

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SEPARAÇÃO DE MISTURAS ANÁLOGAS AO BIODIESEL UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

AUTORES:

Glória Louine Vital da Costa
Liana Franco Padilha
Osvaldo Chiavone-Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

SEPARAÇÃO DE MISTURAS ANÁLOGAS AO BIODIESEL UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Resumo

Considerando as fontes alternativas de biocombustíveis disponíveis, a produção de biodiesel possui um lugar de destaque na sociedade pós-moderna. Industrialmente, a transesterificação é a reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel, obtendo como produtos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Devido a presença de subprodutos e impurezas, são necessários processos adicionais de separação, que provocam aumento nos custos e o tempo de produção do biodiesel final purificado, além de gerar grandes volumes de efluentes. Nas últimas décadas tem-se explorado a aplicabilidade do processo de separação por membranas como método alternativo na separação de biodiesel. O processo possui alta eficiência de separação, é ambientalmente seguro, requer pouco gasto de energia e tem simplicidade operacional e flexibilidade. Nesse contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar a aplicabilidade do processo de separação por membranas poliméricas de Fluoreto de polivinilideno (PVDF) através da purificação de misturas que simulem a composição do biodiesel bruto. Para a realização dos experimentos, foi desenvolvido um sistema de permeação de bancada constituído de um conjunto motor bomba, um módulo de PVC contendo as membranas de ultrafiltração do tipo fibra oca, mangueiras de alta pressão, conexões, válvulas e manômetro, para controle e medição da pressão do sistema, respectivamente. As membranas acondicionadas no módulo continham uma área de membrana de 200 cm² e permeabilidade hidráulica de 226,34 L/h.m².bar. Dois tipos de misturas foram submetidos aos experimentos de separação. O primeiro tipo (AC) possuía em sua composição ácido oleico, etanol e glicerina; e o segundo tipo (OE) composto de oleato de etila, etanol e glicerina. Ambas as formulações foram avaliadas em sistema com recirculação por 100 minutos e com variação na quantidade de cada componente presente. A eficiência de separação para as amostras com presença de ácido oleico foi avaliada baseando-se na análise físico-química de índice de acidez. Para as amostras que possuíam o oleato de etila na composição, a avaliação da eficiência foi realizada através da análise físico-química de índice de éster. As análises foram realizadas tanto para a corrente de permeado quanto para a de concentrado nos dois tipos de misturas desenvolvidos. A realização dos experimentos demonstrou boa eficiência de separação das membranas utilizadas em ambos os tipos de misturas avaliadas. Diante disso, o uso da tecnologia de separação por membranas pode ser uma alternativa viável para aplicação no processo de separação do biodiesel, intensificando sua cadeia produtiva.

Palavras-chave: Biocombustível, ultrafiltração, membranas poliméricas, fibra oca.

Abstract

Considering the alternative sources of biofuels available, biodiesel production has a prominent place in postmodern society. Industrially, transesterification is the most widely used reaction to obtain biodiesel, producing fatty acid alkyl esters (biodiesel) and glycerol as products. Due to the presence of by-products and impurities, additional separation processes are required, which increase costs and production time of the final purified biodiesel, in addition to generating large volumes of effluents. In recent decades, the applicability of membrane separation process has been explored as an alternative method for separating biodiesel. The process has high separation efficiency, is environmentally safe, requires little energy expenditure, and is operationally simple and flexible. In this context, this study aims to evaluate the applicability of the separation process using polymeric membranes made of

polyvinylidene fluoride (PVDF) through the purification of blends that simulate the composition of crude biodiesel. To carry out the experiments, a benchtop permeation system was developed, consisting of a motor-pump, a PVC module containing hollow fiber ultrafiltration membranes, high-pressure hoses, connections, valves and a pressure gauge, to control and measure the system pressure, respectively. The membranes stored in the module had a membrane area of 200 cm² and a hydraulic permeability of 226.34 L/h.m².bar. Two types of blends were subjected to the separation experiments. The first type (AC) had oleic acid, ethanol and glycerin in its composition; and the second type (EO) was composed of ethyl oleate, ethanol and glycerin. Both formulations were evaluated in a system with recirculation for 100 minutes and with variation in the quantity of each component present. The separation efficiency for samples with the presence of oleic acid was evaluated based on the physicochemical analysis of the acidity index. For samples that had ethyl oleate in their composition, the efficiency evaluation was performed through the physicochemical analysis of the ester index. The analyses were performed for both the permeate and concentrate streams in the two types of blends developed. The experiments demonstrated good separation efficiency of the membranes used in both types of blends evaluated. In view of this, the use of membrane separation technology may be a viable alternative for application in the biodiesel separation process, intensifying its production chain.

