

Purificação de biodiesel etílico utilizando membrana polimérica

M. J. ALVES¹, M. I. MARTINS¹, I. G. BARCELOS¹, M. H. M. REIS¹ e V. L. CARDOSO¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: miria@feq.ufu.br

RESUMO – A etapa de purificação do biodiesel, que consiste na remoção de glicerina e demais contaminantes na fase éster, é atualmente uma das maiores preocupações no processo de produção desse biocombustível, uma vez que esta purificação se dá por lavagens sucessivas com água limpa, acarretando em uma grande quantidade de efluente a ser tratado. Neste trabalho propomos a utilização do processo de filtração com membranas de 0,05 µm e pressão transmembrana de 2,5 bar, para purificação do biodiesel etílico. Os valores obtidos para os parâmetros densidade, viscosidade e índice de acidez do biodiesel microfiltrado se encontraram dentro limites estabelecidos pela legislação vigente. A adição de 1,0% (m/m) de água no biodiesel favoreceu a remoção de glicerina. Os resultados obtidos demonstraram que o processo de separação por membranas pode ser adequado para a purificação de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento exacerbado, a busca por fontes alternativas de energia menos impactantes ao meio ambiente tem se mostrado uma premissa para a diminuição da petrodependência e a redução de passivos ambientais. Dentre estas fontes alternativas de energia, o biodiesel vem se destacando nas últimas décadas.

O biodiesel é um éster graxo produzido da reação de transesterificação de fontes lipídicas renováveis, como óleos vegetais, gordura animal ou ainda óleos residuais (Brasil, 2005). A reação de transesterificação tem como objetivo principal a diminuição da viscosidade da matéria-prima, atingindo valores que permitam a utilização do produto obtido em máquinas de ignição, como os tradicionais motores a diesel. Esta reação consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis. O triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta e é convertido em diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático. Os produtos finais da reação devem ser posteriormente separados e purificados (Freedman *et al.*, 1986). O nível de pureza do biodiesel tem fortes efeitos sobre as propriedades do combustível. Particularmente, a presença de glicerídeos e triglicerídeos no combustível pode causar sérios problemas de aplicação. De fato, o combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador.

Uma das etapas críticas do processo produtivo de biodiesel é a purificação do mesmo. Convencionalmente, o biodiesel é purificado por sucessivas lavagens com água limpa. Este processo, além de dispendioso, consome água limpa e gera uma quantidade de efluente a ser tratada. Desta

forma faz-se necessário a busca por alternativas para purificação do biodiesel, que sejam menos impactantes ao meio ambiente.

A tecnologia de purificação por membranas é uma alternativa a ser aplicada para a purificação de biodiesel a fim de se evitar a lavagem com água. O processo de separação por membranas apresenta como grande diferencial em relação a outros processos de purificação, a economia de energia, a alta seletividade, a facilidade de scale-up desses sistemas e a facilidade de operação. Além disso, os processos de separação por membranas na maioria das vezes são realizados a temperatura ambiente, resultando com isso em uma economia de energia.

Para ocorrer o transporte de uma espécie através da membrana, é necessária a aplicação de uma força motriz, que pode ser tanto um gradiente de potencial químico ou elétrico. Como a maioria dos processos de separação ocorrem em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso apenas como diferença de pressão hidráulica, concentração e pressão parcial. Em processos de separação por membranas porosas, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana e o fluxo é fundamentalmente convectivo (Habert et al., 2006).

O maior desafio nos processos de purificação por membranas é o fluxo de permeado, que trata-se de uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de separação por membranas, sendo desejável a máxima taxa de permeação, com mínimo consumo de energia. O fouling e a polarização da concentração são os principais processos que afetam o fluxo e a vida útil da membrana.

Existem na literatura alguns trabalhos relatando a aplicação de membranas para a purificação de biodiesel. He *et al.* (2006) utilizaram uma membrana de fibra oca na purificação de biodiesel e concluíram que o processo de separação por membranas acarreta em uma menor perda de ésteres do que o processo de extração por solventes. Saleh *et al.* (2010a) investigaram os efeitos de sabão, metanol e água no tamanho de partícula de glicerol na purificação de biodiesel, concluindo que a adição de pequenas quantidades de água, melhora a remoção de glicerol no biodiesel. Gomes *et al.* (2011) mostraram que a concentração de água adicionada à mistura desempenha um papel importante na separação de glicerol, bem como no fluxo de permeado, no processo de separação utilizando membranas cerâmicas.

