

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ANA PAULA LOPES

**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA
NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA
GLICERINA BRUTA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2017

ANA PAULA LOPES

**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA
NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA
GLICERINA BRUTA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao curso Superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Apucarana*, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Edmilson Antônio Canesin.

APUCARANA

2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edmilson Antônio Canesin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana

Orientador

Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana

Membro

Prof. Dr.ª. Vanessa Vivian de Almeida Schneider

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana

Membro

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Licenciatura em Química”

DEDICATÓRIA

***O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.***

José de Alencar

Dedico este trabalho aos meus pais, Ademir e Maura, pois sempre apoiaram incondicionalmente e sempre acreditaram que eu poderia atingir meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde, força de vontade e persistência que me ajudaram a superar os obstáculos e seguir em frente para conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Ademir e Maura, pelo amor, carinho, apoio e incentivo que tive durante todos esses anos, ensinando-me a importância da educação e dos bons valores em minha vida. Transcrevo também meus agradecimentos a todos os membros de minha família, minhas avós Catharina e Aparecida, minhas tias e tios, minhas primas e primos, pois em todos os momentos, sejam de alegria ou tristeza, vocês sempre estiveram ao meu lado. Sou eternamente grato a Deus pela família que tenho. Amo cada um de vocês!

Ao Professor Dr. Edmilson Antônio Canesin, pela orientação, dedicação e paciência, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos amigos (as) queridos (as) que a vida me deu, Ana Pedrozo, Jéssica Martins, Elaine Reis, Taila Volpato e Bruno Machado, por aguentarem minhas reclamações, desabafos e por sempre estarem ao meu lado.

Agradeço à Professora Vanessa Vivian de Almeida, pela amizade, pelos valiosos conselhos e por sempre ter uma palavra amiga para me dar nos momentos difíceis.

Agradeço ao professor Alessandro Francisco Martins pela doação do polímero Tanfloc, sem o qual não teria desenvolvido esse trabalho.

Aos todos os professores ao qual tive o privilégio em receber vossos ensinamentos. Obrigada por ensinarem com tanto amor e dedicação, por se preocuparem com o aprendizado de seus alunos e por me incentivarem a sempre estudar para ter um futuro promissor.

Aos técnicos de laboratório pela dedicação e cuidado com os equipamentos, por sempre me cederem as vidrarias e reagentes necessários para realização deste trabalho.

À Coordenação do Curso Superior de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Apucarana, pelos equipamentos e espaço cedidos nos laboratórios para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

LOPES, A. P. Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização do Processo de Purificação da Glicerina Bruta Residual da Produção de Biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química - Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

A produção nacional de biodiesel em crescente expansão, através de processos de transesterificação, gera uma quantidade expressiva de glicerol que pode ser aproveitado em diversos setores da indústria nacional desde que apresente um teor de pureza compatível. Este trabalho teve por objetivo desenvolver e otimizar uma rota de purificação de glicerina bruta residual da produção de biodiesel. A glicerina residual foi submetida a processos de pré-purificação utilizando um polímero catiônico à base de tanino, conhecido como Tanfloc, seguida de purificação com resinas de troca iônica, catiônica e aniônica. As amostras de glicerina bruta, pré-purificada e purificada foram caracterizadas pelo teor de glicerol e teor de cloretos. O processo de otimização da etapa de pré-purificação com o polímero Tanfloc foi eficaz na redução de 28,38% de cloretos e no aumento no teor de glicerol em relação à glicerina bruta. O teor de glicerol das amostras aumentou depois do tratamento com as resinas de troca iônica, apresentando percentual de 95 % com redução de 87% no teor de cloreto em comparação com a glicerina bruta.

Palavras-chave: glicerina, Box-Benhken, Tanfloc, remoção de impurezas.

ABSTRACT

LOPES, A. P. Application of Response Surface Methodology in Optimization of glycerin purification process Gross Residual of Biodiesel Production. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química - Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

The growing national biodiesel production, through transesterification processes, generates an expressive amount of glycerol that can be used in several sectors of the national industry as long as it has a compatible purity content. The objective of this work was to develop and optimize a crude glycerine purification route from biodiesel production. The residual glycerin was subjected to pre-purification processes using a tannin-based cationic polymer, known as Tanfloc, followed by purification with ionic, cationic and anionic exchange resins. The crude, pre-purified and purified glycerol samples were characterized by their glycerol content and chloride content. The optimization process of the pre-purification stage with the Tanfloc polymer was effective in the reduction of 28.38% chlorides and in the increase of the glycerol content in relation to the crude glycerin. The glycerol content of the samples increased after treatment with ion exchange resins, with a percentage of 95% to 87% reduction in chloride content compared to the glycerin.

Key words: glycerin, Box-Behnken, Tanfloc, removal of impurities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos).....	15
Figura 2. Molécula de Glicerol (propano-1,2,3-triol).....	16
Figura 3. Reação de desidratação do glicerol e formação de acroleína, devido ao aquecimento.	17
Figura 4. Estruturas químicas de tanino hidrolisável (a), e de tanino condensado (b).....	18
Figura 5. Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.	19
Figura 6. Estrutura polimérica do Tanfloc.....	19
Figura 7. Design planejamento Box-Behnken. (a) Design como variação em um cubo; (b) Distribuição espacial dos pontos experimentais de um planejamento Box-Behnken para otimização de 3 variáveis.	21
Figura 8. Sistema para determinação da Viscosidade Cinemática.	26
Figura 9. Distribuição dos resíduos gerados pela ANOVA.....	30
Figura 10. Superfícies de resposta para otimização da remoção do teor de cloreto da glicerina bruta.....	31
Figura 11. Fluxograma do processo de purificação da glicerina com as resinas de troca iônica.	33
Figura 12. Tempo (min.) versus condutividade (mS cm^{-1}) das soluções de gliceras durante o tratamento com as resinas de troca iônica.	33
Figura 13. Variação de coloração entre as amostras de glicerina tratadas com as resinas cationicas (amostras 3, 4 e 5).	35
Figura 14. Variação na coloração das amostras após etapas de pré-purificação e purificação com as resinas de troca iônica. (1) glicerina bruta; (2) glicerina pré-purificada com Tanfloc; (3) Glicerina tratada com a resina catiônica 1:3; (6) glicerina tratada com a resina catiônica 1:3 e aniônica 1:3 duas vezes.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis e fatores do planejamento Box-Benhken para pré-purificação da glicerina bruta.....	22
Tabela 2. Planejamento Box-Benhken para pré-purificação da glicerina bruta.....	23
Tabela 3. Resultados da caracterização das amostras de glicerina bruta.....	26
Tabela 4. Valores de Resposta obtidos pelo planejamento Box- Benhken para a pré-purificação da glicerina bruta.....	28
Tabela 5. ANOVA para o Modelo quadrático de Superfície de Resposta obtido para a Redução do teor de cloreto da glicerina bruta.....	29
Tabela 6. Resultados da caracterização das amostras de glicerina pré-purificada.....	32
Tabela 7. Tabela referente ao processo de purificação com as resinas de troca iônica.....	34
Tabela 8. Resultados da caracterização das amostras de glicerina purificada.....	35

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA - Análise de variância

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

GB – Glicerina bruta

GPP – Glicerina pré-purificada

IUPAC – International Union of Pure Applied Chemistry

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

RC – Resina catiônica

RA – Resina Aniônica

TF - Tanfloc

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVO	14
3.1. OBJETIVO GERAL	14
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
4.1. BIODIESEL.....	14
4.2. GLICERINA RESIDUAL.....	15
4.3. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO.....	17
4.4. POLÍMERO CATIONICO À BASE DE TANINO (TANFLOC).....	18
4.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX- BEHNKEN	20
5. METODOLOGIA.....	21
5.1. AMOSTRAGEM.....	21
5.2. OTIMIZAÇÃO DA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA.....	21
5.3. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA.....	23
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GLICERINA	24
5.4.1. Determinação do teor de glicerol	24
5.4.2. Determinação do teor de cloretos	24
5.4.3. Determinação teor de umidade	25
5.4.4. Determinação da viscosidade cinemática.....	25
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1. CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA BRUTA	26
6.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA UTILIZANDO METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	28
6.2.1. Ajuste do modelo.....	28
6.2.2. Influência dos parâmetros na remoção do teor de cloreto	30
6.2.3. Caracterização da glicerina pré-purificada	32
6.3. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO COM AS RESINAS DE TROCA IÔNICA	33
6.3.1. Caracterização da glicerina purificada	35
7. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial, a busca de conforto, atividades do dia-a-dia, o crescimento industrial e o aumento do poder de consumo pessoal e de compra são fatores que contribuem para o aumento do consumo de energia e problemas ambientais, assim como a geração de resíduos. Uma maior preocupação com o meio ambiente e com o aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa associadas a variação de preços e escassez de petróleo, têm estimulado a busca por combustíveis renováveis que podem reduzir o consumo ou mesmo substituir completamente os combustíveis derivados do petróleo (CANESIN et al., 2014, SHAHID; JAMAL, 2008).

