

Estudo da purificação de biodiesel por microfiltração com membrana polimérica

Study of purification of biodiesel by microfiltration with polymeric membrane

RESUMO

João Fernando da Silva Costa
Jcosta.2016@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Maria Carolina Sérgi Gomes
mariagomes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Camila Groxko Smolich
cgroxko@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rafaella Tropeia Vechiatto
rafaellavechiatto@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rafael Stival Mendes
rafaelstival@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rúbia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

O biodiesel é uma fonte renovável e limpa que mostrou-se eficiente como substituto do diesel fóssil. Contudo, a purificação convencional do biodiesel gera grandes quantias de efluente. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a aplicação de membranas poliméricas de microfiltração para a purificação de biodiesel. O biodiesel foi produzido por transesterificação etílica de óleo de soja refinado e a mistura reacional foi diretamente alimentada no módulo de filtração, sem decantação prévia. Foi avaliada a eficiência da membrana na retenção de glicerol. Foi realizada a limpeza da membrana em banho ultrassônico, a fim de recuperar sua permeabilidade hidráulica e prolongar sua vida útil. Nas condições estudadas, a separação não foi eficiente, de modo que o glicerol permeou através da membrana. Devido a pouca eficácia, outros tipos de membranas, composição da mistura reacional e metodologias para realizar a limpeza das membranas, serão avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorvente. Membrana. Biocombustível.

ABSTRACT

Biodiesel is a clean, renewable source that has proved to be an efficient substitute for fossil diesel. However, conventional biodiesel purification generates large amounts of effluent. Therefore, the objective of this work was the application of polymeric microfiltration membranes for the purification of biodiesel. Biodiesel was produced by ethyl transesterification of refined soybean oil and the reaction mixture was fed directly into the filtration module, without prior decantation. The efficiency of the membrane in glycerol retention was evaluated. The membrane was cleaned in an ultrasonic bath in order to recover its hydraulic permeability and prolong its useful life. Under the studied conditions, the separation was not efficient, so the glycerol permeated through the membrane. Due to low efficiency, other types of membranes, composition of the reaction mixture and methodologies for cleaning the membranes will be evaluated.

KEYWORDS: Adsorbent. Membrane. Biofuel.



INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis gerados a partir dos óleos vegetais passaram a conquistar cada vez mais espaço entre os combustíveis atuando como fonte alternativa renovável, sendo aos poucos introduzida e misturada no combustível dos maquinários (Ma; Hanna, 1999). Uma das principais vantagens do biocombustível é sua capacidade de substituir o diesel fóssil sem que haja necessidade de alteração nos motores, além disso a geração de poluentes é menos agravante frente aos derivados do petróleo (Oliveira *et al.*, 2008).

A produção convencional de biodiesel ocorre por meio da reação de transesterificação, a qual consiste na reação entre gorduras ou óleos com um álcool formando ésteres (biodiesel) e glicerol como produto. Por ser uma reação reversível, utiliza-se álcool em excesso e também catalisadores com o intuito de aumentar a taxa de conversão da reação. Os álcoois utilizados para as reações de transesterificação podem ser diversos, como metanol, etanol, propanol, butanol e outros. Os mais aplicados entre eles são o etanol e o metanol, contudo, o etanol é preferível para as reações de transesterificação, uma vez que é atóxico e largamente produzido no Brasil, diminuindo o custo de produção (Ma; Hanna, 1999).

Os catalisadores que podem atuar neste tipo de reação são os alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Todavia, o catalisador alcalino é mais empregado por proporcionar uma reação mais rápida do que o catalisador ácido, além de possuir menor custo e possibilitar a realização da reação em baixas temperaturas e pressão ambiente. Entre os catalisadores alcalinos mais utilizados encontram-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (Huang *et al.*, 2010; Gomes *et al.*, 2011).

Ao final da reação de transesterificação há a formação de uma mistura reacional contendo ésteres, glicerol, catalisador, álcool, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos. Após a reação o álcool é removido por evaporação e posteriormente o biodiesel é deixado em repouso para separação das fases, sendo a fase menos densa rica em biodiesel e a fase mais densa rica em glicerol. Contudo, mesmo com a separação de fases, ainda pode haver a presença de glicerol disperso no biodiesel. O teor de glicerol livre máximo presente no biodiesel permitido, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Inmetro, 2005), é de 0,02% em massa. Além deste parâmetro, há outros índices e propriedades que devem ser adequados para que o biocombustível seja utilizado comercialmente.

O método convencional de purificação do biodiesel é feito por meio da lavagem aquosa, que retira o excesso de álcool, catalisador e glicerol. Contudo, a lavagem aquosa demanda uma grande quantidade de água, sendo necessário, em média, um volume de água três vezes maior que o de biodiesel, gerando além de um problema ambiental pela geração de efluentes, um aumento do consumo de água no processo industrial (Brito *et al.*, 2012).

