

PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GLICERINA BRUTA

Raigenis da Paz Fiuza¹; Cleidiane de Souza Miranda¹; Raildo Alves Fiuza Junior¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, IFBA, Campus Feira de Santana, Feira de Santana, BA, Brasil. (raigenis@gmail.com)

Rec.: 06.11.2011. Ace.: 30.03.2014

RESUMO

Todo o glicerol produzido no mundo até 1950 era proveniente da indústria de sabão. A partir do ano 2000, a produção mundial de glicerina foi fortemente incrementada pelo advento da produção de biodiesel. A glicerina oriunda de cada fonte de produção tem impurezas de natureza química distintas, portanto demandam processos ou etapas de processos específicos para a sua purificação. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do monitoramento tecnológico de processos de purificação da glicerina bruta usando patentes como fontes de informações, englobando documentos depositados desde o ano de 1920. A Europa e EUA se destacam no número de patentes, inventores e empresas depositantes, constituindo as maiores forças na área. Grande parte dos processos de purificação de glicerina bruta tem como operação unitária principal a destilação e, na maioria dos processos faz-se uso de um tratamento prévio com ácido e/ou base.

Palavras chave: Purificação. Glicerina. Glicerol.

ABSTRACT

All the glycerol produced in the world until 1950 was from the soap industry. From the year 2000, world production of glycerol was strongly enhanced by the advent of biodiesel production. The glycerin produced has impurities of different chemical nature depending on the feedstock used, therefore require specific purification processes. The objective of this work was to study the technological processes for purification of crude glycerin using patents as sources of information, encompassing documents filed since 1920. Europe and the U.S. stand out on the number of patents, inventors and business depositors, constituting the largest forces in the area. Most purification processes for glycerol purification have the primary distillation unit operation and, in most cases make use of a pretreatment with acid and/or base.

Key words: Purification. Glycerin. Glycerol.

Área tecnológica: Química.

INTRODUÇÃO

Glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) é um composto orgânico pertencente à função álcool sendo à temperatura ambiente (25°C), líquido, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O termo glicerina refere-se à solução de glicerol. O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos, a exemplo o ácido esteárico, oléico, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol (KNOTHE et al., 2005).

O glicerol produzido no mundo até 1950 era proveniente da indústria de sabão. Anos mais tarde iniciou-se a produção por via sintética, a partir do propileno. Por qualquer uma das vias de produção, o produto deve passar por um processo de purificação para eliminar as diversas impurezas antes de ser comercializado.

A partir do ano 2000, a produção mundial de glicerina foi fortemente incrementada pelo advento da produção de biodiesel. Cerca de 10% em peso do produto formado na reação de obtenção deste bicomcombustível é glicerina, (ANP, 2006). Segundo o Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES-Brasil), somente neste setor o Brasil tem projeção para produzir cerca de 200 mil toneladas até o fim de 2010, devido a implementação da mistura de 5% de biodiesel ao diesel comum. Na União Europeia, a produção de glicerina derivada do biodiesel, já atingiu 420 mil ton/ano em 2010. Os Estados Unidos já produzem atualmente cerca de 150 mil toneladas por ano de glicerina bruta oriunda da produção deste bicomcombustível (PRATES et al., 2007).

A glicerina oriunda de cada fonte de produção tem impurezas de natureza química distintas, portanto demandam processos ou etapas de processos específicos para a sua purificação. Esta é um produto nobre, utilizado principalmente, na indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentícia, de bebidas, tabaco, resinas alquílicas e de fármacos. Algumas destas aplicações demandam glicerina com grau farmacêutico de pureza ($\geq 99,5\%$), enquanto outras demanda um grau de pureza menor, como 95%.

As patentes são consideradas instrumentos de inovação e uma prospecção permite levantar o estado da arte tecnológico, considerando que 80% da tecnologia atual está protegida na forma de patentes. O objetivo deste trabalho foi realizar um monitoramento tecnológico de processo de purificação da glicerina bruta usando patentes como fontes de informações, englobando documentos depositados desde o ano de 1920.

