

USO DE MEMBRANAS INCORPORADAS COM CORTIÇA PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL

ROMANSINA, Bruna Clara¹; BRITO, Paulo Miguel Pereira²; PASCHOAL, Sirlei Marques³; GOMES, Maria Carolina Sérgio*¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP), Campus Apucarana, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

²Departamento de Engenharia Química, Instituto Politécnico de Bragança-Portugal (IPB)

³Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM)

* E-mail: mariagomes@utfpr.edu.br

Resumo: O biodiesel vem ganhando destaque no mundo por possuir matéria-prima renovável, além de ser menos poluente que os combustíveis fósseis. Após a transesterificação, é necessária a separação e purificação dos ésteres, sendo empregadas lavagens aquosas para remover o glicerol. Porém, este processo convencional requer um alto volume de água. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de separação utilizando membranas poliméricas funcionalizadas com cortiça como alternativa na purificação de biodiesel. O biodiesel foi produzido por transesterificação etílica utilizando óleo de algodão residual e NaOH como catalisador. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fases empregando polietersulfona como polímero, polivinilpirrolidona como copolímero, dimetilacinaida como solvente e cortiça como aditivo. As membranas foram caracterizadas em termos de permeabilidade hidráulica e MEV. O processo de separação foi realizado em um módulo de membranas e avaliou-se a filtração em duas fases distintas da produção do biodiesel. A primeira fase após a transesterificação e a segunda foi após a decantação da mistura reacional, utilizando a fase leve rica em ésteres. A menor concentração de glicerol obtida no permeado foi $0,097 \pm 0,006\%$, na filtração da fase leve contendo os ésteres, representando uma retenção do glicerol pela membrana foi de 99,65%.

Palavras-chave: membrana polimérica; biodiesel; glicerol.

USE OF MEMBRANES INCORPORATED WITH CORK FOR PURIFICATION OF BIODIESEL FROM RESIDUAL OIL

Abstract: Biodiesel has been gaining prominence worldwide due to its renewable raw material and its lower pollution than fossil fuels. After transesterification, the esters must be separated and purified, using aqueous washes to remove glycerol. However, this conventional process requires a high volume of water. The objective of this study was to evaluate the separation process using polymeric membranes functionalized with cork as an alternative for biodiesel purification. Biodiesel was produced by ethyl transesterification using residual cottonseed oil and NaOH as a catalyst. The membranes were produced by the phase inversion method using polyethersulfone as polymer, polyvinylpyrrolidone as copolymer, dimethylacinaide as solvent and cork as additive. The membranes were characterized in terms of hydraulic permeability and SEM. The separation process was performed in a membrane module and filtration was evaluated in two distinct phases of biodiesel production. The first phase was after transesterification and the second was after decantation of the reaction mixture, using the light phase rich in

esters. The lowest concentration of glycerol obtained in the permeate was $0.097 \pm 0.006\%$, in the filtration of the light phase containing the esters, representing a retention of glycerol by the membrane of 99.65%.

Keywords: polymeric membrane; biodiesel; glycerol.

1 Introdução

Desde o século passado, os combustíveis derivados de petróleo são os mais utilizados mundialmente (Tashtoush, Al-Widyan e Al-Shyoukh, 2003). Entretanto as questões ambientais têm instigado o aumento da procura por combustíveis de fontes renováveis, chamados de biocombustíveis (Jeswani, Chilvers, Azapagic, 2020).

Dentre os biocombustíveis mais comuns encontra-se o biodiesel. Este diesel renovável é promissor devido ao fato de ser biodegradável, ecológico e não tóxico, e pode ser utilizado diretamente nos motores de ciclo diesel atuais sem necessidade de modificações (Zang *et al.*, 2020).

A matéria-prima para a produção do biodiesel muda regionalmente, de acordo com a disponibilidade de cada país. No Brasil, o óleo mais utilizado é de soja (70%), seguido por gordura bovina (16,8%). O óleo de algodão tem participação discreta em torno de 1,3%. (Costa e Pereira, 2020).

