

PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS CERÂMICAS

G. IGREJA¹, J. F. MEDEIROS², W. M. MOREIRA³, M. C. S. GOMES⁴, N. C. PEREIRA⁵

^{1,2,3,5} Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Processos Químicos

E-mail para contato: lela_igreja@yahoo.com.br

RESUMO – O biodiesel pode ser obtido pela transesterificação, em que um triacilglicerol reage com um álcool, na presença de um catalisador, para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Após a reação, é necessária a separação e purificação dos ésteres para a obtenção de um produto final que atenda às especificações exigidas para comercialização. Neste trabalho, foi utilizada a ultrafiltração com membranas cerâmicas na purificação do biodiesel produzido a partir da transesterificação etílica de óleos de soja. Os ensaios foram realizados em um módulo de ultrafiltração tangencial com membranas cerâmicas de diâmetros médios de poros de 0,05 μm e 20 kDa. Os resultados demonstraram que a maior quantidade de ácidos graxos livres nos óleos de soja bruto e degomado favoreceu a formação de uma fase aquosa, contendo o glicerol, que foi retida pela membrana. A ultrafiltração foi eficiente e o percentual de glicerol no permeado ficou abaixo do valor máximo especificado, que é de 0,02 %.

1. INTRODUÇÃO

A questão energética está sendo amplamente discutida pelo fato de ser indispensável para a sociedade de hoje em dia. Entretanto, as fontes convencionais, como a de combustíveis fósseis, tendem a entrar em declínio tanto em relação à sua demanda quanto aos problemas ambientais. Deste modo, muitos países estão buscando recursos renováveis e que tenham menor impacto ambiental. Dentre as novas fontes renováveis de energia encontra-se o biodiesel, um biocombustível que atingiu uma produção mundial de 17,6 bilhões de litros ao longo dos últimos 20 anos (AKBAS e ÖZGÜR, 2008; AYTAV e KOCAR, 2013).

Segundo Demirbas (2008) o biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação, na qual reagem triglicerídeos e um álcool para formar ésteres e glicerol, onde um catalisador é necessário para que a reação ocorra. Como a reação é reversível é utilizado álcool em excesso deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos. A glicerina é um subproduto que agrega valor na produção de biodiesel, pois após ser separada do biodiesel e purificada, a mesma pode ser empregada em diversos seguimentos como no setor de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e, até mesmo, na produção de explosivos e resinas alquídicas (MOTA et. al, 2009).

A etapa de separação do glicerol, na maioria das vezes, se dá por decantação ou centrifugação. Em seguida, para se obter biodiesel com pureza elevada dentro das especificações do órgão regulamentador, é feita a purificação. O método mais utilizado para esta etapa é o qual utiliza água, são feitas várias lavagens com até que o glicerol e impurezas sejam eliminados quase que por completo. Entretanto, o uso abundante de água nessa etapa faz com que tenham várias desvantagens no processo como aumento no custo e no tempo de produção e geração de grandes quantidades de efluentes (BERRIOS e SKELTON, 2008).

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes. Estes processos têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais (HABERT et al., 2006).

Gomes et al. (2013) estudou a separação do glicerol através de ultrafiltração, com membranas cerâmicas. Os resultados demonstraram que a aplicação do método é vantajosa, uma vez que elimina o passo de decantação e reduz a quantidade de água usada para a lavagem.

Considerando a utilização de membranas cerâmicas no processo de obtenção do biodiesel o objetivo deste trabalho é analisar as etapas de separação do glicerol e purificação do biodiesel por ultrafiltração na produção de biodiesel etílico de óleos de soja.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matéria-prima

As matérias-primas utilizadas foram óleo de soja bruto, degomado e refinado, álcool anidro e o catalisador hidróxido de sódio. Os óleos foram disponibilizados pela empresa Cooperativa Agroindustrial Cocamar situada na cidade de Maringá, Paraná, e o etanol anidro pela Renuka Vale do Ivaí S/A da cidade de São Jorge do Ivaí, Paraná.

Os óleos de soja foram caracterizados pelas análises de densidade, umidade, viscosidade e acidez.

Densidade: Foi utilizado um picnômetro de 25mL com um termômetro acoplado para determinar as densidades dos óleos.

Umidade: O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer. Para isto, foi utilizado um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

Viscosidade: Um reômetro digital Brookfield modelo DV-III foi utilizado para determinar a viscosidade.

