

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ULTRAFILTRAÇÃO DE MISTURAS CONTENDO GLICERINA

A. C. D. ALBUQUERQUE¹, J. F. MEDEIROS¹, N. C. PEREIRA¹, M. F. VIEIRA¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: anacdalbuquerque@gmail.com

RESUMO – A intensa busca por fontes de energias renováveis e processos sustentáveis visando à redução da poluição ambiental e o aquecimento global, tem estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. O biodiesel tem grande destaque na matriz energética nacional e sua produção em larga escala gera grande quantidade de glicerina. A glicerina possui muitas aplicações industriais quando está purificada. A purificação por meio de membranas apresenta muitas vantagens, principalmente devido à redução da geração de efluentes. Com a utilização de misturas contendo glicerina, é possível estudar o comportamento da ultrafiltração, visto que as consequências no uso de etanol e biodiesel, por exemplo, são diferentes. Neste trabalho foram produzidas e analisadas duas misturas contendo quantidades distintas de glicerina, etanol, biodiesel e água acidificada. Constatou-se que fluxo na ultrafiltração é maior para maiores quantidade de biodiesel na mistura, porém ocorre maior *fouling* na membrana.

1. INTRODUÇÃO

A partir do recente interesse no desenvolvimento de energias renováveis, o biodiesel tem atraído inúmeros pesquisadores em todo mundo, como uma alternativa viável para diminuir o consumo de combustíveis fósseis. Este grande interesse atribuído ao biodiesel se deve ao fato de ser um combustível de fonte renovável, biodegradável e com baixos níveis de emissão de gases poluentes (Gomes, 2012).

O aumento da produção do biocombustível implica geração de excesso da glicerina no mercado, contribuindo para custos menores de comercialização (Quispe, *et al.*, 2013). Segundo Tan *et al.* (2013) para a produção de 10 kg de biodiesel por meio do processo de transesterificação se produz aproximadamente 1 kg de glicerina bruta. Além disso, segundo Quispe *et al.* (2013) a glicerina bruta produzida contém grandes quantidades de contaminantes, o que diminui sua qualidade. Portanto, várias pesquisas foram desenvolvidas buscando alternativas de purificação, visando aumentar ainda mais a viabilidade econômica dos biocombustíveis. (Hunson e Autthanit, 2013).

O estudo de Mota *et al.* (2009) afirma que o glicerol possui a denominação de glicerina quando este produto comercial contém menos de 95 % de glicerol.

De acordo com Ardi *et al.* (2015) existem várias técnicas de purificação da glicerina, por exemplo, destilação a vácuo, adsorção por troca iônica, adsorção utilizando carvão

ativado, tecnologia de separação por membranas, entre outras. No processo de separação por membranas é imprescindível a existência de uma força motriz, que pode ser um gradiente de pressão ou de concentração. Em processos que utilizam membranas porosas, tais como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana (Habert *et al.*, 2006).

As misturas contendo glicerina são constituídas de vários compostos, possivelmente encontrados na indústria de biodiesel. Essas misturas são geralmente produzidas para simular a glicerina bruta que é um subproduto da reação de transesterificação. Simulando as misturas, é possível promover sua purificação, relacionando a glicerina que é produzida industrialmente com as misturas desenvolvidas em laboratório.

Neste trabalho objetiva-se analisar o processo de ultrafiltração de misturas produzidas em laboratório, utilizando membranas cerâmicas, buscando conhecer o comportamento de cada componente após a purificação.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

A glicerina bruta utilizada neste trabalho foi doada pela empresa produtora de biodiesel BSBIOS (Marialva, Paraná). O biodiesel foi produzido em laboratório utilizando óleo de soja proveniente da empresa Cocamar (Maringá, Paraná), o etanol foi proveniente da Destilaria Melhoramentos (Jussara, Paraná), e o hidróxido de sódio em pérolas P.A. da marca F. Maia Indústria e Comércio. A água foi acidificada com ácido fosfórico 85% P.A. da marca F. Maia Indústria e Comércio.

