



Aplicação de membranas poliméricas funcionalizadas na purificação de biodiesel etílico de óleo de soja

Application of functionalized polymeric membranes in the purification of ethyl biodiesel from soybean oil

Leonardo Genovez de Deus¹, Guilherme Martins de Oliveira², Letícia Paulo de Oliveira³,
Maria Carolina Sérgi Gomes⁴

RESUMO

O objetivo deste estudo foi a purificação do biodiesel utilizando membranas visando analisar a influência da funcionalização da membrana e a evaporação prévia do etanol. A produção do biodiesel acontece pela reação de transesterificação, originando uma fase rica em glicerol (fase densa) e outra rica em biodiesel. Foram utilizadas duas membranas, a M0 de composição 15%PES-5%PVP e a M1,5 com 15%PES-5%PVP-1,5%FeO. Primeiramente, foi realizada a caracterização das membranas em termos de permeabilidade, mostrando que ambas possuem permeabilidades similares (M0: 35,7 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ e M1,5: 38,7 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹). No primeiro teste, a mistura reacional de biodiesel contendo etanol foi submetida a um módulo de filtração sob pressão de 2 bar e agitação magnética, sendo obtida uma baixa retenção da fase glicerol para a M0 e um aumento da concentração para a M1,5 devido a solubilidade do etanol, fazendo com que ambas as fases atravessassem a membrana. No segundo teste foi adicionada uma etapa de evaporação prévia do etanol, filtrando o biodiesel nas mesmas condições com a membrana M0. A retenção de glicerol foi maior, mostrando que a etapa de evaporação prévia do etanol favorece a separação.

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

ABSTRACT

The objective of this study was the purification of biodiesel using membranes in order to analyze the influence of membrane functionalization and previous evaporation of ethanol. Biodiesel is produced by the transesterification reaction, resulting in a phase rich in glycerol (dense phase) and another rich in biodiesel. Two membranes were used, M0 with a composition of 15%PES-5%PVP and M1,5 with 15%PES-5%PVP-1,5%FeO. Firstly, the membranes were characterized in terms of permeability, indicating that both have similar permeabilities (M0: 35.7 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ and M1.5: 38.7 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹). In the first test, the reaction mixture of biodiesel containing ethanol was submitted to a filtration module under 2 bar pressure and magnetic agitation, obtaining a low retention of the glycerol phase for M0 and an increase in concentration for M1.5 due to the solubility of ethanol, causing both phases to cross the membrane. In the second test, a previous ethanol evaporation step was added, filtering the biodiesel under the same conditions with the M0 membrane. Glycerol retention was higher, showing that the previous ethanol evaporation step favors separation.

KEYWORDS: Biofuels; Biodiesel; Membranes; Purification.

INTRODUÇÃO

O estudo e a utilização de combustíveis renováveis, também chamados de biocombustíveis, vem crescendo cada vez mais como uma alternativa mais sustentável que

¹ Leonardo Genovez de Deus. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: leonardogenovez@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2665692792538172.

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

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.



os chamados combustíveis fósseis, que atualmente ainda são os mais utilizados no mundo todo. O biodiesel é um exemplo e se caracteriza como um biocombustível derivado de biomassa renovável, como óleos vegetais e que possa substituir combustíveis de origem fóssil de maneira parcial ou total (AMBAT, 2018). O biodiesel pode ser obtido a partir de processos como transesterificação, que consiste na reação entre um óleo e um álcool de cadeia curta, como o etanol, na presença de um catalisador. Os produtos da reação são a fase rica em biodiesel, composta por ésteres de ácidos graxos, álcoois não reagidos e impurezas e a fase densa (polar), na qual se encontram glicerol e impurezas (ALVES et al., 2013).

O biodiesel passou a ser comercializado no Brasil, sendo adicionado como uma mistura ao diesel e, de acordo com a legislação, deve conter no máximo 0,02% em massa de glicerol para a sua comercialização (ANP, 2023). Dessa forma, é realizada a purificação do biodiesel para a retirada de glicerol, álcool residual, catalisador e impurezas, sendo a lavagem com água o processo mais comum. Este processo consome uma grande quantidade de água, que gera um grande volume de efluente a ser tratado, além de muitas vezes necessitar da adição de outros processos como a decantação e centrifugação para deixar a separação mais eficiente, sendo processos de alto custo e tempo de operação. Contudo, estudos com membranas vêm crescendo como uma alternativa na purificação do biodiesel, a fim tornar o processo mais simples, seletivo e ambientalmente seguro (SALEH et al., 2010).

