

PURIFICAÇÃO DE GLICERINA POR PROCESSOS COM MEMBRANAS

V. Y. KAJIHARA¹, J. F. MEDEIROS¹, L. F. dos SANTOS¹, N. C. PEREIRA¹ e O. C. da M. LIMA¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: vanessa.kajihara.20@gmail.com

RESUMO – A produção de biodiesel no Brasil está em crescimento ocorrendo, conseqüentemente, o aumento de seus coprodutos, entre eles a glicerina, composto orgânico da função álcool de ampla aplicação industrial. A glicerina é hoje purificada por meio da destilação, a qual apresenta custo elevado e, por esse motivo, sua purificação por processos com membranas parece promissora. Neste trabalho, foram realizados ensaios experimentais utilizando uma glicerina industrial, proveniente de uma empresa produtora de biodiesel do Paraná, em um módulo com membranas cerâmicas de 0,05 µm e 20 kDa, em pressões de 1 e 2 bar em fluxo tangencial, à temperatura de 60°C.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biodiesel, em substituição aos combustíveis fósseis é uma alternativa que promove benefícios ambientais, uma vez que, por não conter enxofre e compostos aromáticos, proporciona uma queima mais limpa, sem a formação de dióxido de enxofre e compostos cancerígenos. Além disso, o biodiesel apresenta uma composição química homogênea com a presença de oxigênio, o que contribui para uma combustão mais eficiente (Knothe *et al.*, 2006). Outra vantagem do biodiesel é que seu processo de produção é mais limpo, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis - ANP.

Essas vantagens podem explicar o crescimento da produção de biodiesel no Brasil. Desde o dia 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado no país contém 7% de biodiesel, isto é, um aumento de 2% em comparação com a legislação anterior, estabelecido pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

A crescente demanda de biodiesel tem ocasionado uma elevação na produção dos coprodutos, sendo a glicerina um dos principais (Mota *et al.*, 2009). Segundo Tan *et al.* (2013), para a produção de 10 kg de biodiesel, por meio do processo de transesterificação, produz-se aproximadamente 1 kg de glicerina bruta. Além disso, segundo a ANP (2014) para a adição de 7% no óleo diesel (aproximadamente 3,5 milhões de toneladas do biocombustível por ano) gera quase 400 mil toneladas de glicerina por ano, em média.

Glicerina é o nome dado ao composto químico 1,2,3-propanotriol, ou glicerol, quando este não é puro. O glicerol possui inúmeras aplicações industriais, como o uso alimentício, farmacêutico, em cosméticos, em sínteses de resinas, dentre outras (Van Gerpen, 2005). Sua

purificação é geralmente realizada por meio de destilação, a qual apresenta um alto custo, por isso a procura por um método alternativo é de grande interesse.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o estudo e aplicação da micro e ultrafiltração como método alternativo para a purificação da glicerina obtida como subproduto da produção de biodiesel por transesterificação.

