

Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina

Maria Carolina Sérgi Gomes*, Marisa Zanon Ferreira, Vinícius Passador Tonelli, Sueli Teresa Davantel de Barros e Nehemias Curvelo Pereira

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: mcarolinagomes@yahoo.com.br

RESUMO. Neste trabalho foi avaliada a eficiência da microfiltração com membranas cerâmicas na separação de biodiesel e glicerina. Foram preparadas misturas sintéticas com composição mássica de 80% de biodiesel, 10% de glicerina e 10% de etanol anidro. Os experimentos em batelada foram realizados em uma unidade piloto de micro e ultrafiltração que utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas. Foram utilizadas membranas tubulares cerâmicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ com diâmetros médios de poro de 0,2; 0,4 e 0,8 μm e área de filtração de 0,005 m^2 , na temperatura de 60°C e pressões aplicadas através da membrana de 1,0; 2,0 e 3,0 bar. O desempenho das membranas foi avaliado pela capacidade de retenção de glicerina e pelos valores de fluxos permeados após estabilização. O baixo teor de glicerina obtido no permeado demonstra forte perspectiva da utilização de membranas cerâmicas na etapa de separação de biodiesel.

Palavras-chave: microfiltração, membranas cerâmicas, biodiesel, glicerina.

ABSTRACT. Application of microfiltration with ceramic membranes in the separation process of biodiesel and glycerin. This study investigated the efficiency of microfiltration with ceramic membranes in separating biodiesel and glycerin. Synthetic blends (feed solution) were prepared with mass composition of 80% biodiesel, 10% glycerin and 10% anhydrous ethanol. Runs were performed in the micro and ultrafiltration module, in batch mode, using tangential filtration. Experiments were carried out with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ tubular ceramic membranes with average pore size of 0.2, 0.4 and 0.8 μm , filtration area of 0.005 m^2 , at 60°C and transmembrane pressures of 1.0, 2.0 and 3.0 bar. Membrane performance was evaluated based on its capacity to retain glycerin and permeate flux values. The low content of glycerin in the permeate, 0.04-0.1 wt%, demonstrates a high potential with respect to the use of ceramic membranes in the separation stage of biodiesel.

Keywords: microfiltration, ceramic membranes, biodiesel, glycerin.

Introdução

A diminuição das reservas de petróleo e a consequente elevação dos preços demonstram a necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo (POUSA et al., 2007).

Além da restrição de ofertas de derivados de petróleo, a preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de gases poluentes também contribuiu para o avanço na produção e uso de biodiesel como alternativa energética. O biodiesel proporciona benefícios ambientais reduzindo significativamente as emissões de poluentes, quando comparado ao óleo diesel, podendo atingir 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa (KNOTHE et al., 2006).

É importante destacar que o biodiesel é energia renovável e apresenta-se como alternativa energética e perspectiva de um programa de desenvolvimento sustentável. A grande extensão territorial e a diversidade climática tornam o Brasil um país privilegiado para o cultivo de diversas matérias-primas para produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel é o produto da reação de transesterificação, quando um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol reage com um triglicerídeo para formar glicerol (glicerina) e ésteres de cadeias longas de ácidos graxos. Biodiesel também pode ser produzido a partir de ácidos graxos de cadeia longa. Na reação de esterificação, o ácido graxo reage com um álcool na presença de um catalisador ácido para formar ésteres de cadeias longas de ácidos graxos e água (VAN GERPEN, 2005).

Na separação dos produtos obtidos na reação de transesterificação, dois processos são comumente utilizados: decantação e centrifugação. Na separação por decantação, tanques com a mistura biodiesel/glicerina são deixados em repouso. Neste caso, os custos são baixos, porém, o processo é muito lento. No processo utilizando centrifugação, a mistura biodiesel/glicerina é alimentada em centrífugas para que ocorra a separação. Apesar da grande redução do tempo de processamento, os custos tanto de investimento quanto de operação são elevados (VAN GERPEN, 2005).