ESCOPO

A prospecção foi realizada no Banco de dados do Escritório Europeu de Patentes, o Espacenet®, em setembro de 2008. Todas as buscas foram realizadas no título e resumo das patentes, para tanto se utilizou as palavras-chave glicer*, retornando como resposta 1317 patentes. A combinação de palavras “purification* and glycer*” e dos códigos internacionais B01 e C07, retornando como resposta 37 e 110 (total de 147 patentes) patentes, respectivamente, dentre outras combinações de códigos e palavras, conforme Tabela 1. Foram utilizadas as 147 patentes, obtidas para as palavras palavras purification* and glycer* e os códigos B01 e C07, que representam um número significativo de documentos para o estudo.

Tabela 1 - Escopo da pesquisa

Palavras chave		Códigos Internacionais*			Total
glycer*	purification*	B01	C07	C11	

Tabela 1 - Escopo da pesquisa

X	x	X			1317
X	x	X			37
X	x		x		110
X	x	X	x		15
x	x	X		x	11
x	x	X	x	x	3

Fonte: Autoria própria, 2012.

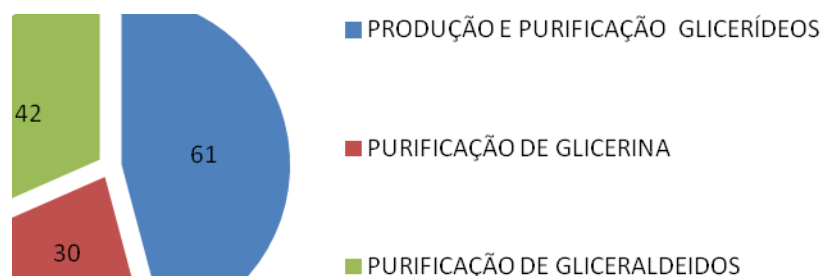
B01 - Processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral. C07 - Química orgânica. C11 - Óleos animais ou vegetais, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; Detergentes; velas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As patentes obtidas foram avaliadas individualmente para extração do seu objeto de invento; inventor, depositante, códigos internacionais, país do depositante e inventor, dentre outros.

Um exame aprofundado sobre o objeto de invento das patentes revelou que 30 patentes tratavam especificamente da purificação de glicerina, as demais tratavam da purificação ou produção de glicerídeos, Figura 1. De fato não era esperado um número muito elevado de pedidos de patente para processos de purificação de glicerina, visto que não há muitos processos distintos de produção da mesma.

Figura 1 - Principais objetos de invento das patentes

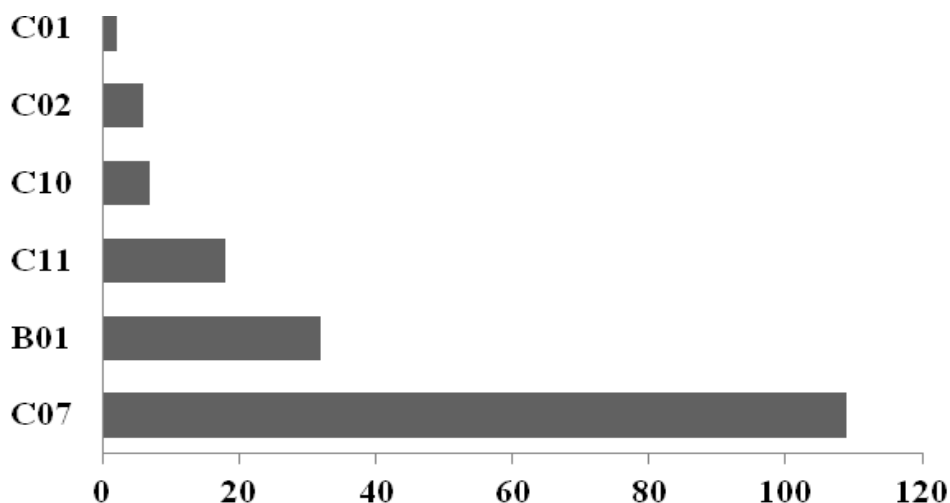


Fonte: Autoria própria, 2012.

