

## Aplicação de membranas poliméricas incorporadas com argila na purificação de biodiesel

### Application of Polymer Membranes Incorporated with Clay in Biodiesel Purification

Guilherme Martins de Oliveira<sup>1</sup>, Leonardo Genovez de Deus<sup>2</sup>, Letícia Paulo de Oliveira<sup>3</sup>, Maria Carolina Sérgi Gomes<sup>4</sup>

#### RESUMO

Os combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, desempenharam um papel de destaque na matriz energética global, impulsionando a economia por mais de um século. No entanto, essa dependência causou sérios problemas ambientais, incluindo emissões de gases de efeito estufa e poluição do ar. O biodiesel, como uma alternativa mais ecológica aos combustíveis fósseis, é produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais por meio da transesterificação. Para garantir sua qualidade, a purificação do biodiesel é necessária, especialmente para remover impurezas como glicerol. As membranas poliméricas, particularmente aquelas funcionalizadas com a incorporação de aditivos, têm se destacado na purificação do biodiesel, atuando como filtros seletivos, retraindo impurezas com base no diâmetro de poros e nas características adsorptivas, melhorando assim o desempenho do processo. Neste trabalho, uma membrana polimérica plana de PES/PVP com incorporação de argila na solução polimérica foi produzida pelo método de inversão de fase em banho de não solvente. Após a caracterização por permeabilidade hidráulica, a membrana foi aplicada na filtração de biodiesel etílico produzido a partir de óleo degomado de soja. A membrana produzida apresentou seletividade em relação à fase polar contendo glicerol, proporcionando desempenho de 73% de remoção de glicerol na separação de fases, apresentando resistência mecânica durante os ensaios e fluxo permeado elevado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argila; Biodiesel; Filtração; Membrana.

#### ABSTRACT

Fossil fuels, such as oil, coal, and natural gas, have played a prominent role in the global energy matrix, driving the economy for over a century. However, this dependence has led to significant environmental problems, including greenhouse gas emissions and air pollution. Biodiesel, as a more environmentally friendly alternative to fossil fuels, is produced from vegetable oils and animal fats through transesterification. To ensure its quality, biodiesel purification is necessary, especially to remove impurities like glycerol. Polymeric membranes, especially those functionalized with additives, have excelled in biodiesel purification, acting as selective filters, retaining impurities based on pore size and adsorptive characteristics, thereby improving process performance. In this study, a flat polymeric membrane of PES/PVP with clay incorporation in the polymeric solution was produced using the non-solvent-induced phase separation method. After hydraulic permeability characterization, the membrane was applied to filter ethyl biodiesel produced from degummed soybean oil. The produced membrane exhibited selectivity for the polar phase containing glycerol, achieving a 73% glycerol removal rate in the phase separation, demonstrating mechanical strength during testing, and high permeate flux.

**KEYWORDS:** Clay; Biodiesel; Filtration; Membrane.

<sup>1</sup> Guilherme Martins de Oliveira (UTFPR). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: guilhermeoliveira.1999@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4572818753425946.

<sup>2</sup> Leonardo Genovez de Deus. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leonardogenovez@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2665692792538172.

<sup>3</sup> Letícia Paulo de Oliveira (UTFPR). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leticiapoliveira2009@gmail.com. ID Lattes: 6839240178651833.

<sup>4</sup> 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.

## INTRODUÇÃO

Por mais de cem anos, os recursos fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural, tiveram uma presença altamente significativa na matriz energética global. Estes recursos naturais, formados ao longo de milhões de anos a partir de matéria orgânica sedimentada e submetida a calor e pressão extremos, têm sido a espinha dorsal da economia global, impulsionando setores como transporte, indústria e geração de energia. No entanto, a dependência contínua dos combustíveis fósseis levou a sérios desafios ambientais, incluindo a emissão de gases de efeito estufa responsáveis pelo aquecimento global e poluição do ar. A transição para fontes de energia mais limpas e renováveis é uma resposta essencial para esses desafios, a fim de reduzir o impacto negativo dos combustíveis fósseis no clima e na saúde pública (GÜNAY; TÜRKER; TAPAN, 2019).

