



## **APLICAÇÃO DE UMA MEMBRANA ADSORTIVA CONTENDO FARELO DE SEMENTE DE MARACUJÁ NA PURIFICAÇÃO DE BODIESEL**

SIRLEI M. PASCHOAL<sup>1\*</sup>, JULIANA G. SGORLON<sup>1</sup>, NEHEMIAS C. PEREIRA<sup>2</sup>, MARIA  
CAROLINA S. GOMES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
\*e-mail: sirlei\_paschoal@hotmail.com

**RESUMO** – A problemática relacionada com o consumo de água e com a geração de efluentes na etapa convencional de purificação do biodiesel leva à busca por novas rotas de purificação. Neste sentido, o presente trabalho buscou avaliar a eficiência de uma membrana adsortiva funcionalizada com farelo de semente de maracujá na remoção de glicerol livre do biodiesel. As porcentagens de remoção do glicerol livre com a membrana produzida em laboratório foram comparadas com aquelas obtidas com uma membrana comercial de microfiltração. Com a membrana adsortiva foi alcançada uma remoção de glicerol do biodiesel, três vezes maior do que a remoção obtida com a membrana comercial. Além disso, após a limpeza da membrana a remoção de glicerol livre foi aproximadamente igual à obtida no ensaio anterior, indicando que a membrana manteve a sua capacidade de adsorção após o uso e que a adsorção foi do tipo física. Desta maneira, destaca-se que a utilização de membranas adsortivas é promissora na etapa de purificação do biodiesel.

### **INTRODUÇÃO**

A preocupação com as mudanças climáticas e o desenvolvimento sustentável são os principais fomentos para a indústria de biocombustíveis. Dentre estes se inclui o biodiesel, caracterizado como um combustível originado de matéria-prima renovável e capaz de substituir o diesel fóssil em motores de combustão interna (Jeswani *et al.*, 2020; Van Gerpen, 2005).

Industrialmente, a transesterificação é utilizada para a obtenção do biodiesel. Nesta etapa, óleos ou gorduras são reagidos com um álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, e produzem ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Navas *et al.*, 2018). Ao término da reação, além destes produtos principais, a mistura obtida contém contaminantes como, álcool residual, sabões e catalisador que precisam ser separados do

biodiesel para evitar problemas operacionais e ambientais (Van Gerpen, 2005).

A qualidade do biodiesel no Brasil é assegurada por meio da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Um dos principais parâmetros de qualidade verificados é o teor de glicerol, que pode estar presente no biodiesel em uma concentração de no máximo 0,02%, uma vez que altas concentrações deste contaminante no biodiesel levam a formação de depósito nos motores, ao entupimento de injetores de combustíveis e a emissão de produtos prejudiciais à saúde humana (Monteiro *et al.*, 2008; Cozendey *et al.*, 2021).

A decantação e centrifugação são os métodos utilizados nas indústrias para a separação prévia do biodiesel e do glicerol. Após esta etapa, a purificação do biodiesel é realizada a partir da lavagem com água para a remoção do glicerol residual, do catalisador e de sabões. Contudo, neste processo, além dos

impactos ambientais ocasionados pelo grande volume de água consumido, o refino com a lavagem aquosa corresponde a 60-80% do custo total de produção do biodiesel (Alves *et al.*, 2013; Atadashi *et al.*, 2011; Saleh *et al.*, 2010).

Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos eficientes de purificação de biodiesel e menos agressivos ao meio ambiente. Nas últimas décadas tem-se explorado a aplicabilidade do processo de separação por membranas e da adsorção como métodos alternativos à lavagem aquosa. Enquanto no primeiro processo os contaminantes são retidos pela barreira imposta pelas membranas, no segundo são removidos ao migrarem da solução para a superfície do adsorvente (Gomes *et al.*, 2015; Gomes *et al.*, 2010).

Assim, o presente trabalho buscou investigar a eficiência na combinação destes dois processos por meio de uma membrana funcionalizada com farelo de semente de maracujá como adsorvente para a purificação de biodiesel.