Acidez: O teor de acidez foi determinada de acordo com a metodologia oficial da AOCS.

2.2. Biodiesel

As reações de transesterificação etílica, para produção do biodiesel, foram obtidas conforme as melhores condições encontradas por GOMES (2010). Sendo que a razão molar óleo:etanol foi de 1:7,5 e 1% de catalisador em relação a massa de óleo para os três tipos de óleo. Já em relação à temperatura, para a reação com óleo refinado utilizou-se 45 °C devido sua baixa acidez e 30°C para os óleos degomado e bruto, os quais tem uma acidez mais elevada.

Para o processo de purificação de biodiesel foi utilizado uma unidade piloto de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, instalada no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM, como mostra a Figura 1. As membranas de ultrafiltração utilizadas são membranas cerâmicas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) Shumacher GmbH-Ti em módulo tubular com diâmetro médio de poros de 0,05 e 0,01 μm e área de filtração de 0,005 m^2 .

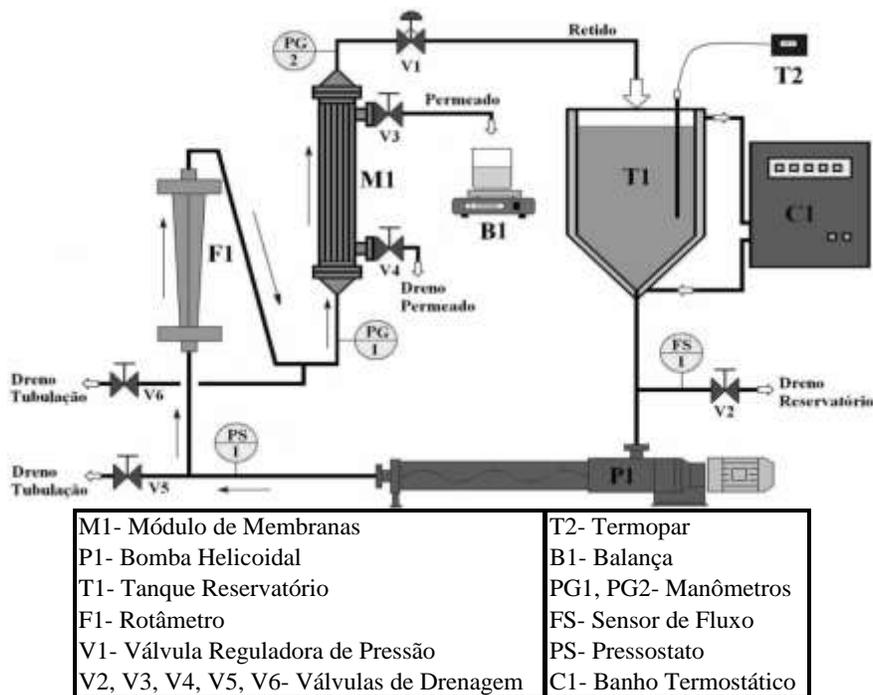


Figura 1 – Módulo de Ultrafiltração.

Após a purificação o biodiesel foi caracterizado pelas mesmas análises aplicadas aos óleos de soja e, também, pelas análises de teor de ésteres e glicerol livre.

Teor de ésteres: Para a quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi utilizada a metodologia da padronização interna, conforme descrita em Visentainer e Franco (2006).

Glicerol livre: O teor de glicerol livre no permeado foi determinado por meio de uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56), sugerida por Dantas (2006).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos de soja refinado, degomado e bruto utilizados para produção do biodiesel foram caracterizados, conforme mostra a Tabela 1, com seus parâmetros físico-químicos.

Tabela 1 – Características físico-químicos dos óleos de soja

Óleo	Densidade (g/cm ³)	Umidade (%)	Viscosidade (mm ² /s)	Acidez (%)
Bruto	0,8653	0,117	24,87	1,29
Degomado	0,9135	0,114	26,46	2,28
Refinado	0,9176	0,06	29,51	0,45

Os valores de densidade e viscosidade encontrados para os óleo degomado e refinado foram semelhantes aos encontrados por Murugesan et al. (2009), sendo que para o óleo bruto os valores estiveram um pouco a baixo. Para a umidade, o óleo de soja refinado obteve o menor valor. Por fim, a acidez o óleo de soja degomado apresentou valor maior, até mesmo do óleo de soja bruto. Isto pode ter ocorrido, provavelmente, devido a qualidade da soja como a empresa fornecedora informou.