O biodiesel, um combustível renovável e ambientalmente correto, tem ganhado destaque significativo nas últimas décadas como uma alternativa viável, quando comparado aos combustíveis fósseis (HILL *et al.*, 2006). Este biocombustível tem características que se assemelham ao diesel de petróleo, podendo também ser utilizado também em misturas com o diesel mineral para utilização energética, diminuindo a toxicidade do combustível fóssil. Ele é produzido a partir de fontes naturais, como óleos vegetais e gorduras animais, sendo obtido em sua grande maioria por meio de um processo conhecido como transesterificação (AMBAT, 2018).

Após a transesterificação, a mistura é composta por ésteres de ácidos graxos (biodiesel), glicerol como coproduto e impurezas como óleo não reagido, álcool e sabões. Sendo assim, para alcançar os padrões de qualidade exigidos e garantir a eficiência de seu uso, o biodiesel requer uma purificação adequada, especialmente a remoção destas impurezas, como glicerol e outros componentes indesejáveis. Neste contexto, a utilização de membranas poliméricas tem se destacado como uma tecnologia promissora na filtração e purificação do biodiesel (PASCHOAL, 2021). As membranas funcionam como barreiras seletivas que permitem a passagem de determinados componentes, enquanto retêm outros com base em suas características moleculares e de tamanho. A aplicação de membranas poliméricas incorporadas com argila na purificação do biodiesel tem sido objeto de pesquisa crescente, visando melhorar a eficiência e a seletividade do processo de purificação (GOMES *et al.*, 2021).

A incorporação de partículas de argila nas matrizes poliméricas pode oferecer diversas vantagens, como a modificação da estrutura polimérica, proporcionando aumento de resistência e fluxo, bem como características adsorptivas, aumentando a retenção do contaminante desejado (NUNES; PEINEMANN, 2006).

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e utilizar membranas poliméricas funcionalizadas com argila na purificação de biodiesel etílico de óleo de soja, avaliando o fluxo permeado e o desempenho da membrana na retenção de glicerol.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A membrana foi produzida utilizando o método de inversão de fases, em que a composição da mesma, contendo solvente, polímero e argila está descrita na Tabela 1.

**Tabela 1 – Composição para produção da membrana polimérica**

Composição	Polietersulfona (PES) (%)	Polivinilpirrolidona (PVP) (%)	Dimetilacetamida (%)	Argila (%)
M1001	20	5	74	1

Fonte: Autoria própria, 2023.

A membrana foi elaborada com 20g de composição total, seguindo as percentagens indicadas na Tabela 1. Inicialmente, as massas correspondentes de solvente, polímero e argila foram pesadas em um béquer. Após isso, a mistura foi agitada com o auxílio de um agitador magnético por 5h a 50 °C. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro revestida de tecido suporte com auxílio de um bastão de vidro, sendo inserida em um banho com água destilada por 24h, até a devida formação do filme polimérico. Por último, a membrana foi retirada do banho e submetida à secagem em temperatura ambiente e cortada adaptando-a ao formato do módulo de pressão. Após a obtenção do formato ideal, a mesma foi inserida no módulo de pressão perpendicular equipado com manômetro, uma entrada de ar, uma saída para a coleta do permeado e outra para a coleta do concentrado. O experimento foi realizado a partir da utilização da pressão hidrostática com diferentes alturas de fluido (água destilada) para a obtenção do permeado, com auxílio de um béquer sobre uma balança. O fluxo permeado pôde ser obtido a partir da Equação 1:

$$J_{perm} = \frac{m}{A \times t}$$

(1)

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

Para obter as permeabilidades hidráulicas das membranas foram utilizadas 4 alturas fixas: 18cm, 21cm, 24cm e 27cm em um tempo de 30min para cada altura e foi determinada pela equação 2:

$$J_{perm} = L_p \times \Delta P$$

(2)

$$\Delta P = \rho_{H_2O} * g * \Delta h \tag{3}$$

onde,  $L_p$ : Permeabilidade hidráulica da membrana ( $kg \times h^{-1} \times m^{-2} \times bar^{-1}$ ) e  $\Delta P$ : gradiente de pressão (considerando a massa específica da água destilada igual a  $998 \frac{kg}{m^3}$  e a unidade final de pressão em bar), através da membrana. Após o ensaio de compactação, as membranas foram depositadas em placas de Petri com água destilada, para preservação de suas características.

