

PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM ARGILAS NATURAIS PARA A PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Giovana Junges Pattaro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Sirlei Marques Paschoal (Coorientadora), Nehemias Curvelo Pereira (Orientador). E-mail: ra124833@uem.br /ncpereira@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharias – Engenharia Química; Operações de Separação e Mistura

Palavras-chave: glicerol; argila verde; filtração por membranas.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível capaz de substituir o diesel fóssil no cenário atual de busca por fontes renováveis de energia. No entanto, sua produção por transesterificação produz glicerol como coproduto, o qual é removido por lavagem aquosa. Esse processo consome grandes volumes de água, gerando um efluente de difícil tratamento, e que exige alternativas mais sustentáveis de purificação. A tecnologia de membranas surge como uma solução promissora, por permitir a purificação do biodiesel com menor impacto ambiental. Sendo assim, o objetivo desse estudo consiste em avaliar a eficácia de remoção de glicerol por membranas poliméricas funcionalizadas com argilas naturais. Diferentes composições de argila foram testadas e a membrana com 3% de argila levou à remoção de 83% de glicerol, sendo este resultado superior ao da membrana sem argila. Desta forma, destaca-se o potencial das membranas funcionalizadas para o processo de purificação do biodiesel.

INTRODUÇÃO

Apesar de o biodiesel ser uma alternativa aos combustíveis fósseis, sua purificação convencional ainda enfrenta desafios econômicos e ambientais devido ao grande volume de água utilizado e ao tratamento do efluente gerado. Métodos alternativos, como a via seca, são promissores para substituir as técnicas tradicionais de remoção de glicerol e impurezas dentro dos limites exigidos por lei (Fadhil *et al.*, 2011). A purificação por membranas surge como uma solução viável, oferecendo alta seletividade, baixa demanda de energia e menor geração de efluentes em comparação à lavagem aquosa (Gomes *et al.*, 2010). Dessa forma, o presente trabalho propõe o uso de membranas poliméricas funcionalizadas com argilas

naturais para substituir as etapas de decantação e lavagem aquosa na purificação do biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para testar a aplicabilidade das membranas poliméricas funcionalizadas com argila na filtração do biodiesel, primeiro produziu-se o biodiesel e as membranas. O biodiesel foi obtido por transesterificação de óleo de soja degomado com etanol e hidróxido de sódio como catalisador, sob agitação e aquecimento de 40°C por 1 hora. Com o fim da reação, a mistura produzida foi encaminhada ao módulo de membranas. Para a produção das membranas, foram utilizados polietersulfona (PES) como polímero, polivinilpirrolidona (PVP) como copolímero, dimetilacetamida (DMA) como solvente e a argila verde como aditivo. Inicialmente produziu-se uma membrana contendo 15% de PES, 10% de PVP, 74% de DMA e 1% de argila verde, denominada como M1. Posteriormente, avaliou-se também uma membrana (M3) com 18% de PES, 5% de PVP, 74% de DMA e 3% de argila. Ademais, foi produzida uma membrana controle (isenta de argila) para fins comparativos, composta por 20% de PES, 5% de PVP e 75% de DMA (M0). A mistura foi aquecida e agitada por 4 horas, espalhada em uma placa de vidro e submetida à inversão de fases em banho de água destilada. Após a secagem, foram recortadas membranas de 7 cm para uso no módulo de membranas.

A filtração da mistura reacional foi realizada em uma etapa única em uma unidade de filtração perpendicular situado no Departamento de Engenharia Química da UEM (DEQ/UEM). A unidade é composta pelo módulo de membranas, o qual possui um manômetro, saídas para a coleta de permeado e de concentrado e um suporte para membrana. Além disso, há uma balança para aferição da massa de permeado e um agitador magnético. Baseado em revisão bibliográfica, testou-se a adição de determinadas porcentagens de água acidificada (0,5% HCl) para acentuar a remoção de glicerol. Em cada ensaio utilizou-se 200 mL de alimentação, e a filtração foi realizada por 90 minutos sob pressão. A capacidade seletiva das membranas foi determinada a partir da porcentagem de glicerol livre no permeado, obtido por meio da análise volumétrica de fase polar e apolar presentes no permeado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, avaliou-se a porcentagem de polímeros que promovesse melhores fluxos e remoção de fase polar. Diferentes porcentagens de polímeros geram comportamentos de porosidade e seletividade distintos, além da concentração de PVP, que possui como principal função atuar na formação de poros nas membranas (Ahmad *et al.*, 2013). No entanto, a membrana M3 apresentou fluxo permeado de 88,1 kg h⁻¹ m⁻², maior quando comparado ao valor de 6,52 kg h⁻¹ m⁻² da M1, apesar da M3 possuir metade da quantidade de PVP da M1. A principal hipótese deve-se ao

aumento da argila de 1% para 3%, que garantiu a porosidade apesar da diminuição do PVP. Ademais, a membrana M0 (5% de PVP e isenta de argila) apresentou menor permeabilidade em relação a M3, o que mostra que a incorporação de argila pode contribuir para a porosidade da membrana.