Nas últimas três décadas, uma série de estudos vem sendo realizados na busca de produtos que possam substituir o petróleo como fonte de energia, incluindo resíduos industriais (JEONG; YANG; PARK, 2009). Dessa forma o Biodiesel se tornou um combustível alternativo, cuja produção se expandiu rapidamente (BOZBAS, 2008; AYOUB; ABDULLAH, 2012). O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou animais pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, obtendo glicerina (ou glicerol) como subproduto de sua produção (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Desde 1º de janeiro de 2008, quando a adição de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel tornou-se obrigatória, o Brasil viu a inclusão de outro elemento em sua matriz energética. Esta inclusão é exigida pela Lei 11097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a introdução de biodiesel na matriz energética do Brasil para Com o objetivo de incrementar, nas bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional (LEONETI et al. 2012, BRASIL, 2005). De acordo com o MME (Ministério das Minas e Energia), com o biodiesel, o Brasil aumentará a participação das fontes de energia renováveis em sua matriz energética (MME, 2017).

O aumento na disponibilidade de glicerol causada pela expansão do mercado de biodiesel provocou um excesso desse material, o preço da glicerina caiu 20 vezes desde 2002. Conseqüentemente, muitos produtores de biodiesel descartam o glicerol como um resíduo, pois já não é rentável refinar a glicerina bruta para venda nos processos tradicionais de destilação a pressão reduzida, devido ao custo energético (JOHNSON; TACONI, 2007). A glicerina quando é obtida a partir da reação de transesterificação, precisa ser purificada, citando entre as principais impurezas o catalisador, álcool (etanol ou metanol), ácido graxos, óleo residual, ésteres, água, sabões e sais, que conferem um baixo valor ao produto (COSTA, 2010). A

glicerina bruta vegetal apresenta cerca de 30% de impureza, o que evidencia a necessidade de purificá-la, a fim de viabilizar seu emprego no setor industrial (FERREIRA, 2009).

2. JUSTIFICATIVA

Normalmente a glicerina é usada na preparação de diversos produtos tais como medicamentos, onde é mais utilizada, cosméticos, alimentos, bebidas, tabaco, polímeros e explosivos, todavia o seu uso é condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%, já a glicerina empregada na produção de alimentos, medicamentos e cosméticos exige um grau de pureza mínima de 99,5%. Existem poucos estudos sobre a purificação da glicerina vegetal bruta, trazendo a necessidade de desenvolvimento de rotas de purificação em função do tipo de transesterificação, dos parâmetros físicos e da qualidade da glicerina bruta gerada (KNOTHE; GERPEN; KARHL; RAMOS, 2006).

Atualmente, tem ocorrido um aumento significativo do uso e produção de biocombustíveis, tais como biodiesel, bioetanol e biogás. As tecnologias utilizadas para produção deste tipo de energia são alternativas renováveis, seguras, sustentáveis, e conseqüentemente ambientalmente menos danosas que os combustíveis fósseis. Visando substituir o uso do óleo diesel, o Brasil vem incorporando o biodiesel na matriz energética nacional, porém para cada quilo de biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto da reação de transesterificação.

Atualmente, a produção de glicerol proveniente do processamento do biodiesel é vendida, principalmente, para a indústria química. No entanto, a oferta de glicerol está se tornando bem maior que a demanda, além de ter um elevado teor de impurezas, em torno de 20%, que afeta e encarece seu processamento industrial. Dessa forma esse projeto apresenta uma nova metodologia mais rápida e barata para purificação de desse material e uma forma alternativa para o aproveitamento do glicerol residual para manter a sustentabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel.

3. OBJETIVO

3.1.OBJETIVO GERAL

Desenvolver e otimizar um processo de purificação da glicerina residual obtida a partir da produção de biodiesel.

3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar as etapas de pré-purificação da glicerina bruta utilizando o polímero catiônico Tanfloc;
- Caracterizar a glicerina pré-purificada;
- Realizar o tratamento da glicerina pré-purificada com resinas de troca iônica;
- Caracterizar a glicerina purificada.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. BIODIESEL

Os óleos vegetais, como alternativa de combustível, começaram a ser estudados no final do século XIX por Rudolf Diesel, sendo que estes eram usados *in natura*, ou seja, na forma de óleo. Mas o uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como por ex.: acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, queima de óleo é incompleta, forma depósitos de carvão na câmara de combustão, o rendimento de potência é baixo e, como resultado da queima, libera a acroleína (propenal) que é tóxica. Porém, alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como por ex., diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com alcoóis de cadeia pequena (LIMA et al., 2007).

Dessa forma o biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool (MOTA; SILVA; GONSALVES, 2009) (Figura 1), sendo que essa via de produção tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e barato e o produto obtido (biodiesel) possui propriedades muito similares às do petrodiesel (LIMA et al., 2007).

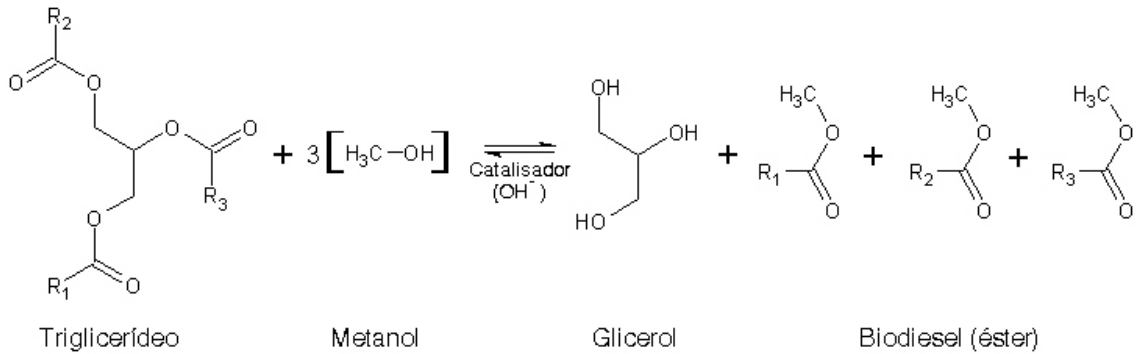


Figura 1. Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos).

Fonte: LIMA et al., 2007.

Esta reação tem como produtos além dos ésteres metílicos ou etílicos, uma molécula de glicerol, que é um coproduto da reação. O resíduo de glicerina resultante do processo de transesterificação do biodiesel possui geralmente baixo grau de pureza, que varia conforme os métodos de conversão, tipo de álcool, catalisador utilizado e principalmente tipo de matéria prima. A glicerina resultante do processo solubiliza-se no excesso de álcool, resíduos de catalisador e sabões, tornando-se um produto de baixo valor comercial e com aplicações restritas, geralmente sendo descartado como resíduo em aterros sanitários (GERPEN, 2005; BARROS, 2008 e WOLFSON et al., 2009).

4.2. GLICERINA RESIDUAL

O glicerol é um álcool que se apresenta na forma de líquido incolor, viscoso, de sabor doce e higroscópico a temperaturas acima de seu ponto de fusão, é denominado, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) por propano-1,2,3 -triol (KNOTHE; GERPEN; KARHL; RAMOS, 2006; PITT, 2010). Foi descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1779, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva, naquela época ele chamou de “o doce princípio das gorduras” (MARTINS, 2009).

É encontrado em formas combinadas, como glicerídeos em óleos vegetais e gorduras animais, e raramente é encontrado no estado livre. Geralmente é recuperado como um coproduto da saponificação ou da esterificação destes compostos graxos. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro propano-1,2,3-triol (Figura 2) e o termo

glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol (KNOTHE; GERPEN; KARHL; RAMOS, 2006).

A produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais gera uma grande quantidade de glicerina como subproduto, na proporção 1 mol de glicerol para cada 3 mols de ésteres (biodiesel) (PITT, 2010). Esta quantidade de glicerina corresponde a aproximadamente 10% do volume de biodiesel produzido (MARTINS, 2009). O Brasil produziu, em 2015 cerca de 3,94 bilhões de litros, somando a produção de todas as usinas brasileiras. Trata-se de um crescimento de 15% sobre o resultado de 2014 (FECOMBUSTÍVEIS, 2016).

Esse excesso de glicerina produzida gera preocupações, pois pode ser descartada de maneira incorreta no meio ambiente, pois ainda não há definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver este elevado volume excedente, além disso, os mercados tradicionais do glicerol (indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia) têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto. Diante desta realidade, estão sendo desenvolvidas pesquisas voltadas à utilização deste volume excedente de glicerol (GONSALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009).

A glicerina bruta, resultante do processo de produção de biodiesel, apresenta cerca de 30% de impurezas, e são necessários complexos processos para que essa matéria prima alcance tal grau de pureza visando aplicação industrial. Essas impurezas dependem da natureza das oleaginosas e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel (FERREIRA, 2009; AYOUB; ABDULLAH, 2012).

O glicerol não refinado tornou-se um potente poluente ambiental, sendo uma das principais preocupações o bom gerenciamento dos subprodutos do biodiesel, pois isso pode tornar a produção do biodiesel não sustentável. Em geral, 10 kg de glicerol são gerados como um subproduto de cada 100 kg de biodiesel produzido, ou seja, a produção de biodiesel gera aproximadamente 10% de glicerol residual por volume de biodiesel produzido (CHI et al. 2007, KARIREN e KRAUSE et al. 2006).

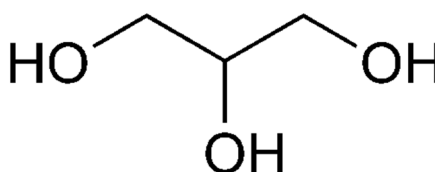


Figura 2. Molécula de Glicerol (propano-1,2,3-triol).