O biodiesel foi produzido a partir da utilização de óleo de soja degomado, mantido a uma temperatura de 30 °C em um béquer em banho maria. Após isso, foi adicionado álcool etílico com a presença de 1% (em relação ao óleo) de NaOH (catalisador) dissolvido previamente, na proporção molar 1:7,5 (óleo:álcool). A mistura reacional foi mantida por uma hora sob agitação constante na temperatura citada anteriormente. Em seguida, foi realizada a evaporação do composto em um evaporador rotacional com intuito de recuperar o álcool etílico. Por fim, a filtração do biodiesel foi feita a partir da

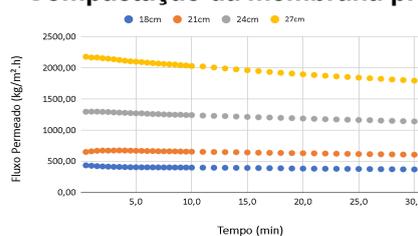
utilização da membrana produzida, introduzindo a mistura ao módulo de pressão com o auxílio de um compressor a uma pressão de 0,5bar durante 90min sob agitação magnética constante, obtendo o permeado em um béquer com o auxílio de uma balança semi-analítica.

Para avaliar a seletividade da membrana, foi feita a proporção volumétrica da fase polar rica em glicerol na alimentação e no permeado. A proporção de glicerol contida na alimentação foi determinada de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação. Após os ensaios de filtração, a membrana foi submetida a um ciclo de limpeza para a recuperação do fluxo permeado. Para isso, inicialmente foi realizada uma higienização com detergente neutro e água destilada, com a membrana fora do módulo. Na sequência, a membrana foi inserida de forma invertida ao módulo, realizando a passagem de 500mL de uma solução de NaOH 0,1M utilizando pressão hidrostática, na altura fixa de 27cm. Após este processo, a membrana foi realocada no sentido padrão e foi realizada uma passagem de água destilada para avaliação de fluxo permeado após os processos anteriores.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa, foi avaliado o fluxo permeado com água, em diferentes pressões, para a determinação da permeabilidade hidráulica. Neste teste, ao adicionar água ao módulo com a membrana já instalada até uma altura equivalente a 27cm, já houve a permeação de água através da membrana. Este fluxo permeado de água em baixa pressão indica que a membrana produzida apresenta uma porosidade elevada, provavelmente ocasionada pela presença de PVP em sua composição. Segundo Wang et. Al (2009), o PVP é um composto que possui características hidrofílicas e promove a formação de poros no filme polimérico. Para a determinação do fluxo permeado com água em diferentes pressões, os experimentos de filtração foram realizados com diferentes alturas de coluna de água, cujos resultados são apresentados na Figura 1.

**Figura 1 – Compactação da membrana produzida.**

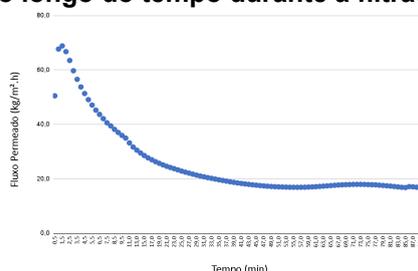


Fonte: Autoria Própria, 2023.

Analisando a Figura 1, quanto maior a altura de fluido empregada no módulo, maior o fluxo permeado na membrana, isso se deve pela influência da pressão na superfície. A compactação da membrana ocorreu com a utilização das pressões referentes às alturas de 27cm e 24cm, onde é possível observar diminuição do perfil e aumento da estabilidade ao longo do tempo. Ao avaliar o perfil das demais alturas, é possível notar que há uma maior estabilidade no comportamento. Utilizando a Equação 2, foi possível encontrar a equação da reta que relaciona as diferentes pressões e os fluxos permeados médios, possibilitando a obtenção da permeabilidade hidráulica. Portanto, o valor de permeabilidade hidráulica da membrana é de  $166.522,93kg \times h^{-1} \times m^{-2} \times bar^{-1}$ , confirmando a alta porosidade da mesma. Em seguida, o biodiesel produzido foi

alimentado no módulo e foi realizada a filtração com a membrana a uma pressão de 0,5bar, com auxílio do compressor. A Figura 2 ilustra o processo.