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de aplicação de membranas de microfiltração para purificação de biodiesel etílico, além de verificar a influência da adição de água para aumentar o grau de remoção de glicerina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção do biodiesel

O biodiesel utilizado neste trabalho para filtração em membranas foi produzido utilizando óleo de soja refinado como matéria-prima. A razão molar óleo:etanol utilizada foi de 1:12 com 0,75%

(base mássica) de hidróxido de potássio como catalisador à temperatura de aproximadamente 40°C no período de uma hora.

O catalisador foi misturado com o álcool etílico até completa homogeneização e esta mistura foi pré-aquecida até 40°C. Em seguida, foi adicionado o óleo de soja refinado também pré-aquecido a 40°C. A reação foi conduzida em um reator de 2 L inserido em uma manta aquecedora com agitação mecânica (Figura 1). Ao término de cada reação, o conteúdo reacional foi colocado em um rotaevaporador acoplado a uma bomba a vácuo (350 mmHg) e a banho com temperatura de aproximadamente 80°C para recuperar o excesso de etanol. O conteúdo foi transferido então para um funil para separação das fases éster e glicerina. O tempo de decantação foi de 12 h. A fase éster obtida após o processo de decantação será denominada de biodiesel cru.

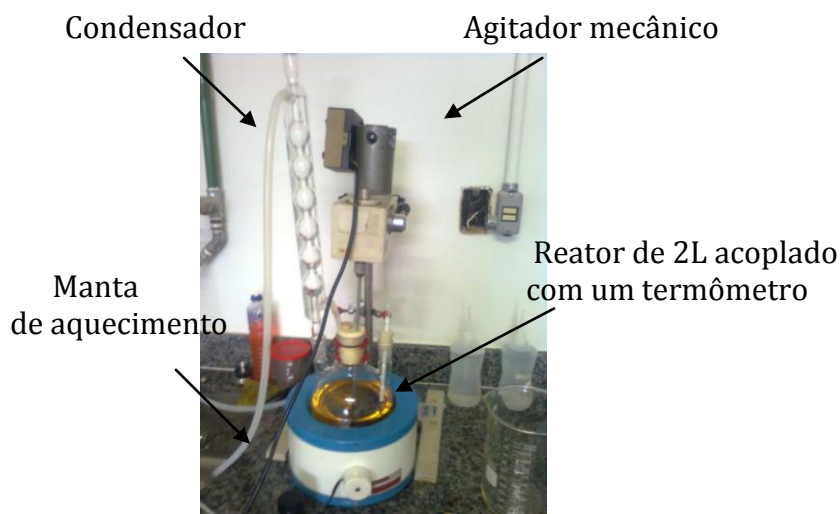


Figura 1 – Esquema de montagem para reação de transesterificação.

2.2. Purificação utilizando membranas

Foi utilizado um módulo de filtração batelada, que fez uso da operação do tipo perpendicular. No módulo foram utilizadas membranas comerciais (Microdyn Technologies Inc, USA) poliméricas de microfiltração planas, de 0,05 μm , com pressão transmembrana de 2,5 bar. Esta pressão foi escolhida por meio de testes preliminares em que foi verificado um fluxo satisfatório através da membrana.

Além das filtrações do biodiesel cru, testes adicionais foram realizados com a adição de pequenas quantidades de água no biodiesel cru antes da filtração. Água deionizada foi adicionada à amostra de biodiesel, em concentrações de 0,2 e 1,0% em peso. A mistura de água e biodiesel foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente utilizando um agitador magnético.

2.3. Lavagem com água destilada

Para fins comparativos, o biodiesel cru foi também purificado pelo processo tradicional de lavagem com água. Para tanto, utilizou-se água destilada aquecida a 50°C a uma razão de 1:1 em volume (água:biodiesel) para a lavagem do biodiesel (He *et al.*, 2006). Esta lavagem foi repetida 3 vezes. O pH da água de lavagem foi monitorado para garantir sua neutralidade. Posteriormente o biodiesel era adicionado em sulfato de sódio anidro (25% do peso de biodiesel) para secagem.

2.4. Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel cru, lavado e permeados, envolveu os parâmetros viscosidade, densidade, glicerina livre, teor de umidade, índice de acidez e teor de umidade.