Fonte: Autoria própria

4.3. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

Para ser comercializada, a glicerina obtida pela reação de transesterificação deve passar por um processo de refino, geralmente é realizado por destilação em seguida por tratamento com carvão ativo, em alguns casos o refino é realizado por processos de troca iônica. Durante o refino da glicerina, os contaminantes como ácidos graxos, sais, água, sabões, ésteres e álcool, devem ser primeiramente separados, em uma etapa de pré-purificação (CONSTENARO, 2009).

A destilação é uma operação de separação que é baseada na diferença de volatilidades entre os componentes da mistura a ser separada (BRITO, 2010), deve ser feita à alto vácuo de 0,600 a 1,330 kPa, a temperatura utilizada não deve ultrapassar 204°C, a fim de prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina em acroleína (Figura 3). Porém esse processo não é muito rentável, pois seu gasto energético é muito elevado (FERREIRA, 2009).

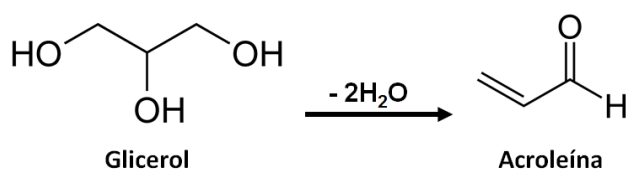


Figura 3. Reação de desidratação do glicerol e formação de acroleína, devido ao aquecimento.

Fonte: Autoria própria.

O método de purificação por troca iônica vem recebendo grande aceitação por sua simplicidade nas operações e baixo consumo de energia. A purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos de cátion forte e ânion fraco, ou em uma mistura desses leitos. A unidade de troca iônica opera eficientemente com soluções diluídas a uma concentração de aproximadamente 30% a temperatura ambiente ou 40% a 80 °C, onde a glicerina deve ser alimentada com baixa turbidez e de materiais coloidais.

A passagem através das resinas elimina sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor, entre outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução de glicerina purificada se dá pela evaporação do solvente (LOPES et al., 2014).

O fato de a troca iônica ser um processo reversível é uma das principais vantagens do uso destas resinas. Estas podem ser regeneradas com uma solução contendo o íon inicialmente

presente no sólido. A presença do íon irá reverter à reação de equilíbrio, restaurando a resina para a sua condição inicial (LOPES, 2012).

4.4. POLÍMERO CATIÔNICO À BASE DE TANINO (TANFLOC)

O Tanfloc é um polímero orgânico catiônico à base de tanino, de elevado peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como coagulante, floculante e auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral. Tanino é um nome geral dado a grandes compostos de polifenóis obtidos a partir de materiais naturais, tais como o extrato orgânico de casca de árvore e madeira (GRAHAM et al., 2008).

A preparação do polímero orgânico catiônico se dá pelo mecanismo proposto por Mannich. Na sequência de reações a partir do tanino condensado (Figura 4), ocorre primeiro a formação do cloreto de imínio pela reação do cloreto de amônio, ou de outra amina que se queira usar, reagindo com o aldeído fórmico. Depois o cátion imínio, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, é inserido na posição 6 ou 8 do anel do polímero condensado formando o polímero orgânico catiônico. A Figura 5 ilustra a reação genérica. Para o polímero catiônico Tanfloc a estrutura pode ser representada da forma mostrada na Figura 6 (MANGRICH et al., 2014).

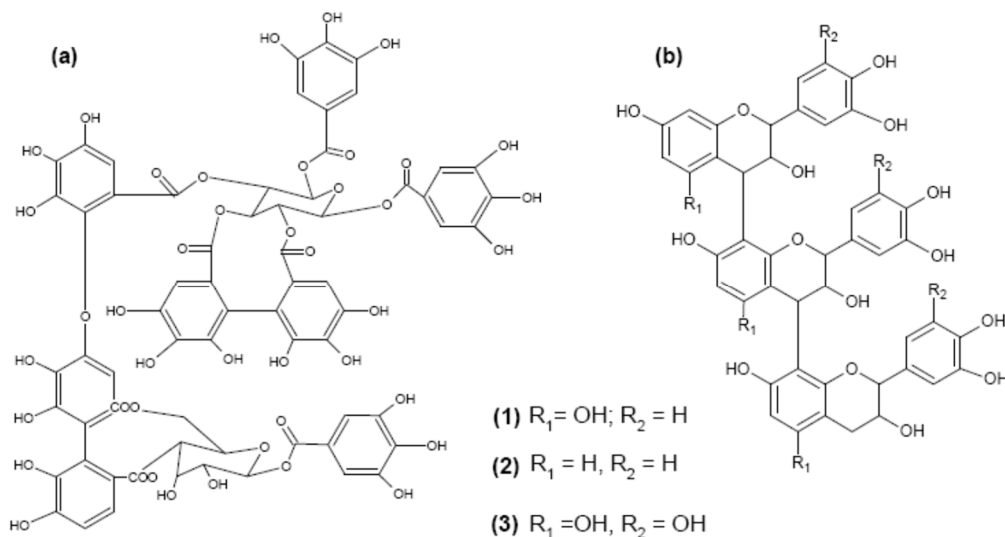


Figura 4. Estruturas químicas de tanino hidrolisável (a), e de tanino condensado (b).

Fonte: Mangrich et al., 2014.

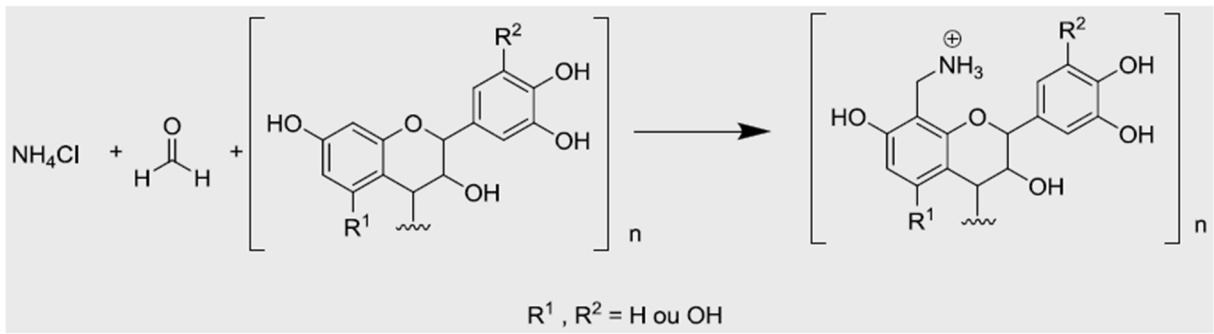


Figura 5. Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.

Fonte: Mangrich et al., 2014.

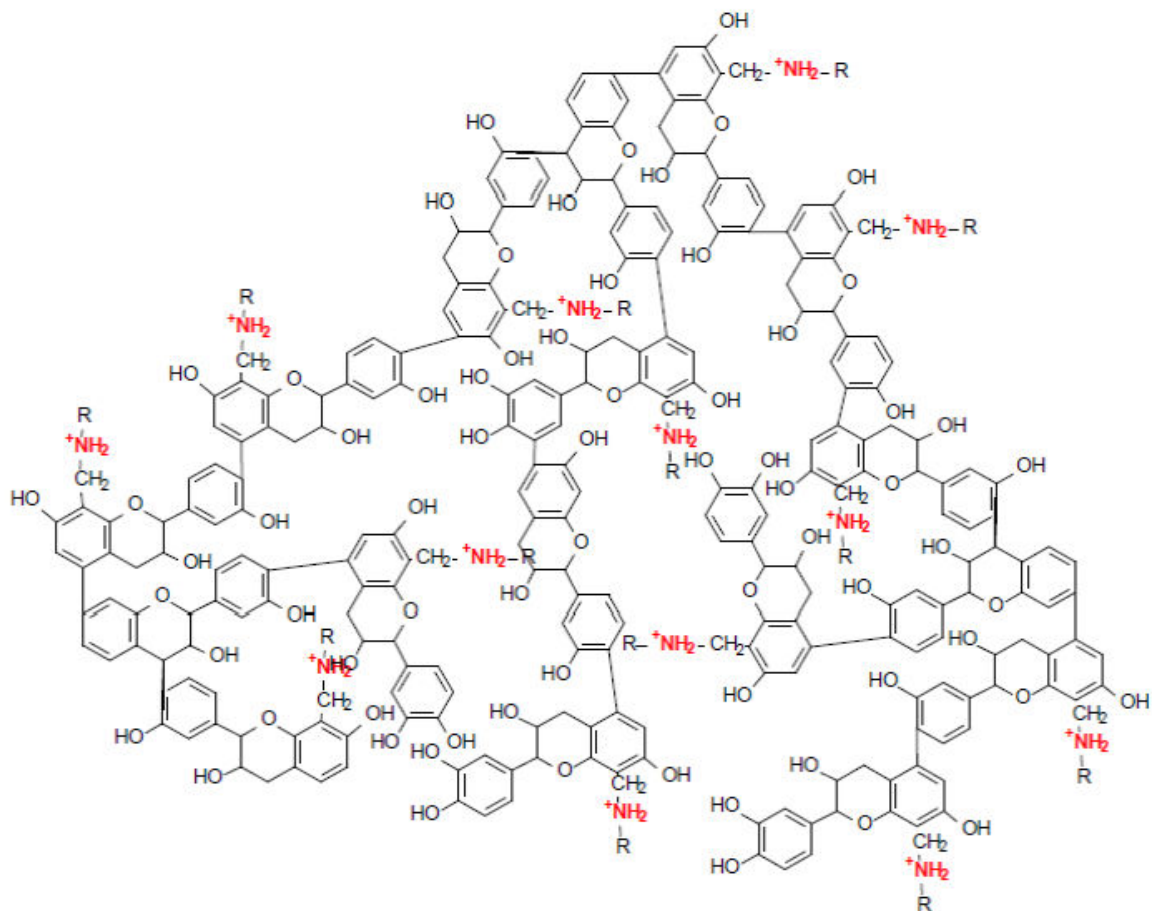


Figura 6. Estrutura polimérica do Tanfloc.