O biodiesel é obtido industrialmente a partir da transesterificação, sendo esta reação a mais viável para produções em larga escala (Meneghetti, Meneghetti, Brito, 2013). Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gordura animal na presença de um catalizador reagem com um álcool primário gerando dois produtos: ésteres e glicerina. O primeiro, após passar por processos de purificação para adequação aos parâmetros da qualidade, é vendido como biodiesel (Bansod *et al.*, 2021; ANP, 2020).

O teor de glicerol livre é um dos parâmetros mais relevantes, já que quando em altas concentrações no biodiesel, este contaminante leva a formação de depósitos nos motores, ao entupimento de injetores de combustíveis e a emissão de produtos prejudiciais à saúde humana (Cozendey *et al.*, 2021).

O processo utilizado industrialmente para a purificação do biodiesel é a decantação seguida da lavagem aquosa. Na lavagem, as impurezas, tais como resíduos de catalisadores, sais, álcool residual e glicerina são retiradas do meio pela água. A desvantagem desta lavagem é a geração de grandes quantidades de efluentes, que é proporcional ao volume de biodiesel produzido. Para que estes efluentes sejam descartados necessita-se de um tratamento adequado, o que gera ainda mais custos ao processo produtivo do biodiesel (Alves *et al.*, 2013; Abreu *et al.*, 2004).

Neste cenário, surge a necessidade de métodos alternativos para a purificação de biodiesel que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente. A tecnologia de membranas funcionalizadas vem sendo estudada como método alternativo à lavagem aquosa (Paschoal, 2023).

Desse modo, o principal objetivo deste trabalho foi a produção de uma membrana polimérica incorporada com cortiça para purificar o biodiesel produzido com óleo de algodão residual, retirando assim o glicerol e outros contaminantes.

2 Metodologia

2.1 Produção da mistura reacional

A reação de transesterificação etílica, para produção do biodiesel, foi realizada adaptando as melhores condições encontradas por Gomes (2010), sendo a razão molar óleo:etanol de 1:7,5 e 1% de catalisador NaOH em relação à massa de óleo. Em relação à temperatura, utilizou-se 20°C, já que o óleo de algodão residual possui uma acidez mais elevada.

2.2 Produção da membrana

As membranas foram produzidas utilizando um polímero base, polietersulfona, um copolímero, polivinilpirrolidona e o

solvente dimetilacetamida. Foram produzidas, também, membranas funcionalizadas com cortiça. Estas membranas, denominadas M1, foram incorporadas com 0,5% m/m de cortiça em pó, em relação à massa total da membrana. As membranas sem incorporação de cortiça foram denominadas M0. Elas foram produzidas em escala laboratorial utilizando a técnica de inversão de fases em banho de não solvente.

Tabela 1 – Composição percentual mássica dos materiais utilizados para produção das membranas

Materiais	M0 (%)	M1 (%)
Polietersulfona (PES)	15	15
Polivinilpirrolidona (PVP)	10	10
Dimetilacetamida (DMA)	75	74,5
Cortiça	-	0,5

No preparo das membranas, a mistura foi preparada seguindo a Tabela 1 e agitada em uma chapa de aquecimento, na temperatura de aproximadamente 50°C, por 4 horas. Em seguida, a solução polimérica homogênea foi espalhada, com o auxílio de um bastão de vidro, em uma placa de vidro, e foi imersa em banho com água destilada por 24 horas. Após o banho, as membranas foram secas em temperatura ambiente e armazenadas para a posterior caracterização e uso.

2.3 Caracterização das membranas

2.3.1. Permeabilidade hidráulica

Inicialmente, as membranas poliméricas produzidas foram submetidas a um ensaio de filtração com água destilada, na pressão de 2,5 bar, para a compactação das membranas. Esta pressão foi escolhida por ser superior às pressões utilizadas para a permeabilidade. Uma membrana mista em ésteres de celulose (acetato de celulose e nitrato de celulose) com diâmetro de poro de 0,22 µm (Merck Millipore – Irlanda) também foi submetida a permeabilidade para comparação de permeabilidade.

