

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM ARGILAS NATURAIS NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Victor de Souza Serpeloni (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Sirlei Marques Paschoal (Coorientadora), Nehemias Curvelo Pereira (Orientador). E-mail: ra124203@uem.br./ncpereira@uem.br

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

Engenharia, Engenharia Química/Operações de separação e mistura

Palavras-chave: argila verde; biocombustível; membranas adsorptivas.

RESUMO

Considerando a problemática envolvida na etapa de purificação do biodiesel e a necessidade de se alcançar os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, o presente estudo buscou avaliar a capacidade adsorptiva de uma membrana polimérica funcionalizada com argila natural para a remoção de glicerol do biodiesel. O biodiesel foi produzido por transesterificação e as membranas pela técnica de inversão de fases. A capacidade de filtração das membranas, com e sem argila, foi avaliada em um módulo de filtração perpendicular, e a capacidade de adsorção de glicerol foi avaliada em um shaker. Os resultados mostraram que a incorporação de argila, além de aumentar o fluxo médio de filtração ($8,10 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) e reduzir o volume de contaminante no permeado (remoção de 85%), conferiu maior capacidade adsorptiva às membranas. Desta forma, a funcionalização de membranas poliméricas com argila natural é uma alternativa promissora e sustentável para a purificação de biodiesel.

INTRODUÇÃO

Frente às mudanças climáticas e à busca por processos mais sustentáveis, a produção de biocombustíveis, como o biodiesel, torna-se essencial. O biodiesel é convencionalmente produzido pela reação de transesterificação e purificado, sendo um dos parâmetros de qualidade a concentração de glicerol, pela lavagem aquosa. Contudo, este método de purificação, apesar de ser o mais usual industrialmente, consome grandes volumes de água e por consequência gera grandes volumes de efluente, ocasionando alto impacto ambiental. Nesse contexto, as membranas adsorptivas surgem como uma alternativa promissora à lavagem aquosa, unindo as vantagens da filtração e da adsorção (Paschoal et al., 2023). Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o uso de uma membrana polimérica funcionalizada com argila verde na purificação de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel foi produzido por meio da reação de transesterificação. Para esse processo, foram utilizados óleo de soja degomado doado por uma indústria da região, etanol anidro (razão molar óleo: etanol de 1: 7,5) e hidróxido de sódio (1% em relação à massa de óleo). A reação foi mantida sob agitação a 170 rpm e em uma temperatura de 45°C. Para os testes no módulo com membranas, toda a mistura obtida da transesterificação foi utilizada. Para a avaliação da capacidade de adsorção, foi realizada a recuperação do etanol para que houvesse a separação das fases contendo o biodiesel e o glicerol, e somente a fase rica em biodiesel (contendo glicerol livre) foi utilizada nos experimentos. Para a produção das membranas poliméricas foi utilizada a técnica de inversão de fases (Habert *et al.*, 2006). A polietersulfona (PES) foi usada como polímero, a polivinilpirrolidona (PVP) como copolímero, a dimetilacetamida (DMA) como solvente e a argila verde (de origem comercial) como aditivo. Foram produzidas duas membranas com as seguintes composições: 18% de PES/ 5% de PVP/ 3% de argila verde/ 74% de DMA (membrana funcionalizada) e 18% de PES/5% de PVP/ 77% de DMA (membrana controle). Após a pesagem, a mistura foi mantida sob agitação a 50°C por 4 horas. A mistura homogênea foi espalhada em uma placa de vidro. Em seguida, a placa contendo a solução foi imersa em um banho de água destilada (25°C) por 30 minutos, para promover a precipitação da membrana. Por fim, a membrana foi removida do banho, enxaguada com água destilada e seca a temperatura ambiente para posterior utilização nos experimentos. As membranas produzidas foram avaliadas quanto à sua capacidade de filtração e de adsorção. Para a avaliação da capacidade de filtração, foi utilizado um módulo de filtração perpendicular situado no Laboratório de Processos de Separação do DEQ. Foram alimentados no módulo 200 mL da mistura proveniente da transesterificação com a adição de 5% de água acidificada. A filtração foi conduzida por 90 minutos, sob pressão de 1 bar. O fluxo J ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$) foi monitorado ao longo da filtração e calculado por meio da Equação 1, onde m_p é a massa de permeado (kg), A é a área da membrana ($35,3 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$) e t é o tempo (h). A capacidade seletiva das membranas foi avaliada com base nas concentrações de glicerol na alimentação e no permeado.