Após a etapa de reação de transesterificação, a mistura reacional passou pela etapa de purificação. Para que fossem definidas as melhores condições no processo de ultrafiltração com adição de água acidificada, como já foi previamente estudado por Gomes et al. (2011). Os parâmetros analisados foram: pressão (1 e 2 bar), porcentagem mássica de água (5 e 10%) e de ácido clorídrico (1 e 0,5%).

3.1. Óleo de soja refinado

Para o óleo de soja refinado foram feitos experimentos variando os parâmetros supracitados, sendo que os melhores resultados foram encontrados com pressão de 1 bar, porcentagem mássica de água de 10% e de ácido clorídrico de 0,5%. A maior quantidade de água favoreceu na formação de aglomerados, facilitando que a fase dispersa permeasse pela membrana. O mesmo acontece para o menor gradiente de pressão, atingindo melhores fluxos. Neste caso os valores obtidos para teor de glicerol se enquadraram na legislação, ou seja, menor que 0,02%.

A Figura 2 mostra o comportamento do fluxo do permeado na melhor condição encontrada para os dois tipos de membranas utilizadas, ou seja, poros de 0,05µm e 20 kDa. É possível verificar que com a membrana de 20 kDa consegue obter um fluxo final estabilizado maior (103,67 kg/m².h), sendo que no decorrer do experimento para purificação do biodiesel o comportamento da curva não mostrou nenhuma alteração brusca. Entretanto, ocorreu a formação de fouling, fenômeno comum no processo de separação com membranas.

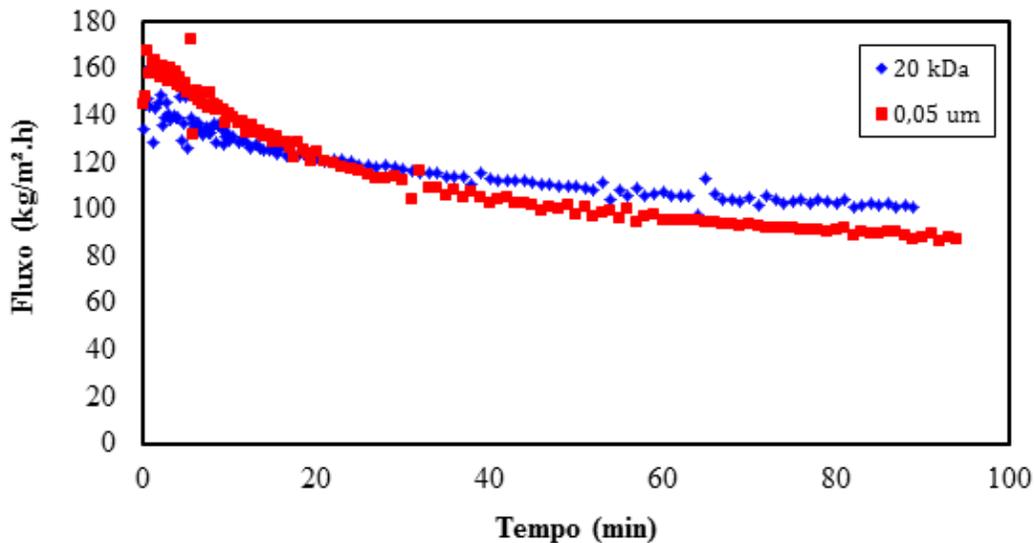


Figura 2 – Fluxo do permeado em função do tempo de filtração com a membrana de 0,05µm e 20 kDa, concentrações de 10% de água e 0,5 % de ácido e pressão de 1 bar.

Definida as melhores condições para a pressão e quantidade de ácido, 1 bar e 0,5%, respectivamente, as mistura reacionais obtidas a partir dos óleos de soja degomado e bruto passaram pela etapa de purificação.

3.2. Óleo de soja degomado

Ao contrário do óleo de soja refinado, melhores resultados foram obtidos com adição de uma menor quantidade de água (5%) na mistura reacional produzida a partir do óleo de soja degomado. O fluxo do permeado tanto para membrana de 20 kDa quanto para de 0,05µm foram menores, porém foi possível a separação do biodiesel e do glicerol.