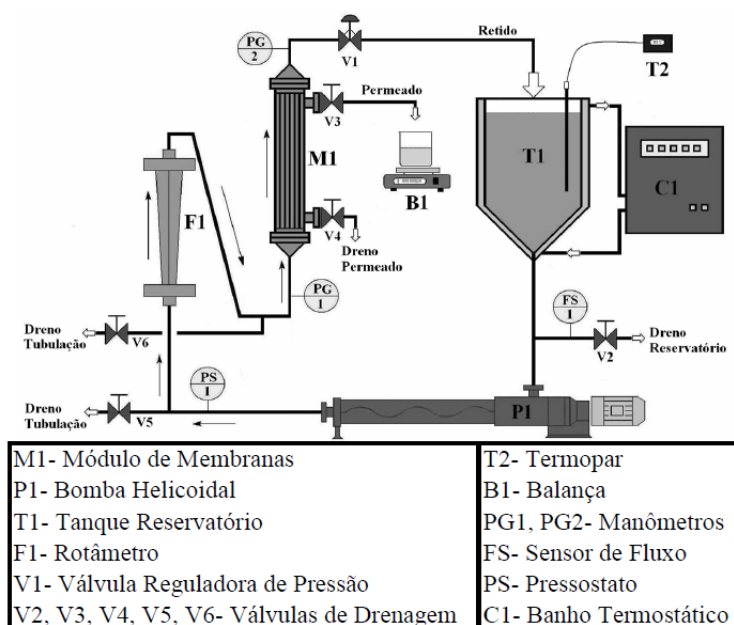
2.2. Métodos

Produção do biodiesel: O biodiesel foi produzido pela reação de transesterificação, seguindo os resultados obtidos do planejamento experimental de produção de biodiesel conforme apresentado por Gomes *et al.*, (2011).

Purificação do biodiesel: O biodiesel produzido em laboratório foi submetido à lavagem úmida, seguindo os resultados obtidos nos experimentos de purificação de biodiesel apresentado por Geris *et al.*, (2007).

Purificação da glicerina por ultrafiltração: Foram empregadas membranas cerâmicas, de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Shumacher GmbH-Ti 01070) adquiridas da NETZSCH, do tipo tubular de fluxo tangencial, com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm e área de filtração de $0,005 \text{ m}^2$, com diâmetro médio de poros de 5 kDa. Os experimentos foram realizados na unidade piloto de ultra/microfiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, instalada no Laboratório de Processos de Separação II no Departamento de Engenharia Química, como apresentado na Figura 1.

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



O sistema de alimentação do módulo experimental é composto por um reservatório com capacidade de 5 litros, em aço inoxidável, com camisa dupla e uma bomba de deslocamento positivo com inversor de frequência, que permite a operação em diferentes vazões, ou seja, possibilita variar a velocidade tangencial de filtração. A instrumentação é composta de dois indicadores de pressão (manômetros) e um rotâmetro para indicação de vazão da bomba de alimentação. Os dispositivos de segurança presentes na unidade são um pressostato, que limita a pressão de operação da bomba, e um dispositivo contra trabalho a seco da bomba. As membranas utilizadas são instaladas em um módulo de aço inoxidável, fixado à tubulação por meio de flanges.

Para a purificação da mistura, as mesmas foram mantidas à temperatura de 60°C no tanque de alimentação e então bombeadas para a membrana. A pressão foi ajustada por meio de uma válvula manual e a temperatura controlada com um banho termostático. 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.

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

A: área de permeação da membrana em m².

t: intervalo de tempo em horas;

J_{perm} : fluxo permeado (kg/h.m²)

m_p : massa de permeado em kg

Foram feitas duas misturas com diferentes composições, os componentes foram pesados e misturados totalizando uma mistura entre 3 e 4 litros. Essas misturas foram feitas para simular as impurezas presentes na glicerina como coproduto do processo de produção industrial do biodiesel. A Tabela 1 apresenta as composições utilizada neste trabalho.

Tabela 1 – Composições das misturas

Compostos	Mistura 1	Mistura 2
Glicerina Bruta	70%	70%
Água acidificada (0,5% H_3PO_4)	10%	10%
Etanol	10%	1%
Biodiesel	10%	19%

Todos os experimentos foram realizados em uma vazão de 700 L/h, o que corresponde a uma velocidade tangencial de aproximadamente 8 m/s.

