



Estudo da separação e purificação de biodiesel com membranas poliméricas de microfiltração

Study of separation and purification of biodiesel with polymeric microfiltration membranes

Camilla Groxko Smolich*, Maria Carolina Sérgi Gomes[†],
Sirlei Marques Paschoal[‡]

RESUMO

O biodiesel se apresenta como um biocombustível capaz de substituir o diesel fóssil, sendo que a purificação é a etapa que garante a sua qualidade como biocombustível. Contudo, o método convencional de purificação acarreta em um grande impacto ambiental. Neste contexto, este trabalho abordou a purificação do biodiesel utilizando membranas poliméricas de microfiltração, como método substituto as etapas de decantação e de lavagem aquosa empregadas industrialmente. Uma membrana mista em ésteres de celulose (MEC), de 0,22 μm , e outra de polietersulfona (PES), de 0,2 μm , foram testadas e avaliadas quanto à remoção de glicerol livre da mistura reacional. A filtração foi realizada a 0,1 bar e com quantidades variadas de água acidificada adicionadas à mistura. Além da influência do polímero constituinte da membrana e da adição de água acidificada, outro parâmetro importante avaliado foi a qualidade do óleo utilizado para a produção do biodiesel. O melhor resultado foi obtido com a membrana MEC, usando o biodiesel produzido com o óleo de menor grau de refino e sem a adição de água.

Palavras-chave: mistura reacional, glicerol, membranas poliméricas.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel able to replacing fossil diesel. Purification is the step that guarantees the quality of the biodiesel. However, the conventional method of purification entails a great environmental impact. In this context, this work addressed the purification of biodiesel using polymeric microfiltration membranes, as a substitute method for the decantation and aqueous washing steps used industrially. A mixed cellulose ester membrane (MEC) of 0,22 μm and a 0,2 μm polyethersulfone (PES) membrane were tested and evaluated for the removal of free glycerol from the reaction mixture. Filtration was carried out at 0,1 bar and with varying amounts of acidified water added to the mixture. In addition to the influence of the polymer that makes up the membrane and the addition of acidified water, another important parameter evaluated was the quality of the oil used for the production of biodiesel. The best result was obtained with the MEC membrane, using biodiesel produced with the oil with a lower degree of refining and without the addition of water.

Keywords: reaction mixture, glycerol, polymeric membranes.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; camillasmolich@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana; mariagomes@utfpr.edu.br

[‡] Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; sirlei_paschoal@hotmail.com



1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e com o desenvolvimento sustentável são os principais motivadores da indústria de biocombustíveis. Dentre estes se inclui o biodiesel, caracterizado como um combustível proveniente de matéria-prima renovável e capaz de substituir o diesel fóssil em motores de combustão interna (DEMIRBAS, 2010, p. 57).

O método comumente empregado para a produção do biodiesel é a transesterificação. Neste processo, uma fonte de triacilgliceróis (óleos ou gorduras) reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, dando origem a uma mistura de ácidos graxos (biodiesel) (NAVAS, 2018). Ao fim da reação, além do biodiesel, a mistura reacional é composta por glicerol (coproduto) e impurezas, como o álcool residual, catalisador e sabões. Estes contaminantes devem ser separados do biodiesel para evitar problemas operacionais e ambientais ao utilizar o biodiesel como combustível (VAN GERPEN, 2005). O teor de glicerol livre é um dos parâmetros mais importantes atrelados com a qualidade do biodiesel. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece que o limite máximo de glicerol livre no biocombustível deve ser igual a 0,02% (m/m).

No processo industrial, a decantação é utilizada previamente para a separação do biodiesel e do glicerol, e posteriormente realiza-se a lavagem do biodiesel com água para a remoção do glicerol residual e demais contaminantes. Contudo, além do tempo necessário para proporcionar a separação das fases por decantação, estima-se que para cada litro de biodiesel produzido são gerados, aproximadamente, 10 litros de água residual (SALEH; TREMBLAY; DUBÈ, 2010). Diante dos impactos ambientais e econômicos decorrentes do processo convencional de purificação do biodiesel, torna-se necessário o desenvolvimento de um método alternativo para a separação e purificação da mistura reacional, eliminando as etapas de decantação e lavagem.

