

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA

ELISE ANE MALUF RIOS

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA  
GERADA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2016

ELISE ANE MALUF RIOS

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA GERADA  
COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Paulo Roberto de Oliveira

CURITIBA

2016

**ELISE ANE MALUF RIOS**

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA  
GERADA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – PROF. DR. FERNANDO MOLIN**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2 – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. JULIANA REGINA KLOSS**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Orientador – PROF. DR. PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA**  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Coordenadora de Curso – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. DANIELLE CAROLINE SCNITZLER**

Curitiba, 24 de junho de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe pelo suporte e confiança e a minha avó pela compreensão, devido à minha ausência.

Ao Professor Dr. Paulo Roberto de Oliveira pela oportunidade e orientação.

Aos meus colegas de laboratório Patrick Rodrigues Batista e Lucas José Karas pela disposição e ajuda durante todo o processo.

Aos amigos que não são mais presentes e àqueles que permaneceram durante a jornada.

Ao Professor Dr. Pedro Ramos da Costa Neto por ter cedido a argila Atapulgita utilizada na purificação da glicerina.

À banca por aceitar o convite.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia.

“And now the end is near  
And so I face the final curtain”

Frank Sinatra, 1968

## RESUMO

Rios, Elise A. M. **AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA GERADA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL** 2016. 57 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016

Os biocombustíveis oriundos da biomassa há algum tempo vem atingindo um papel de destaque na matriz energética mundial, principalmente para diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Entre eles, destaca-se o biodiesel, proveniente da reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta. Como produtos da reação obtêm-se ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina. Focando na preservação do meio ambiente, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, no diesel de petróleo resultará em uma redução significativa nas emissões de materiais particulados, compostos sulfurados, nitrogenados e gases que contribuem para o efeito estufa. Esta valorização dos biocombustíveis gerou um crescimento na produção do biodiesel e por consequência numa elevada quantidade de glicerina produzida (cerca de 10% da produção total), sem uma destinação definida por parte das plantas produtoras. O grande obstáculo da utilização deste coproduto é a pureza. A glicerina proveniente da transesterificação apresenta cerca de 20% de impureza, sendo as principais: o catalisador utilizado, álcool, ácidos graxos e água. Quando purificada a glicerina pode ser utilizada em produtos das indústrias química, farmacêutica, e de cosméticos (pureza de 99,5%). A reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada no laboratório. A glicerina obtida passou por uma hidrólise ácida com ácido fosfórico, com a finalidade de reagir com os sabões presentes formando ácidos graxos livres e também de neutralizar o catalisador. Posteriormente, foram testados diferentes sais básicos para a neutralização do coproduto buscando retirar o excesso de ácido fosfórico utilizado na hidrólise. O sal que se mostrou mais eficiente para o processo foi o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $75^\circ\text{C}$ . Por fim foram testados diferentes materiais adsorventes como a atapulgita e o carvão ativado, variando a concentração em relação à glicerina (% m/m) e o tempo. Simultaneamente foram realizadas destilações à vácuo (simples e fracionada) O material adsorvente que se mostrou mais efetivo foi o carvão ativado, onde se obteve um teor de glicerol de 93% para a primeira purificação e 98% para a segunda purificação, mostrando que pode ser uma alternativa para a purificação da glicerina obtida a partir da reação de transesterificação. A caracterização das amostras obtidas foi realizada pela Espectroscopia no Infravermelho, já a quantificação das amostras através da Espectrofotometria no UV-Vis em 410 nm.

Palavras-chaves: Glicerina. Biodiesel. Hidrólise Ácida.

## ABSTRACT

Rios, Elise A. M. **EVALUATION OF A PURIFICATION METHODOLOGY TO GLYCERIN GERENERATED AS COPRODUCT IN BIODIESEL PRODUCTION.** 2016. 57 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016

Biofuels of biomass for some time has reached a prominent role in the world energy matrix, particularly to reduce dependence on fossil fuels. Among them, there is biodiesel from the transesterification reaction of a triglyceride with a short chain alcohol. As the reaction products are obtained methyl or ethyl esters (biodiesel) and glycerin. Focusing on preserving the environment, the adoption of biodiesel, even if gradually, the petroleum diesel will result in a significant reduction in emissions of particulates, sulfur compounds, nitrogen and gases that contribute to the greenhouse effect. This recovery of growth biofuels generated in production of biodiesel and consequently a high amount of glycerin produced (about 10% of the total production) without a destination defined by the producing plants. The major obstacle of using this coproduct is purity. The glycerin from the transesterification has about 20% impurity, the main ones being: the catalyst used, alcohol, fatty acids and water. When purified glycerol product can be used in the chemical, pharmaceutical, and cosmetic (purity 99.5%). The transesterification reaction of soybean oil was performed in the laboratory. Glycerin obtained underwent hydrolysis with an acid phosphoric acid, for the purpose of reacting with the soaps present to form free fatty acids and also to neutralize the catalyst. Subsequently, different basic salts were tested for the neutralization of coproduct seeking remove excess phosphoric acid used in the hydrolysis. The salt that is more efficient for the process  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was 75 ° C. Finally different adsorbent materials were tested as attapulgite and activated carbon, varying the concentration in respect of glycerin (% m / m) and time. Simultaneously they were carried distillation vacuum (single and fractionated) The adsorbent material which has proved most effective has been activated carbon, which was obtained a 93% glycerol content for the first purification and 98% for the second purification, showing that may be an alternative for the purification of glycerol obtained from the transesterification reaction. The characterization of the obtained samples was carried out by Infrared Spectroscopy, since the quantification of samples by spectrophotometry in the UV-Vis at 410 nm.

Key-words: Glycerin. Biodiesel. Acid Hidrolysis

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura do Glicerol.....	16
<b>Figura 2.</b> Esquema da reação de obtenção do 1,2 – propanodiol.....	19
<b>Figura 3.</b> Fluxograma com as etapas realizadas durante o processo estudado.....	24
<b>Figura 4.</b> Reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel (ésteres) e a glicerina.....	25
<b>Figura 5.</b> Evaporador rotatório utilizado na remoção do metanol residual da glicerina.....	25
<b>Figura 6.</b> Formação de ácidos graxos e fosfato de potássio pela hidrólise ácida.....	26
<b>Figura 7.</b> Sistema para neutralização da glicerina.....	28
<b>Figura 8.</b> Sistema para filtração da amostra de glicerina neutralizada.....	28
<b>Figura 9.</b> Reação do glicerol com os reagentes adicionados, para a formação do composto de cor esverdeada.....	32
<b>Figura 10.</b> Espectro de Infravermelho do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação.....	34
<b>Figura 11.</b> Espectro de Infravermelho do Biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação.....	34
<b>Figura 12.</b> Espectro de Infravermelho da Glicerina bruta obtida.....	35
<b>Figura 13.</b> Glicerina Bruta obtida através da reação de transesterificação.....	36
<b>Figura 14.</b> Foto das separações de fases dos testes nas relações molares 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1 ácido fosfórico/catalisador na hidrólise ácida da glicerina.....	37
<b>Figura 15.</b> Obtenção da Glicerina Pré-purificada (fase intermediária) através da hidrólise ácida.....	38

<b>Figura 16.</b> Espectro de Varredura da Glicerina P.A. (UV-Vis).....	42
<b>Figura 17.</b> Curva de calibração utilizada para determinar o teor de pureza das amostras de glicerina.....	42
<b>Figura 18.</b> Espectro de Infravermelho para amostra de glicerina P.A.....	48
<b>Figura 19.</b> Espectro de Infravermelho para a amostra de glicerina Fracionada 2.....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Acidez após a neutralização com $\text{NaHCO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.....	39
<b>Tabela 2.</b> Acidez após a neutralização com $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.....	40
<b>Tabela 3.</b> Acidez após a neutralização com $\text{CaCO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.....	41
<b>Tabela 4.</b> Teores de glicerol em % nas glicerinas bruta, pré-purificada e neutra.....	43
<b>Tabela 5.</b> Teores de glicerol em % nas amostras sem materiais adsorventes.....	43
<b>Tabela 6.</b> Teores de glicerol (%) encontrados nas amostras de glicerina utilizando Atapulgita.....	44
<b>Tabela 7.</b> Teores de glicerol (%) encontrados nas amostras de glicerina utilizando carvão ativado.....	45
<b>Tabela 8.</b> Teores de glicerol (%) encontrados na dupla purificação das amostras de glicerina utilizando carvão ativado.....	46
<b>Tabela 9.</b> Teores de glicerol (%) obtidos nas amostras de glicerina por destilação simples e fracionada, ambas à vácuo.....	47