O objetivo deste estudo foi a aplicação de membranas poliméricas na purificação de biodiesel etílico de óleo de soja, avaliando a influência da funcionalização da membrana e da evaporação prévia do etanol da mistura na remoção do glicerol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizadas membranas poliméricas com e sem funcionalização com FeO, sendo as membranas M0 de composição 15%PES e 5%PVP, e a membrana M1,5 de composição 15%PES, 5%PVP e 1,5%FeO.

As membranas planas foram produzidas pela técnica de inversão de fases em banho de não-solvente. Primeiramente, foi realizada a etapa de compactação, que consistiu em colocar as membranas em um módulo de filtração perpendicular contendo água destilada e submetê-las a uma pressão de 2,5 bar por 30 minutos.

A caracterização das membranas foi realizada em termos da permeabilidade hidráulica. Nesta etapa, foi avaliado o fluxo permeado com água na pressão de 2 bar por meio da coleta, da massa de água que permeou a membrana, em um béquer disposto numa balança semi-analítica durante 30 min. Foi realizado o mesmo procedimento para as pressões de 1,5 e 1 bar. O fluxo permeado foi calculado conforme a Eq (1).

$$J_{permeado} = \frac{m}{A * t} \quad (1)$$

sendo $J_{permeado}$ o fluxo permeado ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), m : massa de permeado (kg), A : área da membrana que representa $0,005 \text{ m}^2$ e t : tempo de coleta do permeado (h).

A próxima etapa foi realizar a produção e a purificação do biodiesel utilizando as membranas. A produção do biodiesel foi realizada por meio da reação de transesterificação, sendo calculado as massas de cada reagente a partir da razão molar de 1:7,5 (óleo:álcool) e de suas massas específicas, considerando que o catalisador de NaOH representa 1% da



massa de óleo. O óleo degomado foi colocado em um béquer em banho com controle de temperatura até atingir a temperatura de 30°C. Na sequência, os outros reagentes foram adicionados ao béquer onde foram mantidos sob agitação constante com o auxílio de um agitador mecânico por uma hora, para que a reação fosse completa.

Na etapa de purificação a mistura reacional contendo biodiesel e glicerol, chamada de alimentação, foi colocada no módulo de filtração com membrana e os experimentos foram realizados na pressão de 2 bar, num tempo total de 90 min, com as duas membranas avaliadas. A eficiência de remoção do glicerol foi avaliada pela relação volumétrica entre a fase densa (rica em glicerol) e a fase rica em biodiesel, comparando os resultados da alimentação com o permeado para a determinação do percentual de retenção de glicerol, por meio da Eq (2).

$$\%Retenção = \frac{C_{alimentação} - C_{permeado}}{C_{alimentação}} * 100 \quad (2)$$

em que $C_{alimentação}$: concentração da alimentação (v/v) e $C_{permeado}$: concentração do permeado (v/v).

A fim de analisar a influência do etanol na purificação, uma nova produção de biodiesel foi realizada seguindo as mesmas etapas, porém, após a formação do biodiesel, a solução foi transferida para o rotaevaporador por uma hora a fim de evaporar todo o álcool presente. Em seguida, foi realizada a purificação do biodiesel sem etanol, na pressão de 2 bar, utilizando a membrana M0, que apresentou os melhores resultados na etapa anterior.

Após a purificação foi realizada uma limpeza na membrana utilizando uma solução de NaOH 0,1% com a membrana invertida na mesma pressão de filtração.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com os valores de fluxo permeado com água de cada membrana, foi possível realizar a média dos dez últimos valores por se tratar de um intervalo de fluxo constante. Os valores calculados foram dispostos na Tabela 1 abaixo.

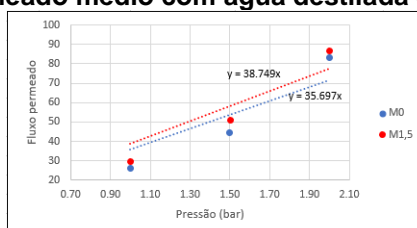
Tabela 1 – Fluxo permeado médio (Kg.h⁻¹.m⁻²)

Pressão (bar)	M1	M10
1,00	26,20	29,85
1,50	44,39	51,36
2,00	83,01	87,02

Fonte: Autoria própria (2023).

A partir destes valores, foi plotado um gráfico de fluxo versus pressão a fim de encontrar o valor da permeabilidade para cada membrana, conforme Figura 1.