## METODOLOGIA

Inicialmente foi realizada, em laboratório, a produção do biodiesel. Para isto foi empregado óleo de soja bruto, doado pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar (Maringá/PR), como matéria-prima, e hidróxido de sódio na concentração de 1% (em relação à massa de óleo) previamente misturado com etanol anidro (99,8° INPM) na razão molar 1:7,5 (óleo: etanol). A transesterificação foi conduzida na faixa de 45 a 50°C, por uma hora.

Após o término da reação, o etanol foi removido em evaporador rotativo e a mistura foi mantida em repouso por 48 horas, em funil de decantação, até a completa separação das fases. A fase mais leve, contendo os ésteres foi, então, destinada para os experimentos de purificação.

A purificação da fase rica em ésteres foi realizada em batelada em um módulo de filtração perpendicular. A inserção de pressão foi realizada com auxílio de um compressor, e um agitador magnético foi utilizado para homogeneizar a amostra. A massa do

permeado foi coletada em um béquer, aferida em uma balança semi-analítica e o fluxo foi calculado de acordo com a Equação 1, sendo  $J_{perm}$  o fluxo permeado em  $kg\ h^{-1}\ m^{-2}$ ,  $m_p$  a massa de permeado em kg,  $t$  o tempo em h e  $A$  a área de filtração da membrana em  $m^2$ .

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

As filtrações foram realizadas em batelada empregando um módulo de filtração perpendicular com membranas poliméricas. A Figura 1 esquematiza a unidade experimental montada no Laboratório de Pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-AP), no câmpus Apucarana da UTFPR.

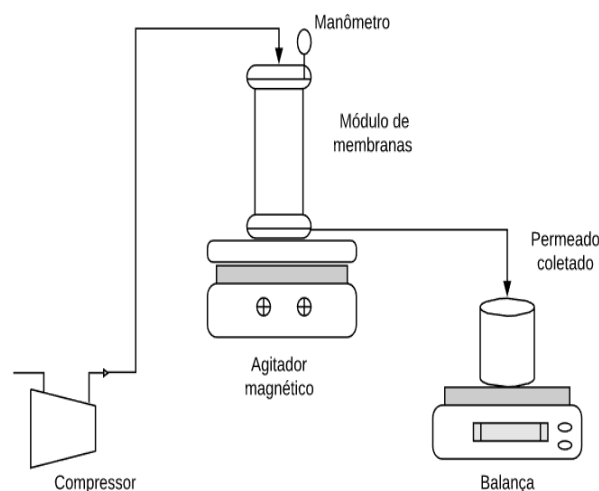


Figura 1 Desenho esquemático da unidade experimental com membranas.

O módulo de membranas possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar comprimido e duas saídas: uma para a coleta do permeado e a outra para a coleta do concentrado. As membranas poliméricas foram acopladas na parte inferior do equipamento e a cada batelada o módulo foi preenchido com 200 mL de amostra.

A pressão no módulo foi exercida com auxílio de um compressor (LimaTec – Modelo LT40BVC) e um agitador magnético (DiagTech – Modelo DT3120H) foi utilizado para homogeneizar a amostra e diminuir a formação de torta de filtração. A massa do permeado foi coletada em um béquer, aferida em uma balança semi-analítica (IONLAB – Modelo BL-320AB-BI).

Nos ensaios utilizou-se uma membrana comercial de microfiltração com diâmetro de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  (Merck Millipore – Irlanda) e a membrana contendo o farelo de semente de maracujá sintetizada em escala laboratorial pela técnica de inversão de fases. Para a produção da membrana adsortiva, os polímeros foram previamente secos a 60°C, por 24 horas, e a solução polimérica foi mantida sob agitação, a 50°C, por 48 horas. Após a obtenção de uma solução homogênea o farelo foi adicionado e a membrana foi espalhada em suporte de vidro. A inversão ocorreu por imersão em banho de água destilada, à temperatura ambiente.

A membrana comercial era constituída por ésteres de celulose (acetato de celulose e nitrato de celulose) e a membrana adsortiva por 16,4% de polietersulfona, 5% de polisulfona, 3% de NaCl, 70,6% de solvente e 5% de farelo. Já as permeabilidades hidráulicas da membrana comercial e sintetizada foram iguais a 13273 e 21816  $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ , respectivamente.