Keywords: Biofuel, ultrafiltration, polymeric membranes, hollow fiber.

Introdução

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), os biocombustíveis podem ser definidos como derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.

A produção de energia a partir de biocombustíveis apresenta várias vantagens, tais como, redução da dependência de importação de petróleo, o que possibilita equilíbrio da balança comercial, economia sustentável com desenvolvimento de baixo CO₂, promove a segurança energética e desenvolvimento rural, possibilita o crescimento dos países em desenvolvimento, estabelecimento de novas indústrias e novas tecnologias e ampliação dos produtos oferecidos com a possibilidade de aproveitar os resíduos gerados agregando valor ao produto, além de geração de emprego e renda (Mäki *et al.*, 2021).

Considerando as fontes alternativas de biocombustíveis disponíveis, a produção de biodiesel possui um lugar de destaque na sociedade pós-moderna, devido ao fato deste biocombustível ser biodegradável, não tóxico e um excelente lubrificante (Gonçalves, 2021). Industrialmente, a transesterificação é a reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel. Nesta etapa, triglicerídeos são reagidos com um álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, e produzem ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol

Após a transesterificação, um processo de separação e purificação é necessário para garantir a qualidade do biodiesel produzido. Ou seja, limitar a presença de impurezas no biocombustível a ser usado como glicerol, álcool não reagido, catalisador residual, glicerídeos (TG, DG, MG) não reagidos, sabão e água. O método mais tradicional de separação e purificação de biodiesel é por via úmida, onde é introduzida a água no processo de separação do biodiesel, e que desta forma, acaba aumentando os

custos e os tempos de produção do biodiesel final purificado, além de gerar grandes volumes de efluentes, que requerem tratamento para sua reutilização ou descarte (Oliveira *et al.*, 2020).

Infelizmente, o consumo mundial de biodiesel tem sido limitado pelo seu custo de produção, seu processo de purificação é responsável por 15 a 30% do custo operacional total (Sitepu *et al.*, 2020). Assim, os problemas associados aos métodos convencionais de separação de biodiesel resultaram no impulsionamento da exploração de novas tecnologias para a realização dessa etapa do processo de produção.

Alternativamente, existe um grande potencial da aplicação da tecnologia de membranas nos processos de separação do biodiesel. Membranas são materiais que atuam como barreiras que permitem a separação de determinados componentes. Esses materiais funcionam como a interface entre dois fluidos que possibilita separar seletivamente uma corrente de alimentação em duas outras através de uma força motriz aplicada. Por alcançar um biodiesel altamente qualificado, a aplicação de membranas tem atraído atenção considerável, sendo uma área muito promissora. O processo possui alta eficiência de separação, é ambientalmente seguro, requer pouco gasto de energia e tem simplicidade operacional e flexibilidade (Chozhavendhan *et al.*, 2020).

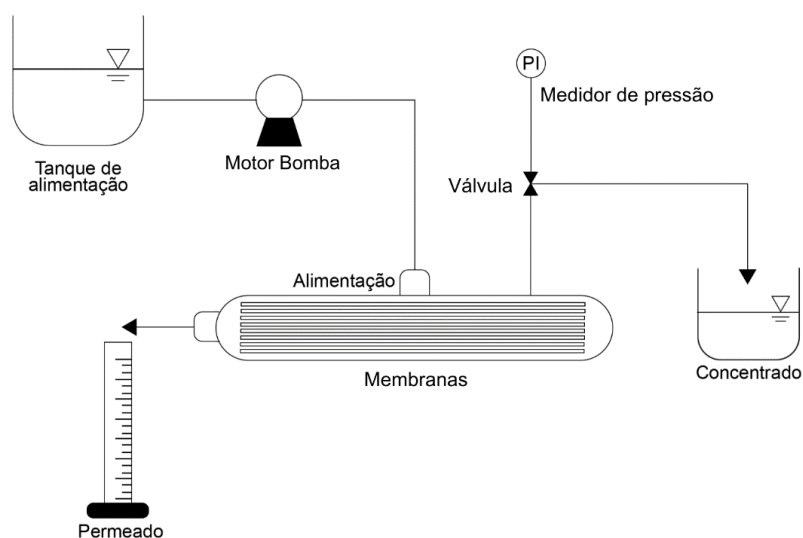
Nesse contexto, o presente trabalho busca estudar e avaliar a aplicabilidade do processo de separação por membranas na etapa de separação e purificação do biodiesel, por meio da realização de experimentos de separação com misturas que simulam a composição deste biocombustível.