Utilizando a membrana M1, foram realizados ensaios de filtração em diferentes pressões, analisando valores de remoção e fluxo permeado com adição de água acidificada (AA). Os resultados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Influência da água acidificada na remoção de glicerol e fluxo.

Pressão (bar)	Remoção (%) (sem AA)	Fluxo (kg h ⁻¹ m ⁻²) (sem AA)	Remoção (%) (10% AA)	Fluxo (kg h ⁻¹ m ⁻²) (10% AA)
0,167	28,0	3,3	-39,8	2,1
0,5	4,0	4,5	17,9	4,7
1	-4,0	6,4	33,1	6,5

A adição de água acidificada na alimentação auxilia na formação de aglomerados polares, reduzindo a passagem de glicerol pelos poros da membrana. Além disso, é possível analisar o comportamento inverso da remoção com as pressões. Com o aumento das pressões, e com a adição de 10% de água, houve uma compactação destes aglomerados na superfície da membrana, os quais atuaram como um novo meio filtrante e melhoraram a retenção da fase polar. Visto que os resultados na pressão de 1 bar mostram melhores fluxos e remoções, padronizou-se para os demais experimentos a pressão em 1 bar.

A fim de analisar o permeado com outras quantidades de água, realizou-se testes em 1 bar com a membrana M1, utilizando 0, 5 e 20% de água acidificada. Os permeados mostraram fase polar de 26, 9 e 42% e fluxos de 6,4, 8,1 e 0,7 kg h⁻¹ m⁻², respectivamente. Apesar da água acidificada auxiliar a separação pela formação de aglomerados, com porcentagens muito altas, obtém-se um efeito contrário por conta da inversão da emulsão, sendo a fase polar a que permeará a membrana. Dessa forma, os resultados indicam que 5% é a quantidade mais adequada de água acidificada na alimentação, visto que corresponde à melhor remoção e maior valor de fluxo permeado.

Determinadas as melhores condições operacionais (1 bar e 5% de água na alimentação), avaliou-se a influência da argila na membrana por meio da filtração com a M3, visto que a mesma possui menor quantidade de PVP e maior de argila verde. Com a membrana M3 nas melhores condições a porcentagem de fase polar no permeado foi reduzida para 5%, o que correspondeu a uma remoção de

aproximadamente 83%. Ademais, o fluxo permeado permaneceu com o valor $8,1 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, indicando que a mudança na composição da M1 para M3 não alterou o valor do fluxo. A título de comparação, o mesmo ensaio foi realizado com a membrana M0. Obteve-se um fluxo de apenas $2,6 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, e o permeado foi composto por 15% de fase polar. O baixo fluxo permeado obtido pode ser decorrente da maior passagem de glicerol pela membrana, mas também pela menor porosidade da membrana M0, que é isenta de argila. Desta maneira, foi possível observar que além das condições operacionais afetarem a purificação do biodiesel, a incorporação da argila natural na matriz polimérica melhora a eficiência de separação, bem como o fluxo permeado de biodiesel.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados demonstra que a funcionalização de membranas poliméricas funcionalizadas com argila verde é promissora para a purificação do biodiesel. A membrana com 3% de argila removeu 83% da fase polar da mistura reacional sob pressão de 1 bar na presença de 5% de água acidificada na alimentação. Ademais, mostrou maior fluxo permeado ($8,1 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) em comparação à membrana sem argila. Assim, destaca-se o potencial da membrana produzida para a separação direta da mistura reacional, sem realizar as etapas convencionais de decantação e de purificação do biodiesel com a lavagem aquosa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro e à Universidade Estadual de Maringá pela estrutura fornecida.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A.L.; ABDULKARIM, A.A.; OOI, B.S.; ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 246-267, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.130.

FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M.; ABDUL-QADER, Y. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 11, p. 45-49, 2012. DOI: 10.1016/j.jaubas.2011.12.001.

GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T. de. 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.