No módulo de membranas os experimentos foram efetuados à temperatura ambiente e o volume de biodiesel não purificado alimentado em cada ensaio foi igual a 200 mL. A pressão utilizada foi de 0,1 bar. A alimentação foi primeiramente filtrada sem aplicar a metodologia de adição de água acidificada (0,5% HCl) descrita por Gomes *et al.* (2011), e posteriormente realizou-se ensaios com a adição de 0,2% de água acidificada em relação à massa de biodiesel a ser filtrada, sendo esse valor escolhido por apresentar os melhores resultados em termos de remoção de glicerol livre nos ensaios realizados por Alves *et al.* (2013).

Após cada ensaio, o módulo e as membranas foram imediatamente limpas para preservar a vida útil das membranas e do equipamento. O módulo foi limpo com água quente e detergente neutro, e as membranas com detergente neutro e lavagem química com NaOH 0,1 M. Por fim, o módulo e as membranas foram enxaguados com água destilada.

O teor de glicerol livre no biodiesel não purificado e no biodiesel filtrado foi determinado por análise titulométrica,

conforme metodologia descrita por Dantas (2006).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A permeabilidade hidráulica pode ser utilizada como uma base para caracterizar a membrana sintetizada, comparando o valor obtido com aquele de uma membrana com diâmetro de poros bem definidos. Por apresentar uma permeabilidade hidráulica maior do que a da membrana comercial, pode-se sugerir que a membrana funcionalizada com o farelo de semente de maracujá, apresentada na Figura 2, seja uma membrana de microfiltração e com diâmetros de poros maiores do que 0,22  $\mu\text{m}$ .



Figura 2: Membrana adsortiva contendo o farelo de semente de maracujá.

Para a purificação do biodiesel, as remoções alcançadas com a membrana produzida no laboratório foram comparadas com as obtidas pela membrana mista em ésteres de celulose.

Quando uma membrana polimérica é submetida a uma determinada pressão pode ocorrer uma mudança na estrutura do material, devido à mobilidade das cadeias poliméricas, e ocasionar um decréscimo ou aumento no tamanho de poros, que por sua vez gera um fluxo variável ao longo do tempo. Para que este declínio não seja confundido com o *fouling* decorrente da filtração da amostra, deve-se efetuar a acomodação do material polimérico por meio da compactação. O fluxo de água destilada das membranas estudadas

neste trabalho, antes e depois da compactação a 3 bar, é exibido na Figura 3.

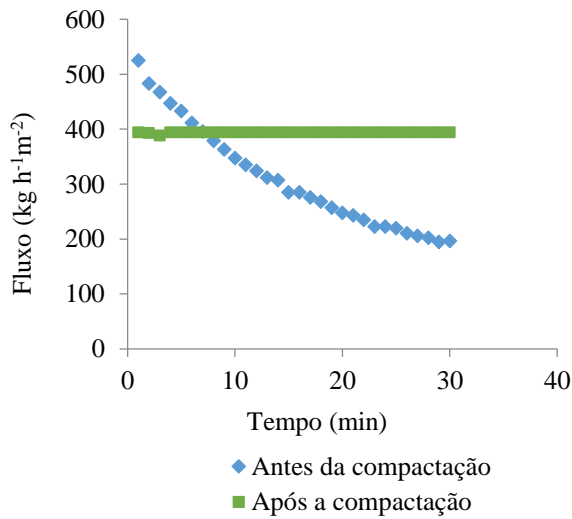


Figura 3: Fluxo da Membrana adsortiva na pressão de 0,026 bar.

É possível visualizar que nos ensaios anteriores à compactação o fluxo decaiu ao longo do tempo.

Com a membrana funcionalizada com o farelo de semente de maracujá, o teor de glicerol livre foi reduzido de 0,158% no biodiesel sem purificação para 0,089% no biodiesel filtrado, levando a uma remoção de 43,7%. Já com a membrana comercial o teor de glicerol livre foi reduzido de 0,171% para 0,148%, isto é, uma remoção de apenas 13,4%.