Metodologia

Sistema de bancada e características das membranas

Para a realização dos experimentos, foi construído um sistema de permeação de bancada constituído de um conjunto motor - bomba, um módulo contendo as membranas de ultrafiltração de PVDF do tipo fibra oca, mangueira de alta pressão, tubo de material PVC, conexões, válvula e manômetro, para controle e medição da pressão do sistema. A representação do sistema montado está apresentada na Figura 1 e as suas principais características estão descritas na Tabela 1.

Figura 1 – Sistema de permeação de bancada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 1 - Características do módulo de membrana.

Tipo de membrana	Ultrafiltração
Material polimérico	Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)
Diâmetro do módulo (mm)	20
Comprimento do módulo (cm)	19
Volume do módulo (cm ³)	59,70
Área de membrana (cm ²)	200
Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar)	226,34
Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	2350,53

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Separação das misturas e determinação da eficiência de separação

Inicialmente, as membranas escolhidas para compor o sistema de permeação foram aplicadas na separação de misturas com ácido oleico, etanol e glicerina. A escolha da composição da mistura foi feita levando em consideração a matéria prima (óleo de soja) para a produção do biodiesel, um álcool de cadeia curta, e o principal subproduto (glicerina).

Em seguida, as membranas foram aplicadas na separação de misturas com oleato de etila, etanol e glicerina. O oleato de etila é o éster etílico obtido através da esterificação do ácido oleico com o etanol, e por definição, o biodiesel é um biocombustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ANP, 2023). Nesse contexto, o oleato de etila representa, de forma simplificada, o biodiesel pós-reação.

Os testes foram conduzidos em um sistema com recirculação, pressão de 1 bar, durante 100 minutos, com intervalo de 20 minutos entre os tempos. A cada tempo, foram retiradas amostras para avaliar a eficiência de separação. Para diferenciar as misturas, propôs-se a seguinte nomenclatura: AC75 – mistura com 75% de ácido oleico na composição; AC80 – mistura com 80% de ácido oleico na composição; AC85 – mistura com 85% de ácido oleico na composição; OE75 – mistura com 75% de oleato de etila na composição; OE80 – mistura com 80% de oleato de etila na composição; e OE85 – mistura com 85% de oleato de etila na composição. Os experimentos foram realizados de acordo com as concentrações expressas na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações propostas para as misturas com o ácido oleico.

Componente	Concentração (% m/m)					
	AC75	AC80	AC85	OE75	OE80	OE85
Ácido oleico	75,0	80,0	85,0	-	-	-
Oleato de etila	-	-	-	75,0	80,0	85,0
Álcool etílico	12,5	10,0	7,5	12,5	10,0	7,5
Glicerina	12,5	10,0	7,5	12,5	10,0	7,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A determinação da eficiência de separação do ácido oleico por meio das membranas foi feita através da análise físico-química de índice de acidez, adaptada do método Ca 5a-40 (AOCS, 2009). O índice de acidez é determinado como sendo a razão do volume de base gasto na titulação pela massa da amostra analisada. A eficiência de separação do módulo para as misturas com ácido oleico foi determinada pela Equação 1.

$$ES (\%) = 100 - \left[\left(\frac{IA_0 - IA_{AM}}{IA_0} \right) \times 100 \right] \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: ES (%) é a eficiência de separação; IA_0 representa o índice de acidez inicial da mistura e IA_{AM} representa o índice de acidez da amostra da corrente de concentrado.