O aprimoramento das tecnologias utilizadas nas etapas de separação e purificação do biodiesel é essencial para que se obtenha um produto de qualidade, que não apresente riscos de corrosão dos motores e proporcione a queima mais limpa.

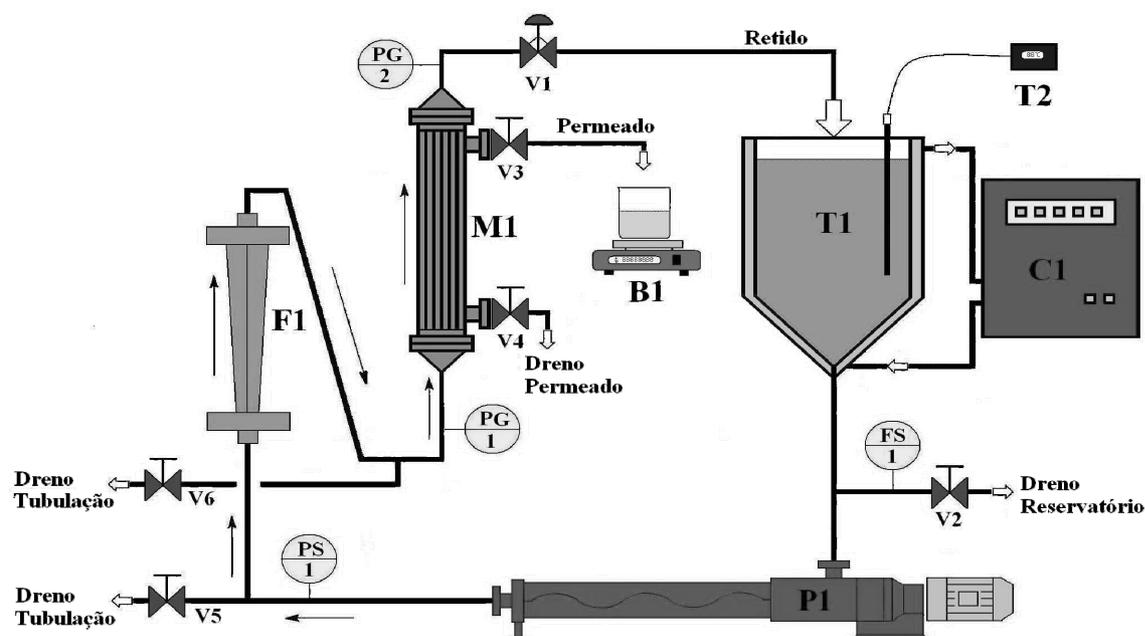
A tecnologia de separação por membranas é bem difundida na purificação de água, separação de proteínas e separações gasosas e encontra-se em desenvolvimento no tratamento de fluidos não-aquosos. Muitos trabalhos têm sido realizados aplicando a tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais e os resultados obtidos evidenciam transferência promissora dessa tecnologia ao setor industrial (HABERT et al., 2006). Especificamente na área de biocombustíveis, a utilização de membranas é ainda pouco significativa, e deve ser extensivamente estudada, a fim de se avaliar a possibilidade de rotas de separação mais eficientes.

Utilizando membranas no processamento de biodiesel, Dubé et al. (2007) desenvolveram um reator com membrana carbônica de diâmetro de 0,05 μm para a transesterificação de óleo de canola para produção de biodiesel. O reator com membrana cria uma barreira que impede a presença de triglicerídeos e lipídios não-reagidos no produto, o que é desejado para assegurar a qualidade do biodiesel produzido.

Considerando-se as vantagens da utilização de membranas e a necessidade de desenvolvimento de tecnologias para biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicabilidade do processo de microfiltração com membranas cerâmicas na separação de biodiesel e glicerina, verificando-se o fluxo permeado e a qualidade do produto obtido pela análise da glicerina livre no permeado.