Para medir a densidade do biodiesel foi utilizado um densímetro graduado em unidades de massa específica de bulbo simétrico calibrado a 20°C, de acordo com a norma ABNT NBR 7148. O teor glicerina livre presente no biodiesel foi determinado pelo método cromatográfico descrito na norma ASTM – D 6584 (Cromatografo Gasoso – Shimadzu - GC-2010 Plus). Já o índice de acidez foi obtido de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). O teor de umidade foi determinado conforme a norma EN ISO 12937 utilizando um Karl Fisher (Metrohm-756 Karl Fischer) e a viscosidade dinâmica foi medida a 40°C e a 40 s⁻¹ utilizando um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield modelo DV – III Ultra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta uma comparação entre os fluxos de filtração das amostras com e sem adição de água.

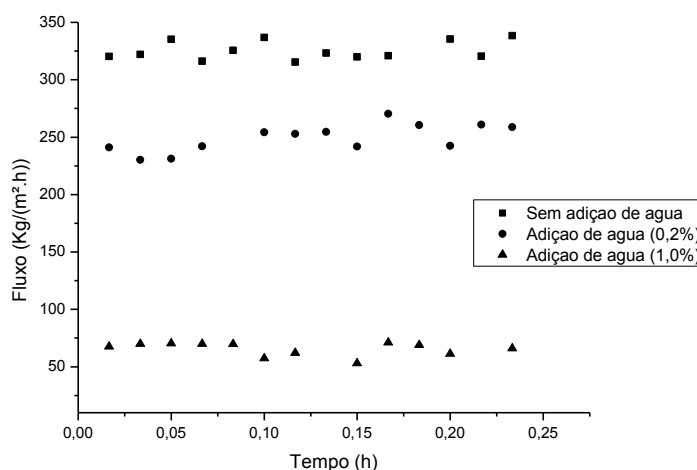


Figura 2 - Fluxos de permeado membrana 0,05 µm para os testes com e sem adição de água.

De acordo com estes resultados, a adição de água diminuiu o fluxo estabilizado observado. Gomes *et al.* (2011) avaliaram a adição de água acidificada na amostra biodiesel cru com 20% em relação ao peso do biodiesel. Estes autores observaram uma queda acentuada no fluxo e um fluxo estabilizado um pouco menor para a amostra com adição de água.

Na Tabela 1 estão demonstrados os resultados obtidos nas análises do biodiesel cru, lavado e permeados, para os parâmetros índice de acidez, viscosidade, densidade, teor de umidade e glicerina livre.

Tabela 1 – Caracterização físico-química do biodiesel cru, lavado e permeados.

Amostra de biodiesel	Densidade (kg/m ³ a 20°C)	Índice de acidez (mg KOH/ g)	Viscosidade dinâmica (mPa s 40 s ⁻¹ a 40°C)	Teor de umidade (ppm)	Glicerina livre (% m/m)
Cru	880	0,11	4,4	2051,2	0,743
Lavado	882	0,27	4,5	2502,6	0,001
Permeado 1 (a)	880	0,14	4,4	2067,9	0,439
Permeado 2 (b)	878	0,12	4,6	2234,0	0,325
Permeado 3 (c)	882	0,12	4,4	2342,7	0,029

(a) Permeado obtido pela microfiltração do biodiesel cru, (b) Permeado obtido pela microfiltração do biodiesel cru com adição de 0,2% de água, (c) Permeado obtido pela microfiltração do biodiesel cru com adição de 1,0% de água.

Para utilização do biodiesel em motores de ignição por compressão, algumas características são muito importantes. Altos valores de glicerina livre e densidade podem acarretar, por exemplo, em problemas nos bicos injetores, assim como um alto índice de acidez pode levar a problemas de corrosão.

No biodiesel a densidade é diretamente ligada a sua estrutura molecular, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do éster, maior será sua densidade, entretanto, a densidade decairá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Impurezas como álcool ou substâncias adulterantes também podem influenciar a densidade do biodiesel (Lobo *et al.*, 2009). Os limites estabelecidos pela ANP vão de 0,850 a 0,900 g cm⁻³. O biodiesel cru produzido já estava dentro dos padrões definidos pela Resolução 14/2012 (Brasil, 2012). É importante ressaltar que os processos de purificação não alteraram a densidade do biodiesel.

