

Desempenho de membranas poliméricas na purificação de biodiesel

Performance of polymeric membranes in biodiesel purification

Letícia Paulo de Oliveira¹, Guilherme Martins de Oliveira², Leonardo Genovez de Deus³,
Maria Carolina Sérgi Gomes⁴

RESUMO

A preocupação da escassez futura de combustíveis fósseis para geração de energia e produtos é cada vez mais relevante. Diante deste cenário, fontes alternativas vêm sendo estudadas e aprimoradas. Uma delas é o uso de fontes renováveis para produção de energia, que é o caso da produção de biocombustíveis. O biodiesel é um combustível utilizado na substituição do diesel de petróleo, obtido a partir de óleos vegetais e gordura animal, e que pode ser utilizado diretamente em motores do ciclo diesel. No entanto, para sua utilização, são necessárias etapas de purificação, que tradicionalmente são realizadas por métodos que envolvem alto custo, tempo elevado ou grande volume de água. O objetivo deste estudo foi a produção de membranas poliméricas de PES, avaliando a influência do copolímero PVP na seletividade das membranas na etapa de purificação do biodiesel. As membranas utilizadas apresentaram características de seletividade em relação à fase polar contendo o glicerol. Dentre as membranas avaliadas, a que apresentou melhor desempenho, foi a membrana M5 que possuía menor porcentagem de PVP em sua composição.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustíveis; Biodiesel; Membranas; Purificação.

ABSTRACT

Concerns about the future scarcity of fossil fuels for generating energy and products are becoming increasingly relevant. Given this scenario, alternative sources have been studied and improved. One of these is the use of renewable sources for energy production, which is the case with the production of biofuels. Biodiesel is a fuel used to replace petroleum diesel, obtained from vegetable oils and animal fat, which can be used directly in diesel cycle engines. However, its use requires purification steps, which are traditionally carried out using methods that involve high costs, a lot of time or a large volume of water. The objective of this study was to produce polymeric PES membranes, assessing the influence of the PVP copolymer on the selectivity of the membranes in the purification stage of biodiesel. The membranes used showed selectivity characteristics in relation to the polar phase containing glycerol. Among the membranes evaluated, the one with the best performance stage was the M5 membrane, which had the lowest percentage of PVP in its composition.

KEYWORDS: Biofuels; Biodiesel; Membranes; Purification.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são ainda a principal fonte geradora de energia no mundo. Diante da escassez futura deste recurso e dos impactos ambientais provenientes desta produção, surgiu a necessidade de estudar recursos para geração de energia que fossem obtidos a partir de fontes sustentáveis e renováveis. O biodiesel é um produto utilizado para geração de energia em motores a combustão, obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais (AMBAT *et al.*, 2018). Este biocombustível é obtido por meio de diferentes processos: craqueamento, esterificação ou transesterificação. A reação

¹ Letícia Paulo de Oliveira (UTFPR). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leticiapoliveira2009@gmail.com. ID Lattes: 6839240178651833.

² Guilherme Martins de Oliveira (UTFPR). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: guilhermeoliveira.1999@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4572818753425946.

³ Leonardo Genovez de Deus. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leonardogenovez@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2665692792538172.

⁴ Maria Carolina Sérgi Gomes/Engenharia Química/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: mariagomes@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1382247871161845.



de transesterificação é o método mais utilizado para a obtenção do biodiesel consiste na reação entre um óleo com um álcool de cadeia curta, etanol ou metanol, na presença de um catalisador, resultando como produto ésteres de ácido graxos (fase rica em biodiesel) e o glicerol. Ao final da reação apresentam-se então duas fases, a fase rica em biodiesel, de menor densidade, composta pela mistura de ésteres, excesso de álcool e impurezas, e a fase densa constituída pelo glicerol bruto e impurezas (ALVES *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2008).

Para comercialização do biodiesel, é necessário realizar a sua purificação, onde são removidos glicerol, excesso de álcool, o catalisador utilizado e impurezas. Os processos convencionais de purificação deste combustível são realizados por meio de decantação, centrifugação ou por sucessivas lavagens aquosas. O método por decantação, apesar de possuir baixo custo operacional, demanda muito tempo. A centrifugação é realizada em centrífugas e apesar do tempo de operação ser reduzido, o custo de operação é alto. Já o processo de purificação por lavagem aquosa, que é muito utilizado, consiste em realizar sucessivas lavagens utilizando um grande volume de água, gerando grande consumo de água e volume de efluentes a serem tratados posteriormente (COSTA NETO *et al.*, 2000; GOMES *et al.*, 2010).