Fonte: Mangrich et al., 2014.

O polímero tanfloc é preparado a partir de produtos naturais, como o tanino extraído da *Acacia mearnsii* de Wildemann, ou acácia negra, planta de origem australiana, no apoio sustentável ao tratamento de águas no Brasil. A acácia negra é cultivada no Brasil, somente no Estado do Rio Grande do Sul. A empresa Tanac S. A., por exemplo, possui plantações em área própria de mais de 30 mil hectares (MANGRICH et al., 2014).

Segundo Sánchez-Martín et al. (2010), alguns estudos em planta piloto de tratamento de águas superficiais e de diferentes tipos de despejos por Tanfloc, por exemplo, mostraram redução de cor em até 50 %, remoção de surfactantes em até 75 %, apresentando boa eficiência em estações de tratamento de efluentes (ETE) (SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

4.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX- BEHNKEN

A otimização dos processos de extração pode ser obtida por meio de modelos estatísticos e empíricos. Geralmente, métodos amplamente utilizados consideram as variáveis individualmente, no entanto, consomem tempo e descartam a influência que uma variável pode exercer em outra (MONTGOMERY, 2001). A metodologia de superfície de resposta é uma técnica multivariada que se tornou uma ferramenta importante nos procedimentos de otimização (BEZERRA et al., 2008).

O planejamento Box-Behnken foi apresentado por Box e Behnken em 1960, sendo uma das mais conhecidas em metodologia de superfícies de resposta (MSR). Esse tipo de planejamento é amplamente utilizado na química, principalmente, em química analítica, na otimização de processos envolvendo fatores experimentais, a fim de estabelecer as melhores condições para a análise (BOX; BEHNKEN, 1960).

O Box-Behnken são planejamentos rotacionais onde cada variável apresenta 3 níveis e os pontos experimentais estão distribuídos de forma equidistantes do ponto central. Essa classe de planejamento foi gerada a partir de uma combinação entre planejamentos fatoriais fracionários de três níveis, e a distribuição espacial dos pontos experimentais pode ser representada, como na Figura 7, por um cubo, sendo que as coordenadas da matriz são estabelecidas pelos pontos médios dos três eixos e o ponto central (BEZERRA et al., 2008; FERREIRA, 2015).

Em comparação com um planejamento fatorial completo de 3 variáveis e 3 níveis com 27 experimentos, o Box-Behnken com apenas 13 experimentos demonstra ser mais econômico por reduzir o número de experimentos e eficiente por gerar menos coeficientes, uma vez que a eficiência de um desenho experimental é avaliada pela razão entre o número de coeficientes gerados pelo número de experimentos executados (BEZERRA et al., 2008; FERREIRA et al., 2007).

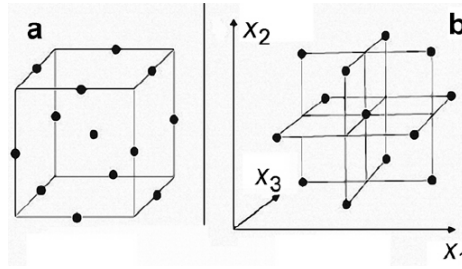


Figura 7. Design planejamento Box-Behnken. (a) Design como variação em um cubo; (b) Distribuição espacial dos pontos experimentais de um planejamento Box-Behnken para otimização de 3 variáveis.

Fonte: BEZERRA et al., 2008.

5. METODOLOGIA

5.1. AMOSTRAGEM

As amostras de glicerina bruta foram obtidas por meio de doação de uma usina produtora de biodiesel situada na cidade de Marialva, Paraná-Brasil (Latitude: 23° 29' 06" S, Longitude: 51° 47' 30" W), a qual produz biodiesel pelo processo de transesterificação de óleos vegetais, residuais e gordura animal com metanol, catalisado por metilato de sódio (solução de 30% de metóxido de sódio e 70% de metanol). O polímero catiônico a base de tanino Tanfloc foi obtido da empresa Tanac S. A (Montenegro, Brasil)

5.2. OTIMIZAÇÃO DA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

A Metodologia de superfície de resposta (MSR) Box-Behnken foi aplicada para obter as melhores condições para redução do teor de cloreto da glicerina bruta, assim como verificar a interação de fatores no processo de pré-purificação. As variáveis independentes foram: A, B e C (Tabela 1), enquanto que a variável dependente foi a redução no teor de cloreto (%). A resposta obtida, relacionada a três variáveis (A, B e C), foi avaliada utilizando um modelo polinomial de segundo grau dado pela Equação 1.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

Equação 1

Onde Y é a resposta esperada, β_0 é a resposta fixa na região do ponto central, β_i , β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes linear, quadrático e de interação, respectivamente. X_i e X_j são os níveis de independência das variáveis. Os significados estatísticos de modelo, falta de ajuste e termos de regressão foram avaliados através de análise de variância (ANOVA). A eficiência do modelo polinomial foi avaliada através da determinação do coeficiente de regressão linear (R^2). Todos os dados experimentais foram obtidos pelos softwares Design-Expert[®] 7.1.3 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, EUA) e Excel 2016.

O processo de pré-purificação da glicerina bruta foi realizado utilizando um polímero à base de tanino da marca Tanac S.A. (Montenegro, Brasil), Tanfloc. O preparo foi realizado conforme descrito por Graham et al. (2008). Inicialmente foram realizados testes para determinação da quantidade ótima de polímero que deveria ser utilizado. A etapa de pré-purificação foi realizada utilizando um planejamento Box-Behnken, descrito na Tabela 1 e Tabela 2, compreendendo 15 experimentos. Em seguida foram realizadas as análises para determinação do teor de cloretos.

Tabela 1. Níveis e fatores do planejamento Box-Behnken para pré-purificação da glicerina bruta.

Variáveis independentes	Valores codificados		
	(-1)	(0)	(+1)
	Valores experimentais		
A - pH	4,0	5,0	6,0
B - Tanfloc - TF (%)	10	15	20
C - Diluição GB (%)	35	55	75

GB: Glicerina Bruta; TF: Tanfloc.

Tabela 2. Planejamento Box-Benhken para pré-purificação da glicerina bruta.

Ordem padrão	Variáveis do processo		
	pH	GB (%)	TF (%)
1	4,0 (-)	35 (-)	15 (0)
2	6,0 (+)	75 (+)	15 (0)
3	4,0 (-)	35 (-)	15 (0)
4	6,0 (+)	75 (+)	15 (0)
5	4,0 (-)	55 (0)	10 (-)
6	6,0 (+)	55 (0)	10 (-)
7	4,0 (-)	55 (0)	20 (+)
8	6,0 (+)	55 (0)	20 (+)
9	5,0 (0)	35 (-)	10 (-)
10	5,0 (0)	75 (+)	10 (-)
11	5,0 (0)	35 (-)	20 (+)
12	5,0 (0)	75 (+)	20 (+)
13	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)
14	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)
15	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)

GB: porcentagem de glicerina Bruta; TF: porcentagem da solução de Tanfloc.

5.3. PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

O melhor resultado obtido na etapa de pré-purificação foi utilizado para a etapa de purificação com as resinas de troca iônica. As resinas utilizadas foram Amberlite IRA120 Na (Catiônica) e Amberlite IRA410 Cl (Aniônica), ambas da marca VETEC. Antes de sua utilização, as resinas foram ativadas por um tempo de 45 min, utilizando-se para resina catiônica, solução ácido nítrico (HNO_3) 5 % e para resina aniônica, hidróxido de sódio (NaOH) 3 %.

Todos os ensaios para determinação da quantidade ótima de cada resina foram realizados conforme descrito por Lopes et al. (2014). Inicialmente a glicerina pré-purificada foi tratada com a resina catiônica nas proporções 1:3, 1:5 e 1:7 (resina: glicerina pré-purificada; m/v). O melhor resultado foi escolhido para o tratamento com a resina aniônica. O tratamento com a resina aniônica foi realizado nas proporções 1:3, 1:5 e 1:7 (resina: glicerina pré-purificada; m/v).

Após essa etapa o melhor resultado do tratamento com a resina aniônica foi escolhido para repetição do teste. O efeito de cada resina foi avaliado através da determinação da

condutividade elétrica da solução de glicerina, com um condutivímetro digital da marca Tecnopon modelo mCA-150, conforme descrito na Norma ASTM D1125-95.