A determinação da eficiência de separação do oleato de etila por meio das membranas foi feita através da análise físico-química de índice de éster. O procedimento experimental para a determinação desse parâmetro é realizado através do índice de acidez e índice de saponificação. O índice de éster foi calculado pela diferença entre os valores de índice de acidez e índice de saponificação, conforme descrito por IAL (2008).

A eficiência de separação do módulo para as misturas com oleato de etila foi determinada pela Equação 2.

$$ES (\%) = 100 - \left[\left(\frac{IE_0 - IE_{AM}}{IE_0} \right) \times 100 \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: ES (%) é a eficiência de separação; IE_0 representa o índice de éster inicial da mistura e IE_{AM} representa o índice de éster da amostra nas correntes de concentrado e permeado.

Resultados e Discussão

Misturas com ácido oleico

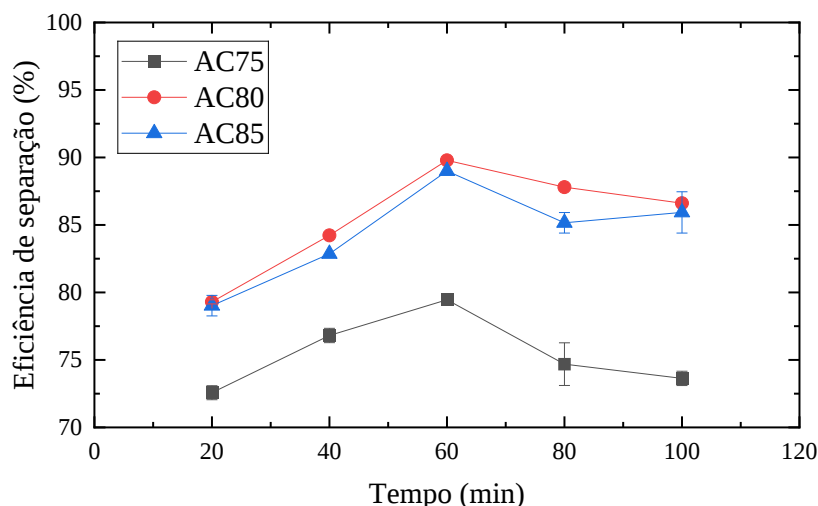
O biodiesel bruto, quando sintetizado pela transesterificação, contém diversas impurezas como álcool não reagido, glicerol livre, sabão, AGL, água, catalisador residual e glicerídeos (Ostojčić *et al.*, 2020). Diante disso, a utilização de misturas de três componentes simplifica o estudo e ainda sim, garante resultados satisfatórios, visto que, os principais componentes do biodiesel estão representados no sistema.

Por ser uma mistura de componentes e concentração conhecida, a determinação da eficiência de separação foi realizada com base no índice de acidez do ácido oleico. Os valores médios da eficiência de separação do ácido oleico das misturas estão representados graficamente na Figura 3.

Através do gráfico (Figura 3), é possível notar que as membranas de ultrafiltração de PVDF atingiram o máximo de eficiência no intervalo de tempo de 60 min. As três misturas utilizadas nos experimentos apresentaram o mesmo comportamento. De modo que, após 1h de circulação, a eficiência de separação decaiu. Segundo apresentado no gráfico, os valores máximos de separação obtidos foram 79,46%, 89,79% e 89,00%, para as misturas AC75, AC80 e AC85, respectivamente. Tais valores possibilitam afirmar que as membranas utilizadas retiveram grande parte do ácido carboxílico presente na corrente de alimentação.

Além disso, através dos dados coletados é possível observar uma tendência de que as misturas com maior porcentagem do ácido oleico, obtiveram maiores valores de eficiência. Um dos motivos que pode ter sido responsável por este comportamento é o caráter hidrofílico da membrana, fazendo com que ela não tivesse afinidade com o ácido oleico e consequentemente, facilitando a sua rejeição.