Avaliou-se também a adição de uma pequena quantidade de água acidificada ao biodiesel a ser filtrado. A metodologia de adição de água acidificada ao biodiesel baseia-se em estudos prévios realizados por Gomes *et al.* (2011) e por Gomes *et al.* (2013). De acordo com o mecanismo proposto pelos autores, o ácido atua neutralizando o catalisador residual presente no biodiesel e transforma os sabões em sais solúveis em água. A adição de água, por sua vez, proporciona a formação de uma fase aquosa dispersa contendo aglomerados de glicerol de tamanhos maiores. Para este tipo de emulsão, a fase dispersa, presente na forma de aglomerados ou gotículas, é retida enquanto a fase contínua permeia a membrana.

Ao adicionar 0,2% de água ao biodiesel não purificado notou-se um aumento de apenas 3% na remoção de glicerol livre do biodiesel

ao utilizar a membrana comercial, quando comparado ao ensaio sem a adição de água. Reduzindo o teor de glicerol livre de 0,171% para 0,143%. Por outro lado, com a membrana adsortiva, o teor de glicerol livre foi reduzido de 0,158% para 0,074%, levando a uma remoção de 53,3%.

O resultado referente à purificação da fase rica em ésteres, com e sem adição de é apresentado na Figura 4 contendo o fluxo em função do tempo.

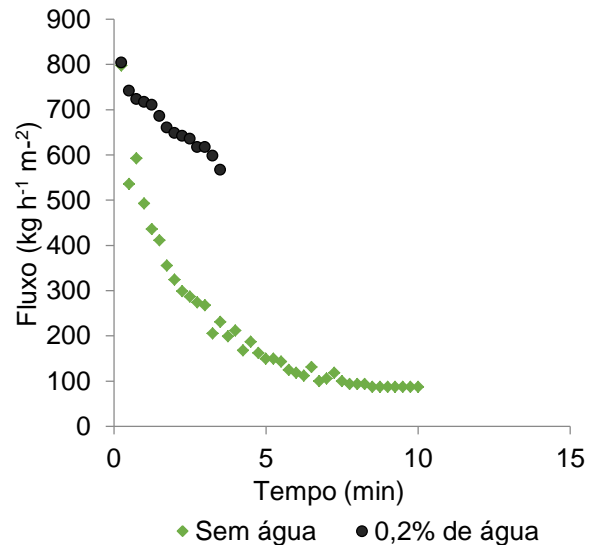


Figura 4: Fluxo permeado na filtração da fase rica em ésteres (Membrana com o farelo de semente de maracujá, P = 0,1 bar).

Já em relação ao fluxo, no teste sem adição de água com a membrana adsortiva, o tempo de filtração total foi de, aproximadamente, 10 minutos com um fluxo estabilizado em 87,3 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. Com a adição de água, o intervalo para a coleta do mesmo volume de permeado foi, de aproximadamente, 4 minutos, com um fluxo final igual a 567,3 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. Possivelmente, analisando os resultados de remoção e de fluxo, a formação dos aglomerados polares após a adição de água diminuiu a incrustação ao longo da membrana levando a um maior fluxo final estabilizado.

Para a membrana comercial os valores do fluxo estabilizado foram iguais a 349,1 e 392,7 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> para os ensaios sem a adição de água e com a adição de 0,2% de água, respectivamente.

Ao correlacionar os dados obtidos com as duas membranas, nota-se que conforme descrito na literatura, a adição de água ao

biodiesel alimentado ocasionou uma melhoria na retenção de glicerol livre. Além disso, com ambas as membranas, para todos os testes realizados, não foi possível obter o biodiesel com teor de glicerol livre menor do que o estipulado pela ANP em 0,02%. Contudo, destaca-se que com a membrana produzida em laboratório contendo o farelo de semente de maracujá, as remoções alcançadas foram aproximadamente três vezes maiores do que aquelas alcançadas com a membrana comercial.