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>13</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	14
3.2 BIODIESEL .....	14
3.3 GLICERINA.....	16
3.4 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.....	20
3.4.1 Destilação .....	20
3.4.2 Adsorventes.....	21
3.4.2.1 Carvão Ativado .....	21
3.4.2.2 Atapulgita.....	21
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
4.1 OBJETIVO GERAL.....	23
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>5 METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
5.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA REFINADO .....	24
5.2 REMOÇÃO DO METANOL RESIDUAL DA GLICERINA BRUTA .....	25
5.3 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA .....	26
5.4 NEUTRALIZAÇÃO DA GLICERINA PRÉ-PURIFICADA.....	27
5.5 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA NEUTRALIZADA .....	29
5.5.1 Purificação por adsorção.....	29
5.5.2 Purificação por destilação a vácuo .....	30
5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL.....	30
5.6.1 Soluções utilizadas no preparo das amostras para leitura no espectrofotômetro .....	31
5.6.2 Preparo da curva de calibração .....	31
5.6.3 Preparo de amostras da glicerina purificada.....	32
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
6.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA REFINADO .....	34
6.2 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA .....	36
6.3 NEUTRALIZAÇÃO DA GLICERINA PRÉ-PURIFICADA.....	38
6.4 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA NEUTRALIZADA .....	41
6.4.1 Purificação por adsorção.....	44
6.5.2 Purificação por destilação.....	47
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>51</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>56</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O século XIX foi marcado pela Revolução Industrial, onde a passagem da manufatura para a maquinofatura transformou radicalmente a vida dos que viveram naquela época. O século XX consolidou as atividades industriais e todas as suas consequências, aprimorando técnicas e processos, revolucionando o cenário da época e contando ainda com mais uma fonte de energia, os combustíveis fósseis. O século XXI é, e será marcado pelo incentivo e obtenção de energia de uma forma mais limpa, além da preocupação com o meio ambiente, colocando em prática o conceito de sustentabilidade.<sup>1</sup>

A partir desse pensamento menos extrativista e pró meio ambiente, o interesse em combustíveis oriundos de fontes renováveis ganhou grande destaque no cenário mundial. Países buscam maneiras viáveis de conciliar o seu desenvolvimento com práticas mais sustentáveis. Com essa política, o biodiesel, substância formada através da reação de transesterificação de triglicerídeos de fonte animal ou vegetal com um álcool, geralmente metanol ou etanol, se tornou um produto altamente valorizado.<sup>2</sup>

A produção de biodiesel no Brasil ganhou força com a criação do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, em 2004 e pela Lei 11.097, de 13/05/2005, que estabeleceu a implantação de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional a partir de 2008. Atualmente, o diesel comercializado no país conta com 7% de biodiesel no seu volume total, desde novembro de 2014.<sup>3</sup> Entretanto, o incentivo do governo para promover a substituição gradativa do diesel pelo biodiesel através do programa, não contava com a falta de mercado para o coproduto da reação de transesterificação: a glicerina.

O acúmulo de glicerina talvez não dificulte somente a indústria do biodiesel, mas também, gera um problema econômico e ambiental. Sendo assim, vários processos estão sendo estudados visando aprimorar a produção de biodiesel de forma econômica e ambientalmente correta.<sup>4</sup> O motivo do qual a glicerina pode ser vista como um problema ambiental é devido sua impureza logo após o seu processo de obtenção.<sup>5</sup> O produto obtido consiste de uma mistura de glicerol, álcool (metanol

ou etanol), água, sais inorgânicos provenientes dos catalisadores empregados (hidróxido de potássio ou de sódio), mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo e do procedimento efetuado.<sup>6</sup>

Conseqüentemente, muitas plantas produtoras de biodiesel tratam o coproduto como um resíduo, levando ao seu descarte, pois sua purificação é inviável devido o custo.<sup>7</sup>

Os estudos realizados nos últimos anos mostraram que a glicerina pode ser aplicada em várias áreas industriais, comprovando sua versatilidade. O trabalho proposto tem como objetivo avaliar e desenvolver uma metodologia para a purificação da glicerina obtida na transesterificação, com o auxílio de materiais adsorventes e destilação.

## 2 JUSTIFICATIVA

A crescente busca por fontes alternativas de energia, visando diminuir a dependência pelos combustíveis fósseis e a preocupação com o meio ambiente, fez dos biocombustíveis um produto de grande interesse mundial. O biodiesel, no Brasil, é uma fonte de energia vantajosa e em ascensão devido à disponibilidade de matéria-prima. Com essa valorização, a implantação da Lei 11.097, de 13/05/2005 e a criação do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, em 2004, a produção de biodiesel disparou e junto com ela a desvalorização da glicerina, coproduto da reação. Para que a glicerina proveniente desse processo tenha valor agregado e seja utilizada como matéria prima nas indústrias, é necessária a remoção das impurezas, para atingir teores de glicerol de acordo com a USP – *United States Pharmacopeia*. Dentro dessa demanda do mercado, este trabalho, como os outros trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa tem como objetivo a avaliação e o desenvolvimento de metodologias de purificação da glicerina através de materiais adsorventes e destilação para atingir valores elevados de pureza e satisfazer os níveis de exigência das empresas alimentícias, de cosmético e demais empresas que utilizam o glicerol no processo industrial.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é uma reação química que envolve um éster e um álcool para produção de um outro éster. Geralmente, há dois métodos para a transesterificação (de óleos de origem vegetal ou animal) para a obtenção do biodiesel. Um dos métodos utiliza catalisadores e é denominada transesterificação catalítica. Já o outro método dispensa o uso de catalisadores, denominado de método do fluido supercrítico, ou transesterificação supercrítica. Nesse caso, os produtos formados apresentam maior grau de pureza por não utilizar catalisadores.<sup>8</sup>

#### 3.2 BIODIESEL

O biodiesel, por se tratar de um éster de ácido graxo, pode ser obtido através da reação de esterificação de um ácido graxo com monoálcoois de cadeia curta, ou ainda pela reação de transesterificação, onde o éster mais utilizado é o triglicerídeo, encontrado nos óleos e gorduras de origem animal e vegetal, como óleo de soja, de mamona, de algodão, de colza, entre outros.<sup>9</sup>

Os triglicerídeos utilizados na obtenção do biodiesel pode vir de várias fontes de origem vegetal e resíduos de gordura animal, óleos utilizados na cocção de alimentos<sup>3</sup>, algas, microalgas<sup>10</sup> e lodos.<sup>11</sup>

Geralmente, utiliza-se o metanol na reação de transesterificação por ser mais eficaz quando comparado ao etanol. Porém a disponibilidade do álcool de maior cadeia no país o torna mais atrativo. O etanol se torna mais vantajoso também devido sua menor toxicidade quando comparado ao metanol. A reação conta com a presença de um catalisador, que pode apresentar característica ácida ou básica.<sup>12</sup>

As vantagens apresentadas pelo biocombustível são diversas, dentre as quais destacam-se a sua biodegradabilidade, é renovável, é proveniente de carbono não-fóssil (polui 80% menos). O seu consumo é equivalente ao do diesel de origem fóssil, portanto dispensa a conversão dos motores e devido sua maior lubricidade, aumenta a vida útil do motor. Emite 1000 vezes menos compostos de enxofre, 50% menos compostos particulados e monóxido de carbono, 78% menos gases do efeito

estufa, se comparados ao combustível fóssil e seu índice de cetano lhe confere uma qualidade de queima de 25 a 50% maior.<sup>13</sup>

Os óleos vegetais comestíveis, como óleo de soja, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de colza e de amendoim são tidos como matérias-primas para o biocombustível em questão. Mais de 84% do biodiesel produzido no mundo é a partir do óleo de colza (no Brasil, ficou conhecido como óleo de canola), 13% utiliza o óleo de girassol e cerca de 2% da produção é obtida através do óleo de soja e outros óleos. No Brasil, 82% do biodiesel produzido atualmente utiliza o óleo de soja como matéria-prima.<sup>14</sup> Entretanto, todos esses óleos são utilizados também para consumo humano e isso pode resultar em um acréscimo no preço desses alimentos, gerando um aumento no custo de produção do biodiesel.<sup>15</sup>

O interesse pelo biocombustível no Brasil teve seu início na década de 20, pelo Instituto Nacional de Tecnologia e ganharam destaque na década de 70 com a criação do Pró-Óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, mesma época da primeira crise do petróleo vivenciada pelo mundo. Em 1980 foi desenvolvido um programa chamado de Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que visava a promover a substituição de até 30% do diesel apoiando-se na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Porém, com a estabilização do preço do petróleo juntamente com o alto custo da produção das oleaginosas, o programa foi inviabilizado.<sup>16</sup>

A implantação do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, estimulando a produção de biodiesel no país a partir de várias oleaginosas. Desde outubro de 2015, o óleo diesel comercializado no país conta com 10% de biodiesel em sua composição, regra estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).<sup>14</sup> Uma das características vantajosas do biodiesel é a sua miscibilidade com o diesel do petróleo em qualquer proporção, levando muitos países a utilizar uma mistura binária de ambas as substâncias.