O fluxo para ambas as membranas foi menor comparado com os fluxos encontrados para o óleo de soja refinado, como pode ser visto na Figura 3. Entretanto, para a membrana de 20 kDa o fluxo permaneceu estável praticamente em todo o experimento, mantendo-se numa faixa entre 40 e 60 kg/m².h. Já para a membrana de poro maior o fluxo não foi tão estável. Apesar de no início e no final serem muito próximos, verificou-se algumas variações na pressão do módulo experimental interferindo no fluxo. Mesmo com este comportamento foi possível realizar a separação e obter teor de glicerol inferior ao limite máximo para as duas membranas.

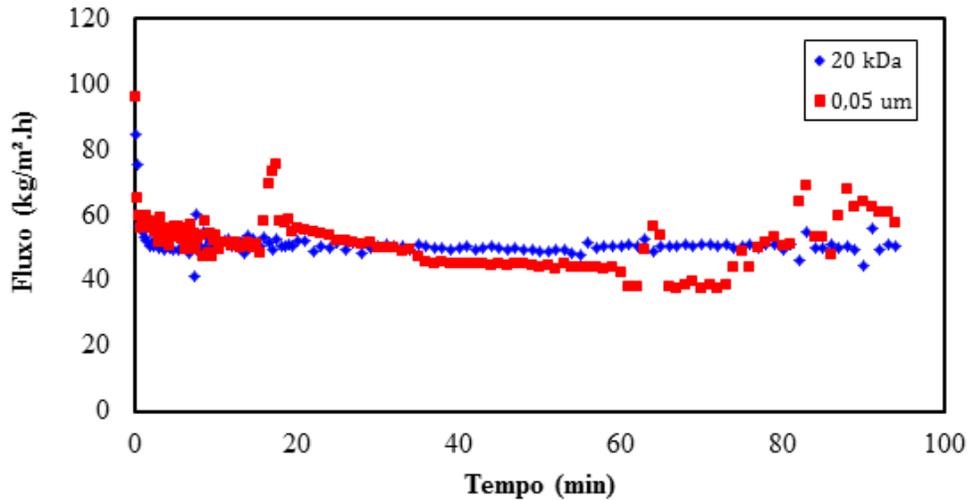


Figura 3 - Fluxo do permeado em função do tempo de filtração com a membrana de 0,05µm e 20 kDa, concentrações de 5% de água e 0,5 % de ácido e pressão de 1 bar.

3.3. Óleo de soja bruto

Assim como para o óleo degomado a melhor condição encontrada foi para 5% de água. Para a membrana de 20 kDa o fluxo que inicialmente era de 120,31 kg/m².h estabilizou após 94 minutos de filtração em, aproximadamente, 103 kg/m².h (Figura 4). Apesar de apresentar alguns pontos fora da curva a ultrafiltração apresentou bom resultado, sendo que a purificação do biodiesel foi alcançada, atingindo porcentagens de glicerol menores que 0,02%.

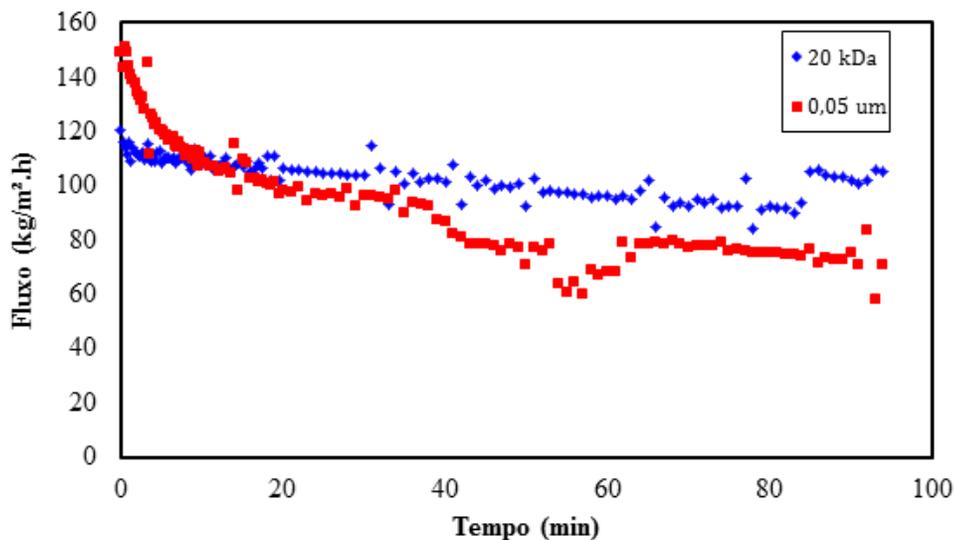


Figura 4 - Fluxo do permeado em função do tempo de filtração com a membrana de 0,05µm e 20 kDa, concentrações de 5% de água e 0,5 % de ácido e pressão de 1 bar.