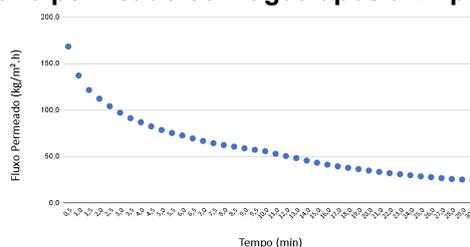
**Figura 2 – Curva de fluxo ao longo do tempo durante a filtração do Biodiesel. P=0,5 bar.**



Fonte: Autoria Própria, 2023.

É possível notar o declínio de fluxo permeado no período inicial e tendência à estabilidade ao longo do tempo, que é um comportamento típico dos processos de separação por membranas, indicando a presença de fouling e polarização de concentração. Para avaliar a retenção do glicerol pela membrana, foi avaliada a proporção volumétrica de fase polar (mais densa) na alimentação e no permeado, contidos em tubos de ensaio de 10mL. Na alimentação, a fase polar (glicerol) contida após a decantação era de 88% com relação ao volume total do tubo, enquanto isso, a fase polar no permeado foi de 15% com relação ao volume total, configurando um desempenho de remoção de 73% do glicerol contido na mistura. Após a filtração do biodiesel, foi realizada a etapa de limpeza da membrana, possibilitando a análise do fluxo utilizando água destilada a uma pressão hidrostática equivalente a uma altura de 27cm, ilustrada pela Figura 3.

**Figura 3 – Fluxo permeado com água após a limpeza, Δh=27cm.**



Fonte: Autoria Própria, 2023.

Ao analisar a Figura 3, é possível notar que, mesmo após o ciclo de limpeza realizado, o fluxo permeado inicial não foi restaurado, indicando um fouling irreversível, provavelmente por causa do glicerol e outras impurezas retidas na superfície da membrana. Além disso, foi observado um declínio do fluxo, indicando a ocorrência de compactação da membrana com o efeito da pressão. Estes resultados indicam a necessidade de aprimoramento do método de limpeza aplicado para a reutilização desta membrana, que apresentou uma resistência mecânica adequada, sem rompimentos ou fissuras em sua superfície.

## CONCLUSÃO

Após analisar os resultados dos experimentos, foi possível notar que a membrana polimérica funcionalizada com argila que foi produzida apresenta potencial de utilização

na purificação de biodiesel, por apresentar seletividade ao glicerol. Além disso, a membrana apresentou alta resistência aos ensaios, sem apresentar rompimentos e avarias em sua superfície, possibilitando a sua reutilização em novos ciclos de filtração.

## Agradecimentos

Agradeço a UTFPR pelo apoio estrutural para o desenvolvimento da pesquisa em questão. Quero expressar minha gratidão à Profa. Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes, minha orientadora, pelos valiosos ensinamentos, pela troca de experiências e pelo auxílio na resolução de dúvidas que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Por fim, agradeço aos meus colegas do grupo de pesquisa por todo o apoio.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 90, p. 356-369, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.

GOMES, Maria Carolina Sérgi *et al.* Modeling of fouling mechanisms in the biodiesel purification using ceramic membranes. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 269, p. 118595, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118595>.

GÜNAY, M. Erdem; TÜRKER, Lemi; TAPAN, N. Alper. Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems. **Fuel**, [S.L.], v. 250, p. 27-41, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.147>.

HILL, Jason *et al.* Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, St. Paul, Minnesota, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 25 jul. 2006. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0604600103>.

NUNES, Suzana Pereira; PEINEMANN, Klaus-Viktor. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga, 2006. 340 p.

PASCHOAL, Sirlei Marques. **ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS E FARELO DE SEMENTE DE MARACUJÁ COMO BIODISSORVENTE**. 2021. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

WANG, Haitao; YU, Tian; ZHAO, Chenyu; DU, Qiyun. **Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone**. *Fibers And Polymers*, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 1-5, fev. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-009-0001-4>.