Os biocombustíveis de origem vegetal contribuem para o ciclo do carbono e por isso são consideráveis renováveis, já que o gás carbônico emitido durante a queima pelos motores será reabsorvido pela fotossíntese. Outra vantagem é a inexistência de enxofre em sua composição, portanto não há a formação de óxidos

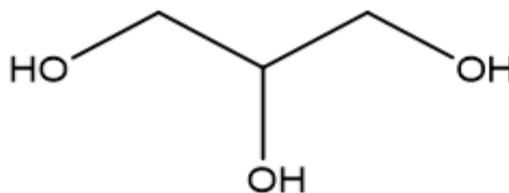
de enxofre, poluente considerado danoso na qualidade do ar e responsável pela chuva ácida.<sup>17</sup>

O biodiesel é um substituto natural do diesel de fontes fósseis, por ser produzido a partir de matéria prima renovável. Sua compatibilidade quando comparada as propriedades do diesel convencional permite essa relação, não sendo necessário o desenvolvimento de novos motores adaptados ao biocombustível.<sup>18</sup>

### 3.3 GLICERINA

Descoberto em 1779, pelo químico farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele, o glicerol, batizado como “o doce princípio das gorduras”, foi obtido pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Desde 1949, o glicerol é obtido pelas indústrias através da síntese do propeno (de origem fóssil) O termo glicerol é utilizado para o composto 1,2,3-propanotriol. Já o termo glicerina, usualmente utilizado, aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo em média 95% de glicerol.<sup>18</sup>

O glicerol é um triálcool, de 3 carbonos, inodoro, viscoso, incolor, líquido a temperatura ambiente, solúvel em água, de densidade  $1,2613 \text{ g cm}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) e de gosto adocicado, por essa razão o nome glicerol, que deriva da palavra grega *glykys*, que significa doce. É derivado de fontes naturais, de forma combinada, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos de origem vegetal e animal, ou de origem petroquímica.<sup>19</sup>



**Figura 1.** Estrutura do Glicerol. Fonte: Autor

A glicerina é um dos produtos mais valiosos e versáteis. Possui propriedades químicas e físicas ímpares que são utilizadas em um vasto leque de

aplicações. O triálcool possui mais de 1500 aplicações devido também à sua capacidade de reagir com vários outros compostos químicos. É altamente estável em condições típicas de armazenamento e seu efeito negativo é desconhecido.<sup>20</sup>

A glicerina pode ser obtida de fontes fósseis através do propeno. No processo há a cloração do hidrocarboneto a altas temperaturas, produzindo o cloreto de alila, Após isso, há a adição do ácido hipocloroso e tratamento em meio básico, gerando o glicerol. Devido o incentivo na utilização do biocombustível e conseqüentemente a oferta de glicerina no mercado, atualmente apenas uma única planta produz glicerol via propeno no mundo.<sup>21</sup>

Durante muito tempo utilizavam a glicerina parcialmente desidratada em caldeiras, para a geração de vapor, porém essa forma de se livrar do coproduto é desaconselhada. A alcalinidade residual presente, devido o catalisador, é neutralizada com ácidos, que geram sais dissolvidos. Esses sais presentes na glicerina, quando jogados na caldeira se incrustam nas paredes do equipamento, diminuindo sua vida útil. Há também a formação da acroleína, substância altamente tóxica.<sup>22</sup>

Devido o custo para sua purificação, buscam-se alternativas para utilizar a glicerina bruta, como por exemplo a conversão de novos produtos. São eles aditivos para combustíveis, polímeros, acroleína, anticongelante (etilenoglicol) e no setor de energia. Nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos é necessário que a glicerina apresente um alto teor de pureza.<sup>23</sup>

O uso do excedente de glicerina propiciou à indústria de tintas o aumento na utilização do coproduto, para a produção de resinas alquídicas ou como reticulantes, competindo com a utilização do pentaeritrol sintético. A glicerina com 80% de glicerol é utilizada, nos Estados Unidos, como plastificante para concreto bombeado, ou ainda, pode ser utilizada com fluido para perfuração de poços de petróleo.<sup>23</sup>

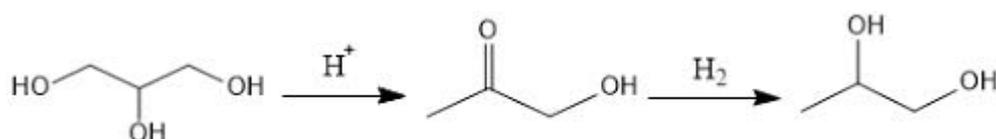
Com a desidratação e oxidação da glicerina é possível se obter a acroleína, utilizada na indústria alimentícia para a produção do aminoácido metionina e também é intermediário para a produção do ácido acrílico, um importante monômero, que ao sofrer polimerização gera materiais superabsorventes, utilizados

em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, entre outros e que atualmente é importado pelo país. A eterificação do glicerol gera compostos mais viscosos que podem ser utilizados como aditivos para combustíveis e solventes. Acetais e cetais derivados do glicerol têm aplicações como surfactantes, flavorizantes e solventes na área médica. O glicerol também pode ser utilizado na produção de gás de síntese, que tem inúmeras aplicações como a obtenção de metanol, fechando o ciclo da produção de biodiesel. O carbonato de glicerina pode ser utilizado na produção de vários polímeros, como policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas.<sup>17</sup>

O glicerol pode ser precursor de reações em sínteses estereosseletivas importantes. Derivados opticamente ativos são materiais de partida para compostos orgânicos como glicerofosfolipídios, encontrado na membrana celular, beta-bloqueadores, responsáveis por bloquear os receptores beta da noradrenalina, prostaglandina, responsável por uma ampla gama de atividades biológicas, PAF (fato de agregação plaquetária), entre outros.<sup>19</sup>

A glicerina pode ser incorporada na produção de polímeros biodegradáveis. Juntamente com o ácido cítrico anidro, em um processo de policondensação, o coproduto puro pode ser utilizado na produção de poliésteres. Por apresentar ligações éster, o heteroátomo (oxigênio) torna-se alvo para a ação de hidrólise enzimática e quebra oxidativa.<sup>24</sup>

A glicerina pode sofrer um processo chamado hidrogenólise, onde é convertida a 1,2-propanodiol (Figura 2). O propilenoglicol apresenta propriedades anti-congelantes e também é usado como matéria-prima na obtenção de produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos. Já o seu isômero, 1,3-propanodiol pode ser utilizado na fabricação de fibras sintéticas. Quando reage com o ácido tereftálico, produz um poliéster muito comum na indústria têxtil. A hidrogenólise em condições mais severas converte a glicerina em n-propanol e isopropanol, propeno, utilizado na obtenção de plásticos verdes, e propano.<sup>21</sup>



**Figura 2.** Esquema da reação de obtenção do 1,2 – propanodiol. Fonte: Autor

Na síntese de polímeros, a glicerina pode ser empregada de duas formas: in natura (combinação com poliácidos e/ou ácidos graxos), ou pela sua modificação química (funcionalização), dando origem à importantes substâncias químicas. Polímeros de grande interesse econômico podem ser obtidos via polimerização de compostos químicos oriundos da funcionalização química desse coproduto, destacando-se os poliésteres, poliolefinas e poliuretanas.<sup>25</sup>

Estudos apontam a glicerina como matéria-prima em potencial na produção de biocombustíveis como o gás hidrogênio. A glicerina apresentando teor de glicerol de 92% se mostrou eficiente na obtenção do gás hidrogênio, através do processo fermentativo de microorganismos da classe *Clostridia* ao utilizar um biorreator de fluxo ascendente.<sup>26</sup>

No Brasil a Resolução nº 386 de agosto de 1999 permite a utilização do glicerol como aditivo umectante em alimentos, evitando o seu ressecamento.<sup>27</sup> O glicerol também apresenta outras propriedades valorizadas pela indústria alimentícia e ainda de cosméticos, tais como: umectante, estabilizante, sequestrante, emulsificante e antioxidante.

A adição de glicerol na dieta de bovinos é conhecida desde a década de 50, como agente medicamentoso e devido suas características gliconeogênicas, como preventivo de cetose. Na época, a adição era baixa, porém com o aumento da oferta de glicerol no mercado, estudos estão em constante andamento visando aumentar a quantidade de glicerol, sem comprometer aspectos nutricionais. Na dieta de bovinos, foi adicionado até 24% de glicerina proveniente da transesterificação, contendo um teor de glicerol de 80,35%. Constatou-se que a inclusão de 240g/kg na dieta, não compromete a ingestão de nutrientes e permite um desempenho similar ao desempenho de animais tratados com milho como fonte energética.<sup>28</sup>

Já para vacas lactantes, a adição de 18% de glicerina bruta, que apresenta grandes quantidades de impurezas por não ter passado por nenhum processo de purificação, justificando seu baixo preço, não compromete fatores nutricionais.<sup>29</sup>

Para suínos machos castrados, a glicerina apresentando um teor de 85% de glicerol, não compromete fatores nutricionais quando adicionados 16% na composição da dieta animal.<sup>30</sup>

Para cordeiros em confinamento, a inclusão de 6% de glicerina apresentando teor de glicerol de 36% não compromete aspectos nutricionais para o desenvolvimento do animal, acima desse valor, não é recomendada a adição do coproduto.<sup>31</sup>

### 3.4 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Vários métodos são utilizados para a purificação da glicerina, entre eles destacam-se as resinas de troca iônica, separação por membrana e a destilação.

