



Periódico Eletrônico

Fórum Ambiental

da Alta Paulista

ISSN 1980-0827
Volume 9, Número 1, 2013

Aplicação de Novas
Tecnologias Sustentáveis



Título do Trabalho

ANÁLISE DO TEOR DE GLICEROL NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA POR ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS CERÂMICAS.

Nome do Autor (a) Principal

Janaina dos Santos de Miranda.

Nome (s) do Coautor (a) (s)

Gabriela Lela da Igreja; Gredson Keiff Souza.

Nome (s) do Orientador (a) (s)

Nehemias Curvelo Pereira; Maria Carolina Sérgi Gomes.

Instituição ou Empresa

Universidade Estadual de Maringá.

Instituição (s) de Fomento

Universidade Estadual de Maringá.

E-mail de contato

janamiranda.eq@gmail.com

Palavras-chave

Biodiesel. Membranas cerâmicas. Ultrafiltração.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação constante com os impactos ambientais causados pela emissão de gases poluentes e a tendência de escassez de petróleo impulsionaram a discussão sobre o uso do biodiesel, que é combustível biodegradável, não tóxico, essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, e produz queima mais limpa. (Biodiesel B20, 2013). O método mais comum para produção de biodiesel é a transesterificação, em que triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras reagem com álcool na presença de catalisador originando uma mistura final composta por ésteres alquílicos de ácidos graxos,



álcool residual, glicerol, catalisador e glicerídeos. Estes e outros contaminantes presentes no biodiesel podem causar problemas operacionais e ambientais e devem ser separados para que os ésteres possam ser utilizados como combustível (VAN GERPEN et al., 2004).

Os métodos convencionais de separação do glicerol são a decantação e a centrifugação. Ambos apresentam desvantagens como o longo tempo requerido na decantação e o custo elevado das centrífugas (VAN GERPEN et al., 2004). Sendo assim, um processo alternativo de separação, utilizando membranas, apresenta muitas vantagens e boas perspectivas de utilização nas etapas de separação e purificação de biodiesel.

Na área de produção de biodiesel, existem estudos publicados, dentre eles um focado no emprego de membranas na etapa de purificação, após a separação por decantação (SALEH et al., 2011). A utilização de membranas na separação do glicerol, sem decantação prévia, foi estudada em trabalhos anteriores (GOMES et al., 2011) e os resultados mostraram grande potencial de aplicação.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é analisar a aplicabilidade do processo de ultrafiltração com membranas cerâmicas na separação e purificação do biodiesel etílico produzido a partir de óleos de soja refinado e degomado.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são: produzir biodiesel a partir de óleos de soja (degomado e refinado); analisar a proporção de água acidificada adicionada na mistura; aplicar a ultrafiltração na etapa de purificação; analisar o fluxo permeado da membrana; analisar a retenção de impurezas na membrana; analisar a qualidade do produto final pela análise do glicerol livre no permeado.

4 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados com óleo de soja refinado e degomado, ambos fornecidos pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar (Maringá, Paraná) com as seguintes características, determinadas de acordo com a metodologia da AOCS: óleo refinado,



densidade de 917,60 kg/m³ e 0,43% de acidez e óleo degomado, densidade 921,67 kg/m³ e 0,93% de acidez. A reação de transesterificação foi realizada em balão de fundo chato de 3 bocas acoplado a um sistema com agitador e banho termostático, conforme as condições ótimas sugeridas por Gomes et al. (2011), a saber, razão molar óleo:álcool de 1:7,5, 1% de catalisador em relação à massa de óleo, sendo temperatura de 45 °C para o óleo de soja refinado e 30 °C para o óleo degomado. A reação se processou por 1 hora.

A umidade presente na mistura reacional obtida forma uma emulsão com o triacilglicerol, o álcool em excesso, o catalisador e o glicerol, que dificulta o processo de separação por membranas. Então, foi adicionada água acidificada (0,5% HCl) na concentração mássica de 10% em relação à massa total de mistura, para neutralizar o catalisador e transformar os sabões em sais solúveis em água, de forma a se ter uma fase dispersa aquosa, contendo substâncias solúveis em água, diminuindo a miscibilidade do glicerol nos ésteres e facilitando a coalescência das moléculas de glicerol, água, sais e álcool, formando aglomerados maiores que ficam retidos na membrana.