Figura 3 – Eficiência da separação das misturas com ácido oleico na corrente de concentrado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em relação a corrente de permeado, nestes experimentos não foi possível detectar acidez pela técnica utilizada, o que indica um valor de acidez muito baixo. Dessa forma, a corrente de permeado não continha quantidades mensuráveis de ácido oleico pela técnica de índice de acidez. Segundo alguns autores, o glicerol e o etanol têm fortes interações com o grupo -OH (Hajilary; Rezakazemi; Shirazian, 2019), apresentados no material polimérico da membrana por meio de ligações de hidrogênio, o que facilita o transporte desses componentes através da membrana, permitindo a sua permeação. Nesse contexto, a não detecção da acidez na corrente de permeado sugere uma maior quantidade de álcool e glicerina. Outro ponto que justifica essa impossibilidade de detecção, refere-se ao caráter hidrofílico da membrana, conforme destacado anteriormente.

Misturas com oleato de etila

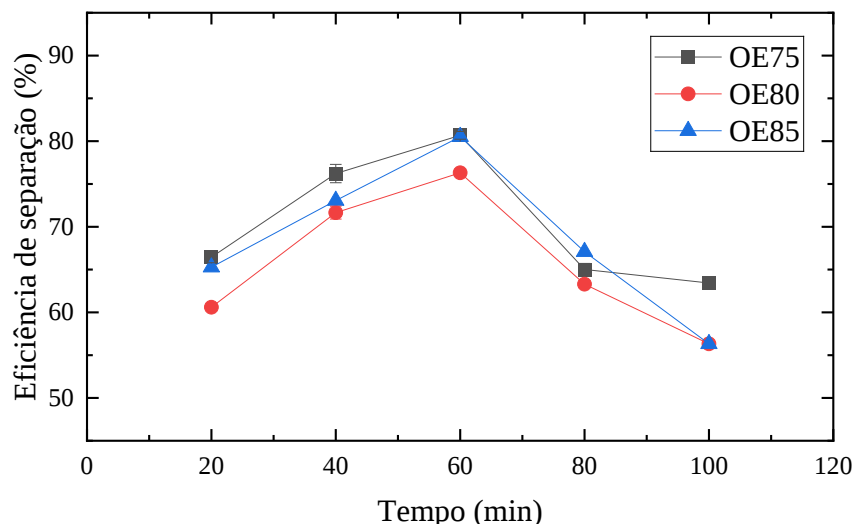
Após os ensaios de separação com as misturas contendo o ácido carboxílico, foi realizado experimentos com o oleato de etila, sendo este, o principal produto da reação de esterificação entre o ácido oleico e etanol. O oleato de etila é um éster graxo de ampla aplicação e presente na composição do biodiesel, quando utilizado o etanol na reação de síntese (Nguyen *et al.*, 2020).

Os valores médios da eficiência de separação das misturas com oleato de etila na corrente de concentrado estão representados graficamente na Figura 4.

Segundo os dados expostos no gráfico (Figura 4), observa-se que as misturas com oleato de etila obtiveram valores semelhantes de eficiência de separação na corrente de concentrado quando comparadas as misturas com ácido oleico. Este resultado observado está de acordo com o esperado, visto que, o oleato de etila é uma molécula de tamanho semelhante ao ácido oleico.

Além disso, de forma similar às misturas anteriores, após o período de 60 min de circulação, os valores do parâmetro avaliado decaíram significativamente. Os valores máximos obtidos foram 80,68%, 76,31% e 80,52%, para as misturas OE75, OE80 e OE85, respectivamente. Os resultados sugerem que as membranas poliméricas utilizadas foram eficientes na retenção do éster (biodiesel).

Figura 4 – Eficiência da separação das misturas com oleato de etila na corrente de concentrado.