O processo utilizando resinas de troca iônica torna-se inviável quando a glicerina bruta apresenta alto teor de sais dissolvidos. A destilação e a separação por membrana são utilizados visando obter uma glicerina com alto grau de pureza, sendo o primeiro processo mais efetivo. Um processo altamente empregado é a destilação a vácuo em atmosfera inerte, fornecendo uma glicerina com teor de glicerol de aproximadamente 99%.<sup>32</sup> Outros processos também podem ser aplicados tais como a neutralização, secagem, saponificação, extração com solvente polar e adsorção.<sup>33</sup>

A purificação com materiais adsorventes se tornou uma alternativa interessante, pois elimina a necessidade de utilizar água no processo. Outra vantagem é a não geração de efluentes líquidos e a capacidade de alguns adsorventes tem de serem reutilizados.<sup>34</sup>

#### 3.4.1 Destilação

O processo de destilação tem como objetivo principal a separação dos componentes de uma mistura, sendo largamente utilizado na indústria química. Através da destilação, os componentes de uma mistura são separados por aquecimento e posteriormente resfriamento. O processo envolve o aquecimento da mistura, onde o vapor da substância mais volátil passa pelo condensador e é resfriado (condensado) e recolhido.<sup>35</sup>

A destilação é um processo de transferência de massa empregado na separação de substâncias químicas. Baseia-se na diferença de ponto de ebulição dos componentes da mistura, onde a fase vapor do sistema apresenta maior concentração do componente mais volátil.<sup>36</sup>

A glicerina pode ser purificada utilizando a destilação à vácuo já que apresenta um ponto de ebulição de 290°C. O processo pode contar com uma pressão reduzida de 60 mmHg e a glicerina obtida é límpida e incolor, denominada glicerina destilada.<sup>37</sup>

### 3.4.2 Adsorventes

#### 3.4.2.1 Carvão Ativado

O termo carvão ativado diz respeito a uma gama de compostos tendo o carbono como constituinte, que não apresenta nenhuma morfologia específica porém apresenta uma vasta área superficial entre as partículas e grande porosidade. É utilizado em purificações diversas através do processo de adsorção. Pode ser utilizado também como superfície catalisadora, como por exemplo, no tratamento de água reduzindo o cloro a cloreto.<sup>38</sup>

O carvão ativado pode ser obtido de resíduos agrícolas e é conhecido pela sua alta capacidade de adsorção. Suas propriedades singulares como adsorvente é devido a sua porosidade, grande área superficial (normalmente de 500 – 200 m<sup>2</sup>/g), características químicas e reativas da superfície.<sup>39</sup>

O carvão ativado é o adsorvente mais eficiente dentre os utilizados devido sua estrutura porosa constituída de uma rede de macro, meso e microporos interconectados, também devido a superfície apresentar características como polaridade, natureza iônica e grupos funcionais.<sup>40</sup>

#### 3.4.2.2 Atapulgita

As aplicações das argilas são conhecidas desde os primórdios, mais especificamente, na Antiguidade, onde era utilizada em peças cerâmicas. Atualmente, sua notável aplicação tecnológica é em processos de adsorção, como

clareamento na indústria têxtil e alimentícia, na recuperação de óleos automotivos, remoção de compostos indesejados ou tratamento de efluentes, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento de propriedades reológicas de fluidos e tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas e suporte para catalisadores.<sup>41</sup>

A atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso, de estrutura tridimensional composta por silício e oxigênio, dispostos em uma camada dupla, juntamente com íons magnésio. As camadas estão ligadas pelas extremidades por ligações envolvendo o silício e o oxigênio na forma de Si-O-Si, que resulta em poros com canais de aproximadamente 3,7 a 6,0 Å, os quais possuem cátion passíveis de troca e água.<sup>42</sup>

O nome Atapulgita foi aplicado pela primeira vez em 1935 por J. De Lapparent para um mineral encontrado em Attapulgis, Geórgia (EUA) e Mormoiron, França. A atapulgita possui morfologia alongada, classificada como um filossilicato 2:1. Pertencente ao grupo das paligorsquitasepiolita e possui a forma unitária  $Mg_{10}Si_{16}O_4(OH)_4 \cdot (OH_2)_8 \cdot 8H_2O$ . Quando a argila é ativada (retirada de impurezas, principalmente dolomita e quartzo) sua área superficial fica entre 120 e 210m<sup>2</sup>.<sup>43</sup>

## 4 OBJETIVOS

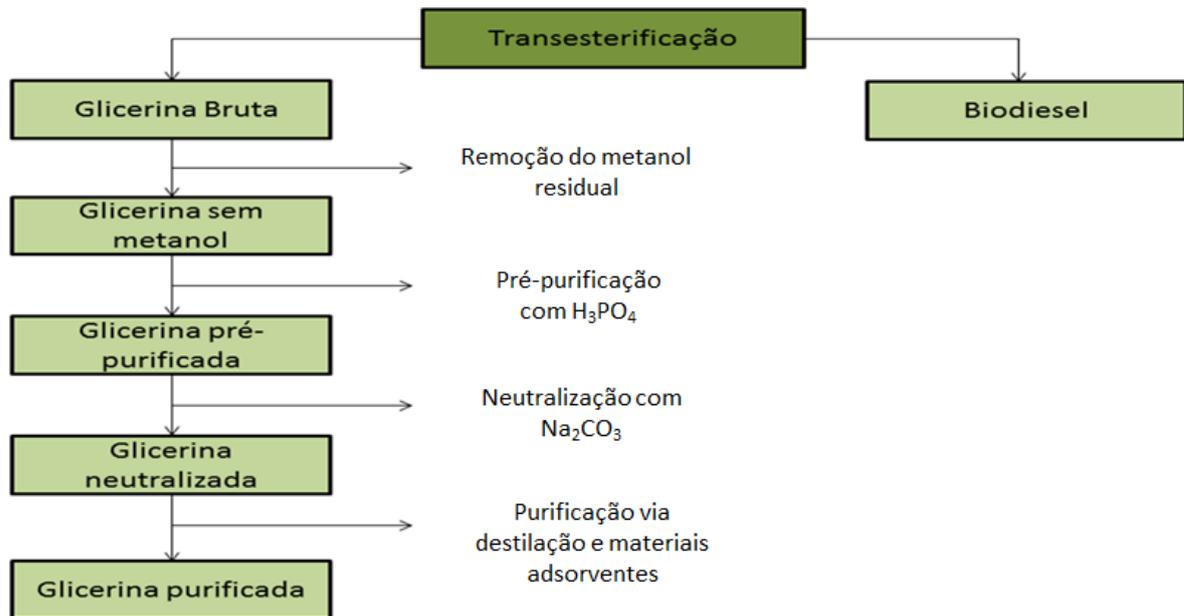
### 4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi definir uma metodologia para a purificação da glicerina proveniente das plantas produtoras de biodiesel, para aumentar o teor de glicerol e agregando valor a este produto.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção da glicerina através da reação de transesterificação entre o óleo de soja refinado e o metanol, utilizando como catalisador o hidróxido de potássio.
- Remoção do metanol residual presente na glicerina bruta através de um evaporador rotatório.
- Realização de uma pré-purificação da glicerina bruta através de hidrólise ácida para remover impurezas como catalisador e ácidos graxos presentes.
- Realização da reação de neutralização da glicerina pré-purificada com um sal básico, com o objetivo de neutralizar o excesso de ácido fosfórico utilizado na hidrólise ácida.
- Purificação da glicerina neutralizada com dois materiais adsorventes diferentes (carvão ativado e argila atapulgita), variando o tempo de contato entre o coproduto e o adsorvente e a concentração (% m/m) do mesmo, além da realização da purificação com destilação a vácuo (simples e fracionada).
- Avaliar a eficácia da purificação através da determinação do teor de glicerol das amostras através de análises espectrofotométricas de UV-Vis e caracterização das amostras através de Espectroscopia na região do Infravermelho.

## 5 METODOLOGIA

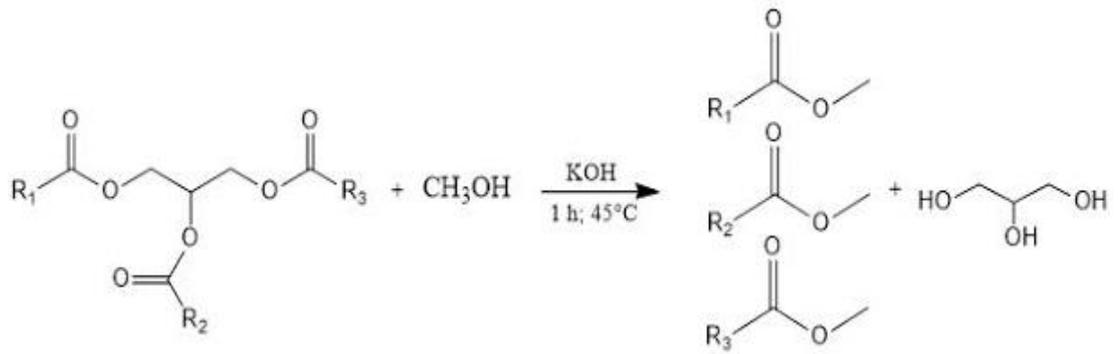


**Figura 3.** Fluxograma com as etapas realizadas durante o processo estudado.

### 5.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Na reação de transesterificação utilizou-se como reagentes o óleo de soja refinado obtido no comércio local, uma solução de metanol juntamente com o catalisador hidróxido de potássio (KOH). Portanto foram utilizados em média 818,2 g de óleo de soja refinado e 230 mL de solução alcóolica 2,6% de hidróxido de potássio em metanol. A razão molar óleo/metanol foi de 1:6 e a relação catalisador/óleo de 0,7% em massa. As características da solução de metanol contendo o catalisador estão presentes no apêndice A. Ao todo foram realizadas 20 reações de transesterificação.

