



## PURIFICAÇÃO DE GLICERINA POR ULTRAFILTRAÇÃO

Janaína Fernandes Medeiros<sup>1</sup>; Thiago Luiz Belo Pasa<sup>1</sup>; Vanessa Yukari Kajihara<sup>1</sup>; Maria Carolina Sérgio Gomes<sup>2</sup>; Nehemias Curvelo Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Tecnologia em Processos Químicos  
janainafmedeiros1@hotmail.com

### RESUMO

A intensa busca por fontes de energias renováveis e processos sustentáveis visando à redução da poluição ambiental e do aquecimento do planeta, tem estimulado o mercado mundial de biocombustíveis. O biodiesel possui destaque na matriz energética nacional, mas a sua utilização em larga escala gera glicerina de forma demasiada, tornando-se um problema futuro. Com esse aumento da oferta de glicerina no mercado são necessárias novas formas de purificação a fim de diminuir seu custo de produção. Este trabalho tem como objetivo o estudo da purificação de glicerina industrial pré-tratada, utilizando processos com membranas de ultrafiltração com diâmetro de poros de 0,05 µm e 20 kDa, em pressões de 1, 2 e 3 bar a uma temperatura de 60°C. Os resultados apresentaram um maior teor de glicerol para a membrana de 0,05 µm a 3 bar.

**Palavras-chave:** glicerina, biodiesel, membranas, ultrafiltração.

### 1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel no Brasil está em grande crescimento e esse crescimento pode ser explicado pelas vantagens que o biodiesel oferece em relação ao diesel do petróleo. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - ANP, os biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos no processo de combustão nos motores, além da tendência do processo de produção ser mais limpo.

De acordo com Parente [2003], biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo do óleo diesel mineral. É constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol.

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 glicerol bruto.

Segundo Santos [2009] o Brasil ao produzir biodiesel para adição de 5% no óleo diesel (aproximadamente 2,6 milhões de toneladas do biocombustível por ano) gera quase 300 mil toneladas de glicerina por ano em média. No entanto, esta quantidade não é totalmente absorvida e o excedente de glicerina vem saturando o mercado, sendo sua oferta maior que a procura, levando assim a queda do preço desse subproduto e a estocada do mesmo sem um destino certo.

Atualmente, a glicerina é empregada em vários ramos industriais. Sua maior aplicação é em indústrias de medicamentos, produtos de higiene bucal e indústria de cosméticos. De maneira geral, a glicerina é um álcool trihidroxilado, um líquido incolor, viscoso e de gosto doce. Pode ser extraída de óleos



e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos, e principalmente da produção de biodiesel [MOTA *et al.*, 2009].

Segundo Brandner [2009] novos mercados e novas aplicações de glicerol deveriam ser explorados, pois um grande número de produtos químicos de valor agregado podem ser produzidos a partir de glicerol, por meio de vários tipos de reações químicas.

Por estes motivos várias técnicas de purificação de glicerol estão sendo desenvolvidas, como por exemplo, a utilização de carvão ativado, de resinas de permuta iônica visando obter um glicerol com alto grau de pureza que ajudará a elevar os padrões de atividades do biodiesel [TAN *et al.* 2013]

A utilização de processos com membranas é um método promissor para a purificação do glicerol, porém ainda é pouco significativo na área de biocombustíveis, e a escassez de trabalhos indica a necessidade do desenvolvimento de rotas de purificação mais eficientes.

Deste modo, o objetivo deste trabalho é estudar a purificação de glicerina por ultrafiltração com membranas cerâmicas tubulares com diferentes diâmetros de poros, buscando assim um novo método de purificação da glicerina proveniente do processo de produção de biodiesel.

## 2. METODOLOGIA

A glicerina industrial foi doada pela indústria produtora de biodiesel BSBIOS localizada em Marialva - Paraná, sendo proveniente da produção de biodiesel com óleo de soja (70%) e gordura animal (30%).