Material e métodos

Em todos os ensaios foi utilizado biodiesel obtido a partir do óleo de soja, etanol anidro e glicerina comercial bidestilada. Foram preparadas misturas sintéticas com composição mássica de 80% de biodiesel, 10% de etanol e 10% de glicerina. Foram utilizadas membranas cerâmicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ com diâmetros médios de poros de 0,2; 0,4 e 0,8 μm , com área de filtração de 0,005 m^2 . O equipamento experimental consiste de uma unidade piloto de micro e ultrafiltração instalada no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM. Esta unidade, apresentada na Figura 1, fornecida pela NETZCH, utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas cerâmicas.



M1: módulo de membranas; P1: bomba helicoidal; T1: tanque reservatório; F1: rotâmetro; V1: válvula reguladora de pressão; V2, V3, V4, V5, V6: válvulas de drenagem; T2: termopar; B1: balança; PG1, PG2: manômetros; FS: sensor de fluxo; PS: pressostato; C1: banho termostático.

Figura 1. Desenho esquemático da unidade experimental de micro e ultrafiltração.

Os experimentos foram realizados em batelada com diferenças de pressão aplicadas através da membrana de 1,0; 2,0 e 3,0 bar, na temperatura de 60°C.

Antes de cada ensaio, o biodiesel puro foi recirculado no módulo sem a membrana, para que toda água remanescente da limpeza fosse removida. A mistura foi então bombeada para a tubulação e a pressão ajustada por meio de uma válvula manual. A temperatura foi controlada com um banho termostático. O permeado foi coletado e o retentado totalmente recirculado para o tanque de alimentação.

A limpeza das membranas foi realizada em banho ultrassônico com solução de NaOH 1% a 70°C. Foi avaliada a permeabilidade hidráulica da membrana para que um parâmetro de limpeza pudesse ser estabelecido. Após cada ciclo de regeneração foi medido o fluxo com água deionizada, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos.

O fluxo permeado foi obtido por meio da coleta da massa de permeado em função do tempo, medida em uma balança semianalítica (BG 4000 - Gehaka), e calculado pela Equação 1.

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

Na equação 1, J_{perm} é o fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$), m_p é a massa em kg, t é o intervalo de tempo em horas e A é a área de permeação da membrana expressa em m^2 .

Os experimentos foram realizados em réplicas e as curvas apresentadas são as médias obtidas, bem como o desvio entre elas.

Para cada ensaio realizou-se a análise de glicerina livre no permeado, em triplicata, seguindo metodologia da ASTM D6584.

Calculou-se o coeficiente de retenção para a glicerina (%R) conforme Equação 2.

$$\%R = \frac{[(C_{\text{al}} - C_{\text{per}}) \times 100]}{C_{\text{al}}} \quad (2)$$

sendo C_{al} e C_{per} as concentrações de glicerina na alimentação e no permeado, respectivamente.

Resultados e discussão

Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentados os dados de fluxo permeado ao longo do tempo, nas diferentes pressões, para as membranas de 0,2; 0,4 e 0,8 μm , respectivamente.

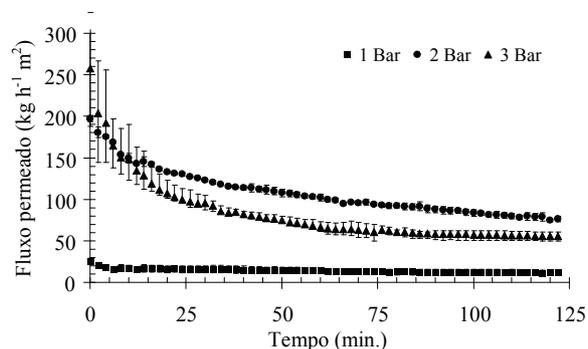


Figura 2. Fluxo permeado na membrana de 0,2 μm em função do tempo de filtração da mistura biodiesel/glicerina/etanol (80/10/10, % mássico), 1,0; 2,0 e 3,0 bar, $T=60^\circ\text{C}$.