3. METODOLOGIA

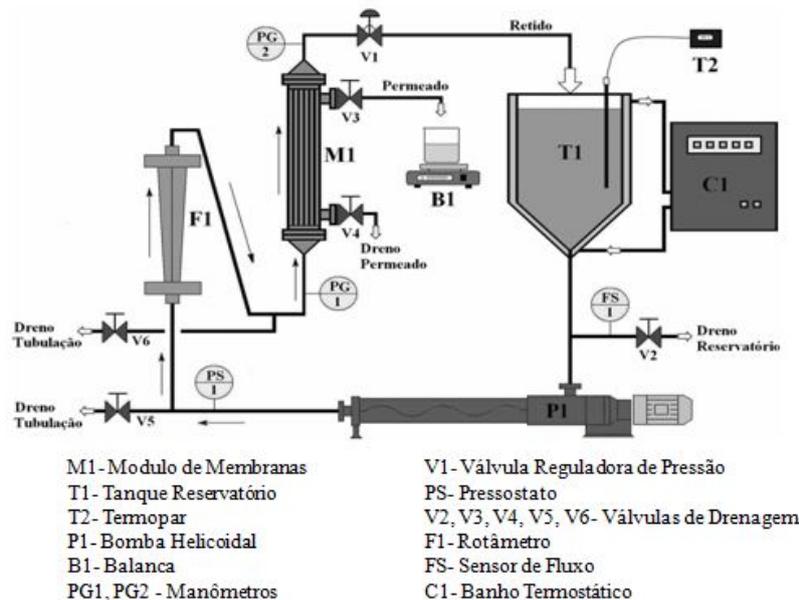
3.1. Materiais

A glicerina pré-tratada foi fornecida pela empresa BSBIOS (Marialva, Paraná). O pré-tratamento é realizado pela própria empresa e consiste em processo de acidificação, neutralização e pré-secagem da glicerina. Os reagentes para a limpeza do módulo, o hidróxido de sódio e o ácido cítrico, foram de grau analítico e adquiridos da Biotec.

3.2. Métodos

Purificação da glicerina pré-tratada: Para a purificação da glicerina industrial, foram utilizadas membranas cerâmicas de revestimento interno de α -Al₂O₃/TiO₂ com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm, área de filtração de 0,005 m² e diâmetro de poros de 20 kDa e 0,05 µm. Com a membrana fixada no módulo experimental, conforme Figura 1, com o banho termostático ajustado a uma temperatura de 60°C e com todas as válvulas fechadas, a glicerina foi despejada no reservatório do módulo e recirculada até atingir a temperatura desejada. Logo após, o gradiente de pressão foi ajustado, tendo este sido variado entre 1 e 2 bar, e a válvula V3 (Figura 1) de permeado foi aberta.

Figura 1 - Desenho esquemático da unidade piloto de micro e ultrafiltração. (Gomes, 2012)



A partir do início da vazão do permeado, foram aferidos valores de massa de permeado com relação ao tempo. Esses dados foram utilizados para o cálculo do fluxo de permeado através da membrana segundo a Equação 1.

$$\Phi = \frac{m}{t.A} \quad (1)$$

Após a passagem no módulo experimental por 90 minutos, foram coletadas amostras de permeado e de concentrado para análise.

Caracterização da glicerina: As amostras de permeado e concentrado foram caracterizadas quanto ao teor de glicerol, tendo como referência o manual de Morita e Assumpção (2007); índice de acidez pelo método recomendado pela AOCS (Ca 5-40); umidade pelo método de Karl Fischer e pH utilizando pHmetro digital.

Limpeza do módulo experimental e das membranas: A limpeza do módulo e da membrana foi realizada por meio de 3 enxágues com água, 3 enxágues com água e sabão, 3 enxágues com água, 1 enxágue com solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L, 3 enxágues com água. O pH da água era então aferido e caso se apresentasse neutro, passava-se uma solução 2% de ácido cítrico; do contrário, realizavam-se mais enxágues. Após o ácido era realizado 3 enxágues com água, verificando-se também o pH. O último enxágue era sempre feito com água deionizada.

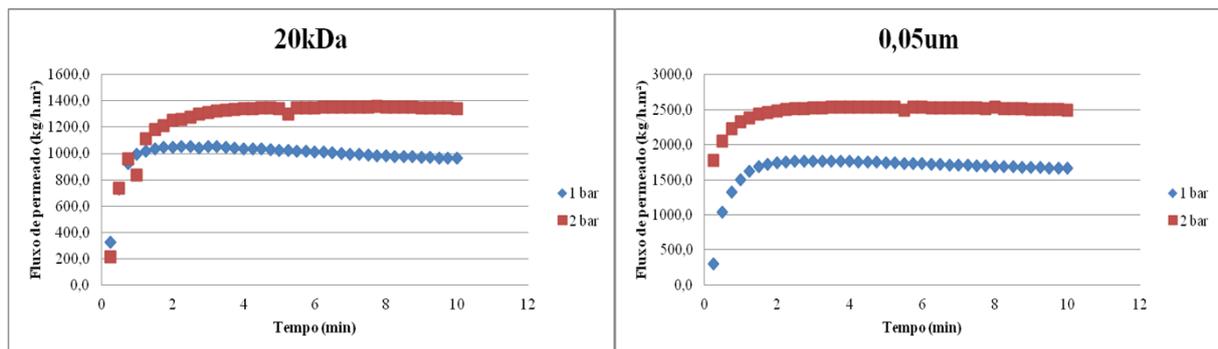
Medida dos fluxos das membranas: Após a limpeza do módulo e da membrana, colocou-se água deionizada no módulo e então aferidos a massa de água em cada período de tempo. Com esses dados, calculava-se o fluxo da água através da membrana. Caso o fluxo se encontrasse aproximado ao fluxo inicial aferido, isto é, quando a membrana encontrava-se nova, uma nova rodada com glicerina poderia ser realizada. Se não, o procedimento de limpeza era realizado novamente.