De acordo com a Figura 4 a curva que mostra o comportamento do experimento realizado com a membrana de 0,05 μm apresentou um declínio acentuado nos primeiros 10 minutos. Após este instante a curva continuou decrescendo tendo outro declive considerável em torno dos 50 minutos. Em seguida o fluxo teve um aumento estabilizando próximo a 72 kg/h.m^2 . Mesmo com um comportamento não muito uniforme a separação foi possível.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para caracterização das amostras de biodiesel obtidas a partir dos três tipos de óleo de soja, onde a separação do glicerol e do biodiesel se mostrou eficaz.

Os valores encontrados para a massa específica e viscosidade cinemática se encontram dentro dos limites exigidos. Para o teor de ésteres e umidade foram encontrados valores abaixo do mínimo e acima do máximo requeridos, respectivamente. A acidez também teve valores elevados, sendo que este parâmetro já mostrou avaria desde a matéria prima. O teor de glicerol livre obteve valores conforme exige a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), menores que 0,2%.

Tabela 2 – Características do biodiesel produzido a partir do óleo de soja bruto, degomado e refinado

Característica	Unidade	Limite	Biodiesel de soja (Permeado)
Massa específica a 20 ^o C	kg/m^3	850-900	858 - 874
Viscosidade Cinemática a 40 ^o C	mm^2/s	3,0-6,0	3,42 - 4,26
Teor de éster, mín	% massa	96,5	80 - 98
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	< 0,02
Umidade, máx	mg/kg	500	497 - 1004
Acidez, máx	mg KOH/g	0,5	0,42-0,845

4. CONCLUSÃO

Considerando os três óleos de soja utilizados, para obter uma separação do glicerol e do biodiesel a pressão de 1 bar e 0,5% de ácido foram eficientes. Em relação à porcentagem de água adicionada na mistura reacional, o óleo de soja refinado necessitou de 10%. Já para os óleos de soja degomado e bruto a adição de 5% de água foi o suficiente para obter biodiesel com teor de glicerol abaixo de 0,02%. Sendo que os melhores resultados foram encontrados utilizando a membrana de 20 kDa para os três tipos de óleo.

A purificação do biodiesel utilizando processo de ultrafiltração com membranas cerâmicas e com adição de água acidificada estudado neste trabalho foi eficaz na obtenção de biodiesel para os três tipos de óleo. Entretanto, considerando o processo de obtenção dos óleos, o óleo bruto se torna a matéria-prima mais adequada para produção de biodiesel utilizando este método, pois deste que se obtém os outros dois, assim elimina várias etapas na produção.

Por fim, a ultrafiltração dispensa a fase de decantação, fazendo a separação e purificação em uma só etapa. Também, há a redução de água no processo, pois não necessita de lavagens com água como nos processos convencionais.

6. REFERÊNCIAS

- AKBAS, C. Y.; OZGUR, E. Biodiesel: an alternative fuel in EU and Turkey. *Energy Sources Part B: Economics, Planning & Policy*. Vol. 3, p243-250. 2008.
- AYTAV, E.; KOCAR, G. Biodiesel from the perspective of Turkey: Past, present and future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 25, p335-350. 2013.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. V. 144, p459-465. 2008
- 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, Joao Pessoa, 2006.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion & Management*. Vol. 49, p125-130. 2008
- GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, v. 352, p. 271-276, 2010.
- GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *J. Membr. Sci.*, v. 378, p. 453-461, 2011.
- GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. “Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology”, *J. Membr. Sci.*, v.431, p.28-36, 2013.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006, 180p.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. Vol. 32. 2009.
- MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non edible oils – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 825-834, 2009.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B., 2006, *Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação*, Ed. Varela, São Paulo, 120p.