Após a etapa de purificação, foram realizadas as análises para caracterização da glicerina purificada, conforme descrito na seção 4.4. Os resultados obtidos nessa etapa foram comparados por meio do Teste-t, utilizando o software Statistica, versão 8.0., com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GLICERINA

5.4.1. Determinação do teor de glicerol

A análise do glicerol foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC – 2010 Plus, equipado com um Espectrômetro de massas Shimadzu QP – 2010 Ultra e coluna capilar de sílica fundida RTX-Wax, (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de polietileno glicol (PEG)). A vazão utilizada para o gás de arraste (He) 2,14 mL min^{-1} . O volume injetado foi de 2,0 μL , utilizando divisão da amostra (*split*) de 1:80. As temperaturas do injetor e do detector foram de 100 e 180°C, respectivamente. A temperatura da coluna foi programada a 50°C durante 2,00 min, seguido por rampa de aquecimento de 30°C min^{-1} até atingir 200°C, permanecendo assim por 4,00 min, totalizando assim 11,00 min de análise. A varredura das massas foi realizada entre 20 e 250 m/z. Os tempos de retenção e as áreas dos picos de glicerina foram determinados utilizando o software CGMS Postrun Analysis.

A quantificação das porcentagens de glicerina nas amostras foi determinada a partir do método de padronização externa, utilizando a seguinte curva analítica: $y = 7378,5 x + 2.10^6$ ($R^2 = 0,9805$). O padrão utilizando glicerina P.A. (99,5%) marca Alphatec, para confecção da curva analítica.

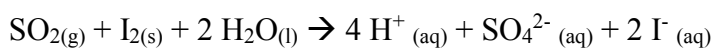
5.4.2. Determinação do teor de cloretos

A determinação do teor de cloreto foi realizada segundo o método descrito por Horwitz (1980), na qual foram titulados, em triplicata, aproximadamente 0,5000 g de cada amostra, diluídas em 10,0 mL água destilada, com solução de nitrato de prata 0,01 mol L^{-1} previamente padronizada com solução padrão cloreto de sódio 0,01 mol L^{-1} . Foi adicionado, como indicador, 1,0 mL de cromato de potássio a 5 % (m/v) na amostra diluída, em seguida foi efetuada a

titulação até o aparecimento da coloração avermelhada, que indica o ponto final da titulação, o branco foi realizado utilizando água destilada.

5.4.3. Determinação teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade foi realizado o método de Karl Fisher, o no qual foi utilizado um titulador semiautomático (QUIMIS modelo Q349). O método é baseado na titulação potenciométrica, com detecção por eletrodo de platina. A reação clássica de Karl Fischer é baseada na reação de Bunsen usada para determinação de dióxido de enxofre em solução aquosa (Equação 2) (SKOOG; HOLLER; WEST, 2009).



Equação 2

O reagente Karl-Fischer é composto de iodo, dióxido de enxofre e metanol, sem piridina (marca Vetec) sendo a estequiometria da reação entre água e iodo na razão 1:1, usando-se como solvente clorofórmio/metanol (3:1 v/v). Inicialmente foi realizada a calibração com reagente de Karl Fischer com cerca de 20 µL de água, usando-se micro seringa previamente aferida em balança com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram tituladas amostras de glicerina em triplicatas com cerca de 0,2000 ± 0,1 mg, com a inserção da amostra diretamente no copo reator, a fim de se evitar absorção de umidade do ambiente.

5.4.4. Determinação da viscosidade cinemática

Para determinação da viscosidade da glicerina bruta foi utilizado viscosímetro micro-processado (QUIMIS, modelo Q860M26). Para garantir a temperatura da glicerina bruta durante a medida acoplou-se um sistema de circulação termostatizado, para estabilização da temperatura das amostras em 40,0 ± 0,1 °C (Figura 8), conforme a norma ASTM D445-06. O equipamento foi previamente calibrado através de um padrão de glicerina (Vetec, 99,9 % de pureza), conforme recomendação do fabricante.

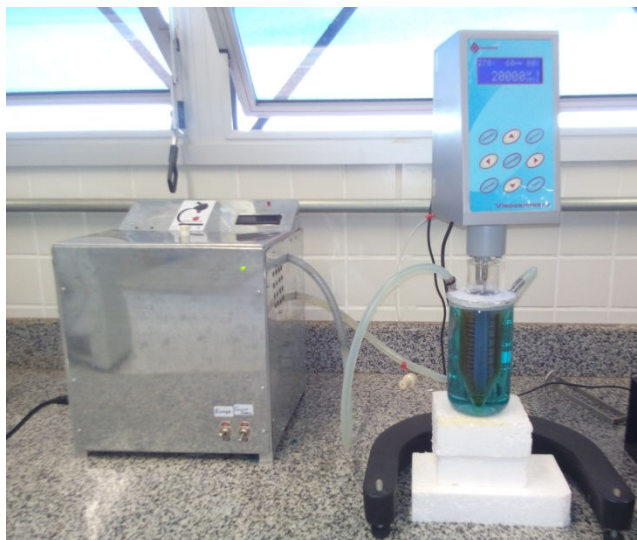


Figura 8. Sistema para determinação da Viscosidade Cinemática.

Fonte: Autoria própria.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

Antes de iniciar os processos de pré-purificação e de purificação da glicerina bruta, foram realizadas algumas análises a fim de caracterizar a glicerina bruta, conforme a Seção 4.4. Essa etapa foi importante pois, possibilitou estimar os possíveis contaminantes presentes na amostra. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para as análises de caracterização da glicerina bruta.

Tabela 3. Resultados da caracterização das amostras de glicerina bruta.

Amostra	Teor glicerol (%)	Teor de cloreto (mg Cl ⁻ /g)	Umidade (%)	Viscosidade cinemática* (mPa s ⁻¹)	Condutividade (mS cm ⁻¹)
GB	59,29 ± 1,75	4,52 ± 0,06	8,71 ± 0,35	1369 ± 9,5	20,67 ± 0,78

GB: Glicerina Bruta; *Viscosidade cinemática a 40° C.

Schroöder e Südekum (1999) compararam três gliceras, classificadas como de baixa, média e alta pureza, e verificaram que o teor de glicerol variou entre 63,3 e 99,8%. Seguindo os mesmos critérios, a glicerina analisada neste trabalho pode ser considerada como de baixa pureza, já que apresenta teor de glicerol 59,29 ± 1,75 %. A amostra de glicerina bruta apresentou

elevado teor de cloretos ($4,52 \pm 0,06$ mg Cl⁻/g), que pode ser originário do tipo de matéria prima utilizada na produção de biodiesel, óleos residuais ou sebos animais, que normalmente apresentam elevado teor de contaminantes (LOPES, et al. 2014).

A viscosidade encontrada foi de 1369 mPa s⁻¹, sendo que o valor tabelado para o glicerol, segundo a norma ASTM D445-06, é de 1499 mPa s⁻¹, cujo resultado pode ser considerado bom, considerando o teor de glicerol de acordo com a Tabela 3. A amostra apresentou teor de umidade inferior a 10 % e, segundo a norma ASTM E203 a glicerina bruta pode apresentar de 10,0 a 23,0 % de umidade.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) exige uma qualidade mínima para o biodiesel, mas não para a glicerina. Dessa maneira, os processos pelos quais a glicerina passa após a transesterificação e, conseqüentemente, sua composição final, dependem exclusivamente da usina que produziu.

6.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA UTILIZANDO METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

6.2.1. Ajuste do modelo

A Tabela 4 apresenta o Design experimental e a resposta para a redução do teor de cloreto da glicerina bruta.

Tabela 4. Valores de Resposta obtidos pelo planejamento Box- Benhken para a pré-purificação da glicerina bruta.

Ordem padrão	Variáveis do processo			Resposta
	pH (A)	GB (B)	TF (C)	Redução do teor de cloreto (%) (Y)
1	4,0 (-)	35 (-)	15 (0)	21,90
2	6,0 (+)	75 (+)	15 (0)	19,67
3	4,0 (-)	35 (-)	15 (0)	13,38
4	6,0 (+)	75 (+)	15 (0)	22,93
5	4,0 (-)	55 (0)	10 (-)	22,40
6	6,0 (+)	55 (0)	10 (-)	22,09
7	4,0 (-)	55 (0)	20 (+)	22,74
8	6,0 (+)	55 (0)	20 (+)	30,95
9	5,0 (0)	35 (-)	10 (-)	22,27
10	5,0 (0)	75 (+)	10 (-)	20,98
11	5,0 (0)	35 (-)	20 (+)	21,37
12	5,0 (0)	75 (+)	20 (+)	22,30
13	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)	28,01
14	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)	28,18
15	5,0 (0)	55 (0)	15 (0)	28,96

GB: porcentagem de glicerina Bruta; TF: porcentagem da solução de Tanfloc.

De acordo com os resultados a redução do teor de cloreto nas amostras variou entre 13,38 e 30,95%. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo polinomial de segunda ordem, representado pela Equação 3, e a regressão da equação obtida foi avaliada a partir da análise de variância (ANOVA). A significância dos termos do modelo foi avaliada pelo teste F, com nível de confiança de 95%. De acordo com os resultados (Tabela 5), os termos A, AB, AC, A² e B² foram consideradas significativas.