Na sequência, foram realizados ensaios de filtração em três pressões diferentes: 0,59, 0,98 e 1,96 bar. O fluxo de água destilada foi determinado por meio da Equação 1.

$$J_p = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1)$$

Em que:

J_p fluxo permeado	[kg/h.m ²]
m massa de permeado	[kg]
t tempo	[h]
A área de filtração da membrana	[m ²]

Após a obtenção de um fluxo constante com o tempo, calculou-se a permeabilidade hidráulica das membranas (Equação 2), a qual corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pelo fluxo estabilizado versus o gradiente de pressão.

$$J_e = L_p \cdot \Delta P \quad (2)$$

Em que:

J_e fluxo permeado estabilizado	[kg/h.m ²]
L_p permeabilidade da membrana	[kg/h.m ² .bar]
ΔP gradiente de pressão	[bar]

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi avaliada por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu - SS-550 situado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM-Maringá/PR.

2.4 Ensaios de separação com membranas

As filtrações foram realizadas em um módulo de filtração perpendicular. O módulo possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar comprimido e uma saída para a coleta do permeado como esquematizado na Figura 1.

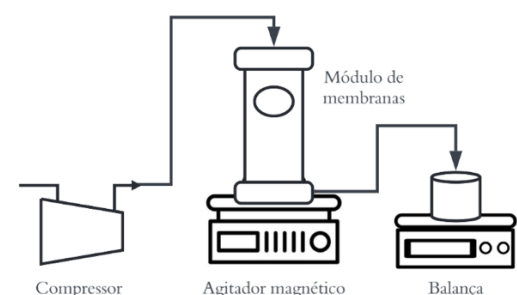


Figura 1 – Desenho da unidade experimental de filtração com membranas

A membrana polimérica foi acoplada na parte inferior do equipamento, a pressão foi exercida com o auxílio de um compressor. Um agitador magnético foi utilizado para homogeneizar a amostra e diminuir a formação de torta de filtração. A massa do permeado foi coletada em um béquer, aferida em uma balança semianalítica e o fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 1, citada anteriormente.

Foram realizados ensaios de filtração direta da mistura reacional produzida, chamado de PSM 1, e, também, da filtração da fase leve, chamado de PSM 2, contendo os ésteres não purificados, após a etapa de decantação.

A Figura 2 detalha os processos realizados e as etapas em que foram utilizados os processos de separação por membranas.

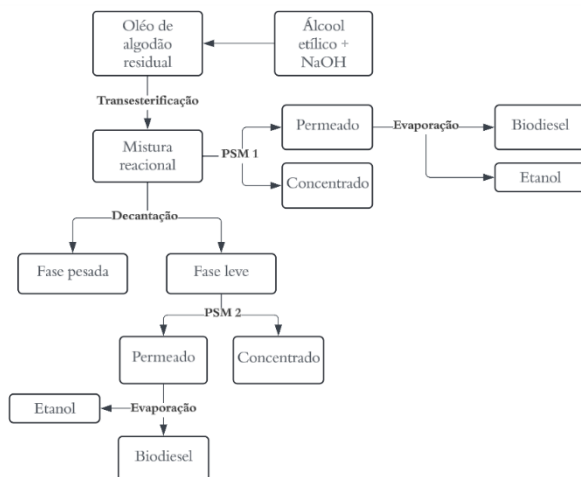


Figura 2 – Fluxograma da produção do biodiesel

O desempenho do processo foi avaliado em termos do fluxo permeado ao longo do tempo e da retenção de glicerol.

2.5 Quantificação do glicerol livre

O teor de glicerol livre no biodiesel foi determinado por uma metodologia adaptada do método oficial da American Oil Chemists Society (AOCS) para a análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56) (Dantas, 2006).

Nas amostras em que o teor de glicerol era elevado, extrapolando o limite de detecção da análise titulométrica, a sua concentração foi estimada pela relação volumétrica entre as fases polar e apolar, por meio da leitura na escala da proveta.