Esta mistura foi alimentada no módulo de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/Al, instalada no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM. Esta unidade contém membranas cerâmicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Shumacher GmbH-Ti 01070) em módulo tubular com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm, área de filtração de 0,005 m² e diâmetros médios de poros de 0,05 μm e 20 kDa. Neste módulo, os experimentos foram realizados na pressão de 10⁵ Pa, regulada por válvula manual e temperatura de 50 °C, controlada por um banho termostático. Todos os experimentos foram realizados com uma vazão de 750 L/h. Ao final do processo, o permeado foi coletado e o concentrado totalmente recirculado para o tanque de alimentação. O fluxo permeado foi obtido por meio da determinação da massa de permeado coletada em função do tempo, medida em uma balança semi-analítica (BG 4000 – Gehaka), e calculado de acordo com a equação 1.

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

em que J_{perm} é fluxo (kg/h.m²), m_p é massa de permeado (kg) recolhida no intervalo de tempo t (h) e A é área de permeação da membrana (m²). O permeado obtido foi levado a um sistema de evaporador rotativo operando à vácuo (600 mmHg) acoplado a um banho termostático à 65°, para retirada de álcool restante na amostra.



Após a evaporação, o biodiesel passou por análise de densidade, em que se utilizou um picnômetro de 25mL previamente calibrado com água destilada, e análise do teor de glicerol livre, feita por meio de metodologia modificada da AOCS (Ca 14-56), sugerida por Dantas, 2006. O percentual mássico de glicerol foi calculado de acordo com a equação apresentada por GOMES et al., 2011.

Após o ensaio de ultrafiltração, foi feita a limpeza das membranas, que continham placas de glicerol incrustadas na superfície (tortas). Para isso, as membranas foram colocadas em seguidos banhos ultrassônicos com soluções de NaOH 1%, ácido cítrico 1% e água deionizada (neutraliza o pH da membrana) a 70°C, por 12 minutos cada vez, repetidas vezes, até que a solução estivesse totalmente limpa.

5 RESULTADO (S)

Pode-se inferir do Gráfico 1, de fluxo para mistura reacional de óleo de soja refinado para as duas membranas, que no início da filtração, o aumento da concentração da fase dispersa na superfície da membrana de 0,05 μ m proporciona uma resistência adicional à permeação, ocasionando uma queda no fluxo de permeado. Com o passar do tempo, essa resistência diminui, já que o diâmetro de poro maior facilita que aglomerados menores (deformados devido ao efeito da pressão) adentrem os poros da membrana levando à visualização do fenômeno de polarização da concentração e *fouling* do fluxo. Porém, para a membrana de 20kDa não há declínio no início, pois o diâmetro de poro é menor e a fase aquosa retida na sua superfície não pode permeá-la. Com isso, uma maior quantidade de biodiesel permeia a membrana, fazendo com que a fase contínua se concentre em glicerol, causando aumento de concentração na superfície da membrana, que se compacta formando a torta, acusando a queda brusca do fluxo. Para os diferentes diâmetros de poros da membrana, o fluxo se estabeleceu em valores muito próximos.

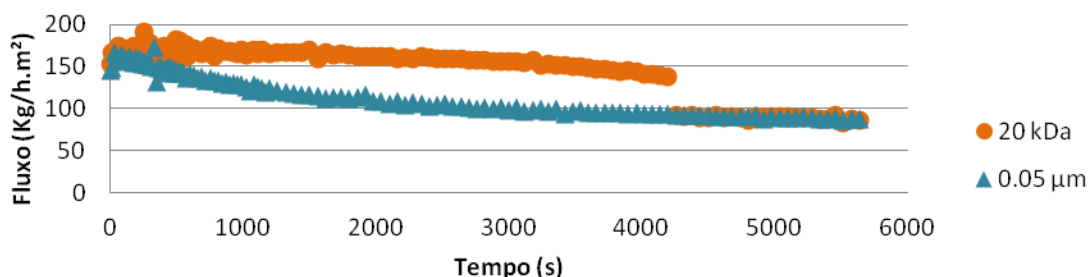


Gráfico 1: Fluxo permeado em função do tempo de filtração, para mistura reacional de óleo de soja refinado com 10% de água acidificada (0,5% HCl), Membranas 0,05µm e 20kDa, 10⁵Pa, 50°C.

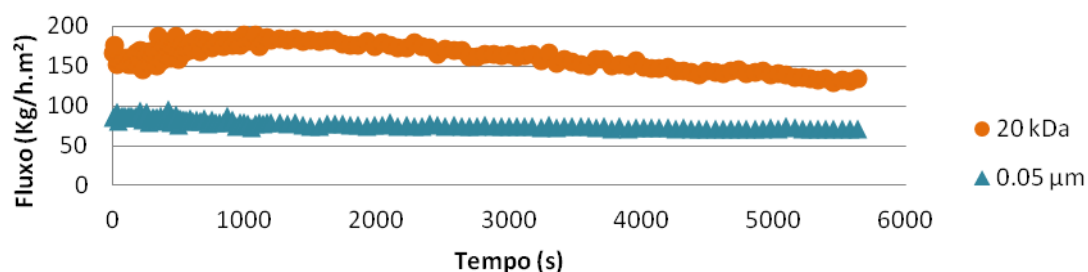


Gráfico 2: Fluxo permeado em função do tempo de filtração, para mistura reacional de óleo de soja degomado com 10% de água acidificada (0,5% HCl), Membranas 0,05µm e 20kDa, 10⁵Pa, 50°C.