Tabela 5. ANOVA para o Modelo quadrático de Superfície de Resposta obtido para a Redução do teor de cloreto da glicerina bruta.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de lib.	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	250,71	9	27,86	10,55	0,0092 significativo
A-pH	29,04	1	29,04	11,00	0,0211
B-GB (%)	3,96	1	3,96	1,50	0,2754
C-TF (%)	11,53	1	11,53	4,37	0,0909
AB	34,71	1	34,71	13,15	0,0151
AC	18,15	1	18,15	6,88	0,0470
BC	1,23	1	1,23	0,46	0,5260
A²	34,33	1	34,33	13,00	0,0154
B²	126,93	1	126,93	48,08	0,0010
C²	2,30	1	2,30	0,87	0,3935
Resíduos	13,20	5	2,64	-	-
Falta de Ajuste	12,69	3	4,23	16,44	0,0579 não significativo
Erro puro	0,51	2	0,26	-	-
Cor. Total	263,91	14	-	-	-
R²	Valor predito		Valor experimental		CV (%)
0,9500	27,52		28,38 ± 1,79		7,00

A ANOVA mostrou que o modelo avaliado foi estatisticamente significativo, uma vez que o valor calculado de F_{cal} (10,55) foi maior que o valor de F_{tab} (3,18), e os valores de p foram inferiores a 0,05, com um nível de confiança de 95%. Além disso, a falta de ajuste não foi significativa, o valor encontrado para F_{cal} (16,44) foi menor do que o valor F_{tab} (19,20) e $p > 0,05$. O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo foi de 0,9500, que explica 95% da variação do modelo em torno da média, deixando 5% dos resíduos normalmente distribuídos (Figura 9). Os melhores resultados para a redução do teor de cloreto nas amostras foram encontrados para as seguintes condições: pH igual a 5,0, diluição da glicerina bruta a 55% e 15% da solução de Tanfloc.

$$CF(\%) = +28,38 + 1,91A - 0,70B + 1,20C + 2,95AB + 2,13AC + 0,55BC - 3,05A^2 - 5,86B^2 - 0,79C^2$$

Equação 3

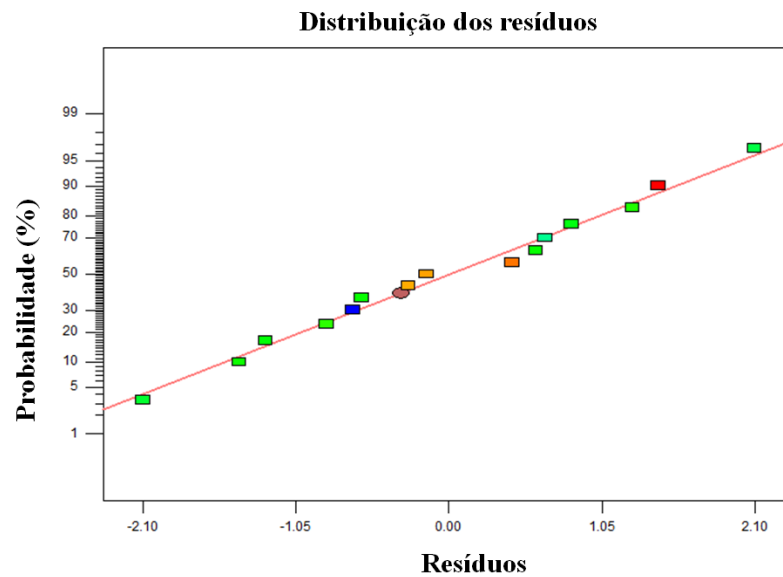


Figura 9. Distribuição dos resíduos gerados pela ANOVA.

Fonte: Software Design-Expert[®].

6.2.2. Influência dos parâmetros na remoção do teor de cloreto

Os gráficos tridimensionais da superfície de resposta (Figura 10) foram construídos de acordo com a Equação (2), e ilustram as correlações entre as três variáveis independentes e a resposta (Remoção do teor de Cloreto), sendo que cada gráfico é uma função de dois fatores, mantendo o ponto central.

O resultado obtido para a redução do teor de cloreto foi significativamente influenciado pelo parâmetro linear A, pelo parâmetro de interação AB e AC e por dois parâmetros quadráticos A^2 e B^2 . A Equação 2 apresenta efeito positivo para as interações entre pH e teor de Glicerina Bruta (GB) e entre pH e porcentagem da solução de Tanfloc, evidenciando que o pH é um fator de grande importância para a obtenção do ponto ótimo. A Figura 9 apresenta as superfícies de resposta obtida para a otimização da remoção do teor de cloreto da glicerina bruta.

A fim de avaliar o real efeito do pH na redução do teor de cloreto na amostra de glicerina bruta, foi realizado um teste em pH básico. As condições para o teste foram: pH = 10,00; GB = 55%; TF = 15%. Em pH básico o polímero removeu somente 17,2% do cloreto inicial, restando $3,75 \pm 0,17$ mgCl/g, dessa forma a redução foi menos eficiente se comparado com o pH ácido.

O estudo realizado por Graham et al. (2008) mostrou que a solução de Tanfloc apresenta uma natureza tampão com um pKa no intervalo de 5,6 – 6, podendo ser

correspondente à protonação do grupo amino, tornando a densidade de carga elevada. Sua solubilidade aquosa à temperatura ambiente é muito elevada a $\text{pH} < 6$, porém diminui acentuadamente a $\text{pH} 6 - 7$. A $\text{pH} 8$ e 9 , sua solubilidade diminui e a magnitude da densidade de carga do polímero é muito pequena.

Dessa forma acredita-se que a adsorção ocorra principalmente por coagulação de varredura, isso quer dizer que como a solubilidade é baixa o polímero precipita arrastando os ânions presentes junto com ele. Neste caso a remoção não ocorre por interação eletrostática, como em pH ácido. Nessas condições são necessárias doses mais elevadas do polímero para que ele apresente uma boa eficiência.

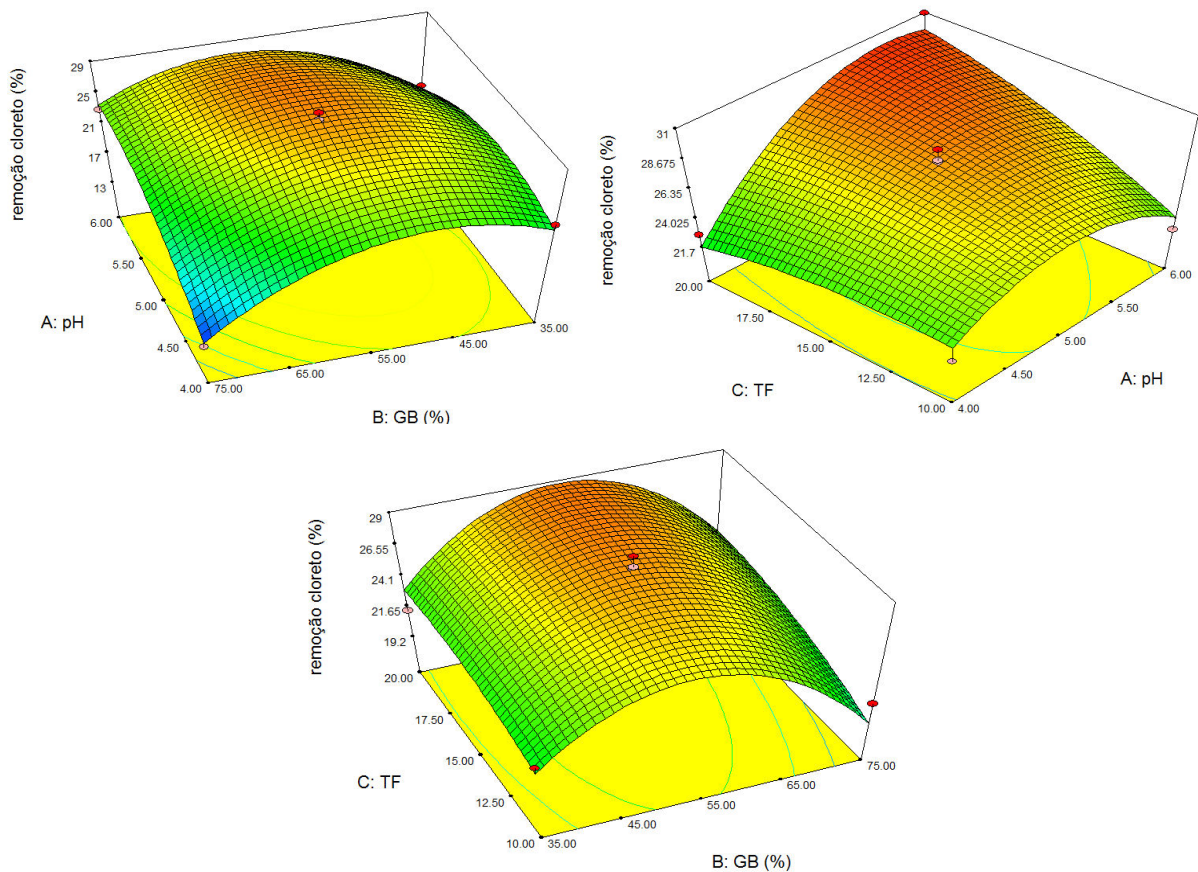


Figura 10. Superfícies de resposta para otimização da remoção do teor de cloreto da glicerina bruta.

Fonte: Software Design-Expert®.