A relação do número de patentes encontradas por código de classificação indica que as patentes estão, preferencialmente, concentradas em três classificações, C11, B01 e C07, voltado especificamente a: Óleos animais ou vegetais; Processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral;

e Química orgânica, respectivamente. Estes códigos, de uma forma geral, englobam o tema estudado.

Figura 2 - Número de patentes por código internacional encontrado no estudo



Fonte: Autoria própria, 2012.

C01 - Química inorgânica

C02 - Tratamento de água, de águas residuais, de esgotos, ou de lamas e lodos.

C10 - Indústrias do petróleo; do gás ou do coque; gases técnicos contendo monóxido de carbono; combustíveis; lubrificantes; turfa.

B01D - Separação

B01J - Processos químicos ou físicos, por ex., catálise, química coloidal; Aparelhos pertinentes aos mesmos.

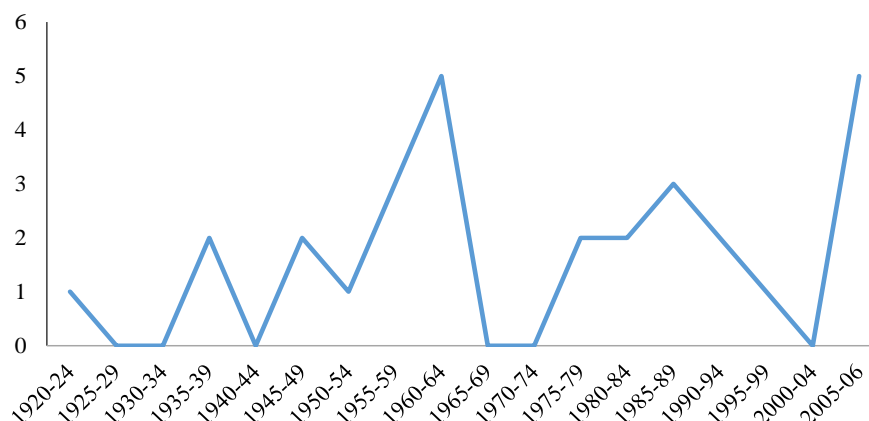
C07C - Compostos acíclicos ou carbocíclicos

A análise do objeto de invento das patentes e seus códigos revelaram ainda que as 30 patentes voltadas a purificação de glicerina (Figura 1), estão relacionadas aos códigos B01J - processos de separação e C07C27, 29 e 31 que abrange produção simultânea de mais de uma classe de compostos contendo oxigênio: alcoóis ou fenóis.

A Figura 3 mostra a evolução anual dos depósitos de patente e revelam dois eventos principais: um pico de cinco patentes depositadas entre 1960 e 1964, evento este difícil de ser associado com algum marco tecnológico ou comercial; e o segundo pico entre 2005 e 2006.

Neste ultimo, o número elevado de patentes certamente está relacionado com o avanço da produção mundial de biodiesel. Mais especificamente, desenvolvimento de processos de purificação que atendam as especificidades de cada tipo de impurezas e as demandas por processos de menor custo de instalação e operação.

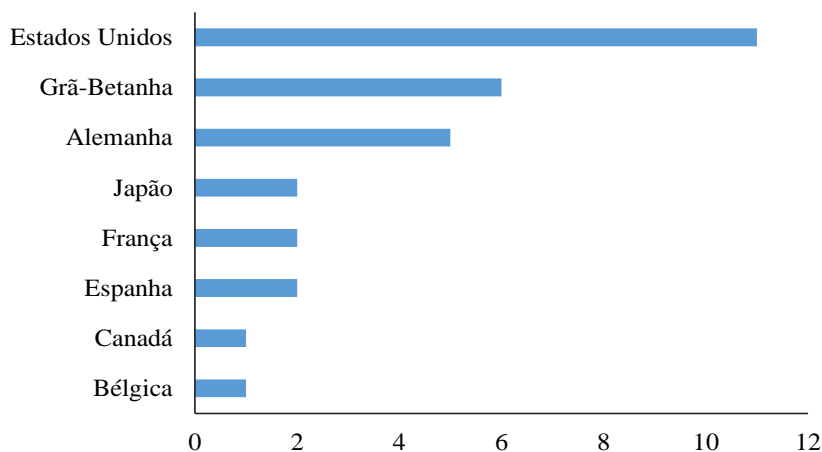
Figura 3 - Evolução anual de depósitos de patentes