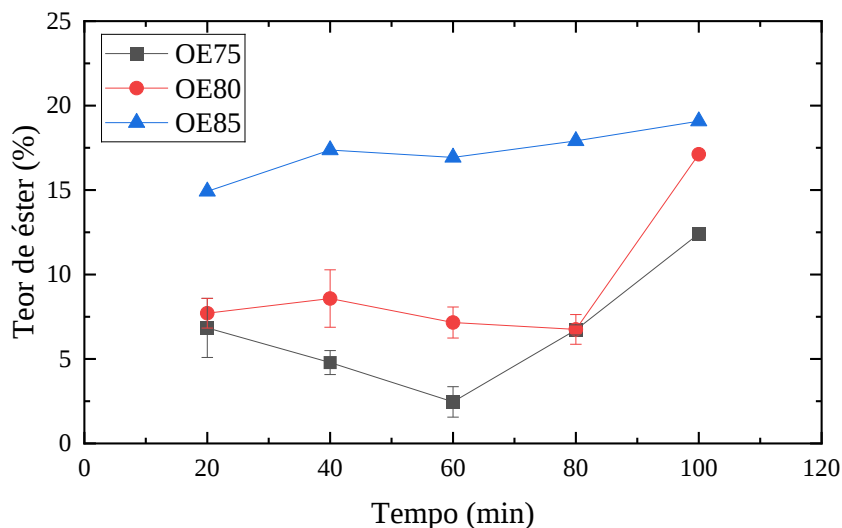


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os valores médios de teor de éster das misturas com oleato de etila na corrente de permeado estão representados graficamente na Figura 5.

A determinação do teor de éster corrente de permeado possui um objetivo diferente do avaliado na corrente de concentrado. Conforme visto pelo gráfico anterior (Figura 4), a membrana polimérica utilizada retem as moléculas de oleato de etila com maior facilidade do que os componentes restantes da mistura, ou seja, o álcool e a glicerina permeiam através do sistema. Desse modo, o teor de éster foi calculado para observar qual a porcentagem de éster que consegue passar pela membrana. Diante disso, espera-se que os valores nessa corrente seja os menores possíveis.

Figura 5 – Teor de éster das misturas com oleato de etila na corrente de permeado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Através do gráfico (Figura 5), é possível observar que a mistura com a maior concentração de oleato de etila (OE85) obteve os maiores valores de éster na corrente de permeado, sugerindo que a alta concentração de éster permitiu que uma maior quantidade deste componente permeasse a membrana. Além disso, a mistura OE85 apresentou um comportamento consideravelmente estável ao longo dos 100

min de experimento, com variação de 14,92 a 19,08%. Por outro lado, a mistura com menor concentração de oleato de etila (OE75), obteve os menores valores de teor de éster em todos os tempos, com valor mínimo de éster permeado de 2,46% no tempo de 60 min.

Conclusões

A realização dos experimentos demonstrou boa eficiência de separação das membranas utilizadas em ambos os tipos de misturas avaliadas. Em relação a separação das misturas, o valor máximo de separação obtido com a presença do ácido oleico foi de 89,79%, para a mistura AC80. Quanto as misturas com o oleato de etila, o valor máximo obtido na corrente de concentrado foi de 80,68%, para a mistura OE75. Os resultados obtidos sugerem que as membranas poliméricas utilizadas foram relativamente eficientes na retenção do éster (biodiesel). Diante disso, o uso da tecnologia de separação por membranas pode ser uma alternativa viável para aplicação no processo de separação do biodiesel, intensificando sua cadeia produtiva.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao Programa de Recursos Humanos PRH 44.1, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a FINEP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

CHOZHAVENDHAN, S. *et al.* A review on influencing parameters of biodiesel production and purification process. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 1-2 (2020), 1-6. 2020.

GONÇALVES, T. J. D. **Avaliação do uso da fibra do coco como adsorvente para purificação do biodiesel e da glicerina**. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química - Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

HAJILARY N.; REZAKAZEMI M.; SHIRAZIAN S. Biofuel types and membrane separation. **Environ Chem Lett**. 17(1):1–18. 2019.

MÄKI, E. *et al.* Drivers and barriers in retrofitting pulp and paper industry with bioenergy for more efficient production of liquid, solid and gaseous biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, n. April, 2021.

NGUYEN, H. C. *et al.* Microwave-Assisted Noncatalytic Esterification of Fatty Acid for Biodiesel Production: A Kinetic Study. **Energies** 2020, 13, 2167.

OLIVEIRA, R. S. *et al.* Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 121-128, 2020.

OSTOJČIĆ M. *et al.* Membrane Filtration as an Environmentally Friendly Method for Crude Biodiesel Purification. **Kem u Ind**. Mar. 2020.

SITEPU, E. K. *et al.* Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock Renew. **Sustain. Energy Rev.**, 123, Article 109762. 2020.