A caracterização da glicerina bruta industrial (GBI1) consistiu nas análises de massa específica (densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000), viscosidade cinemática (reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com

spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm), teor de umidade (Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000), índice de acidez (método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008)), pH e teor de glicerol (método do periodato de sódio segundo Ferreira [2009] e Lopes *et al.* [2014]). Essas mesmas análises foram realizadas na glicerina PA, para posterior comparação de resultados.

Nos experimentos de ultrafiltração, foram empregadas membranas cerâmicas de  $-Al_2O_3/TiO_2$  (Shumacher GmbH-Ti 01070) adquiridas da NETZSCH, do tipo tubular, com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm e área de filtração de  $0,005 m^2$ , com diâmetro médio de poros de 5kDa, 20kDa e  $0,05\mu m$ .

O equipamento experimental é uma unidade piloto de micro e ultrafiltração com filtração tangencial, da marca UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, instalada no Laboratório de Processos de Separação II – DEQ/UEM.

Para purificação das glicerinas (GBI1), em cada experimento, 4 litros da glicerina foram aquecidos até  $60^\circ C$  no tanque de alimentação e então bombeada para a tubulação. A pressão foi ajustada por meio de uma válvula manual e a temperatura controlada por um banho termostático. O permeado foi coletado e o concentrado totalmente recirculado para o tanque de alimentação. O tempo de duração de cada experimento foi de aproximadamente 90 minutos após o início da coleta de permeado.

Após cada processamento, a unidade experimental foi imediatamente limpa com recirculações de água e água com sabão a fim de evitar futuras contaminações. A limpeza das membranas foram realizadas em banho ultrassônico com água, solução aquecida de NaOH (2%) e solução aquecida de ácido cítrico (2%). Foi avaliada a permeabilidade hidráulica da membrana para que um parâmetro de limpeza pudesse ser estabelecido e 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 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.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A.t} \quad [1]$$

$J_{perm}$ : fluxo permeado ( $\text{kg/h.m}^2$ )

$m_p$ : massa de permeado em kg

t: intervalo de tempo em horas

A: área de permeação da membrana em  $\text{m}^2$ .

Após as filtrações as glicerinas (GBI1) foram caracterizadas por meio das análises de massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, índice de acidez, pH e teor de glicerol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da caracterização da glicerina bruta industrial (GBI1) e da glicerina PA.

Tabela 1: Caracterização de glicerina PA e GBI1.

Análises experimentais	PA	GBI1
Índice de Acidez (mgKOH/g)	$0,26 \pm 0,13$	$3,09 \pm 0,27$
Teor de umidade (%)	$1,32 \pm 0,01$	$9,96 \pm 0,05$
pH	$3,98 \pm 0,03$	$6,37 \pm 0,11$
Massa específica 25°C ( $\text{g/cm}^3$ )	$1,26 \pm 0,00$	$1,27 \pm 0,00$
Teor de glicerol (%)	$99,7 \pm 0,4$	$82,7 \pm 0,6$
Viscosidade cinemática a 25°C ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	548,62	216,34

Conforme expresso na Tabela 1, a glicerina industrial apresentou uma acidez e um pH maior que a glicerina PA indicando a presença de ácidos graxos não reagidos durante a produção de biodiesel. A umidade também está com uma porcentagem maior para a glicerina industrial, devido ao pré-tratamento realizado pela empresa, que consiste em acidificação, neutralização e secagem (possivelmente, não eficiente) da glicerina. E esta alta umidade provoca uma diminuição da viscosidade da glicerina industrial, que está abaixo do esperado. A massa específica da glicerina industrial já se encontra com o mesmo valor da PA, não sendo necessário um tratamento para adequá-la. O teor de glicerol é o fator principal desta purificação sendo necessário alcançar no mínimo 95% de glicerol.

A Figura 1 apresenta o gráfico construído a partir dos valores de fluxos de permeado, calculados por meio da Equação 1, versus tempo. Utilizando a membrana de 20 KDa e variando a pressão em 1, 2 e 3 bar.