4. RESULTADOS E ANÁLISE

4.1. Fluxos de Água

A Figura 2 apresenta os gráficos construídos a partir dos valores de fluxo de água, calculados por meio da Equação 1, versus tempo.

Figura 2 - Gráficos de fluxo de água versus tempo

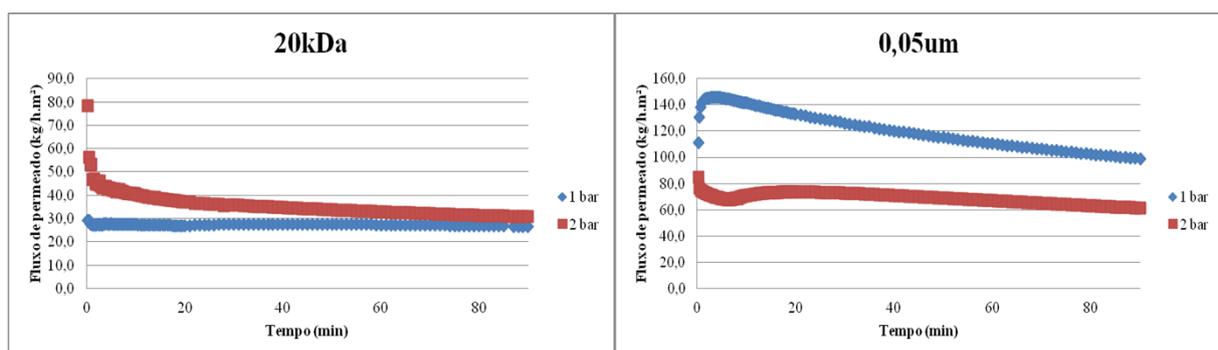


Ambos os gráficos mostram um aumento inicial do fluxo, seguido de uma tendência de estabilização, sendo os fluxos a 1 bar menores que os de 2 bar, como esperado. Observa-se também que o fluxo a 1 bar demora mais para ganhar estabilidade, já que quanto menor a pressão, menor a turbulência do escoamento e menores as transferências de momento, matéria e energia.

4.2. Fluxos de Permeado

A Figura 3 apresenta os gráficos construídos a partir dos valores de fluxo de permeado, calculados por meio da Equação 1, versus tempo. Observando o gráfico para a membrana de diâmetro de poros de 20 kDa, tem-se que a tendência do fluxo para a pressão de 2 bar é pouco maior que para a pressão de 1 bar, sendo a média dos fluxos para ambas as pressões de $43,77 \pm 6,35$ e $43,09 \pm 6,23$ kg/h.m², respectivamente. Segundo Igreja (2013), pressões mais altas não favorecem formação de aglomerados de água, glicerol, sabão e etanol, permitindo assim a passagem de todas as substâncias.

Figura 3 - Gráficos de fluxo de permeado versus tempo.



Para a membrana de diâmetro de 0,05 μm , a pressão de 1 bar tem a tendência de fluxo maior que a de 2 bar, com médias de $126,08 \pm 15,90$ e $69,39 \pm 3,82$ kg/h.m^2 , respectivamente. Isso pode ser explicado pelo fato de que um diâmetro de poros maior favorece o entupimento dos poros da membrana, como estudado por Amin *et al.* (2010). Este fato, associado ao aumento da pressão, faz com que moléculas de ácidos graxos residuais da produção de biodiesel e outras moléculas de tamanho maior sejam forçados a permear a membrana, sem sucesso, diminuindo assim o fluxo de permeado.