Considerando, com base nos dados de permeabilidade hidráulica, que o diâmetro de poros da membrana funcionalizada com o farelo é maior do que o diâmetro da membrana comercial, a principal justificativa para a remoção de glicerol livre ter sido maior deve-se à incorporação do farelo de semente de maracujá na composição da membrana, que proporcionou a adsorção do glicerol. Em estudos prévios sobre a adsorção do glicerol no farelo de semente de maracujá foi possível verificar a capacidade adsorptiva deste resíduo e a sua afinidade com o contaminante (Paschoal, 2021).

Para a regeneração e reuso da membrana adsorptiva, a metodologia de limpeza com detergente e NaOH foi realizada após a utilização da membrana e a recuperação do fluxo inicial com água destilada foi determinada. A recuperação do fluxo inicial foi igual a 97%. O ensaio com a adição de 0,2% de água acidificada foi repetido e a remoção de glicerol livre foi aproximadamente igual a obtida anteriormente, indicando que a membrana manteve a sua capacidade de adsorção.

Além disso, com base na estrutura lignocelulósica do farelo de semente de maracujá, que é composto por grupos oxigenados (hidroxilas, carboxilas e outros), e considerando, também, que a temperatura no módulo correspondeu à temperatura ambiente, a adsorção ocorreu possivelmente por interações de hidrogênio entre o glicerol e o farelo, e não por quimissorção. E por se tratar de uma adsorção reversível, o glicerol adsorvido pode ser facilmente separado do adsorvente com o procedimento de limpeza.

Desta maneira, a rejeição de glicerol livre do biodiesel, utilizando a membrana

funcionalizada com o resíduo, ocorreu tanto por exclusão de tamanho de poros, que é uma característica das membranas de microfiltração, quanto por adsorção física do glicerol com o farelo de semente de maracujá incorporado na superfície da membrana, o que poderia justificar a maior eficiência desta membrana frente a membrana comercial isenta do adsorvente.

## CONCLUSÃO

A utilização da membrana adsorptiva contendo o farelo de semente de maracujá na etapa de purificação de biodiesel mostrou-se promissora, uma vez que alcançou-se remoções de glicerol livre três vezes maiores do que aquelas alcançadas com as membranas comerciais. Além disso, o processo de separação do biodiesel e do glicerol com a membrana produzida baseou-se na junção do princípio de separação por membranas e da adsorção do tipo física. Contudo, ressalta-se que outras variáveis precisariam ser exploradas para aumentar a eficiência desta membrana na purificação de biodiesel.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Os autores agradecem, também, ao suporte financeiro e a estrutura da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. (2013), Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes, *Renewable Energy*, Vol. 58, p. 15-20.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. (2011), Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Applied Energy*, Vol. 88, p. 4239-4251.

- COZENDEY, D. A.; MUNIZ, R. O.; SANTOS, R. C.; SOUZA, C. G.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. (2021), Quantitative analysis of free glycerol in biodiesel using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *Microchemical Journal*, Vol. 168, 106347.
- DANTAS, M. B. 2006. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q.; MORAIS, L. C.; PASQUINI, D. (2015), Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents, *Fuel*, Vol. 155, p. 1-6.
- GOMES, M. C.S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. (2010), Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 352, p. 271-76.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. (2011), Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 378, p. 453-461.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. (2013), Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology, *Journal of Membrane Science*, Vol. 431, p. 28-36.
- JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. (2020), Environmental sustainability of biofuels: a review, *Proc. R. Soc. A*, Vol 476, p. 1-37.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. (2008), Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, *Talanta*, Vol. 77, p. 593-605.
- NAVAS, M. B.; BOLLA, P. A.; LICK, I. D.; CASELLA, M. L.; RUGGERA, J. F. (2018), Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel, *Chemical Engineering Science*, Vol. 187, p. 444-454.
- PASCHOAL, S. M. Estudo da purificação de biodiesel utilizando membranas poliméricas e farelo de semente de maracujá como biossorvente. (2021). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Apucarana.
- SALEH, J.; DUBÉ, TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. (2010), Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, Vol. 89, p. 2260-2266.
- VAN GERPEN, J. (2005), Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, Vol 86, p. 1097-1107.