A mistura foi adicionada a um Agitador Mecânico (de Alto Torque Microprocessado Quimis® modelo Q250M2), sendo mantida sob agitação de 300 rpm e a uma temperatura de 45°C por 1 hora para a total conversão da reação e a sua estabilização.<sup>44</sup>



**Figura 4.** Reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel (ésteres) e a glicerina. Fonte: Autor

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação onde foi possível observar a formação de duas fases. O biodiesel ocupa a fase superior e a glicerina bruta a fase inferior do funil. A glicerina bruta retirada do funil foi transferida para um frasco Âmbar de 1 L, para posterior retirada do metanol residual.

## 5.2 REMOÇÃO DO METANOL RESIDUAL DA GLICERINA BRUTA

A glicerina proveniente da reação de transesterificação apresenta muitas impurezas, entre elas, o metanol residual utilizado na reação. Para removê-lo foi utilizado um evaporador rotatório modelo 804, da marca Fisatom.



**Figura 5.** Evaporador rotatório utilizado na remoção do metanol residual da glicerina. Fonte: Autor

### 5.3 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

A pré-purificação da glicerina, conhecida como hidrólise ácida, foi realizada pela ação do ácido fosfórico 85% (Figura 6). O ácido reage com o catalisador (hidróxido de potássio), neutralizando-o. Reage com o sabão presente na glicerina bruta, formando ácidos graxos livres. Utiliza-se o ácido fosfórico na pré-purificação da glicerina bruta para formar o fosfato de potássio, sal utilizado na preparação de soluções nutritivas, fertilizantes e adubação, pois ambos os componentes do sal (potássio e fósforo) são macronutrientes primários, necessários para o desenvolvimento das plantas.<sup>45</sup>



**Figura 6.** Formação de ácidos graxos e fosfato de potássio pela hidrólise ácida. Fonte: Autor

Para se determinar a quantidade necessária de ácido fosfórico a ser utilizado na hidrólise realizou-se uma titulação em um erlenmeyer de 125 mL contendo 1 g de glicerina bruta em 20 mL de água deionizada e gotas do indicador fenolftaleína 1%. A solução foi titulada com uma solução de 0,025 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico até a mudança de cor rósea para incolor. Assim, foi possível determinar a quantidade de catalisador presente na glicerina bruta. (Apêndice B)

Foram realizados quatro reações de hidrólises com relações molares ácido fosfórico/glicerina bruta diferentes para avaliar a melhor condição de hidrólise. As proporções de ácido fosfórico/catalisador utilizadas foram: 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1. A mistura foi agitada por 0,5 horas e permaneceu em repouso por 0,5 horas. Ambos os procedimentos foram realizados a temperatura constante de 60°C.<sup>46</sup>

Em quatro béqueres de 100 mL foram adicionados 40 g de glicerina e 2,5; 3,7; 4,9 e 7,4 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (que correspondem às proporções 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1 respectivamente). Cada mistura foi colocada em banho de silicone e mantida a 60° C por 0,5 hora. Posteriormente, foi transferido para uma proveta para avaliar a separação das fases ácidos graxos, glicerina e fosfato de potássio. A mistura permaneceu nesta proveta por 0,5 hora em repouso a 60° C.

Após a definição da melhor proporção de ácido fosfórico/glicerina bruta, toda a glicerina produzida passou pelo processo de hidrólise ácida, gerando a glicerina pré-purificada. Com a proporção definida, (1:1) foram utilizados 265,7 mL de ácido fosfórico para 1444 g de glicerina. Após a hidrólise ácida obteve-se 1269,32 g de glicerina pré-purificada. O sistema foi agitado em um Agitador Mecânico (de Alto Torque Microprocessado Quimis® modelo Q250M2) e mantido em agitação por 0,5h e mantido em repouso por 0,5h, ambos a uma temperatura de 60°C para ajudar na separação das fases. Então a mistura foi transferida para uma garrafa pet e a glicerina pré-purificada foi retirada após observar a separação de fases bem definida.

#### 5.4 NEUTRALIZAÇÃO DA GLICERINA PRÉ-PURIFICADA

Após o processo de hidrólise ácida da glicerina bruta, a glicerina pré-purificada apresentou característica ácida, devido o ácido fosfórico. Três sais básicos (carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e carbonato de cálcio) foram testados para verificar qual seria mais eficiente neste processo de neutralização. O processo de neutralização foi avaliado utilizando também três parâmetros: temperatura (25°C e 75°C), tempo (1h; 3,5h; 7h) e a razão mássica g sal/g glicerina (2,5%; 5% e 10%). Então, a neutralização se deu da seguinte forma: Em 3 béqueres de 50 mL foram adicionados 7 g de glicerina pré-purificada e 2,5% do agente neutralizante. O procedimento se repetiu para 5% e 10%. Com o auxílio de um agitador magnético, a mistura foi agitada por 1 hora à 25°C. Este mesmo procedimento foi realizado nos tempos de 3,5 e 7 horas. Os procedimentos também foram repetidos para 75°C. A Figura 6 mostra o sistema montado para a neutralização.



**Figura 7.** Sistema para neutralização da glicerina. Fonte: Autor

Na sequência, a amostra foi filtrada a vácuo com um funil de Buchner, como mostra a Figura 8.



**Figura 8.** Sistema para filtração da amostra de glicerina neutralizada. Fonte: Autor

Para se verificar a acidez da glicerina pré-purificada foi realizado o seguinte procedimento: Em um erlenmeyer de 125 mL, foram adicionados 1 g de glicerina pré-purificada, 20 mL de água deionizada e 4 gotas de fenolftaleína. A mistura foi titulada com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A equação utilizada a seguir para se avaliar o índice de acidez é igual a da norma Cd3d-63 da *American Oil Chemists' Society* (AOCS)

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times MM \times C}{m}$$

Onde:

*V* – Volume, em mL, utilizado na titulação da amostra

*MM* – Massa molar, em g mol<sup>-1</sup>, da base utilizada na titulação (NaOH)

*C* – Concentração, em mol L<sup>-1</sup>, da solução de NaOH utilizada na titulação

*m* – Massa, em gramas, da amostra de glicerina utilizada na titulação

## 5.5 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA NEUTRALIZADA

### 5.5.1 Purificação por adsorção<sup>47</sup>

A purificação da glicerina neutralizada utilizou dois materiais adsorventes separadamente, a argila atapulgita, um silicato complexo de magnésio, e o carvão ativado, obtido de materiais carbonáceos.

Os parâmetros utilizados para realização a purificação foram: proporção mássica adsorvente/glicerina neutralizada e tempo de contato. A temperatura de 80°C para todos os experimentos. Para a atapulgita, os experimentos foram realizados com proporções de 1%; 3% e 5% (m/m) e tempo de contato de 1h e 2h. Para o carvão ativado, os experimentos foram realizados com proporções de 0,5%; 1% e 3% (m/m) e tempo de contato de 0,5h; 1h; 2h; e 3h. Simultaneamente, foram realizados experimentos variando apenas o tempo, sem adição de material adsorvente. Foram eles: 0,5h; 1h; 2h e 3h.

A purificação foi feita utilizando de um béquer de 50 mL onde foram adicionados 20 g de glicerina e a proporção escolhida do material adsorvente. A temperatura de 80°C e agitação magnética necessárias para realização da

purificação foram mantidas com a chapa de agitação magnética com aquecimento. Como já foi dito, os experimentos se repetiram para a atapulgita e o carvão ativado, nas condições especificadas.

Após a purificação, foi realizada a filtração a vácuo da glicerina purificada com o auxílio de uma bomba, funil de Büchner e papel filtro quantitativo.

#### 5.5.2 Purificação por destilação a vácuo<sup>46</sup>

Na etapa de purificação por destilação simples a vácuo, 40 g da amostra de glicerina neutralizada foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL contendo uma barra magnética. Posteriormente o balão foi conectado a um sistema de destilação simples, contendo um banho de silicone e uma chapa de aquecimento e agitação. Ao alcançar a temperatura necessária para a destilação, a amostra foi resfriada pelo condensador e coletada em outro balão de fundo redondo de 50 mL. Assim obteve-se a glicerina mono-destilada simples. A temperatura do banho foi de 185°C e a temperatura em que a amostra destilou foi de 131°C. Para se obter a glicerina bi-destilada, foi realizado o mesmo procedimento empregado na obtenção da glicerina mono-destilada. A temperatura do banho foi de 172°C e a temperatura em que a amostra destilou foi de 118°C. Assim obteve-se a glicerina bi-destilada simples.

Na etapa de purificação por destilação fracionada, o procedimento se deu de forma semelhante à citada para a destilação simples. Nesse caso, foram coletadas duas amostras de glicerina, uma corresponde à cabeça da destilação (primeiras frações do destilado) – glicerina destilada fracionada 1 - e a outra corresponde à amostra onde foi perceptível o aumento da viscosidade, após passado um período de tempo de destilação – glicerina destilada fracionada 2. A temperatura foi de 195°C para o banho de silicone e de 102°C para a amostra de glicerina.