Como alternativa para o método de purificação convencional do biodiesel, tem-se estudado a viabilidade do uso de membranas poliméricas e cerâmicas na etapa de separação e purificação dos ésteres produzidos. A atuação da membrana funciona como uma barreira, que separa duas fases e restringe total ou parcialmente um dos componentes presentes na solução (Habert *et al.*, 2006). Assim, tal como nos processos relacionados a fenômenos de transporte, as

membranas necessitam de uma força motriz atuando sobre si. Devido à natureza de seus processos serem em sua maioria atérmicos, essa força motriz é geralmente apresentada pelo gradiente de potencial químico ou elétrico, ou seja, diferença de pressão ou concentração. Estes processos se dão por dois tipos de mecanismos: difusivo e convectivo.

Um segundo método alternativo de purificação do biodiesel, é a adsorção, comumente conhecida como lavagem a seco. Neste processo, os adsorventes são capazes de remover as impurezas contidas no biodiesel, como o glicerol. O fenômeno da adsorção baseia-se na deposição do adsorvato (impurezas) na superfície do adsorvente, ou seja, ocorre a transferência de um ou mais constituintes presentes na fase líquida para a superfície da fase sólida (Aguiar, 2013). Existem diversos tipos de adsorventes, cada qual atuando com maior ou menor grau de afinidade com o contaminante que deseja-se remover, sendo o carvão ativado o mais aplicado comercialmente devido à sua alta porosidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Conduziu-se as reações de transesterificação em um béquer com agitação mecânica, em um banho de aquecimento. Para cada reação, utilizou-se 400 gramas de óleo de soja refinado, o qual foi previamente aquecido até a temperatura de operação.

Após o aquecimento do óleo, adicionou-se hidróxido de sódio na concentração de 1% (em relação à massa de óleo) previamente misturado com etanol anidro (99,8° INPM) razão molar 1:7,5 até completa solubilização do catalisador. A reação foi mantida a 50°C, sob agitação durante uma hora.

Ao fim da transesterificação, direcionou-se a mistura reacional para o módulo de filtração com membranas sem realizar as etapas de recuperação de etanol e separação das fases.

Para a separação e purificação do biodiesel utilizou-se membranas poliméricas de microfiltração (0,22 µm de diâmetro de poros), mista em éster de celulose (Nitrato de Celulose e Acetato de Celulose), com característica hidrofílica e com área de filtração igual a 0,00385 m² (Figura 1).

Figura 1 - Membrana polimérica de microfiltração



Fonte: Autoria própria (2020).

O equipamento empregado para a purificação do biocombustível opera segundo o princípio de filtração perpendicular. Este aparato (Figura 2) possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar e duas saídas, sendo uma para retirada do permeado e a outra do retentado. A membrana polimérica foi acoplada na parte inferior do equipamento e utilizou-se 500 mL de amostra.

Figura 2 - Módulo de membranas



Fonte: Autoria própria (2020).

A montagem da unidade experimental de filtração com membranas (Figura 3) consistiu em acoplar ao módulo um compressor para exercer pressão e um agitador magnético para controle de temperatura da amostra. O permeado foi coletado em um béquer e a respectiva massa foi aferida com o auxílio de uma balança industrial em diferentes tempos de filtração. O fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (1)$$

sendo,

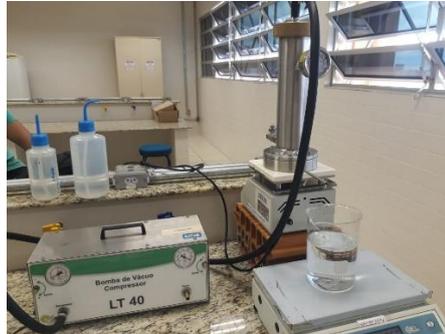
J_{perm} : fluxo permeado em kg.h⁻¹.m⁻²

m_p : massa de permeado em kg

A : área de permeação da membrana em m²

t : intervalo de tempo para recolher a massa de permeado em h.

Figura 3 – Unidade experimental de filtração com membranas



Fonte: Autoria própria (2020).

Para a limpeza das membranas, após serem utilizadas nos ensaios de filtração do biodiesel, utilizou-se o banho ultrassônico e solução de NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Foram realizados cinco ciclos de limpeza, sendo que em cada ciclo as membranas foram imersas em 100 mL de solução, por um período de cinco minutos, em banho ultrassônico com frequência de 36 kHz.