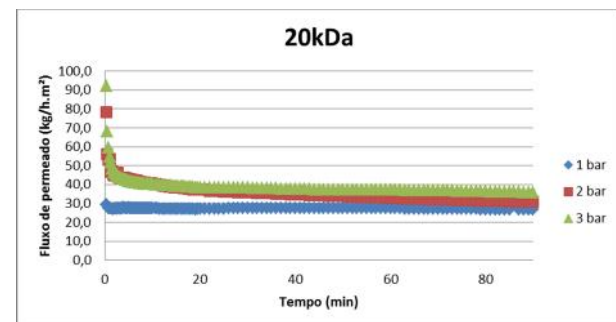


Figura 1: Gráfico de fluxo de permeado versus tempo, para membrana de 20 KDa.

Na Figura 1 observa-se que a tendência do fluxo da pressão de 1 bar para a pressão de 3 bar é crescente, sendo a média dos fluxos de  $27,35 \pm 0,35$ ,  $37,57 \pm 6,23$  e  $39,97 \pm 6,35 \text{ kg/h.m}^2$ , respectivamente. Este resultado era esperado, pois à medida que a pressão aumenta, maior a possibilidade das partículas passarem pela membrana.



Segundo Igreja *et al.* [2014], pressões mais altas não favorecem formação de aglomerados de água, glicerol, sabão e etanol, permitindo assim a passagem de todas as substâncias.

A Figura 2 apresenta o gráfico dos fluxos de permeado versus o tempo de filtração, utilizando a membrana de 0,05  $\mu\text{m}$  com variação da pressão em 1, 2 e 3 bar.

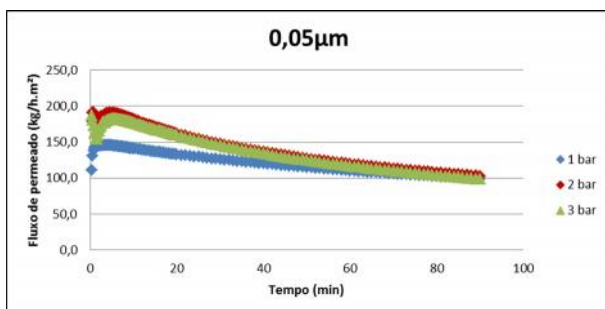


Figura 2: Gráfico de fluxo de permeado versus tempo, para membrana de 0,05  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 2, podemos perceber que para a membrana com diâmetro de poros de 0,05  $\mu\text{m}$ , o fluxo é maior do que para a membrana de 20 kDa, isso deve-se ao fato dos poros serem maiores. Entretanto,

é necessário analisar o teor de glicerol para verificar se este fluxo maior proporcionou uma boa filtração das impurezas da glicerina.

O fluxo médio para as pressões de 1, 2 e 3 bar apresentaram valores de  $126,08 \pm 15,90$ ,  $151,33 \pm 30,89$  e  $146,40 \pm 28,91$   $\text{kg/h.m}^2$ , respectivamente.

O fato da pressão de 3 bar apresentar fluxo médio menor que a pressão de 2 bar, está associado ao fato de que as moléculas de ácidos graxos residuais da produção de biodiesel e outras moléculas de tamanho maior sejam forçadas a permear a membrana, sem sucesso, diminuindo assim o fluxo de permeado.

Isso pode ser explicado pelo fato de que uma diâmetro de poros maior favorece o entupimento dos poros da membrana, como estudado por Amin *et al.* [2010].

A Tabela 2 apresenta a caracterização das amostras após a ultrafiltração.

Tabela 2: Caracterização da glicerina bruta industrial (GBI) após ultrafiltração.