4.3. Caracterização da Glicerina

A Tabela 1 apresenta os valores de teor de glicerol para as amostras. Verifica-se que, para as amostras tratadas com a membrana de diâmetro de poros de 20 kDa, o teor de glicerol é ligeiramente maior no concentrado, ou seja, o glicerol está ficando retido no módulo. Isso pode ser explicado pelo fato de que na glicerina existe certo teor de umidade, o que contribui para a formação de aglomerados de água, glicerol, sabão e etanol maiores que o diâmetro dos poros da membrana.

Tabela 1 - Dados de teor de glicerol (%).

Pressão (bar)	20 kDa		0,05 μm	
	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
1	$80,09 \pm 1,22$	$83,94 \pm 1,35$	$73,48 \pm 0,66$	$74,23 \pm 1,74$
2	$81,58 \pm 2,07$	$84,50 \pm 2,76$	$74,31 \pm 1,77$	$74,70 \pm 1,27$

Em contrapartida, os valores de teor de glicerol para a membrana de 0,05 μm são aproximados, isto é, uma vez que o diâmetro dos poros são maiores, não há retenção de partículas nesta membrana. Um resultado semelhante foi obtido por Saleh *et al.* (2011), os quais obtiveram que o menor diâmetro de poros facilita a separação do glicerol.

A Tabela 2 apresenta os dados de índice de acidez, os quais são muito próximos uns dos outros, bem como os valores de pH, apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 - Dados de índice de acidez (mg KOH/g).

Pressão (bar)	20 kDa		0,05 μm	
	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
1	$0,36 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,03$
2	$0,35 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,04$

Tabela 3 - Dados de pH.

Pressão (bar)	20 kDa		0,05 µm	
	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
1	6,75 ± 0,02	6,61 ± 0,01	6,64 ± 0,01	6,64 ± 0,01
2	6,63 ± 0,02	6,62 ± 0,01	6,63 ± 0,01	6,65 ± 0,01

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, verifica-se que o processo de purificação estudado não apresentou alterações de índice de acidez e pH das amostras de glicerina.

5. CONCLUSÕES

Até o presente momento os resultados não se mostraram conclusivos para a purificação de glicerina por processos com as membranas utilizadas, uma vez que ambas as fases de concentrado e permeado foram obtidas com características semelhantes. Portanto, recomenda-se um estudo utilizando membranas de diâmetros de poros menores, além de alterações de condições de operação, como o aumento da pressão e de adição de água acidificada, como estudado por Igreja (2013).

6. REFERÊNCIAS

- AMIN, I. N. H. M.; MOHAMMAD, A. W.; MARKOM, M.; PENG, L. C.; HILAL, N. Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. *Desalination* 261, p. 313 a 320, 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biodiesel - Introdução. Atualizado em: 10/12/2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1425065710157>>. Data de acesso: 26/02/2015.
- GOMES, M. C. S. Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas. Maringá: UEM, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- IGREJA, Gabriela da. Análise da purificação de biodiesel etílico de óleos de soja por ultrafiltração. Maringá: UEM, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., *Manual de biodiesel*, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2006, 340p.

- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V, *Manual de soluções, reagentes e solventes, padronização preparação purificação indicadores de segurança e descarte de produtos químicos* - 2^a Ed. 2007.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quím. Nova*, vol. 32, n° 3, São Paulo: Química Nova, 2009. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/07-QN09048.pdf>> Acesso em: 14 nov. 2013.
- SALEH, J.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY A. Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *J. of Fuel Processing Technology* 92, p.1305-1310, 2011.
- SANTOS, A. F. Novas perspectivas da glicerina - Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009. Disponível em: <http://www.ppgq.quimica.ufpb.br/dissertacoes/Dissertacao_Alexsandro_Fernandes_Santos.pdf> Acesso em: 24 fev. 2015
- VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, p. 1097-1107, 2005.