Neste contexto, tem-se o processo de separação por membranas, as quais atuam como barreiras, separando diferentes espécies de uma solução e permitindo a passagem de algum componente da mistura de maneira seletiva. Gomes, Pereira e Barros (2010) estudaram a separação do biodiesel e do glicerol utilizando o processo de separação com membranas cerâmicas em substituição à decantação e à lavagem aquosa, e Noriega, Narváez e Habert (2018) analisaram o potencial de uma membrana polimérica para a separação de misturas sintéticas de biodiesel e glicerol. No entanto, não há na literatura um estudo que apresente de maneira conjunta a influência de três parâmetros na separação e purificação da mistura reacional: o polímero constituinte da membrana, a adição de pequenas quantidades de água acidificada à mistura reacional e o tipo de óleo utilizado na produção de biodiesel. Assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar de membranas poliméricas de microfiltração na separação e purificação da mistura reacional, avaliando os parâmetros do processo descritos acima.

2 METODOLOGIA

Para a produção de biodiesel, foram utilizados óleo de soja refinado de origem comercial e óleo de soja degomado doado pela empresa Cocamar (Maringá – PR). O hidróxido de sódio empregado como catalisador foi dissolvido previamente em etanol anidro (99,9%). As reações foram conduzidas em um béquer, sob agitação mecânica, nas temperaturas de 45°C (óleo refinado) e 40°C (óleo degomado), durante 1 hora. A mistura reacional foi encaminhada para um módulo de membranas de filtração frontal, sem realizar a etapa prévia de decantação. Um compressor foi utilizado para a inserção de pressão e um agitador magnético foi utilizado para promover a homogeneização da mistura. Foram avaliadas as adições 1%, 5% e 15% de água



acidificada (0,5% HCl) à mistura reacional, bem como a filtração sem adição de água. Em cada ensaio, foram alimentados 200 mL de amostra e a pressão foi fixada em 0,1 bar. O permeado foi coletado em um béquer, sendo a massa aferida em uma balança. As microfiltrações foram realizadas com uma membrana mista em ésteres de celulose (MEC), com diâmetro médio de poros de 0,22 μm , e com uma membrana de polietersulfona (PES), com diâmetro de 0,2 μm , ambas com área de filtração igual a 31,2 cm^2 . A capacidade seletiva das membranas foi avaliada em termos da porcentagem volumétrica de fase polar (glicerol) na alimentação e no permeado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos da microfiltração da mistura reacional produzida a partir do óleo de soja refinado, nas diferentes condições estudadas (material da membrana, quantidade de água acidificada adicionada à mistura reacional e grau de refino do óleo).

Tabela 1 – Porcentagem volumétrica da fase polar na alimentação e no permeado.

Tipo de óleo	Membrana	Água acidificada (%)	PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DA FASE POLAR	
			Alimentação	Permeado
REFINADO	MEC	0	27%	16%
		1	23,3%	20,2%
	PES	0	32%	32%
		1	23%	28%
		5	24%	26%
MEC	15	32%	27%	
DEGOMADO	MEC	0	37,9%	21,3%

Fonte: Autoria própria (2021).

No processo de separação com membranas, o material polimérico pode influenciar na filtração da mistura alimentada, devido à afinidade entre os solutos e o polímero da membrana. Considerando a separação e purificação da mistura reacional, o maior diâmetro dos aglomerados dispersos na fase contínua (biodiesel) pode favorecer a retenção do glicerol pela membrana. Gomes, Arroyo e Pereira (2013) estudaram o efeito da adição de determinadas quantidades de água acidificada à mistura reacional antes de realizar a filtração com membranas cerâmicas. Os autores concluíram que a presença do ácido ajuda a quebrar os sabões formados na transesterificação em sais solúveis em água, enquanto a adição de água reduz a solubilidade do biodiesel no glicerol e promove a formação de uma fase polar (contendo glicerol, catalisador, sais, etanol) com aglomerados de tamanhos maiores e, desta maneira, o glicerol é mais facilmente retido pela membrana. Além disso, segundo Gomes, Arroyo e Pereira (2015), quanto menos processado o óleo utilizado na reação, maior a quantidade de ácidos graxos livres presentes e, conseqüentemente, maior a quantidade de sabão produzida. Sabendo que a adição da água acidificada favorece a junção de aglomerados maiores, os sabões presentes na mistura reacional auxiliam na formação da fase aquosa e, portanto, quanto menor o grau de refino do óleo, melhor será a retenção do glicerol.