		Teor de umidade (%)	pH	Densidade 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	Teor de glicerol (%)	Viscosidade cinemática a 25°C (mm <sup>2</sup> /s)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
20kDa	1 bar	$12,8 \pm 0,32$	$6,75 \pm 0,04$	$1,262 \pm 0,0$	$81,6 \pm 0,9$	101,9	$0,36 \pm 0,03$
	2 bar	$12,9 \pm 0,09$	$6,63 \pm 0,04$	$1,262 \pm 0,0$	$81,8 \pm 2,1$	101,6	$0,35 \pm 0,01$
	3 bar	$12,7 \pm 0,04$	$6,60 \pm 0,03$	$1,263 \pm 0,0$	$81,2 \pm 0,9$	111,0	$0,17 \pm 0,05$
0,05 $\mu\text{m}$	1 bar	$11,7 \pm 0,23$	$6,64 \pm 0,02$	$1,265 \pm 0,0$	$87,9 \pm 2,0$	122,7	$0,36 \pm 0,03$
	2 bar	11,70	$6,63 \pm 0,02$	$1,267 \pm 0,0$	$84,4 \pm 0,6$	141,3	$0,35 \pm 0,01$
	3 bar	9,67	$6,54 \pm 0,03$	$1,274 \pm 0,0$	$88,7 \pm 3,1$	192,9	$0,16 \pm 0,02$

Verifica-se que, para as amostras tratadas com a membrana de diâmetro de poros de 20 kDa, o teor de glicerol é menor, ou seja, o glicerol está ficando retido pela membrana. Isso pode ser

explicado pela alta umidade na glicerina, o que contribui para a formação de aglomerados de água, glicerol, sabão e etanol maiores que o diâmetro dos poros da membrana, como foi estudado por Igreja *et al.* [2014] e Gomes *et al.* [2011].





A alta umidade presente no permeado indica que a água está passando pela membrana. Porém há um aumento da umidade inicial da glicerina para a umidade no permeado, que deve-se ao acúmulo de água no módulo proveniente da limpeza. Para evitar esse ocorrido, nos próximos experimentos realizamos uma recirculação de glicerina antes de iniciar a permeação.

A acidez no permeado apresentou resultados bem menores, demonstrando que os ácidos graxos ficaram retidos na membrana.

A viscosidade encontra-se muito baixa em relação à glicerina PA (548,62 mm<sup>2</sup>/s), isto pode ser explicado pela alta umidade presente na glicerina industrial. Pode-se perceber também, que a viscosidade do permeado da membrana de 0,05 µm apresenta valores maiores do que na membrana de 20 KDa. Os resultados do teor de glicerol também apresentaram teores maiores para a membrana de 0,05 µm. Então podemos afirmar que o aumento da viscosidade para a membrana de 0,05 µm deve-se ao maior teor de glicerol presente na glicerina.

O pH não apresentou diferença significativa da glicerina inicial para a purificada, nem houve variação nos permeados das membranas de 0,05 µm e 20 KDa.

A massa específica permaneceu no mesmo valor inicial que já se encontrava igual a glicerina PA.

#### 4. CONCLUSÕES

Nas condições em que os ensaios foram conduzidos, concluiu-se que, a membrana de 0,05 µm a 3 bar apresentou teor de glicerol maior. Porém até o presente momento os resultados não se mostraram conclusivos para a purificação de glicerina por processos com as membranas utilizadas. Portanto, recomenda-se um estudo utilizando membranas de diâmetros de poros

menores e maiores, além de alterações de condições de operação, como a adição de água acidificada.

#### 5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, 2011. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

BRANDNER A., LEHNERT K., BIENHONZ A., LUCAS M., CLAUS P. Production of biomass derived chemicals and energy: chemocatalytic conversion of glycerol. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 278–87, 2009.

FERREIRA, M. de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009, 106p. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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.

IGREJA, G; MEDEIROS, J. F.; MOREIRA, W. M.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. **Purificação de biodiesel etílico de óleo de soja utilizando ultrafiltração com membranas cerâmicas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel



a Partir de Óleos Residuais. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, p. 1564-1582, 2014.

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, n° 3, 2009.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

SANTOS, A. F. **Novas perspectivas da glicerina-Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano**. 2009. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

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.