Fonte: Autoria própria, 2012.

Estados Unidos, Grã-Bretanha e Alemanha concentram aproximadamente 73% das patentes depositadas sobre purificação de glicerina, Figura 4. Estes países têm indústrias fortes nos principais setores consumidores de glicerina e políticas fortes pela produção de biodiesel, por isso despontam como maiores desenvolvedores de tecnologia nesta área.

Figura 4 - Número de depósitos de patentes por país



Fonte: Autoria própria, 2012.

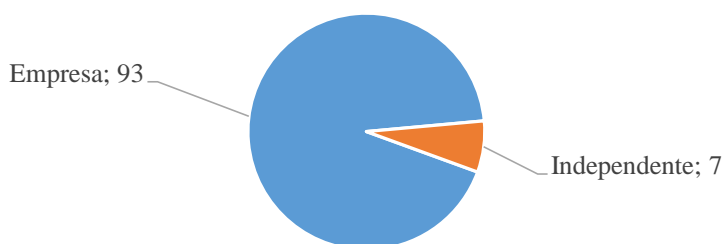
Embora o Brasil não apareça entre os depositantes de patentes nesta área, é conhecido que o Brasil tem um forte programa governamental pela produção e uso do biodiesel (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2013). Estimulados por este programa, pelas estimativas internacionais de produção do mesmo e pelo conseqüente volume de glicerina produzido, ICTs (Institutos de Ciência e Tecnologia) e empresas Brasileiras tem investido no desenvolvimento de processos tecnológicos para a purificação de glicerina bruta derivada do biodiesel. Um caso de sucesso é a parceria entre a Universidade Federal da Bahia e a Glykem P. Ambiental LTDA que desenvolveram e

patentaram recentemente um processo para purificar glicerina bruta derivada do biodiesel (PI09065660A2), com significativa redução de custos e obtenção de elevado grau de pureza da glicerina.

As patentes têm sido depositadas majoritariamente por empresas, com uma presença discreta de depositantes independentes e ausência das universidades, Figura 5. Isto marca um cenário focado diretamente no desenvolvimento e aplicação da tecnologia, característicos do setor empresarial. Dentre as empresas, não há um destaque muito acentuado para uma empresa individualmente, há principalmente empresas dos países mais fortes no desenvolvimento deste tipo de tecnologia, como a Shell Oil e Atlas Powder, ambas dos EUA com duas patentes e a Henkel KgaA da Alemanha. As demais depositantes aparecem com uma patente cada, Figura 6.

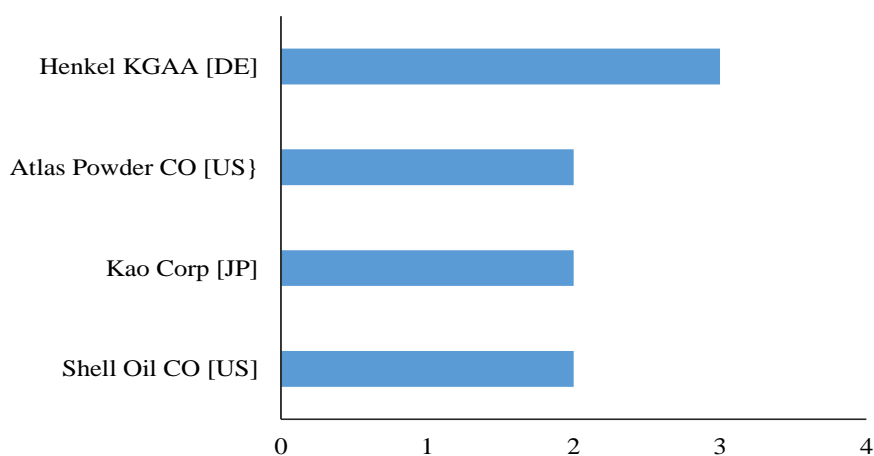
Assim como para os depositantes, os inventores com maior número de patentes são residentes nos países mais fortes na tecnologia, Figura 7.