Para que o biodiesel possa ser considerado de boa qualidade, este deve estar isento de glicerina livre no final do processo (Hoff, 2009). O biodiesel cru não enquadrava-se dentro do limite estabelecido pela ANP, enquanto que a lavagem conseguiu diminuir o teor de glicerina livre até o limite estabelecido (menor que 0,02%). Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a membrana de microfiltração com tamanho de poro de 0,05 μm não foi eficiente para a diminuição da quantidade de glicerina presente no biodiesel cru até os limites estabelecidos pela ANP.

A adição de pequenas quantidades de água, na concentração de 0,2%, também não resultou em uma redução satisfatória do teor de glicerina livre. A adição de 1,0% de água ao biodiesel antes da filtração auxiliou na remoção de glicerina pela membrana, porém o processo não foi eficiente para diminuir o teor da glicerina até o limite estabelecido pela legislação vigente. A adição de água melhorou a remoção de glicerol, pelo fato dele ser solúvel em água, formando uma fase imiscível com a fase FAME (SALEH et al., 2010b). As moléculas de glicerol juntaram-se as de água, resultando em aglomerados maiores, que foram incapazes de passar através dos poros da membrana.

Os processos de purificação do biodiesel aumentaram o teor de água presente no biodiesel, seja pela adição de água de lavagem no processo tradicional ou por absorção da umidade ambiente no processo de filtração por membranas.

Um alto índice de acidez pode acarretar em problemas de corrosão nos motores, desta forma faz-se necessária a avaliação desta característica (Freitas, 2009). O índice de acidez permitido pela agência reguladora do biodiesel deve ser inferior a 0,5 mg KOH g^{-1} . Tanto o biodiesel cru quanto os purificados já estão dentro desta faixa, não sendo necessário nenhum tratamento para neutralização.

Quanto à viscosidade, sabe-se que a aplicação direta do óleo de soja em motores é limitada pelas suas propriedades físicas, tais como viscosidade, volatilidade e problemas de combustão incompleta, causada pelo caráter insaturado dos óleos vegetais (Ferrari *et al.*, 2005). A norma vigente da ANP determina que a viscosidade dinâmica deva estar entre 2,64 e 5,28 mPa s a 40 $^{\circ}\text{C}$ e a 40 $^{\circ}\text{C}$, desta maneira o biodiesel cru e os biodieseis purificados pelos dois métodos de refino se encontram dentro dos limites da ANP.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a aplicação de uma membrana polimérica de microfiltração para a purificação de biodiesel. A membrana de 0,05 μm não foi capaz de produzir um biodiesel purificado de acordo com os parâmetros exigidos pela legislação, apesar de ter removido parte da glicerina presente no biodiesel cru. Todavia, a adição de 1,0% em peso de água no biodiesel antes da filtração aumentou significativamente a remoção da glicerina. Esses resultados demonstram que o processo de separação por membrana é uma alternativa viável para a purificação de biodiesel, contudo, tamanhos de poros mais específicos e diferentes tipos de membranas devem ser analisados com o intuito de atender a legislação e alcançar a melhor viabilidade possível.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Vale S.A., a CAPES e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- ALVES, C.T.; TORRES, E.A. Otimização do Processo de Lavagem da Planta Piloto de Biodiesel da UFBA II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, p.150-150, Brasília, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7148 :Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro, 2009.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 6584: Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2007. 18p.
- BRASIL - PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – BRASIL- CASA CIVIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF.
- BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal maio de 2012, 2012.
- EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. EN 12937: Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-438. Petroleum products. Determination of content. Coulometric Karl Fischer titration method. 2001. 22p.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Quím. Nova, v.28, n.1, p.19-23, Jan./Fev. 2005.
- FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1357–1380, 1986.
- FREITAS, R.C. de. Biodiesel: Por dentro da matéria-prima. Biodieselbr, Ano 3, n. 13, 2009.
- GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane, J Membrane Sci., 378, 2011, 453-461.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por membranas. Ed.1. Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180p.
- HE, H.Y.; GUO, X.; ZHU, S.L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. JAOCS, v. 83, p. 457 – 460, 2006.
- HOFF, N. M. Biodiesel: Por dentro da matéria-prima. Biodieselbr, Ano 3, n. 13, 2009.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v1:Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos. São Paulo: IMESP, 3. ed., 2008, 147-149.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos Quím. Nova, Vol. 32, No. 6, 2009, 1596-1608.

SALEH, J.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification, *Energy Fuel*, 24, 2010a, 6179- 6186.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBE, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, 89, 2010b, 2260-2266.