Inicialmente avaliou-se a ausência de água acidificada e, também, a adição de 1% de água à mistura reacional, com as membranas MEC e PES. Utilizando-se a MEC, sem a adição de água e com 1%, obteve-se remoções da fase polar iguais a 40,7% e 13,3%, respectivamente. Já com a PES, no ensaio sem adição de água não houve remoção de glicerol pela membrana, enquanto a adição de 1% de água promoveu um aumento na concentração de glicerol no permeado igual a 21,7%. A partir destas avaliações, notou-se que a membrana mista em ésteres de celulose foi mais seletiva do que a PES, apresentando maior retenção de impurezas do biodiesel. Este resultado pode indicar que a membrana constituída por polietersulfona apresenta maior afinidade pela fase polar do que a membrana mista em ésteres de celulose, e por isso houve o favorecimento da passagem desta fase pela membrana, prejudicando a separação da mistura.

Considerando o resultado obtido com a MEC, analisou-se a influência das adições de 5% e 15% de água acidificada à mistura. Com 5% de água, houve um aumento da fase polar no permeado igual a 8,3%, e embora a adição de 15% tenha proporcionado uma remoção de 15,6%, o permeado foi constituído por uma emulsão, indicando que a separação e purificação do biodiesel não foi eficiente. Desta maneira, foi possível concluir que a adição de água, apesar de formar aglomerados maiores que poderiam ser retidos pela membrana, ocasionou uma interação entre a água presente na mistura e a membrana mista de éster de celulose, devido ao fato desta membrana apresentar característica hidrofílica. Além disso, estes resultados mostram que ao se trabalhar com membranas poliméricas, a interação entre o polímero e os solutos de interesse apresenta maior impacto na separação da mistura do que o diâmetro dos aglomerados.

Tendo analisado a melhor membrana e a quantidade de água mais adequada para a remoção de glicerol da mistura, analisou-se também a influência da qualidade do óleo utilizado para a obtenção de biodiesel. Para isto, a mistura reacional produzida a partir de óleo de soja degomado foi microfiltrada sem a adição de água acidificada com a membrana MEC. Nesta condição, obteve-se uma retenção de 43,8% da fase polar pela membrana, sendo este o melhor resultado encontrado. Conforme discutido, este resultado mostra que o óleo com maior acidez auxilia na remoção de glicerol por gerar maiores quantidades de sabões, que em contato com a água acidificada facilita a formação de uma fase aquosa com aglomerados que podem ser retidos pela membrana.

4 CONCLUSÃO

Com base neste estudo, foi possível identificar que a natureza hidrofílica do polímero constituinte das membranas afeta diretamente a separação e purificação da mistura reacional, uma vez que a interação da fase polar com o material polimérico pode favorecer a sua permeação pela membrana. Diferentemente dos resultados de separação de biodiesel reportados na literatura com membranas cerâmicas, a adição de água acidificada à mistura reacional não apresentou influência positiva na retenção de glicerol. Já o biodiesel produzido a partir de óleo degomado promoveu uma maior remoção da fase polar quando comparado ao biodiesel de óleo refinado. Assim, é possível obter uma separação e purificação do biodiesel mais eficientemente quando se utiliza a membrana mista em ésteres de celulose, sem a adição de água acidificada e com o biodiesel de óleo degomado.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem, também, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo suporte para a realização desta pesquisa.



REFERÊNCIAS

- DEMIRBAS, Ayhan. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer, 2010.
- 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. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.036.
- 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. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.004.
- 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. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.02.030.
- NAVAS, M. B.; BOLLA, P. A.; LICK, I.D.; CASELLA, M.L; RUGGERA, J. F. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 444-454, 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.04.068.
- NORIEGA, M. A.; NARVÁEZ, P. C.; HABERT, A. C. Biodiesel separation using ultrafiltration poly (ether sulfone) hollow fiber membranes: Improving biodiesel and glycerol rich phases settling. **Chemical Engineering Research and Design**, v.138, p. 32-42, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.08.013.
- SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÈ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2260-2266, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.04.025.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.