Figura 5 - Número de patentes depositadas por empresa ou independente



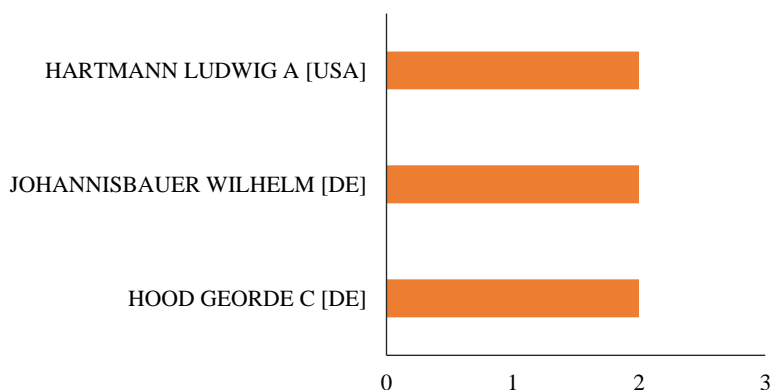
Fonte: Autoria própria, 2012.

Figura 6 - Número de patentes depositadas por empresas



Fonte: Autoria própria, 2012.

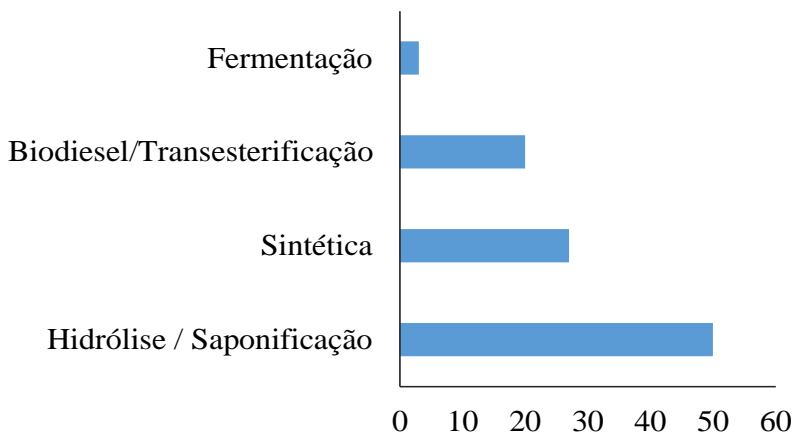
Figura 7 - Número de patentes depositadas por inventor



Fonte: Autoria própria, 2012.

Segundo o levantamento realizado, 50% das patentes foram desenvolvidas com especificidades para purificação de glicerina derivada de processos de produção de sabões, que foi a maior fonte de produção de glicerina até os anos 2000, 27% para glicerina sintética e 20% para glicerina derivada da produção de biodiesel, Figura 8.