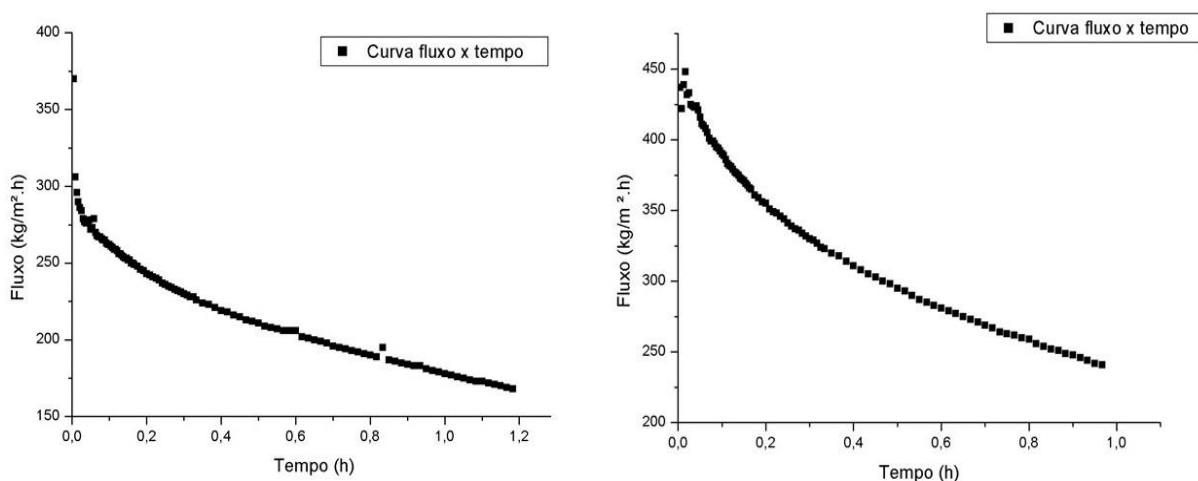
A média de todos os fluxos é denominada de fluxo médio. Além do fluxo médio foi calculado o fluxo estabilizado por meio da média dos últimos 10 valores de fluxo.

Após cada processamento, a unidade experimental foi imediatamente limpa a fim de preservar todos os equipamentos e restaurar a permeabilidade da membrana utilizada. A limpeza do módulo foi feita com múltiplas lavagens com água, sabão, solução de NaOH 2% e por fim água deionizada. A membrana foi limpa com lavagens intercaladas de solução a quente de NaOH 2% e HCl 2%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, são apresentados os fluxos de permeado das misturas 1 e 2 descritas na Tabela 1, utilizando a membrana de 5kDa e pressão de 3 bar.

Figura 2 – Gráficos dos fluxos das misturas 1 e 2, respectivamente



A mistura 1 apresentou fluxo médio de 266,23 kg/m².h e fluxo estabilizado de 198,50 kg/m².h, diferente da mistura 2, que teve um fluxo médio de 339,50 kg/m².h e fluxo estabilizado de 284,30 kg/m².h.

Com as diferentes composições, é possível comparar a influência do aumento de percentual do biodiesel e diminuição do percentual de etanol presente na mistura. O etanol, considerado um cossolvente, faz com que a glicerina seja dissolvida no biodiesel, e assim, quanto menor o percentual de etanol a mistura, maior será o fluxo de permeado. Isso é justificado pelo fato de que quando o biodiesel não está dissolvido na glicerina, o fluxo é facilitado por causa da presença de partículas menores. Como na mistura 2 o percentual de biodiesel é maior e do etanol é menor que a mistura 1, os fluxos médio e estabilizado foram maiores do que na mistura 1. Entretanto, na presença de um maior percentual de biodiesel, e, portanto, maior quantidade de impurezas, a queda do fluxo se iniciou mais rapidamente, ou seja, o efeito *fouling* foi mais evidente na mistura 2 pois teve um acréscimo de biodiesel comparado à mistura anterior. Isso caracteriza maior quantidade de impurezas justificando a queda abrupta do fluxo.

No decorrer do tempo, o acúmulo de resíduos na membrana, também conhecido como *fouling*, faz com que haja uma queda do fluxo da purificação, fazendo com que o fluxo estabilizado seja menor que o médio em ambas as misturas. Esse processo de incrustação acontece devido às impurezas, presentes na glicerina bruta e biodiesel, obstruírem os poros da membrana causando uma diminuição da área de permeação e com isso redução do fluxo de permeado com o passar do tempo.

6. CONCLUSÃO

Nas condições em que os ensaios foram conduzidos pode-se concluir que:

A mistura 2, que possui uma maior porcentagem de biodiesel, apresentou um fluxo de permeado maior devido à diminuição do tamanho das partículas. Por outro lado, a grande quantidade de impurezas que essa mistura apresenta ocasionou um menor tempo na ultrafiltração pelo fato dos poros da membrana sofrerem entupimento mais rapidamente.

7. REFERÊNCIAS

- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANIS HASHIM, N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1164-1173, 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.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 453-461, 2011.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, 30 (5) p.1369-1373, 2007.

- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HUNSOM, M; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H_3PO_4 , K_2CO_3 and KOH. Chem Eng. v. 43, p. 229:334, 2013.
- 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. Química Nova, v. 32, p. 639-648, 2009.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 475-493, 2013.
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 118-127, 2013.