2.6 Limpeza

As membranas foram imersas em água destilada por 24 horas e, posteriormente, foi realizada uma retro-lavagem no módulo experimental, permeando-se 500 mL de NaOH 0,1M em uma pressão 0,59 bar. Por fim, as membranas foram enxaguadas com água destilada sob pressão, e o fluxo obtido após a limpeza foi comparado com o fluxo inicial.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização das membranas

3.1.1. Permeabilidade hidráulica

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das permeabilidades hidráulicas das membranas produzidas (M0 e M1) e da membrana comercial utilizada para comparação.

Tabela 2 – Permeabilidade hidráulica e classificação de poros

Membrana	Permeabilidade hidráulica (kg/h.m ² .bar)	Classificação
Comercial (0,22 µm)	13.273,00	Microfiltração
M0	113,19	Ultrafiltração
M1	27,27	Ultrafiltração

Estes resultados apresentados indicam que as membranas que M0 e M1 possuem menor permeabilidade hidráulica em relação à membrana comercial utilizada, indicando assim, que têm diâmetro médio de poros menor que 0,22 µm. É possível observar, também, que a incorporação de cortiça na membrana (M1) proporcionou a redução da permeabilidade hidráulica.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 3 são apresentadas as imagens da microscopia eletrônica de varredura das membranas M0 e M1, respectivamente, na ampliação de 80x.

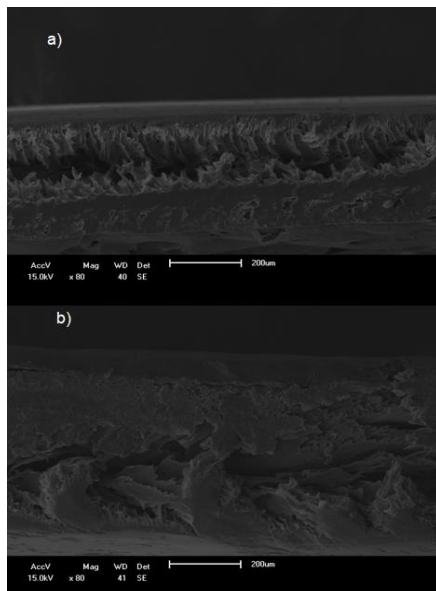


Figura 3 – a) M0 e b) M1.

É possível observar que ambas as membranas possuem uma estrutura assimétrica, com uma camada mais densa no topo, suportada por uma camada porosa contendo macroporos e poros na forma de fingers, o que é esperado quando utilizado o método de inversão de fases para confecção de membranas. A incorporação da cortiça na solução polimérica ocasionou uma alteração na estrutura da membrana, proporcionando um alongamento da estrutura porosa.

3.3 Filtração da mistura reacional

Após a produção do biodiesel, o módulo de membranas foi preparado com a membrana M1 e alimentado com a mistura reacional produzida e a adição de 10% de água acidificada (HCl 0,5%). Foi realizada a filtração por 90 minutos, a 20°C e pressão de 0,98 bar. O fluxo permeado ao longo do tempo de filtração é apresentado na Figura 4.

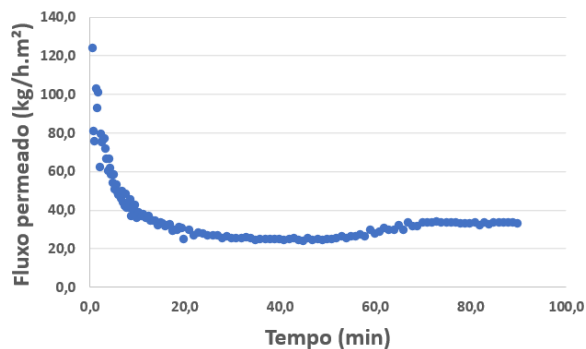


Figura 4 – Fluxo permeado ao longo do tempo de filtração da mistura reacional. Membrana M1 e P = 0,98 bar

É possível observar, na Figura 4, que o fluxo permeado apresenta um comportamento típico de processos de separação por membrana, com um decaimento inicial atribuído a fenômenos de fouling, seguido de estabilização. No entanto, houve um aumento do fluxo próximo a uma hora de processamento, que pode ter sido causado por mudanças na composição da mistura e, conseqüentemente, na viscosidade, ou até mesmo na agitação magnética dentro do módulo. Após o término dos 90 minutos, amostras da alimentação e do permeado foram submetidas à rotaevaporação e deixadas em repouso por 48 horas.