Figura 8 - Distribuição percentual de patentes por origem da glicerina bruta

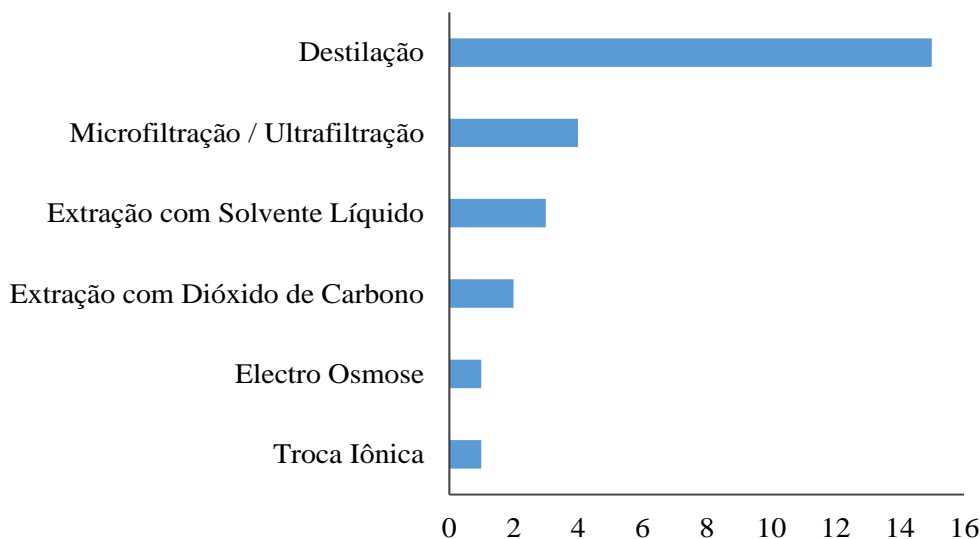


Fonte: Autoria própria, 2012.

Geralmente, os processos para a purificação de glicerina congregam duas ou mais operações unitárias. A mais comum é a destilação, presente em metade das patentes avaliadas; em alguns processos usam-se duas etapas de destilação, produzindo a glicerina bidestilada, Figura 9.

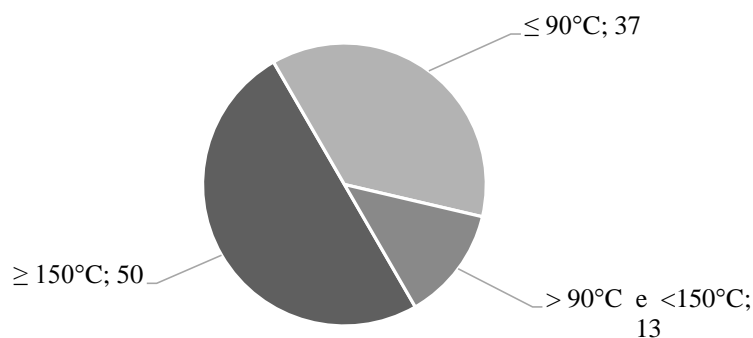
Todos os processos de purificação de glicerina têm alguma etapa realizada sobre aquecimento em temperaturas maiores ou iguais a 90°C. Sendo metade dos processos operados em temperaturas superiores a 150°C – os que operam com destilação-, certas vezes sobre pressões reduzidas e temperaturas que ultrapassam os 200°C, Figura 10.

Figura 9 - Distribuição de patentes por operação principal utilizado na purificação



Fonte: Autoria própria, 2012.

