TECNOLOGIA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS NA PURIFICAÇÃO DE GLICERINA BRUTA DERIVADA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Luiz Carlos Scalabrini Netto (PIC/UEM), Sirlei Marques Paschoal, Wardleison Martins Moreira (Orientador). E-mail: wmmoreira@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química / Engenharia de Separações e Termodinâmica

Palavras-chave: Inversão de fases; Hidróxido duplo lamelar; Permeabilidade hidráulica; Teor de glicerol; Microfiltração.

RESUMO

A oferta crescente de glicerol bruto do biodiesel demanda processos sustentáveis de purificação, despontando a separação por membranas como alternativa à bidestilação térmica. Este trabalho avaliou a permeabilidade hidráulica pura, o fluxo sob controle térmico e o teor de glicerol de membranas de polissulfona (PSF), polietersulfona (PES) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) funcionalizadas com hidróxido duplo lamelar (HDL: 1%, 3% e 5% m/m), obtidas por inversão de fases. A caracterização com água pura evidenciou a superioridade do PVDF com 3% de HDL (733,28 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}), superando PSF (4,79 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}), PES (31,89 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}), PVDF com 1% HDL (257,16 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}) e com 5% HDL (215,82 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}). Na filtração de glicerol a 3 bar, PSF e PES foram inviabilizadas devido à formação de torta e compactação na membrana, enquanto o PVDF com 3% de HDL elevou o fluxo de 13,9 para 50,5 kg h^{-1} m^{-2}. A quantificação por periodato de sódio (AOCS Ea 6-94) revelou teores médios na alimentação de 90,94% ± 1,63% e no concentrado e permeado de 82,69% ± 1,85% e 85,18% ± 1,15% (1% HDL), 92,23% ± 2,55% e 92,52% ± 2,37% (3% HDL), e 74,82% ± 4,07% e 84,90% ± 6,10% (5% HDL), com 90,94% no PVDF sem HDL. A formulação com 3% de HDL consolidou-se como ótima por aliar máxima permeabilidade e purificação do glicerol.

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel gera cerca de 10% em massa de glicerol bruto na transesterificação. Essa corrente residual contém sabões, catalisador e ésteres graxos, exigindo purificação prévia para aplicação em setores de alto valor agregado. Frente ao alto custo térmico da bidestilação a vácuo, os Processos de Separação por Membranas (PSM) destacam-se pela modularidade e sustentabilidade. Dentre os polímeros usuais na fabricação de membranas

poliméricas, destacam-se a polissulfona (PSF), polietersulfona (PES) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). A incorporação de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) na matriz visa aumentar a resistência mecânica e atenuar a compactação mecânica e o *fouling* pelo ganho de hidrofilicidade e conectividade dos poros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Membranas planas de PSF, PES e PVDF (sem aditivo e com 1%, 3% e 5% m/m de HDL coprecipitado) foram sintetizadas por inversão de fases via imersão-precipitação. Em célula frontal (área de 8,04 cm²), determinou-se a permeabilidade hidráulica pura (Lp) com água destilada sob 1 a 3 bar (PSF/PES) e 0,25 a 1 bar (PVDF) pelo modelo J = Lp · ΔP. A filtração de glicerol bruto foi operada a 3 bar com banho térmico de 60°C. O teor de glicerol foi determinado por oxidação com periodato de sódio (AOCS Ea 6-94): alíquotas de 0,10 g foram acidificadas a pH 4, neutralizadas a pH 7 e oxidadas com 10 mL de NaIO□ 60 g L⁻ ¹ (30 min no escuro), consumindo-se o excesso com 1 mL de etilenoglicol (20 min). A titulação foi realizada com NaOH 0,125 mol L⁻ ¹ até pH 6,5 (branco) e pH 8,1 (amostras), em triplicata, aplicando-se a equação:

$$\square\square\square\square\,(\%) = \frac{\square\square_{\square\square\square\square\square\square\square\square\square} \cdot \square \cdot \square \cdot (\square_1 - \square_2)}{\square} \times 100$$

onde MMglicerol = 92,09 g mol⁻ ¹, N = 0,125 mol L⁻ ¹, f = 1,0, V□ e V□ são os volumes da amostra e do branco (L), e m é a massa pesada (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa inicial de triagem das matrizes poliméricas funcionalizadas com o teor fixo de 3% de HDL, a caracterização com água destilada evidenciou comportamentos hidrodinâmicos marcadamente distintos. A permeabilidade hidráulica (Lp) das matrizes de PSF (4,79 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹), PES (31,89 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹) foi inexpressiva pela densidade estrutural e baixa hidrofilicidade em comparação ao PVDF (733,28 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹). Também, foram avaliadas em diferentes composições do HDL na membrana de PVDF o fluxo de água: 257,16 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹ (1% HDL), 215,82 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹ (5% HDL). Esse ganho superior do PVDF frente à PES e PSF decorre do maior caráter hidrofóbico do PVDF, o que leva à uma rápida precipitação no banho de coagulação, formando macroporos interconectados e aumentando a permeabilidade da membrana. Com 5% de HDL, a permeabilidade hidráulica (Lp) caiu para 215,82 kg h⁻ ¹ m⁻ ² bar⁻ ¹ provavelmente devido à aglomeração de nanopartículas e bloqueio parcial dos poros.