Figura 1 – Fluxo permeado médio com água destilada em função da pressão



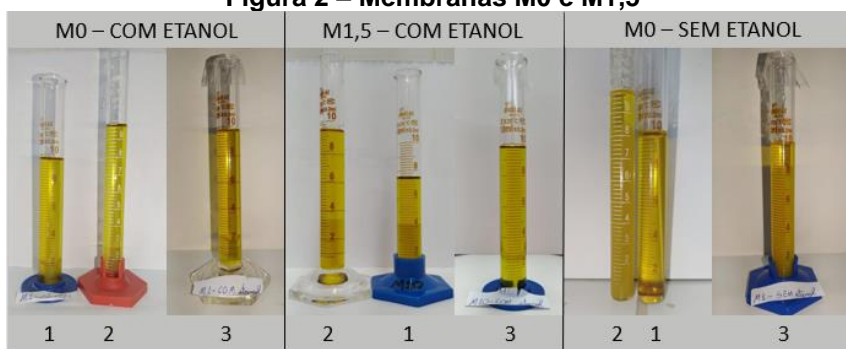
Fonte: Autoria própria (2023).

A partir do ajuste das equações, foram determinados os valores de permeabilidade hidráulica de cada membrana, que foram de $35,7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ para a membrana M0 e de $38,7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ para a M1,5. A permeabilidade das membranas tiveram valores próximos apesar de suas composições serem diferentes, indicando que a presença do FeO como aditivo não influenciou na porosidade da membrana.

Para avaliar a eficiência das membranas na purificação do biodiesel, inicialmente foi realizada a filtração no módulo de membranas utilizando o biodiesel com etanol, ou seja, sem a etapa de evaporação. A Figura 2 apresenta as imagens da alimentação, do permeado e do concentrado do processo de purificação para as duas membranas (M0 e M1,5) avaliadas contendo etanol e também da membrana M0 avaliada na purificação sem a presença do etanol. É possível notar que, visualmente, o permeado é mais translúcido, e a alimentação é mais opaca devido à maior concentração de fase densa.

Para o ensaio com a membrana M0, a concentração de fase rica em glicerol na alimentação foi de 26,0% e no permeado de 22,0%, indicando que a seletividade ao glicerol foi baixa. Já para a membrana M1,5, os percentuais volumétricos de fase rica glicerol na alimentação e no permeado foram iguais a 38,3% e 56,8% e, neste caso, a membrana favoreceu a passagem do glicerol.

Figura 2 – Membranas M0 e M1,5



Legenda: 1 – Permeado; 2 – Alimentação e 3 - Concentrado

Fonte: Autoria própria (2023).

A recuperação de fase polar (glicerol e impurezas) com a membrana M0 foi de, aproximadamente, 15,0%; já a membrana M1,5 proporcionou um aumento de 48,0% em relação à alimentação. Desta forma, nota-se que a M0, mesmo apresentando seletividade, teve uma baixa remoção de fase polar de modo que, mesmo após a purificação, o teor de glicerol no permeado estava muito acima do limite especificado, assim como mostrado por Alves et al. (2013), que membranas de microfiltração não foram capazes de promover uma remoção de glicerol para níveis abaixo da legislação.

A membrana M1,5, apresentou um comportamento contrário, facilitando a permeação do glicerol e aumento de sua concentração no permeado. Este resultado pode estar relacionado com a presença do FeO em sua composição, o que a torna mais hidrofílica, aumentando a permeação da fase polar contendo o glicerol. Estes resultados indicam que a presença do etanol na mistura reacional alimentada aumenta a solubilidade entre as fases polar e apolar e diminui o tamanho dos aglomerados de glicerol, dificultando a sua retenção pelas membranas.



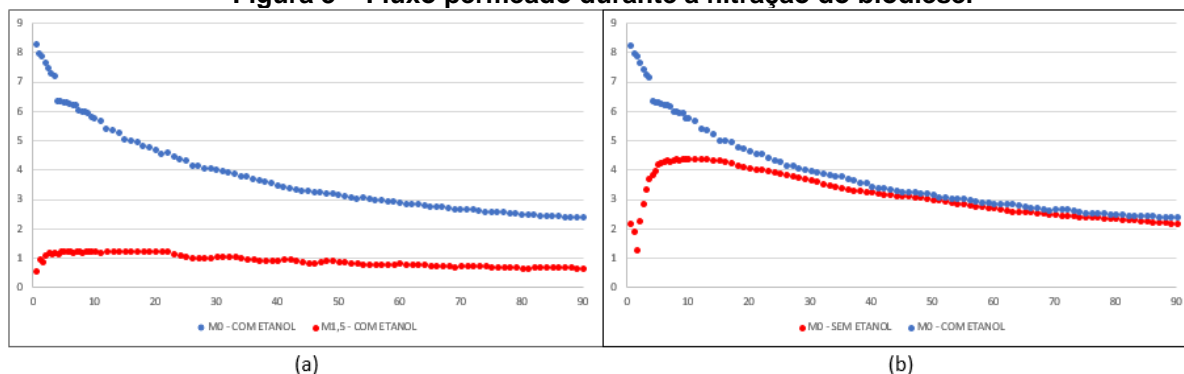
Em virtude da baixa remoção de glicerol e a fim de avaliar a influência do etanol na filtração, nos ensaios seguintes foi realizada a evaporação do etanol da mistura reacional, que foi então filtrada utilizando-se a membrana M0, por ter apresentado seletividade. A alimentação com a mistura reacional sem etanol teve uma concentração de 84,0% (v/v) de fase rica em glicerol e a concentração do permeado foi de 12,0%, conforme representado na Figura 2.