A limpeza do módulo de membranas foi realizada com sucessivas lavagens utilizando água e detergente e, posteriormente, o equipamento foi deixado de molho em um litro de água com detergente a uma temperatura de 65°C . Ao final o módulo foi enxaguado com água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microfiltração visa a purificação da mistura reacional removendo do biodiesel componentes como o glicerol, álcool, catalisador e sabão. Nesta etapa, foram realizados ensaios de microfiltração da mistura reacional obtida na transesterificação. Para isso, 500 mL da mistura foi diretamente alimentada no módulo, sem decantação prévia, e a filtração foi realizada na pressão de 0,25 bar. Entretanto, nestas condições avaliadas, a membrana não foi eficiente na retenção do glicerol, de modo que ao final do experimento, não foi observada a separação do biodiesel e do glicerol, e o permeado apresentava duas fases (Figura 4).

Figura 4 – Permeado obtido após passagem pela membrana polimérica



Fonte: Autoria própria (2020).

A fase mais densa é composta por sabão, glicerol e outros componentes e a fase mais leve é rica em biodiesel. Foi possível observar, também, uma fase intermediária, provavelmente composta pela mistura entre as duas fases causada pela presença de etanol, que é um cossolvente no sistema. Para promover a separação e purificação do biodiesel, pretende-se realizar novos ensaios com condições de pressão diferentes, além de membranas com diâmetro de poros menores, e avaliar a adição de água acidificada na mistura reacional antes da filtração. O uso de água acidificada na mistura reacional contribui para a neutralização do catalisador básico e também converte o sabão formado em ácidos graxos livres e sais solúveis em água, facilitando a retenção dos componentes indesejados pela membrana (SAEQ, 2013; Cavallari, 2012).

A metodologia empregada na limpeza do módulo foi eficiente, uma vez que nenhum resíduo de óleo foi encontrado no equipamento. Já para a limpeza das membranas poliméricas de microfiltração utilizando o banho ultrassônico com soluções de NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) a 36 kHz, observou-se uma ineficácia devido à danificação gerada na membrana tornando-a inutilizável. A Figura 5 mostra os danos causados na membrana após a limpeza.

Figura 5 - Danos à membrana polimérica de microfiltração após limpeza em banho ultrassônico.



Fonte: Autoria própria (2020).

A limpeza das membranas é um procedimento importante para a recuperação da permeabilidade hidráulica, além disso permite um prolongamento da vida útil das membranas. Contudo, estes mesmos agentes químicos e a frequência do banho ultrassônico utilizados na limpeza devem ser controlados uma vez que são capazes de danificar as membranas permanentemente (Costa *et al.*, 2015; Nascimento *et al.*, 2019).

Outros métodos de limpeza e novas metodologias mais eficientes serão utilizados com o decorrer do projeto para viabilizar a reutilização das membranas.

CONCLUSÕES

Durante os ensaios, notou-se que as membranas poliméricas apresentaram deformação mecânica durante a passagem de água destilada, sendo necessária uma etapa prévia de compactação. Como a separação do glicerol e do biodiesel

não foi eficiente nesta condição apresentada, outros parâmetros experimentais deverão ser estudados, bem como a possibilidade de utilização de membranas poliméricas de ultrafiltração. A limpeza do módulo de membranas mostrou-se eficiente, contudo, faz-se necessário encontrar novas metodologias de limpeza para a membrana.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, D. R. **Purificação de biodiesel por adsorção**. 2013. Dissertação de Mestrado — Universidade Estadual de Maringá.

BRITO, J. F. et al. **Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação**. Química Nova, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação do processos de purificação do biodiesel por via seca**. Lorena (SP): Dissertação de mestrado-Universidade de São Paulo, 2012.

DA COSTA, P. R. et al. **Avaliação do impacto de limpeza química na vida útil de membranas poliméricas utilizadas em biorreatores com membranas**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 8124-8131, 2015.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. **Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane**. Journal of Membrane Science, v. 378, n. 1-2, p. 453-461, 2011.

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

HAUNG, G. et al. **Biodiesel production by microalgal biotechnology**. Applied energy, v. 87, n. 1, p. 38-46, 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresource technology, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

NASCIMENTO, N. N. et al. **Modificação de membrana de polietersulfona com quitosona e óxido de grafeno para remoção de amarelo crepúsculo**, 2019.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. **Biodiesel: possibilidades e desafios**. Química Nova na Escola, v. 28, n. 3, 2008.

REGULAÇÃO DO BIODIESEL – INMETRO. Regulação do biodiesel – Especificação e Controle de Qualidade, ANP n° 42/2004. 29 Nov 2005. Disponível em:

http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelbio_rosangela.pdf. Acesso em: 13 Jul 2020.

SEMANA ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA. 3, 2013, Maringá. MEDEIROS, J. F. et al. Avaliação da purificação do biodiesel de soja por centrifugação com água acidificada. Maringá: SAEQ, 2013. Pg 4.