Diante deste cenário, novas rotas de purificação para o biodiesel vêm sendo estudadas e difundidas e uma delas é o processo de separação utilizando membranas. As membranas atuam como barreiras com a finalidade de separar duas fases e impedir o transporte de espécies presentes em um meio. Para ocorrer a separação é necessário que haja a presença de uma força motriz, podendo ser gradiente de concentração ou de pressão. Os processos clássicos quando combinados com o processo de separação com membranas vem apresentando maiores eficiências e economia quando comparado com o uso exclusivo de processos isolados. Como vantagens deste processo pode-se citar: economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis e simplicidade operacional (HABERT *et al.*, 2006).

O trabalho tem como objetivo a produção de membranas poliméricas de PES, avaliando a influência do copolímero PVP na seletividade da membrana na purificação de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fases e as composições de polímero e solvente utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições para produção das membranas

Composição	Polietersulfona (PES) (%)	Polivinilpirrolidona (PVP) (%)	Dimetilacetamida (%)
M10	15	10	75
M5	20	5	75

Fonte: Autoria própria, 2023.

Inicialmente, pesou-se as massas de polímero e solvente de acordo com as porcentagens indicadas na Tabela 1 em um béquer, num total de 20 g. Em seguida, a solução polimérica foi mantida sob agitação magnética por 8 horas a 60 °C. Após este período, a solução foi espalhada sobre uma placa de vidro com auxílio de bastão de vidro



e submersa no banho de não solvente (água destilada) onde foi mantida por 24 horas para completa formação do filme polimérico. Por fim, o filme foi retirado do banho para que a secagem ocorresse em temperatura ambiente.

Para a compactação das membranas, foi utilizado o módulo de filtração perpendicular de membranas, constituído de um manômetro, uma entrada de ar e duas saídas, uma utilizada para coleta do permeado e outra para a coleta do concentrado. Um compressor foi acoplado ao sistema para exercer pressão no sistema. O permeado foi coletado em um béquer disposto em uma balança. O fluxo permeado foi obtido por meio da Equação 1.

$$J_{perm} = \frac{m}{A.t} \quad (1)$$

sendo, J_{perm} : fluxo permeado ($kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$); m : massa de permeado (kg); A : área filtrante da membrana (m^2) e t : tempo para coleta no béquer (h).

Para avaliação da permeabilidade hidráulica das membranas, foram utilizadas 3 pressões: 0,5, 1,0 e 1,5 bar em um tempo de 30 minutos para cada pressão e foi determinada pela Equação 2.

$$J_{perm} = Lp \cdot \Delta P \quad (2)$$

onde, Lp : permeabilidade hidráulica da membrana ($kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) e ΔP : gradiente de pressão através da membrana (bar). Após a compactação e testes de permeabilidade hidráulica as membranas foram armazenadas em placas de petri com água destilada para evitar ressecamento da estrutura polimérica.

Para produção do biodiesel, o óleo degomado foi pré-aquecido em um béquer imerso em banho maria. Em seguida, adicionou-se o NaOH (catalisador da reação) a 1% (em relação a massa de óleo) previamente dissolvido em álcool etílico com razão molar 1:7,5 (óleo:álcool). A reação foi mantida a 30 °C em agitação mecânica constante durante uma hora. Após a reação, a mistura reacional foi submetida à etapa de recuperação do álcool etílico em evaporador rotativo. O processo de filtração do biodiesel foi realizado com as membranas produzidas. O módulo experimental perpendicular de filtração foi alimentado com a mistura reacional e a filtração foi realizada a uma pressão de 1,0 bar, durante uma hora e quarenta minutos sob agitação magnética, em que o permeado foi coletado em um béquer disposto sobre a balança semi-analítica.