$$J = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (1)$$

Para a avaliação da capacidade adsorviva das membranas foram adicionados, em erlenmeyers, 25 mL de biodiesel (fase rica em ésteres) e 0,03 g das membranas produzidas (funcionalizada e controle). As amostras foram mantidas sob agitação a 170 rpm, em um *shaker*, a 30°C, por tempos iguais a 10, 30, 60 e 90 minutos. A temperatura e os tempos foram escolhidos com o objetivo de simular as condições utilizadas durante a filtração da mistura reacional no módulo com membranas. Findado o experimento, a membrana foi separada da solução e foram calculados a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção (q_t) por meio das Equações 2 e 3, respectivamente, em que C_0 e C_e são as concentrações de glicerol livre no biodiesel bruto e no biodiesel após a adsorção, V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (0,03 g).

$$\text{Remoção (\%)} = 100 - \left(\frac{100 \times C_e}{C_0} \right) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é possível visualizar a membrana funcionalizada e a membrana controle produzidas neste trabalho pela técnica de inversão de fases. Ambas as membranas apresentam características visuais semelhantes, como a cor e o formato, contudo, há uma leve diferença na tonalidade das membranas devido à presença da argila. Além disso, na mesma área ocupada, a membrana funcionalizada apresentou maior massa (0,3828 g *versus* 0,2170 g), indicando que a argila foi incorporada à estrutura polimérica.



Figura 1 – Membrana controle (esquerda) e membrana funcionalizada (direita).

Em relação à filtração da mistura reacional, que apresentou 34% de fase polar (fase contendo o glicerol), foram obtidos valores de fluxo, com a membrana funcionalizada e com a membrana controle, respectivamente iguais a 8,10 e 7,70 kg h⁻¹ m⁻². Resultados semelhantes foram observados por Ferreira (2019), em que a funcionalização de membranas de polietersulfona com argilas resultou em maior fluxo de permeado. Além do maior fluxo obtido, a filtração com a membrana funcionalizada reduziu a concentração de fase polar de 34% na alimentação para 5% no permeado, correspondendo à uma remoção de aproximadamente 85%. Já a membrana controle, levou à uma remoção inferior igual a 64%, reduzindo a concentração de fase polar no permeado para 12%. Desta forma, a funcionalização da membrana com a argila verde além de aumentar a permeabilidade proporcionou a obtenção de uma membrana com maior seletividade.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes à capacidade de adsorção das membranas produzidas. É possível observar que a membrana funcionalizada com a argila apresentou resultados iguais à da membrana controle até os primeiros 30 minutos de contato. Porém, após este intervalo, houve um aumento na capacidade de adsorção com a membrana funcionalizada, alcançando uma remoção de 47% *versus* 30% para a membrana sem argila em 90 minutos, correspondendo à uma capacidade de adsorção de 150 mg de glicerol por gramas de membrana. Isto indica, que no início a adsorção foi promovida pela presença do polímero e do copolímero, até que o glicerol conseguisse alcançar também os sítios ativos da argila que atuaram como adsorventes. Na literatura, é reportada que as argilas possuem capacidade de adsorção de glicerol livre. Segundo Krügel (2015), com o uso de argilas bentoníticas é possível remover glicerol livre do biodiesel

mesmo em concentrações inferiores a 5%, evidenciando o potencial de argila como adsorvente eficiente na purificação de biodiesel.

Tabela 1 – Remoção e capacidade adsorptiva das membranas com e sem argila.

Tempo (min)	Remoção - Membrana Controle (%)	Remoção - Membrana Argila (%)	q_t - Membrana Controle (mg/g)	q_t - Membrana Argila (mg/g)
10	7,24	7,24	22,76	22,76
30	19,56	19,56	61,45	61,45
60	28,26	32,60	88,76	102,41
90	30,43	47,28	95,58	150,20

CONCLUSÕES

A adição de argila à matriz polimérica resultou em melhorias significativas no desempenho da membrana, refletidas em maior fluxo de filtração, maior remoção de glicerol livre e à maior capacidade de adsorção quando comparada à membrana sem funcionalização. Esses resultados indicam que o uso de argila é uma proposta viável e eficiente para aprimorar processos de separação e purificação de biodiesel, contribuindo para a obtenção de um produto de melhor qualidade.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e com a infraestrutura disponibilizada pela Universidade Estadual de Maringá.

REFERÊNCIAS

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

KRÜGEL, M. **Purificação de glicerina gerada na produção de biodiesel utilizando argilas montmorilonitas – bentonitas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PASCHOAL, S. M. *et al.* Application of passion fruit seed meal in alternative biodiesel purification process: study of glycerol adsorption mechanism and incorporation into polymeric membrane. **Biofuels**, v. 14, 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17597269.2023.2194117>.

FERREIRA, R. S. B. et al. Polyethersulfone hollow fiber membranes developed for oily emulsion treatment. **Materials Research**, v. 22, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0854>.