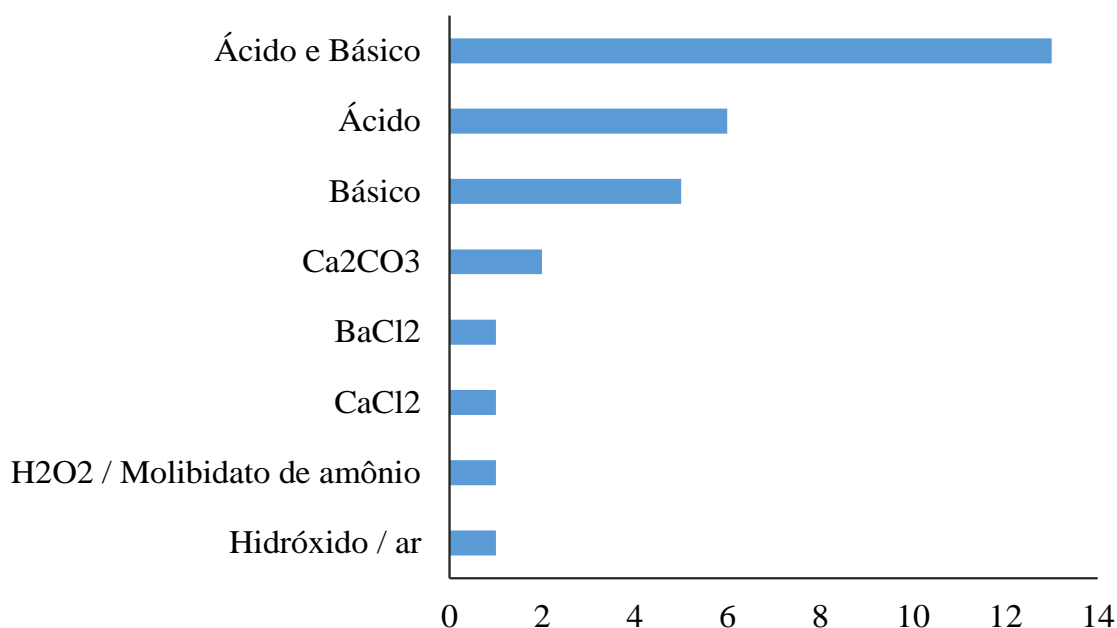
Figura 10 - Distribuição percentual de patente por faixa de temperatura aplicada aos processos de purificação da glicerina bruta



Fonte: Autoria própria, 2012.

Todos os processos utilizam algum tipo de produto químico para realizar tratamentos prévios às operações unitárias. As maiores ocorrências são de ácidos e bases, ou uso conjugado destes produtos, Figura 11. Estes produtos químicos são utilizados de acordo com da origem da glicerina, ou seja, o processo pelo qual ela foi produzida. Processos distintos de produção da glicerina geram impurezas distintas. O tratamento prévio às operações unitárias visa neutralizar, precipitar ou aglomerar algumas das impurezas presentes na glicerina bruta a fim de facilitar ou viabilizar a aplicação das operações unitárias de separação.

Figura 11 - Distribuição de patentes por produto químico utilizado no processo de purificação da glicerina bruta



Fonte: Autoria própria, 2012.

CONCLUSÕES

Há um quantitativo reduzido de pedidos de patentes para processos de purificação de glicerina, com indicativos numéricos crescentes nesta última década, por motivação particular do crescimento do uso e produção do biodiesel. A Europa e EUA se destacam no número de patentes, inventores e empresas depositantes, constituindo as maiores forças na área.

A maioria dos processos de purificação de glicerina bruta tem como operação unitária principal a destilação e, na maioria dos processos faz-se uso de um tratamento prévio com ácido e/ou base. Os elevados volumes de investimentos no setor de Biodiesel geram oportunidade para desenvolvimento de novos processos de purificação de glicerina bruta, que visem minimizar custos de instalação e operacionais, buscando contribuir com a viabilidade comercial do biodiesel. Entretanto, os investimentos em novos processos estão condicionados a novas aplicações para a glicerina oriunda do biodiesel, pois a glicerina produzida na produção deste bicomcombustível, em sua maioria, esta estocada nas fabricas por falta de aplicação.

PERSPECTIVAS

O forte programa governamental pela produção e uso do biodiesel do Brasil tem estimulado ICTs e empresas Brasileiras a investirem no desenvolvimento de processos tecnológicos para a purificação de glicerina bruta derivada do biodiesel. Além dos processos de purificação, abre-se grandes oportunidades no mercado de novas aplicações para a glicerina, visto que a glicerina gerada na produção deste bicomcombustível, em sua maioria, esta estocada nas fábricas por falta de aplicação.

REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico**, 2006.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. **Formação do mercado de biodiesel no Brasil**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN J. V.; KRAHL J. **The Biodiesel Handbook**, AOCS PRESS, Champaign, Illinois, 2005.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Secretaria da Agricultura Familiar. Disponível em: <<http://portal.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286217>>. Acesso em: 00 ago. 2013.