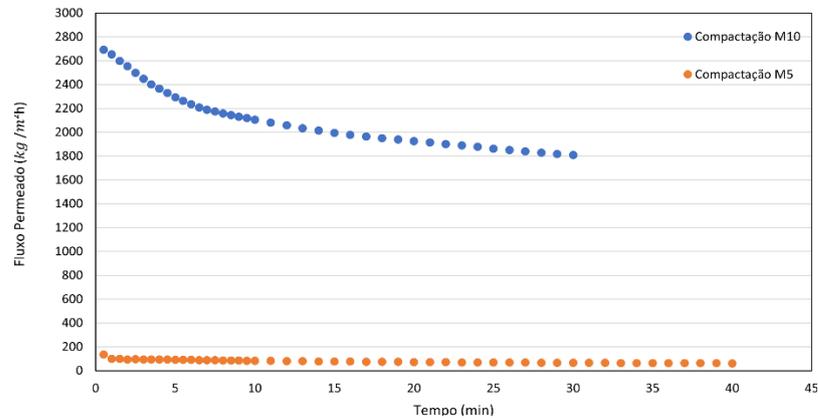
A capacidade seletiva da membrana foi determinada pela relação volumétrica entre as fases polar e apolar (fase rica em biodiesel) na alimentação e no permeado. A etapa de limpeza das membranas foi feita por lavagem prévia com detergente neutro e água destilada. Na sequência, a membrana foi invertida no módulo e realizou-se uma passagem de 500mL de solução de NaOH 0,1M. Em seguida, as membranas foram submetidas a duas passagens de água destilada no módulo experimental com pressão inferior à de filtração do biodiesel e uma na pressão de filtração.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a completa secagem, as membranas foram submetidas à compactação sob pressão de 2 bar com o intuito de garantir a acomodação da estrutura polimérica. Inicialmente, este processo apresenta fluxos altos e com o decorrer do tempo este decresce até tornar-se constante, indicando a compactação da estrutura polimérica das membranas.

A Figura 1 apresenta as curvas de fluxo permeado com água destilada ao longo do tempo na compactação das membranas produzidas.

Figura 1 - Fluxo com água destilada para compactação das membranas produzidas.



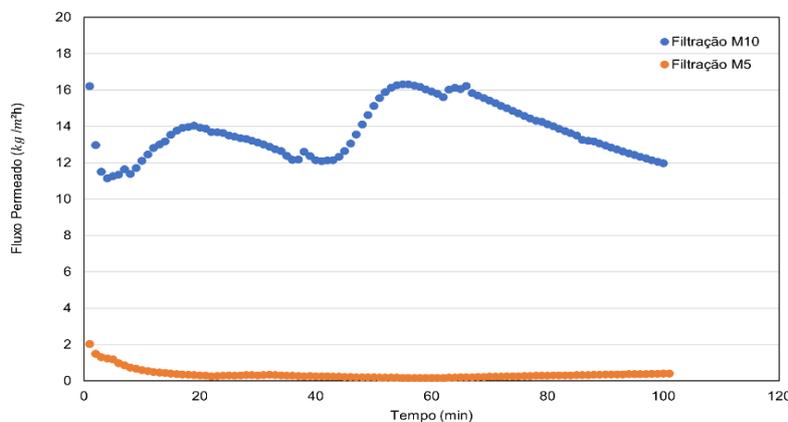
Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir da Figura 1, observa-se a diferença entre os fluxos de cada uma das membranas, em que a membrana M10 apresenta maior fluxo quando comparado com a membrana M5. De acordo com Wang *et al.*, esta característica é devido à maior porcentagem de PVP na composição da membrana, visto que este polímero possui caráter hidrofílico fazendo com que haja maior formação de poros, assim aumentando o fluxo permeado pela membrana.

Com as três pressões utilizadas e utilizando o valor médio de fluxo permeado de água destilada através das membranas, determinou-se a permeabilidade hidráulica. A partir da Equação 2, obtém-se relação entre as pressões de operação e os fluxos permeados médios, onde o coeficiente angular obtido é o valor de permeabilidade hidráulica. A partir disto, os valores de permeabilidade hidráulica obtidos para as membranas M10 e M5, foram de 762,97 e 17,09 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, respectivamente.

O biodiesel produzido foi submetido à filtração utilizando as membranas sintetizadas, e na Figura 2 são apresentadas as curvas de fluxo permeado ao longo do tempo de filtração.

Figura 2 – Fluxo permeado ao longo do tempo na filtração do biodiesel.



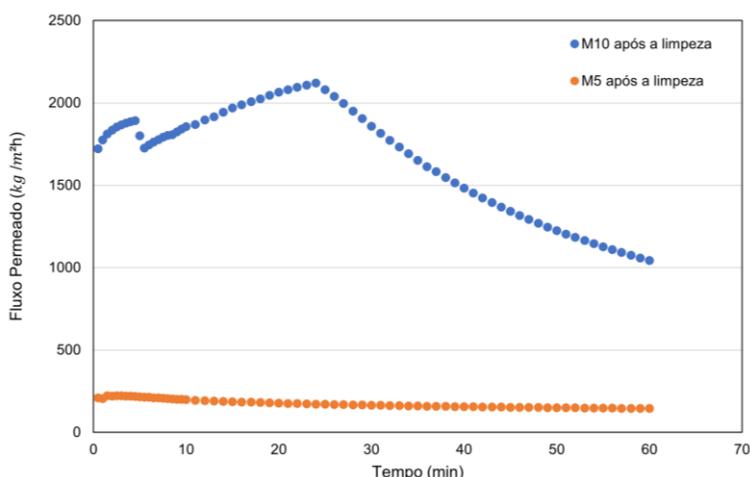
Fonte: Autoria própria, 2023.