6.2.3. Caracterização da glicerina pré-purificada

Após os processos de pré-purificação da glicerina bruta, foram realizadas algumas análises a fim de caracterizar a glicerina pré-purificada, conforme descrito na Seção 4.4. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de caracterização da glicerina pré-purificada.

Tabela 6. Resultados da caracterização das amostras de glicerina pré-purificada.

Amostra	Teor glicerol (%)	Teor de cloreto (mg Cl ⁻ /g)	Condutividade (mS cm ⁻¹)
GPP	77,29 ± 5,61	3,24 ± 0,26	15,61 ± 0,52

GPP: Glicerina Pré-Purificada.

O teor de glicerol na amostra pré-purificada aumentou de 59,29 % para 77,29 %, isso pode ser devido à remoção de contaminantes como sais e pigmentos, podendo ser classificada como glicerina loira. De acordo com Aboissa (2017) a glicerina loira precisa apresentar grau de pureza mínimo de 75%, com esse grau de pureza essa amostra poderia ser aplicada como plastificante, aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos (BIODIESELBR, 2017).

Após o tratamento com o polímero Tanfloc, houve uma redução média de 28,38% no teor de cloreto na amostra, em relação à amostra de glicerina bruta, consequentemente o valor de condutividade também diminuiu, de $20,67 \pm 0,78$ mS cm⁻¹ para $15,61 \pm 0,52$ mS cm⁻¹, isso pode ser associado à redução na concentração de cloretos. Segundo Beltran-Heredia et al (2009) o Tanfloc foi considerado um floculante útil para a remoção de surfactante aniônico de soluções aquosas, com 70 % de eficiência, sendo eficaz no tratamento de efluentes e águas residuais. Não foram encontrados trabalhos científicos descrevendo a eficiência da adsorção de cloretos, sendo essa aplicação do polímero Tanfloc inédita.

6.3. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO COM AS RESINAS DE TROCA IÔNICA

A Figura 11 apresenta o processo de purificação da glicerina pré-purificada, utilizando as resinas de troca iônica. A eficiência do processo de purificação foi avaliada com base nos resultados obtidos para a determinação do teor de cloretos, teor de glicerol e cor das amostras tratadas com as resinas de troca iônica. Esses resultados estão dispostos na Tabela 7.

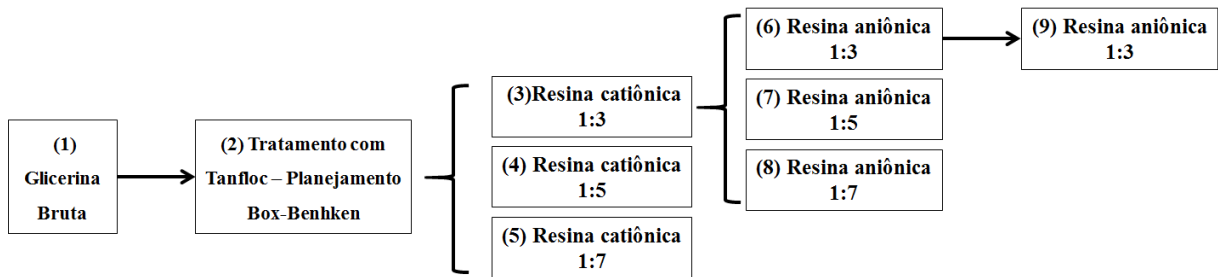


Figura 11. Fluxograma do processo de purificação da glicerina com as resinas de troca iônica.

Fonte: Autoria própria.

O tempo de tratamento com as resinas aniônicas e catiônicas foram definidos com base nas condutividades das soluções de glicerina (Figura 12). O tempo ótimo de tratamento foi de 20 minutos para a resina catiônica e de 10 minutos para a resina aniônica, após esses tempos a condutividade da solução se mantém constante, o que evidencia a saturação das resinas.

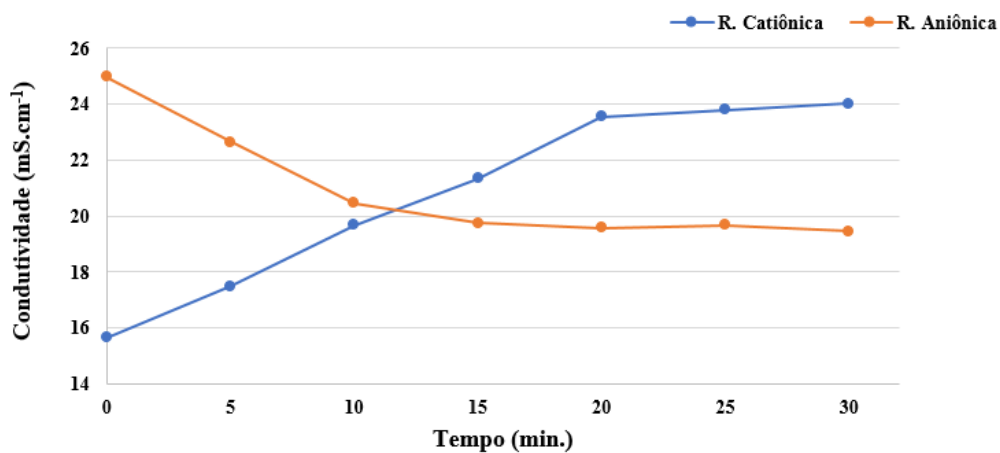


Figura 12. Tempo (min.) versus condutividade (mS cm⁻¹) das soluções de glicerinas durante o tratamento com as resinas de troca iônica.

Fonte: Autoria própria.

O aumento da condutividade das amostras quando tratadas pela resina catiônica se deve ao fato de que a resina troca os cátions Na^+ , presentes na solução por cátions H^+ presentes na resina, que são muito mais efetivos no aumento da condutividade. E a diminuição da condutividade, quando tratadas com a resina aniônica, se deve ao fato de que a troca os ânions Cl^- presentes na solução de glicerina pelos ânions OH^- presentes na resina. Os ânions OH^- combinam-se aos cátions H^+ , remanescentes do tratamento com a resina catiônica, formando água na solução, por isso ocorre a diminuição da condutividade das amostras quando passadas pela resina aniônica.

Tabela 7. Tabela referente ao processo de purificação com as resinas de troca iônica.

Identificação da Amostra	Tipo de Tratamento	Teor de cloreto ($\text{mg Cl}^- \text{ g}^{-1}$)	Teor de glicerol (%)
1	GB	$4,52 \pm 0,06^a$	$59,29 \pm 1,75^c$
2	GPP	$3,24 \pm 0,26^b$	$77,29 \pm 5,61^d$
3	RC 1:3	$3,18 \pm 0,05^b$	$84,66 \pm 2,75^c$
4	RC 1:5	$3,31 \pm 0,05^b$	$85,02 \pm 2,88^c$
5	RC 1:7	$3,51 \pm 0,07^b$	$85,88 \pm 3,74^c$
6	RC 1:3 + RA 1:3	$1,24 \pm 0,02^c$	$90,76 \pm 5,60^b$
7	RC 1:3 + RA 1:5	$1,60 \pm 0,07^d$	$90,63 \pm 4,10^b$
8	RC 1:3 + RA 1:7	$1,99 \pm 0,15^d$	$87,15 \pm 2,06^c$
9	RC 1:3 + RA 1:3 + RA 1:3	$0,59 \pm 0,02^c$	$94,52 \pm 3,27^a$

GB: glicerina bruta; GPP: glicerina pré-purificada; RC: resina catiônica; RA: resina aniônica. Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey, a 5% de confiança.

O processo de purificação com as resinas de troca iônica foi realizado conforme descrito na seção 4.3. Após o tratamento com o polímero Tanfloc foram realizados ensaios com as resinas catiônicas nas proporções 1:3, 1:5 e 1:7 (massa de resina: volume de glicerol a 55%). O teor de glicerol nessas amostras (3, 4 e 5) aumentou em relação à glicerina pré-purificada, porém ficaram iguais entre si, não apresentando diferença significativa. O teor de cloreto nas amostras se manteve igual, em relação à glicerina pré-purificada, não apresentando diferença significativa. Dessa forma o melhor resultado foi escolhido com base na coloração das amostras (Figura 13) sendo que a amostra 3 apresentou coloração mais clara em relação à 4 e a 5. Assim a melhor proporção de resina catiônica escolhida para o tratamento da glicerina residual foi 1:3.



Figura 13. Variação de coloração entre as amostras de glicerina tratadas com as resinas cationicas (amostras 3, 4 e 5).

Fonte: Autoria própria.

Após a etapa de tratamento com a resina catiônica foram realizados ensaios com a resina aniônica nas proporções 1:3, 1:5 e 1:7 (massa de resina: volume de glicerol a 55%). O teor de glicerol nas amostras 6 e 7 aumentou significativamente em relação à amostra pré-purificada e tratada com a resina catiônica. O teor de cloreto nas amostras 6, 7 e 8 diminuiu significativamente em relação à amostra pré-purificada e tratada com a resina catiônica. Dessa forma a melhor proporção de resina aniônica escolhida para utilização no tratamento da glicerina residual foi definida com base no teor de cloreto, proporção 1:3, pois essa amostra apresentou menos cloreto em relação às amostras 7 e 8 (mesmo tratamento).

