v. 74, p.159-166, 2017. DOI: [10.1016/j.msec.2017.02.019](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.019)>. Acesso em: 15 dez. 2023.