Na filtração de glicerol a 3 bar, não houve fluxo nas membranas de PSF e PES com HDL mesmo após 3 horas de operação. Em contraste, o PVDF funcionalizado com HDL viabilizou o fluxo em operação contínua. Devido à elevada viscosidade do glicerol, e a dependência da viscosidade com a temperatura, houve um aumento do fluxo com o aumento da temperatura, 13,9 kg h^{-1} m^{-2} a 44,4 °C para 22,0 kg h^{-1} m^{-2} a 48,1 °C, alcançando 50,5 kg h^{-1} m^{-2} a 55,0 °C. Esse ganho no fluxo é justificado pelo fato de que a elevação térmica é decisiva para reduzir a viscosidade dinâmica do glicerol, diminuindo o atrito nos poros, a polarização por concentração e favorecendo o fluxo pela membrana.

O teor de HDL nas membranas de PVDF foi investigado para elucidar a seletividade em função da carga de HDL. A alimentação apresentou teor de glicerol de 90,94±1,63%. A adição de 1% de HDL resultou em teores médios de 82,69% ± 1,85% no concentrado e 85,18% ± 1,15% no permeado. Na formulação com 3% de HDL, a retenção manteve teores médios de 92,23% ± 2,55% no concentrado e 92,52% ± 2,37% no permeado. Para 5% de HDL, a retenção de impurezas graxas no concentrado foi ainda mais pronunciada, reduzindo o concentrado para 74,82% ± 4,07% e mantendo o permeado em 84,90% ± 6,10%.

Tabela 01: Parâmetros hidrodinâmicos e teores de glicerol para as diferentes matrizes e formulações avaliadas.

Membrana	Permeabilidade Hidraúlica (kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1})	Fluxo Estabilizado a 3 bar (kg h^{-1} m^{-2})	Teor de glicerol na alimentação (% m/m)	Teor de glicerol no concentrado (% m/m)	Teor de glicerol no permeado (% m/m)
PVDF	-	0	90,94±1,86 %	-	-
PES_3%HDL	31,89	2,10	90,94±1,86 %	-	-
PSF_3%HDL	4,79	0	90,94±1,86 %	-	-
PVDF_3%HDL	733,28	50,53	90,94±1,86 %	82,69±1,85 %	85,18±1,15 %

PVDF_1%HDL	257,16	21,97	90,94±1,86 %	92,23±2,55 %	92,52±2,37 %
PVDF_5%HDL	215,82	14,01	90,94±1,86 %	74,82±4,07 %	84,90±6,10 %

Devido ao seu reduzido diâmetro molecular (< 1 nm), o glicerol permeia livremente pela matriz de PVDF (rejeição nula), enquanto o HDL adsorve e retém compostos graxos, sabões e matéria orgânica não-glicerol (MONG), gerando permeados clarificados com 85% a 93% de pureza.A formulação de PVDF com 3% de HDL consolidou-se como a configuração ideal global ao conciliar a maior permeabilidade hidráulica pura (733,28 kg h^{-1} m^{-2}), o maior fluxo operacional e a mais elevada pureza de permeado (92,52% 2,37%), superando os teores de 1% e 5% sem sofrer com perdas por aglomeração de nanopartículas.

CONCLUSÕES

A matriz de PVDF com HDL superou as de PSF e PES, inviabilizadas por compactação mecânica e resistência viscosa. O teor de 3% de HDL representou a condição ótima nos três métodos avaliados, atingindo permeabilidade hidráulica máxima de 733,28 kg h^{-1} m^{-2} bar^{-1}, fluxo permeado de 50,5 kg h^{-1} m^{-2} a 55,0 °C sob 3 bar e pureza de glicerol de 92,52% ± 2,37% no permeado. A quantificação por periodato comprovou que as membranas modificadas promovem retenção de impurezas graxas no concentrado (74% a 83%), enquanto o permeado atinge purezas de 85% a 93% com livre escoamento do glicerol. O sistema PVDF com 3% de HDL consolida-se como a rota mais eficiente e promissora para o pré-tratamento e valorização da glicerina na indústria do biodiesel.

REFERÊNCIAS

AOCS. Official Method Ea 6-94: Glycerol by Sodium Periodate Oxidation. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 1998.

BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. 2. ed. California: John Wiley & Sons, 2004.

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