#### 5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL<sup>48</sup>

Para se determinar o teor de glicerol presente nas amostras de glicerina purificada, foi utilizado o método de espectrofotometria na região do ultravioleta/visível, mais especificamente no comprimento de onda de 410 nm. Para

que a análise fosse possível, foi necessária a construção de uma curva de calibração, utilizando a glicerina P.A.

#### 5.6.1 Soluções utilizadas no preparo das amostras para leitura no espectrofotômetro

A primeira solução necessária foi a solução de trabalho de glicerol P.A. Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionado 150 mg de glicerol P.A. O solvente de trabalho utilizado foi uma solução de etanol/água 1:1 (v/v). Essa solução apresentou uma concentração de  $3 \text{ mg mL}^{-1}$  de glicerol. Com o auxílio de uma micropipeta, foi transferido 1 mL dessa solução para um balão volumétrico de 100 mL e preenchido até o menisco com o solvente de trabalho. Essa nova solução, solução de trabalho de glicerina P.A., apresentou  $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$  de glicerol.

A segunda solução necessária foi uma solução de ácido acético com concentração de  $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 9,6 g de ácido acético. Essa solução foi utilizada no preparo de outras soluções.

A terceira solução necessária preparada foi uma solução de acetato de amônio  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um béquer de 50 mL pesou-se 30,8 g de acetato de amônio e transferido para um balão volumétrico de 100 mL. Essa solução foi utilizada no preparo de outras soluções.

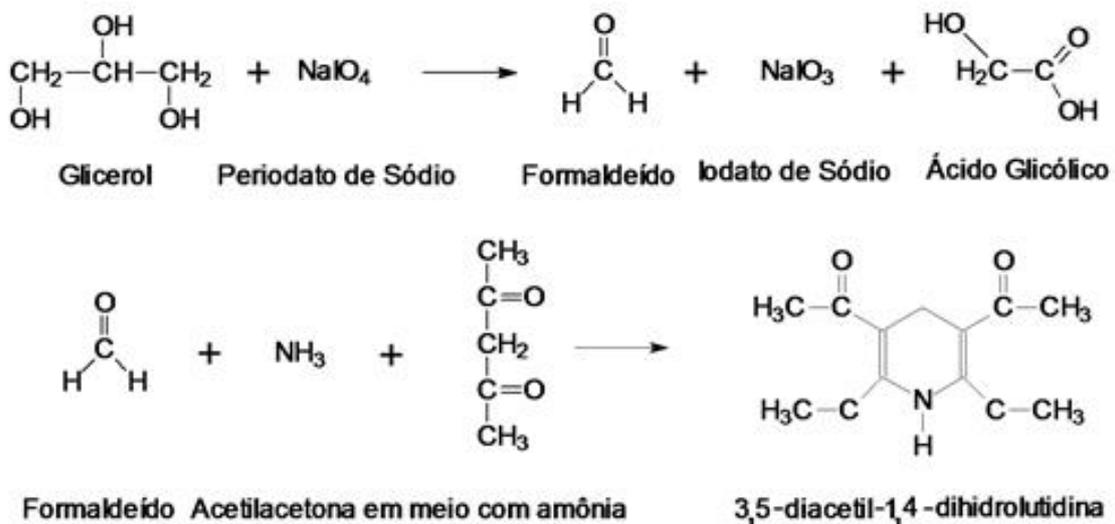
A quarta solução necessária foi uma solução de acetilacetona  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um béquer de 25 mL foi pesado 195 mg de acetilacetona em 5 mL da solução de ácido acético e 5 mL da solução de acetato de amônio, ambas previamente preparadas. Esse reagente deve ser preparado no dia devido a sua instabilidade.

A quinta solução necessária foi uma solução de periodato de sódio de concentração  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em um béquer de 25 mL pesou-se 21 mg de periodato de sódio, que foram dissolvidos em 5 mL de ácido acético. Após sua completa dissolução, foram adicionado 5 mL de acetato de amônio. Esse reagente também foi preparado no dia devido a sua instabilidade.

#### 5.6.2 Preparo da curva de calibração

Em 10 tubos de ensaio devidamente enumerados foram adicionados 0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mL da solução de trabalho de glicerina P.A. Ao tubo de ensaio do branco (0,0 mL de solução de trabalho de glicerina P.A.)

foi adicionado 2 mL do solvente de trabalho. Aos outros tubos de ensaio foram adicionados quantidades do solvente de trabalho necessárias para se obter um volume final de 2 mL para cada tubo, resultando em concentrações de 0,00387; 0,0077; 0,0116; 0,0155; 0,0193; 0,0232; 0,0271; 0,0309 mg mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Após isso, adicionou-se em cada tubo de ensaio, 1,2 mL da solução de periodato de sódio 10 mmol L<sup>-1</sup>, seguida de agitação por 30 segundos. Posteriormente, 1,2 mL da solução de acetilacetona 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram dispostos em um banho termostático a uma temperatura de 70°C por 1 minuto com agitação manual. Passado 1 minuto, os tubos foram resfriados com água a 20°C. Após todo esse procedimento, foi possível notar o aparecimento de uma coloração esverdeada por causa da formação do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (Figura 9).



**Figura 9.** Reação do glicerol com os reagentes adicionados, para a formação do composto de cor esverdeada.<sup>48</sup>

### 5.6.3 Preparo de amostras da glicerina purificada

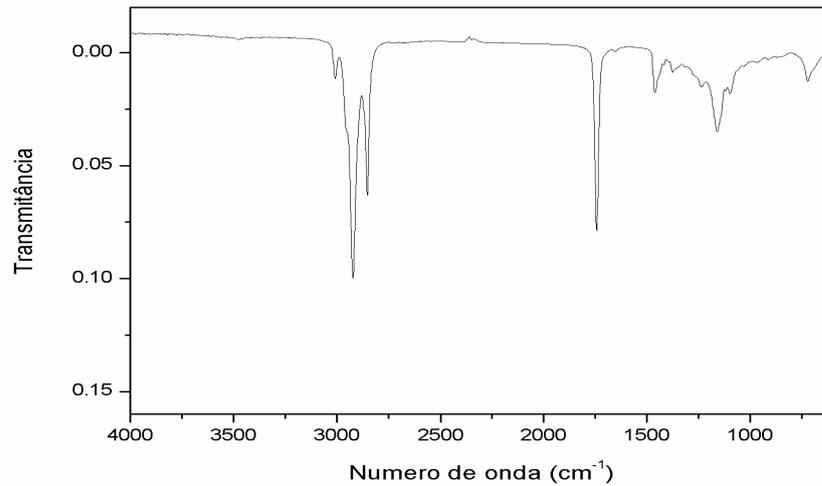
O procedimento realizado para o preparo das amostras de glicerina purificada foi o mesmo da curva de calibração. Em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 150 mg de amostra de glicerina purificada, resultando em uma solução de 3 mg/mL. Após isso, em um balão de 100 mL, foram adicionado 1 mL da solução preparada e dissolvida no solvente de trabalho. Isso gerou uma solução de concentração 0,03 mg/mL. Em um tubo de ensaio foi adicionado 1 mL da solução

contendo a amostra de glicerina e 1 mL do solvente de trabalho, resultando em um solução de 0,015 mg/mL, e então em cada tubo que continha as amostras de glicerina dos experimentos realizados, foram adicionado 1,2 mL da solução de periodato de sódio 10 mmol L<sup>-1</sup>, seguida de agitação por 30 segundos. Posteriormente, 1,2 mL da solução de acetilacetona 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram dispostos em um banho termostático a uma temperatura de 70°C por 1 minuto com agitação manual. Passado 1 minuto, os tubos foram resfriados com água a 20°C. Após isso foi realizada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, marca Varian Modelo Cary 50 Conc, no comprimento de onda de 410 nm. Já a caracterização das amostras de glicerina, assim como o óleo de soja utilizado na transesterificação e o biodiesel obtido, foram realizadas através da Espectroscopia na região do Infravermelho, utilizando a célula de ATR (Attenuated Total Reflectance) e o cristal de seleneto de zinco.

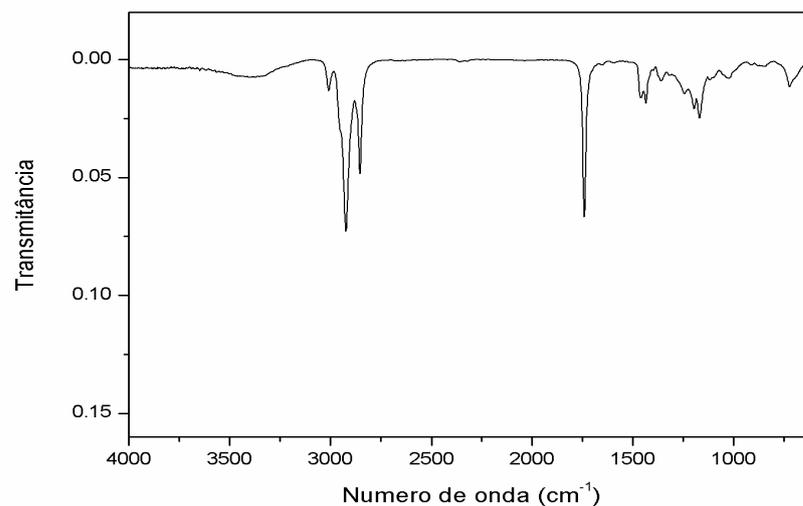
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Os espectros de Infravermelho a seguir são referentes ao óleo de soja utilizado na reação de transesterificação, o biodiesel e a glicerina bruta produzidos.