Os fluxos obtidos na ultrafiltração da mistura reacional produzida a partir do óleo de soja degomado são apresentados no Gráfico 2 acima. Percebe-se que a maior acidez do óleo de soja degomado, favorece a coalescência da fase aquosa, proporcionando a formação de aglomerados de glicerol de maior tamanho. Conseqüentemente, há uma menor queda do fluxo para os dois diâmetros de poro avaliados, pois o fenômeno de polarização da concentração na superfície da membrana é compensado pelo efeito difusivo mássico favorecido pelo fluxo. Com isso, o efeito *fouling* é reduzido, havendo uma queda suave do fluxo, ou até mesmo um aumento do fluxo no início do processo, como para a membrana de 20kDa. Isso ocorre devido ao fato dessa membrana possuir um menor diâmetro de poro, assim há pouca aderência dos aglomerados na superfície, o qual é compensado pelo efeito difusivo. Já na membrana de 0,05µm, o maior diâmetro de poro favorece a aderência dos aglomerados na superfície, havendo a formação de torta que oferece uma resistência ao fluxo e, conseqüentemente, sua queda. Como resultado, o fluxo permeado estabilizado é maior para a membrana de menor tamanho de poro.

Segundo as normas da ANP (2011), a densidade do biodiesel deve estar na faixa 850-900 kg/m³ e o teor de glicerol deve ser menor que 0,02%. Portanto, analisando os



dados das Tabelas 1 e 2, verifica-se que ambos os óleos, proporcionaram biodiesel comercialmente satisfatório em relação à densidade. Já analisando o teor de glicerol, a purificação do biodiesel de óleo degomado proporcionou resultado dentro das especificações, enquanto a de óleo refinado apresentou variância nos valores, sendo alguns acima do limite de especificação, sendo considerado insatisfatório.

Tabela 1: Teor de glicerol e densidade do biodiesel de óleo de soja refinado tratado com água acidificada (10% H₂O : 0,5% HCl) e purificado a 10⁵ Pa e 50 °C

| Membrana | Glicerol (%) | Fase Aquosa (%) | Densidade (kg/m ³) |
|----------|--------------|-----------------|--------------------------------|
| 0,05 µm | | 10,87 | 874,30 |
| 0,05 µm | 0,0077 | - | 874,40 |
| 20 kDa | 0,0102 | - | 872,90 |
| 20 kDa | 0,0210 | - | 874,80 |

Tabela 2: Teor de glicerol e densidade do biodiesel de óleo de soja degomado tratado com água acidificada (10% H₂O : 0,5% HCl) e purificado a 10⁵ Pa e 50 °C

| Membrana | Glicerol (%) | Fase Aquosa (%) | Densidade (kg/m ³) |
|----------|--------------|-----------------|--------------------------------|
| 0,05 µm | 0,0010 | - | 870,00 |
| 0,05 µm | 0,0007 | - | 869,70 |
| 20 kDa | 0,0009 | - | 870,60 |
| 20 kDa | 0,0011 | - | 869,90 |

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ultrafiltração da mistura reacional obtida a partir do óleo de soja refinado não foi eficiente na remoção do glicerol, pois levou a casos de teor acima de 0,02%. Já a maior acidez do óleo de soja degomado fez com que o biodiesel produzido apresentasse características dentro dos limites especificados pela ANP, fazendo com que o processo utilizado se mostrasse mais vantajoso para este biodiesel. Pode-se dizer que a purificação de biodiesel por ultrafiltração apresenta vantagens por não necessitar decantação prévia para separação das fases e reduzir a quantidade de água utilizada na lavagem.

REFERÊNCIAS



Periódico Eletrônico

Fórum Ambiental

da Alta Paulista

ISSN 1980-0827

Volume 9, Número 1, 2013

Aplicação de Novas
Tecnologias Sustentáveis



ANAP

ANP, 2011. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Relatório Mensal do Biodiesel**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=58819&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1325941677039>> Acesso em: 06 agosto 2013.

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, João Pessoa, 2006).

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; AROOYO, P. A. **Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane**. Journal of Membrane Science, v. 378, p. 453 - 461, 2011.

SALEH, J.; DUBÉ, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1305-1310, 2011.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Nacional. Midwest Research Institute, Renewable Energy Laboratory, p. 105, 2004.