A Figura 5 mostra as relações entre a fase polar (contendo glicerol) e a fase apolar (contendo os ésteres) na alimentação e no permeado. Estes resultados indicam que a mistura alimentada era composta por, aproximadamente, 42% de fase polar e 58% de fase apolar e que no permeado o percentual de fase polar foi reduzido para 12%, indicando a retenção de 71,42 % do glicerol presente na alimentação.

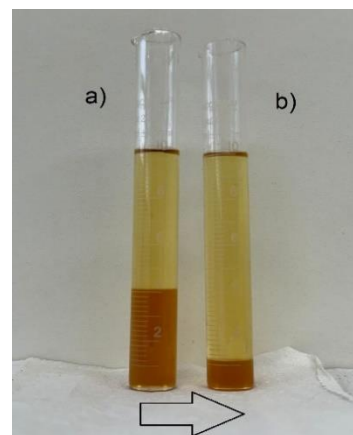


Figura 5 – a) Mistura reacional alimentada e b) Permeado.

Analisando esta filtração direta da mistura reacional, os valores obtidos estão próximos aos obtidos por Garção (2023) na purificação da fase leve por adsorção, em que houve 77,43% de remoção do glicerol presente em biodiesel, utilizando a cortiça como adsorvente, em um processo de 8 horas. Estes resultados indicam a possibilidade de aplicação do processo com membrana em uma única etapa, substituindo as etapas de separação das fases e purificação dos ésteres, proporcionando um resultado de remoção similar.

3.4 Filtração da fase rica em ésteres

Nesta etapa, foi realizada a filtração da fase rica em ésteres, que é fase leve foi obtida após a decantação, por 48 horas, da mistura reacional. Esta fase leve foi alimentada no módulo utilizando a membrana M1 para purificação. A filtração ocorreu por 1 hora, com temperatura de 20°C e pressão de 0,98 bar e a curva de fluxo permeado ao longo do tempo é apresentada na Figura 6.

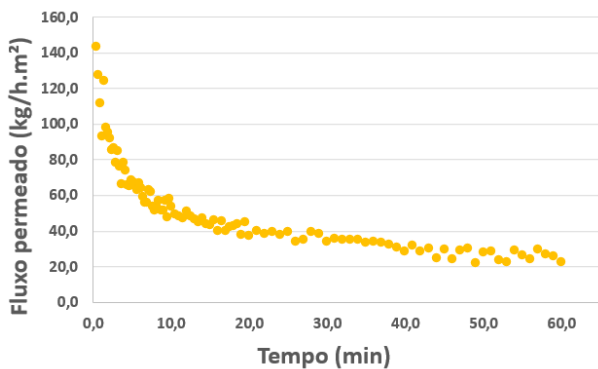


Figura 6 – Fluxo permeado ao longo do tempo de filtração da fase leve rica em ésteres. Membrana M1 e P = 0,98 bar

A curva de fluxo permeado foi similar à obtida na filtração da mistura reacional. No entanto, não foi observado um aumento de fluxo, indicando que nesta condição houve um controle das características da alimentação ao longo do processo, de modo a evitar a inversão da emulsão. O fluxo permeado estabilizado médio foi de, aproximadamente, 25,69 kg/h.m², com uma redução de fluxo igual a 82,09% indicando o fouling na membrana.

Conforme mostrado na Figura 7, a fase leve apresentada era composta por cerca de 28% de fase polar e o permeado obtido apresentou uma única fase, indicando a retenção da fase polar rica em glicerol.

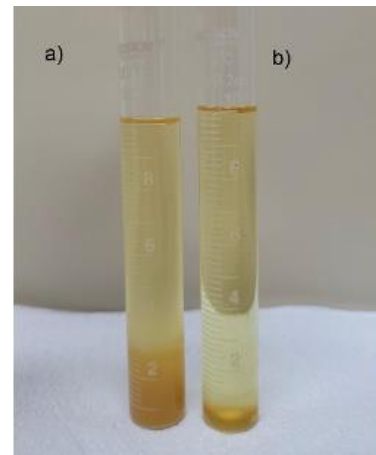


Figura 7 – a) Fase leve alimentada e b) Permeado.