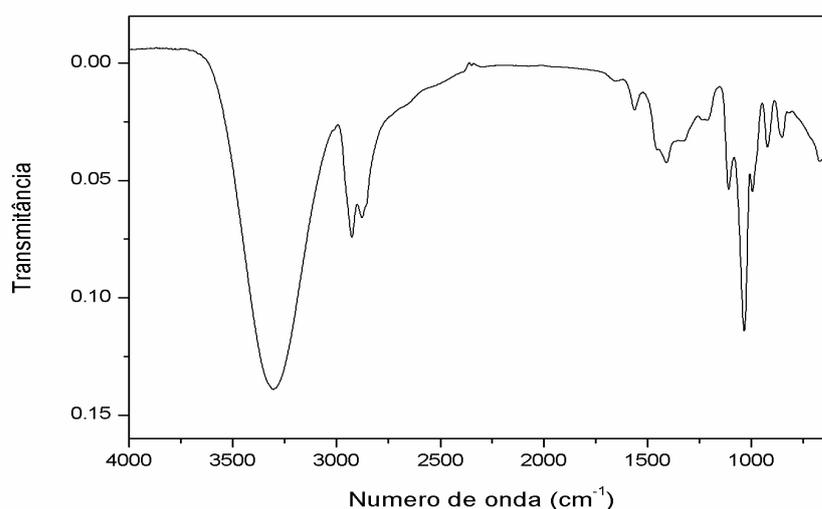
**Figura 10 .** Espectro na região do Infravermelho (ATR) do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação.



**Figura 11.** Espectro na região do Infravermelho (ATR) do Biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação.

Ambos os espectros (Figuras 10 e 11), apresentam as mesmas deformações características de ésteres. As deformações simétricas e assimétricas encontradas na região entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  correspondem à ligação C-H. As vibrações de estiramento encontradas entre  $1750\text{ cm}^{-1}$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$  correspondem à ligação da carbonila (C=O) presente em ésteres. Já entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  se encontram as vibrações relacionadas a ligação C-O também presente nos ésteres. Já próximo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  estão as deformações angulares simétricas e assimétricas para o grupamento C-O-C.<sup>49</sup>

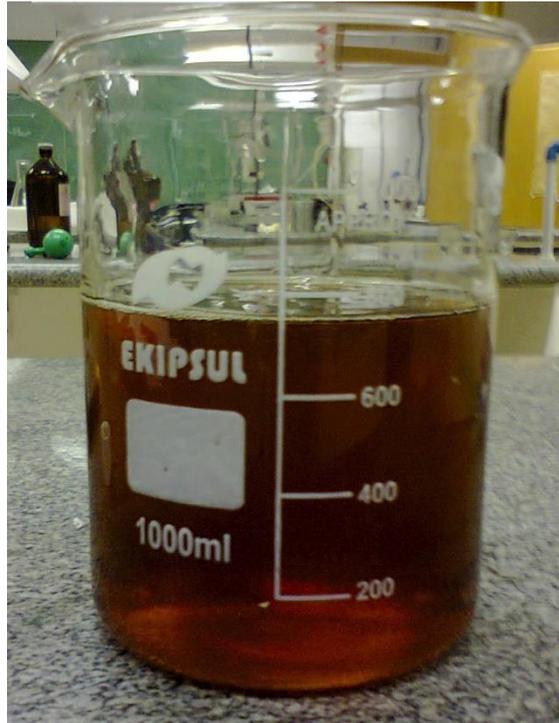
Já o espectro representado pela Figura 12 é correspondente à glicerina bruta obtida na reação de transesterificação.



**Figura 12.** Espectro na região do Infravermelho (ATR) da Glicerina bruta obtida.

A banda encontrada entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  era esperada por se tratar de um álcool (1,2,3 – propanotriol) e corresponde à ligação O-H. As bandas próximas de  $2950\text{ cm}^{-1}$  correspondem as deformações axiais simétricas e assimétricas das C-H alifáticas. A banda encontrada entre  $1470\text{ cm}^{-1}$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação  $\text{CH}_2$ . Já a banda encontrada próxima de  $1000\text{ cm}^{-1}$  diz respeito a ligação C-O de álcoois, mais precisamente em  $1150\text{ cm}^{-1}$ .<sup>50</sup>

A glicerina bruta obtida (1444 g) foi transferida para um béquer de 1 L (Figura 13) e logo em seguida para um frasco Ambar.



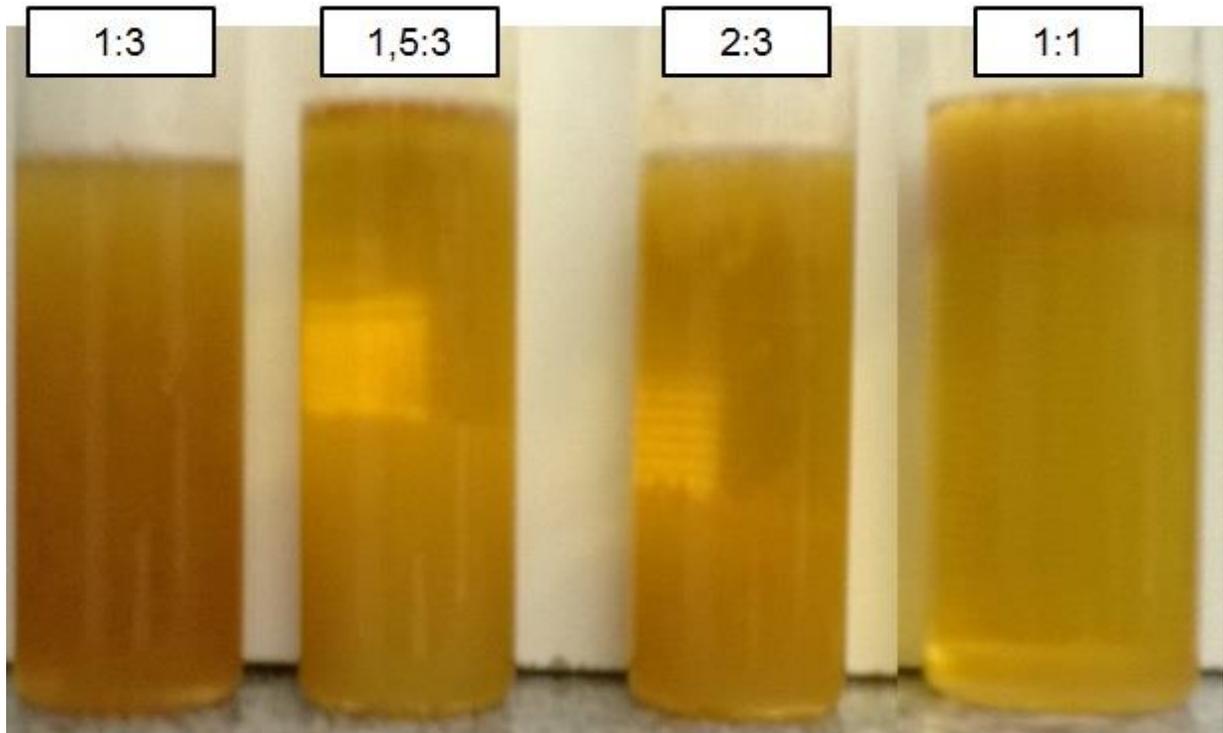
**Figura 13.** Glicerina Bruta obtida através da reação de transesterificação.

## 6.2 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

A pré-purificação da glicerina bruta se deu pela ação do ácido fosfórico 85%. Nesse processo, o ácido, além de reagir com o resíduo do catalisador hidróxido de potássio, reage também com mono- e diacilglicerídios e com os sabões presentes no coproduto, gerando ácidos graxos livres.<sup>45</sup>

Para se verificar a quantidade de catalisador presente na amostra, a glicerina foi titulada com HCl 0,025 mol L<sup>-1</sup>. Através do valor encontrado na titulação, pôde-se obter o valor em mililitros de ácido fosfórico 85% necessário para realizar a hidrólise ácida. Com isso constatou-se que 1 g de glicerina apresentava 0,15 g de catalisador. Através dos cálculos feitos com o auxílio do apêndice B, foram necessários 0,052 mL de ácido fosfórico para neutralizar o catalisador (KOH) presente em 1 g de glicerina.

A Figura 14 mostra os resultados dos procedimentos realizados variando a proporção molar de ácido fosfórico/catalisador na hidrólise da glicerina.