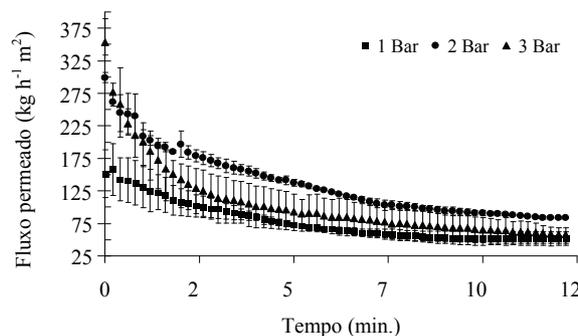


Figura 3. Fluxo permeado na membrana de 0,4 μm em função do tempo de filtração da mistura biodiesel/glicerina/etanol (80/10/10, % mássico), 1,0; 2,0 e 3,0 bar, $T=60^\circ\text{C}$.

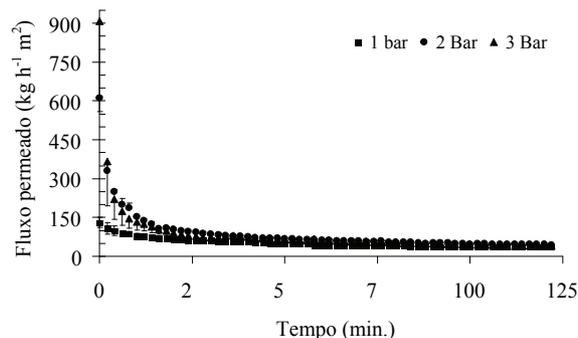


Figura 4. Fluxo permeado na membrana de 0,8 μm em função do tempo de filtração da mistura biodiesel/glicerina/etanol (80/10/10, % mássico), 1,0; 2,0 e 3,0 bar, $T=60^\circ\text{C}$.

As curvas obtidas apresentam um comportamento típico dos processos de separação com membranas, com o declínio acentuado do fluxo permeado logo no início do processo causado pela polarização de concentração. A queda contínua do fluxo com o tempo indica que outros fenômenos de “incrustação”, como bloqueio de poros ou adsorção de moléculas na superfície da membrana, também devem ocorrer (HABERT et al., 2006).

Na Tabela 1 são apresentados os valores de fluxo permeado estabilizado e retenção de glicerina para cada ensaio.

Tabela 1. Fluxo permeado e retenção de glicerina, membranas de 0,2; 0,4 e 0,8 μm , 1,0, 2,0 e 3,0 bar, T=60°C.

Porosidade da membrana (μm)	Pressão (bar)	Fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Glicerina no permeado (% mássico)	Retenção de glicerina (%)
0,2	1,0	12,2	0,04	99,63
0,2	2,0	78,4	0,06	99,37
0,2	3,0	56,1	0,06	99,39
0,4	1,0	52,2	0,05	99,50
0,4	2,0	83,6	0,07	99,31
0,4	3,0	60,0	0,10	99,00
0,8	1,0	36,0	0,06	99,39
0,8	2,0	46,3	0,08	99,17
0,8	3,0	41,3	0,10	99,02

Para todas as membranas utilizadas, o maior valor de fluxo permeado estabilizado foi obtido na pressão de 2,0 bar. Do mesmo modo, o fluxo estabilizado aumentou com o aumento da pressão de 1,0 para 2,0 bar. Na pressão de 3,0 bar, ocorreu uma diminuição do fluxo, comparando com a pressão de 2,0 bar, ou seja, o aumento na pressão de 2,0 para 3,0 bar provocou uma queda no fluxo permeado estabilizado. Possivelmente a maior pressão força a permeação de glicerina através dos poros da membrana, ocorrendo bloqueio dos poros, reduzindo a área de filtração e diminuindo o fluxo permeado. Os maiores teores de glicerina observados nos permeados obtidos nas pressões de 2,0 e 3,0 bar também evidenciam que o aumento da pressão diminui a retenção de glicerina.