O teor de glicerol livre no permeado foi determinado por meio do método titulométrico de Dantas (2006), apresentando um valor de 0,097% ± 0,006%. Estes resultados indicam que a filtração utilizada possibilitou a retenção de 99,59% do glicerol alimentado, indicando o potencial de aplicação desta membrana funcionalizada com cortiça na purificação de biodiesel.

3.5 Limpeza

Após a limpeza, notou-se que o fluxo permeado foi maior que o inicial, e também notou-se que a permeabilidade da membrana passou de 27,27 para 514,64 kg/h.m².bar. Provavelmente, os poros da membrana foram deformados durante a filtração da mistura reacional. Este comportamento deve ser mais estudado realizando a filtração em diferentes pressões e tempo de processamento.

4 Conclusão

A aplicabilidade do processo de separação utilizando membranas poliméricas incorporadas com cortiça foi avaliada como método substituto à metodologia tradicional de decantação e lavagem aquosa na purificação de biodiesel.

A maior retenção do glicerol, 99,65%, foi obtida aplicando o processo de membranas na purificação dos ésteres, com a filtração da fase leve após a decantação. Os resultados obtidos indicam que o processo de separação utilizando membranas funcionalizadas com cortiça apresentou-se promissor na purificação de biodiesel, diminuindo o impacto ambiental ocasionado pela lavagem aquosa e ter um

tempo reduzido por eliminar etapas do processo de produção do biodiesel. Além disso, destaca-se a valorização de um resíduo, a cortiça, como material adsorvente incorporado na membrana produzida.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código do financiamento 88887.918996/2023-00.

Os autores agradecem, também, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Apucarana, ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá e ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa de Apucarana (LAMAP).

Referências

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 209, 29-33, 2004.
- ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15–20, 2013.
- ANP - Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>>.
- BANSOD, P.; KODAPE, S.; DHARASKAR, S.; SHIRSATH, S. R. Review on membrane technology for separation of biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 2415-2419, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.482.
- COSTA, A. S. V.; PEREIRA, C. A. F. Análise técnico-social da produção de biodiesel no Brasil e no desenvolvimento agrícola do norte de Minas Gerais. **DRd - Desenvolvimento Regional em debate**, v. 10, p. 789-809, 2020. DOI: 10.24302/drd.v10i0.2885.
- COZENDEY, D. A.; MUNIZ, R. O.; SANTOS, R. C.; SOUZA, C. G.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. Quantitative analysis of free glycerol in biodiesel using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Microchemical Journal**, v. 168, 106347, 2021.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- GARÇÃO, M. I. L. **Biodiesel production from residual cooking oils and purification by adsorption processes based on adsorbents of natural origin**. 2023. Master of Science Degree in Chemical Engineering – Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança.
- 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.
- GOMES, M. C. S. **Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas**. 2012. **Dissertação (Doutorado em Engenharia Química)** – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná.
- JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. **Royal Society**, v. 476, p. 1-37, 2020. DOI: 10.1098/rspa.2020.0351.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130007
- PASCHOAL, S. M., SGORLON, J. G.; GAMA, L.; SCHEUFELE, F. B.; GOMES, M. C. S. Application of passion fruit seed meal in alternative biodiesel purification process: study of glycerol adsorption mechanism and incorporation into polymeric membrane. **Biofuels**, v. 14, p. 957-966, 2023. DOI: 10.1080/17597269.2023.2194117
- TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v. 23, p. 285-293, 2003. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00188-6.
- ZHANG H.; TIAN, F.; XU, L.; PENG, R.; LI, Y.; DENG, J. Batch and continuous esterification for the direct synthesis of high qualified biodiesel from waste cooking oils (WCO) with Amberlyst-15/Poly (vinyl alcohol) membrane as a bifunctional catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.124214.