O ensaio com a resina aniônica foi realizado novamente, pois a resina saturou rapidamente e com isso verificou-se uma maior redução na quantidade de cloretos e um aumento no teor de glicerol em relação à amostra 6 (RC 1:3 + RA 1:3), que apresentou as melhores condições. Portanto as melhores proporções de resinas de troca iônica para o tratamento da glicerina residual foram: Resina catiônica (1:3) por 20 minutos e tratamento com a resina aniônica (1:3), por duas vezes, durante 10 minutos cada ensaio.

6.3.1. Caracterização da glicerina purificada

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises de caracterização da glicerina purificada.

Tabela 8. Resultados da caracterização das amostras de glicerina purificada.

Amostra	Teor glicerol (%)	Teor de cloreto (mg Cl ⁻ /g)	Condutividade (mS cm ⁻¹)
GP	94,52 ± 3,27	0,59 ± 0,02	34,47 ± 0,85

GP: Glicerina Purificada.

Pode-se observar que o teor de glicerol das amostras aumentou depois do tratamento com as resinas de troca iônica, apresentando percentual de 95 %, considerando o desvio apresentado, e houve redução de 87% no teor de cloreto em comparação com a glicerina bruta. Porém não foi possível atingir o valor requerido de condutividade de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ segundo a norma ASTM D1125-95. Segundo Knothe et al. (2006) para ser considerada glicerina comercial as amostras deveriam apresentar 95% ou mais no teor de glicerol. Portanto a amostra de glicerina purificada pode ser classificada como glicerina comercial. Todas as amostras tratadas com as resinas de troca iônica apresentaram níveis de cloretos muito baixos, sendo tolerados até 7,0% (m/m) de cloretos segundo BIO 1001 (PETROBRÁS, 2017).

A cor foi significativamente reduzida após os tratamentos com o Tanfloc e com as resinas de troca iônica, se apresentando visivelmente mais claras. A etapa de pré-purificação e a etapa de purificação com as resinas de troca iônica foram essenciais para a remoção dos pigmentos que conferiam coloração escura as amostras de glicerina, como mostra a Figura 14.



Figura 14. Variação na coloração das amostras após etapas de pré-purificação e purificação com as resinas de troca iônica. (1) glicerina bruta; (2) glicerina pré-purificada com Tanfloc; (3) Glicerina tratada com a resina catiônica 1:3; (6) glicerina tratada com a resina catiônica 1:3 e aniônica 1:3; (9) glicerina tratada com a resina catiônica 1:3 e aniônica 1:3 duas vezes.

Fonte: Autoria própria.

7. CONCLUSÃO

O processo de pré-purificação com o polímero Tanfloc foi eficaz na redução de 28,38% dos cloretos e no aumento no teor de glicerol em relação à glicerina bruta. A metodologia de superfície de resposta foi aplicada com sucesso para otimizar as condições de pré-purificação, que foram: pH igual a 5,0, diluição da glicerina bruta a 55% e 15% da solução de Tanfloc. Os processos de troca iônica foram eficientes na remoção de sais e de pigmentos que não foram removidos na pré-purificação. Além da excelente redução de cor das amostras e um grande aumento na quantidade de glicerol, comparando-se com a amostra de glicerina bruta e pré-purificada. A glicerina purificada apresentou teor de glicerol de 95%, podendo ser considerada glicerina comercial.

Observou-se que apenas uma passagem da solução de glicerina pela resina catiônica na proporção 1:3 foi eficiente para remoção de contaminantes de caráter catiônico. Para remoção dos contaminantes de caráter aniônico o processo mais eficiente foi com duas passagens da solução de glicerina pela resina aniônica na proporção 1:3. A combinação de todos os tratamentos ajudou na remoção de 87% no teor de cloretos na amostra de glicerina residual.

O presente trabalho apresentou uma nova alternativa no processo de purificação da glicerina residual oriunda da produção de biodiesel, com menor número de etapas e menor tempo de tratamento se comparado com outros processos, obtendo uma glicerina de boa qualidade. O processo de troca iônica é eficiente para o tratamento da glicerina bruta residual, já que as resinas podem ser reutilizadas ou recuperadas várias vezes apresentando baixo gasto energético em comparação com a purificação por destilação.

REFERÊNCIAS

ABOISSA, disponível em: <http://www.aboissa.com.br/produtos/view/230/glicerina-bi-destilada.html>. Acesso em 20 mai. 2017.

ASTM D1125 – 95, Disponível em: <<http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/D1125.1207654-1.pdf>>. Acesso em 15 out. 2017.

ASTM D445 - 06 (2006). Disponível em: <http://www.startechlube.com/new/pdf/Star-Tech_ASTM_D445.pdf>. Acesso em 15 out. 2017.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z.. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p.2671-2686, 2012.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. **Estudo Da Viabilidade Técnico-Científica Da Produção E Biodiesel A Partir De Resíduos Gordurosos**, Nota Técnica – Engenharia Sanitária Ambiental, Vol.13, p. 255 – 262, Blumenau SC, 2008.

BELTRAN-HEREDIA, J.; SANCHEZ-MARTIN, J.; SOLERA-HERNANDEZ, C. Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products. **Industrial & Engeneering Chemistry Research**, v. 48, p. 5085–5092, 2009.

BEZERRA, M. A., SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p.965-977, 2008.

BIODIESELBR, Biodieselbr.com. **Novo uso para a glicerina se desenvolve**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/novo-uso-glicerina-desenvolve-14-07-08.htm>. Acesso 15 mai. 2017.

BOX, G. E. P., BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, n 4, p. 455-475, 1960.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p.542-552, 2008.

BRASIL. LEI n 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** Disponível em: http://www.planalto.gov.br/Ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acessado em 31 mai. 2017.

BRITO, F. O., **Avaliação da Influência da Pressão, Temperatura e Condições de Operação sobre um Sistema de Destilação Fracionada de uma Solução Glicerínica Proveniente de uma Unidade de Produção de Biodiesel**, Monografia, Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, 2010.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R.; SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal Of Biotechnology**, v. 17, n. 1, p.39-45, 2014.

CHI Z, PYLE D, WEN Z, FREAR C, CHEN S. A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. **Process Biochemistry** v. 42, n 11, p. 1537-45, 2007.

COSTENARO, H. S. **Hidrólise Ácida e retirada de sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

COSTA, J. B. **Produção Biotecnológica de Hidrogênio, Etanol e outros Produtos a partir do Glicerol da Reação de Formação do Biodiesel**, Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

FECOMBUSTÍVEIS, Federação Nacional do Comercio de Combustíveis e de Lubrificantes, **Brasil bate recorde de produção de biodiesel em 2015.** Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/clipping/brasil-bate-recorde-de-producao-de-biodiesel-em-2015/>. Acesso em 18 out. 2017.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R.E; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDAO, G.C.; SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; SANTOS,

W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p.179-186, 2007.

FERREIRA, M. O. **Purificação da Glicerina Bruta Obtida a Partir da Transesterificação de Óleo de Algodão**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de planejamento de experimentos**. Salvador, Bahia: Vento Leste, 2015.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO A. C. D., **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**, key elements for a sustainable world: energy, water and climate change, São Paulo, 2009.

GRAHAM, N.; GANGA F.; FOWLER, G.; WATTS, M. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, n. 1-3, p.9-16, 2008.

HORWITZ, W. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 13a. ed., AOAC: Washington, 1980.

JEONG, G.; YANG, H.; PARK, D. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p.25-30, 2009.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A.. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environ. Prog.**, v. 26, n. 4, p.338-348, 2007.

KARINEN RS, K. A.; KRAUSE, A.O.I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis**, 306, p. 128 -133, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KARHL, J.; RAMOS, L. P.. **Manual de Biodiesel**, Capítulo 11: Glicerol, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. Valle Walter Borges de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p.138-145, 2012.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; JR, J. R. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

LOPES, A. P. **Purificação da Glicerina Residual da Produção de Biodiesel**, Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso de Tecnologia em Processos químicos, 2012.

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. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 3, p. 1564-1582, 2014.

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2 -15, 2014.

MARTINS, D. F.; **Contribuição ao Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol em Catalisadores Pt/C – Efeito do Tamanho da Partícula de Pt e do pH da Solução de Alimentação**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME) Biodiesel: **O novo combustível do Brasil**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acessado em 31 mai. 2017).

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments, 5th edn. Wiley, New York, 2011.

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, p.639-648, 2009.

PETROBRÁS, Produtos. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/downloads/energy-and-technology/energy-sources/biofuel/biocombustiveis-12-01-2012.pdf>. Acesso em 30 abr. 2017.

PITT, F. D., **Desenvolvimento de Metodologia para Polimerização do Poliglicerol Adípico a partir do Glicerol Residual Oriundo da Produção de Biodiesel**, Dissertação de Mestrado, Programa De Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J. BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal Of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p.2051-2058, 2010.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y.. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p.2484-2494, 2008.

SCHRÖEDER, A.; SÜDEKUM, K.H. Glycerol as a by-product of biodiesel production in diets for ruminants. **International Rapeseed Congress**, v. 10., n. 241, 1999,

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de química analítica**, trad. 8a. ed. Thomson Learning, São Paulo, 2009.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p.1097-1107, 2005.

WOLFSON, A. LITVAK, G.; DLUGY, C.; SHOTLAND, Y.; TAVOR, D. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. **Industrial Crops And Products**, v. 30, n. 1, p.78-81, 2009.