O mesmo comportamento foi notado por Wang et al. (2000) na ultrafiltração de emulsões óleo/água utilizando membranas de alumina com diâmetro de poro entre 0,1 e 0,2 μm . Quando utilizavam pressões maiores que 2,0 bar, uma queda no fluxo foi observada juntamente com diminuição da rejeição de óleo, indicando a permeação de óleo através da membrana. Ribeiro et al. (2006), no estudo de recuperação de solvente de misturas óleo/solvente por membranas poliméricas, também observaram redução na retenção de óleo em pressões mais elevadas.

Em todas as pressões utilizadas, a membrana de 0,4 μm apresentou os maiores valores de fluxo permeado quando comparada com as outras membranas.

A membrana de 0,8 μm , apesar dos elevados valores de fluxo no início da operação, como pode ser observado na Figura 4, apresentou as maiores taxas de declínio de fluxo permeado, assim como os maiores valores percentuais de glicerina no permeado. Provavelmente, os aglomerados de glicerina formados possuem tamanhos próximos ao tamanho dos poros da membrana, permeando através dos poros ou mesmo causando bloqueio completo e conseqüente diminuição do fluxo.

A maior retenção de glicerina, 99,63%, foi obtida com a membrana de 0,2 μm na pressão de 1,0 bar. Porém, o valor do fluxo permeado estabilizado nesta condição foi o menor em relação a todos os experimentos realizados.

Tendo em vista que para a determinação das melhores condições de processo os valores de fluxo permeado e retenção de glicerina devem ser analisados juntamente, esses valores foram normalizados, sendo atribuído ao maior valor de cada parâmetro o índice 100 e ao menor valor o índice 0. Os pontos intermediários receberam valores correspondentes à diferença entre o máximo e o mínimo. A soma dos índices para cada caso foi denominada de índice de desempenho da membrana. A Figura 5 apresenta os índices de desempenho das membranas nas diferentes pressões estudadas.

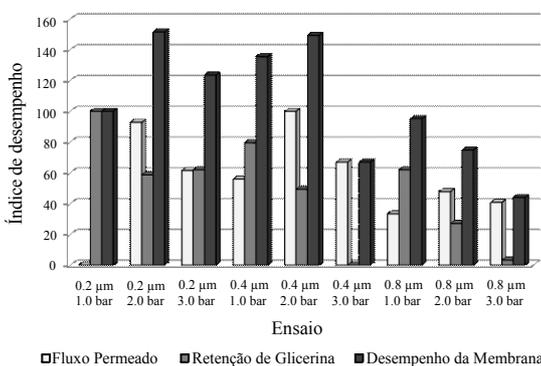


Figura 5. Índice de desempenho das membranas nos ensaios em diferentes pressões.

Deste modo, a membrana de 0,2 μm na pressão de 2,0 bar apresentou o melhor índice de desempenho, com fluxo permeado estabilizado de 78,4 $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ e 99,37% de retenção de glicerina.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na especificação do biodiesel B100, estabelece a quantidade máxima permitida de glicerina livre no biodiesel de 0,02% em massa. Os valores de concentração de glicerina no permeado variaram de 0,04 a 0,1% (% mássico), ficando próximos do valor especificado para comercialização e assim demonstrando a eficiência do processo de microfiltração.

Conclusão

As membranas cerâmicas de 0,2; 0,4 e 0,8 μm foram eficientes na separação de biodiesel e glicerina. Apesar de os fluxos estabilizados na pressão de 2,0 bar terem sido muito próximos para as membranas de 0,2 e 0,4 μm , a maior concentração de glicerina observada no permeado obtido com a

membrana de 0,4 μm em 3,0 bar sugere que a membrana com menor diâmetro de poros deve ser utilizada para obter permeados de melhor qualidade.

Os resultados preliminares demonstram o potencial desta tecnologia no aprimoramento do processo de separação deste biocombustível.

Referências

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 639-647, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GONÇALVES, L. A. G.; PETRUS, J. C. C.; VIOTTO, L. A. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 282, n. 1-2, p. 328-336, 2006.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

WANG, P.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 2, p. 159-166, 2000.

Received on September 15, 2009.

Accepted on March 19, 2010.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.