De acordo com a Figura 2, o comportamento de fluxo permeado ao longo do tempo se difere do perfil convencional esperado para a membrana M10, que pode ser explicado devido à passagem da fase rica em glicerol pela membrana, fazendo com que o fluxo diminuísse, voltando a aumentar durante a passagem da fase rica em biodiesel, fazendo com que esse perfil se repetisse ao longo do tempo. Já a membrana M5 apresenta comportamento do perfil de diminuição e estabilidade de fluxo permeado ao longo do tempo. A partir da análise volumétrica entre as fases polar e apolar na alimentação e permeado, a membrana M10 apresentou 24% de fase polar na alimentação e 18% de fase polar no permeado, indicando uma retenção de 25% de glicerol que estava presente na alimentação. Assim, a maior permeabilidade hidráulica apresentada favoreceu a passagem de glicerol pela membrana.

A membrana M5, apresentou uma seletividade mais elevada, 72,7% de glicerol, em que a porcentagem de fase polar na alimentação que foi inserida no módulo sem passar pela etapa de decantação, foi de 24% e de 6% de fase polar no permeado.

Após a etapa de purificação do biodiesel, as membranas foram submetidas à etapa de limpeza e, posteriormente, a recuperação de fluxo de água foi realizada na mesma pressão de filtração.

Figura 3 – Fluxos permeados com água após a limpeza.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Pela Figura 3, é possível perceber que o fluxo permeado da membrana M10 apresentou comportamento atípico ao longo do tempo, indicando que houve deformação na estrutura polimérica e, ainda, uma recompactação após o teste de filtração. A membrana M5, por sua vez, manteve fluxo constante nos últimos dez minutos, mesmo após a filtração do biodiesel, indicando que não houve deformação na estrutura polimérica e que o método de limpeza apresentou eficiência. No entanto, após o processo de recuperação as membranas ficaram fragilizadas apresentando danos superficiais e quando submetidas a novos ciclos de filtração apresentaram rompimento. Estes resultados indicam a necessidade de avaliação do uso de suporte na produção das membranas, para aumentar a resistência mecânica.

CONCLUSÃO



A técnica de inversão de fases foi adequada para a produção das membranas poliméricas de PES/PVP e a caracterização por permeabilidade hidráulica permitiu a identificação da influência do PVP na estrutura da polimérica, em que a maior permeabilidade foi obtida com a maior composição de PVP.

A partir dos resultados obtidos constatou-se que o melhor desempenho na filtração do biodiesel foi obtido pela membrana M5, que possui menor quantidade de PVP em sua composição e menor permeabilidade, com uma retenção de glicerol de 72,7%. Estes resultados indicam o potencial do uso de processos com membranas na etapa de purificação do glicerol e a necessidade do desenvolvimento de membranas mais resistentes.

Agradecimentos

Agradeço a UTFPR pelo apoio financeiro e estrutural para o desenvolvimento da pesquisa e a minha orientadora Profa. Dr^a Maria Carolina Sérgi Gomes pelos ensinamentos, experiências trocadas e dúvidas sanadas para tornar esse trabalho possível. Aos amigos Guilherme e Leonardo, agradeço a ajuda na execução dos experimentos.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ALVES, M.J. *et al.* **Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes.** Renewable Energy, p. 15-20, 2013.

AMBAT, I. *et al.* **Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: a review.** Renewable And Sustainable Energy Reviews, v. 90, p. 356-369, jul. 2018.

COSTA NETO, P. R. *et al.* **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Quím. Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. **Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes.** Journal Of Membrane Science, v. 352, n. 1-2, p. 271-276, abr. 2010.

HABERT, A. *et al.* **Processo de Separação por Membrana.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

SILVA, P. R. F. FREITAS, T. F. S. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível.** Ciência Rural, v. 38, n. 3, p. 843-851, jun. 2008.

WANG, H. *et al.* **Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone.** Fibers And Polymers, v. 10, n. 1, p. 1-5, fev. 2009. Springer Science and Business Media LLC.