Estes resultados mostram que a remoção de fase polar contendo o glicerol da membrana M0 foi de 85,7%, sendo um valor elevado em comparação com a purificação, com a mesma membrana, do biodiesel contendo álcool (15,0%).

Desta forma, a remoção de glicerol se mostrou mais eficiente quando realizada previamente a etapa de evaporação do álcool, fazendo com que o biodiesel no permeado fique mais translúcido. A melhora da retenção de glicerol se deve ao fato das duas fases ficarem mais separadas, já que não acontece a solubilidade da fase polar favorecida pelo etanol, podendo se notar que, visualmente, a alimentação e o concentrado se encontram mais opacos em comparação com o permeado.

A Figura 3 abaixo apresenta o gráfico com a comparação dos fluxos permeados ao longo do tempo de filtração, sendo o gráfico (a) a comparação entre as membranas M0 e M1,5 com a presença de etanol no bioproduto, e o (b) a comparação com e sem a presença de etanol utilizando a membrana M0.

Figura 3 – Fluxo permeado durante a filtração do biodiesel



Fonte: Autoria própria (2023).

No gráfico (a), nota-se uma diferença considerável do fluxo entre as duas membranas, sendo que apesar do fluxo da M1,5 permanecer constante, o valor é muito baixo (cerca de 1 kg.h⁻¹.m⁻²), provavelmente em razão da permeação do glicerol ao longo do processo. Para Alves et al. (2013), o fluxo permeado ficou em torno de 250 kg.h⁻¹.m⁻², mostrando um valor bem acima do registrado, que pode ter acontecido pela diferença do tamanho dos poros. Já a membrana M0 apresentou um decaimento no valor do fluxo, provavelmente ocasionado por entupimento dos poros (fouling) e formação de torta na superfície da membrana, que dificulta a passagem do permeado.

Pelo gráfico (b) é possível notar que no início da filtração da mistura sem etanol, esta membrana M0 utilizada apresenta fluxo baixo que aumenta ao longo do tempo, provavelmente pela permeação inicial do glicerol, que é mais viscoso. Já na filtração do biodiesel com etanol, houve um comportamento típico do processo de separação com membranas, com um decaimento inicial do fluxo causado pela retenção do glicerol na superfície da membrana, seguido de uma tendência à estabilidade. Após certo tempo, os



fluxos tornam-se muito próximos nas duas condições avaliadas, entretanto, a remoção de fase polar é maior quando realizada a evaporação do etanol previamente, tornando a purificação mais viável. Mesmo com a realização do ciclo de limpeza nas membranas, os fluxos diminuíram após a execução dos ensaios com o biodiesel, dessa forma, o entupimento pode ter sido irreversível, sendo necessário um estudo da limpeza mais aprofundado.

CONCLUSÃO

As duas membranas avaliadas apresentaram permeabilidade hidráulica similares, indicando que a presença do FeO como aditivo não alterou a porosidade da membrana. Nos ensaios de filtração da mistura reacional completa, a retenção do glicerol só foi observada com a membrana de M0, com um valor de 15,0%. A realização de uma etapa prévia de evaporação do etanol se mostrou eficiente, já que o permeado da mistura reacional sem etanol proporcionou uma retenção elevada da fase glicerol (85,7%). Estes resultados indicam o potencial de aplicação de membranas poliméricas na purificação de biodiesel.

Agradecimentos

Agradeço a UTFPR pela estrutura fornecida para o desenvolvimento do trabalho e a minha orientadora Profa. Dr^a Maria Carolina Sérgio Gomes por guiar o caminho, além dos ensinamentos, experiências e apoio para tornar este trabalho possível.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ALVES, Magno José; NASCIMENTO, Suellen Mendonça; PEREIRA, Iara Gomes; MARTINS, Maria Inês; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy*, v. 58, p. 15-20, 2013.

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.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Resolução n° 920, de 4 de abril de 2023**. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 05 abr. 2023. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=443945>. Acesso em: 15 set. 2023.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2260-2266, 2010.