**Figura 14.** Foto das separações de fases dos testes nas relações molares 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1 ácido fosfórico/catalisador na hidrólise ácida da glicerina. Fonte: Autor

Ao comparar os quatro testes realizados visando determinar a melhor proporção de ácido fosfórico/catalisador, percebe-se que o teste com proporção 1:3 apresenta uma separação ineficiente de ácidos graxos, glicerina e fosfato de potássio. Neste teste é perceptível que a quantidade de ácido fosfórico utilizado não foi suficiente para a hidrólise dos mono-, diacilglicerídeos e dos sabões encontrados na glicerina. O teste com proporção 1,5:3 se mostrou eficiente para a neutralização do catalisador KOH, mas ainda não foi o suficiente para a hidrólise dos sabões.

Já o teste de proporção de 1:1, se mostrou o mais eficiente para a hidrólise, as fases obtidas são bem definidas, a quantidade de ácido fosfórico utilizado foi o suficiente para neutralizar o catalisador (fase inferior) e hidrolisar os sabões presentes na glicerina (fase superior).

Toda a glicerina bruta obtida foi hidrolisada com o auxílio de um Agitador Mecânico de Alto Torque e então transferida para uma garrafa pet onde a glicerina pré-purificada foi retirada após a formação das fases (ácidos graxos, glicerina, fosfato de potássio). A Figura 15 mostra a separação de fases na garrada pet.



**Figura 15.** Obtenção da Glicerina Pré-purificada (fase intermediária) através da hidrólise ácida. Fonte: Autor

### 6.3 NEUTRALIZAÇÃO DA GLICERINA PRÉ-PURIFICADA

A glicerina obtida após o processo de pré-purificação apresentou característica ácida, devido a utilização do ácido fosfórico em excesso. Portanto foi necessário a neutralização para a realização das próximas etapas. A neutralização do coproduto da transesterificação foi feita com o auxílio de três sais com características básicas sendo eles o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Foi realizado um procedimento com o objetivo de verificar o índice de acidez da glicerina pré-purificada. O valor encontrado foi de 36,5 mg KOH/g amostra e isso se dá devido o excesso de ácido fosfórico utilizado na etapa de pré-purificação, já que a glicerina P.A. apresenta um valor de acidez de 0,7<sup>46</sup>

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os índices de acidez das amostras de glicerina após a neutralização.

**Tabela 1.** Acidez após a neutralização com  $\text{NaHCO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.

<b>Procedimento</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Razão m/m agente neutralizante/glicerina</b>	<b>Acidez <sup>a</sup></b>
<b>1</b>	1	2,5	19,5 (15,7)
<b>2</b>	1	5	13,7 (8,1)
<b>3</b>	1	10	6,4 (2,3)
<b>4</b>	3,5	2,5	19,7 (22,0)
<b>5</b>	3,5	5	8,3 (7,8)
<b>6</b>	3,5	10	2,6 (16,4)
<b>7</b>	7	2,5	18,9 (17,1)
<b>8</b>	7	5	9,3 (16,0)
<b>9</b>	7	10	1,0 (3,3)

<sup>a</sup> Neutralização realizada a 25° C. Em parênteses a neutralização foi a 75° C.

Através da análise da Tabela 1 pode-se observar que o aumento da proporção em massa de agente neutralizante acarreta na diminuição da acidez. Dentre estes, o melhor resultado obtido foi utilizando 10% de  $\text{NaHCO}_3$  com temperatura de 25° C e 7 horas de reação, que forneceu um valor de acidez de 1,0 mg KOH/g (procedimento 9). O mesmo procedimento, a 75° C apresentou um valor de acidez um pouco maior (3,3 mg KOH/g) indicando que com esta quantidade de sal e tempo, o processo de neutralização é menos eficiente. Outro resultado que mostra a eficiência da neutralização é o descrito no procedimento 3. Tanto a 25 quanto a 75° C os resultados foram satisfatórios, mas observou-se que em um tempo de contato de 1 hora a reação a 75° C se mostra mais eficiente (acidez de 2,3 mg KOH/g) do que a 25° C (acidez de 6,4 mg KOH/g).

**Tabela 2.** Acidez após a neutralização com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.

<b>Procedimento</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Razão m/m agente neutralizante/glicerina</b>	<b>Acidez <sup>a</sup></b>
<b>1</b>	1	2,5	13,9 (18,5)
<b>2</b>	1	5	5,5 (0)
<b>3</b>	1	10	0 (0)
<b>4</b>	3,5	2,5	13,5 (17,6)
<b>5</b>	3,5	5	2,5 (0)
<b>6</b>	3,5	10	0 (0)
<b>7</b>	7	2,5	12,7 (19,5)
<b>8</b>	7	5	0 (0)
<b>8</b>	7	5	0 (0)
<b>9</b>	7	10	0 (0)

<sup>a</sup> Neutralização realizada a 25° C. Em parênteses a neutralização foi a 75° C.

Ao analisar a Tabela 2 pode-se observar que com o aumento da proporção do sal neutralizante, no caso o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gerou uma diminuição satisfatória da acidez das amostras de glicerina. Os procedimentos 3, 6, 8 e 9 se mostraram eficientes ao ponto de realizar a neutralização total da glicerina e apresentar valores menores do que a da acidez da glicerina P.A. que foi de 0,7 mg KOH/g.<sup>46</sup> Nos procedimentos 2 (acidez de 5,5 mg KOH/g) à 25°C e 5 (acidez de 2,5 mg KOH/g) à 25°C é possível perceber que a temperatura foi fundamental para se alcançar ao esperado, a neutralização da amostra. Já os procedimentos 1, 4 e 7 se mostraram ineficientes quando comparados aos outros, devido à quantidade de agente neutralizante utilizado (2,5%).

**Tabela 3.** Acidez após a neutralização com  $\text{CaCO}_3$ , variando o tempo, a proporção de agente neutralizante e a temperatura.

Procedimento	Tempo (h)	Razão m/m agente neutralizante/glicerina	Acidez <sup>a</sup>
1	1	2,5	21 (14,4)
2	1	5	12 (3,3)
3	1	10	26 (6,9)
4	3,5	2,5	25 (17,6)
5	3,5	5	25 (8,9)
6	3,5	10	23 (4)
7	7	2,5	13,6 (14,1)
8	7	5	2,9 (1,5)
9	7	10	2,7 (0,3)

<sup>a</sup> Neutralização realizada a 25° C. Em parênteses a neutralização foi a 75° C.

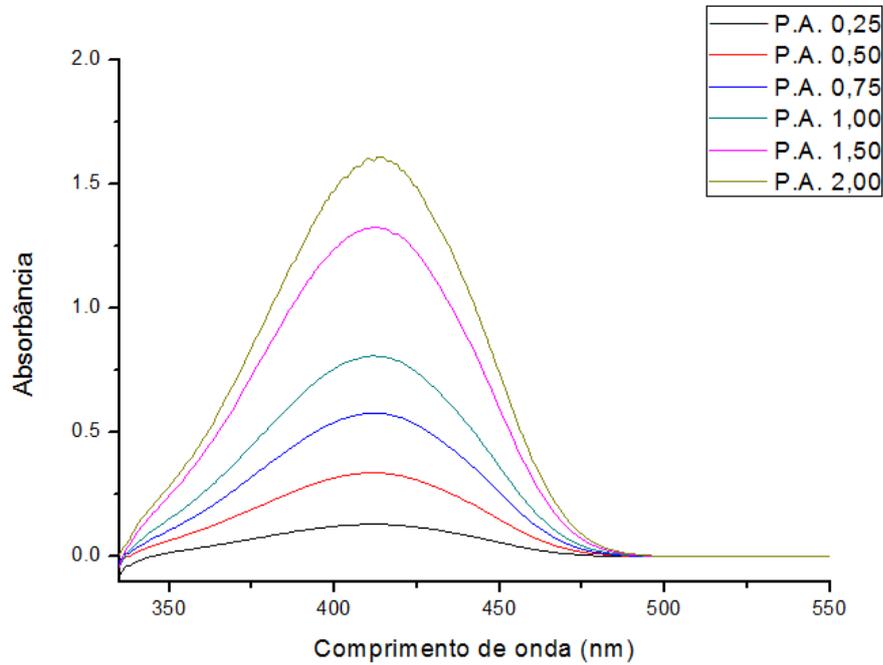
Ao observar a Tabela 3, pode-se constatar que com o aumento da temperatura, os resultados foram mais satisfatórios, quando comparados com os outros sais neutralizantes testados. O tempo também se mostrou determinante para a obtenção de uma amostra de glicerina neutra. Justificando este fato, pode-se observar o procedimento 3 que com 1 hora de tempo de contato apresentou uma acidez de 26 mg KOH/g para 25°C e 6,9 mg KOH/g para 75°C. Já para as mesmas proporções de  $\text{CaCO}_3$  (10%) com tempo de contato de 7 horas obteve-se 2,7 e 0,3 mg KOH/g de acidez para 25°C e 75°C, respectivamente, sendo considerado um resultado excelente já que a glicerina P.A. apresenta acidez de 0,7 mg KOH/g.<sup>46</sup>

Portanto, para neutralizar 1269,32 g de glicerina obtida após a etapa de pré-purificação, foram necessários 63,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sal que se mostrou mais eficiente para a neutralização, então foi escolhido o procedimento 2) e a temperatura foi de 75°C.

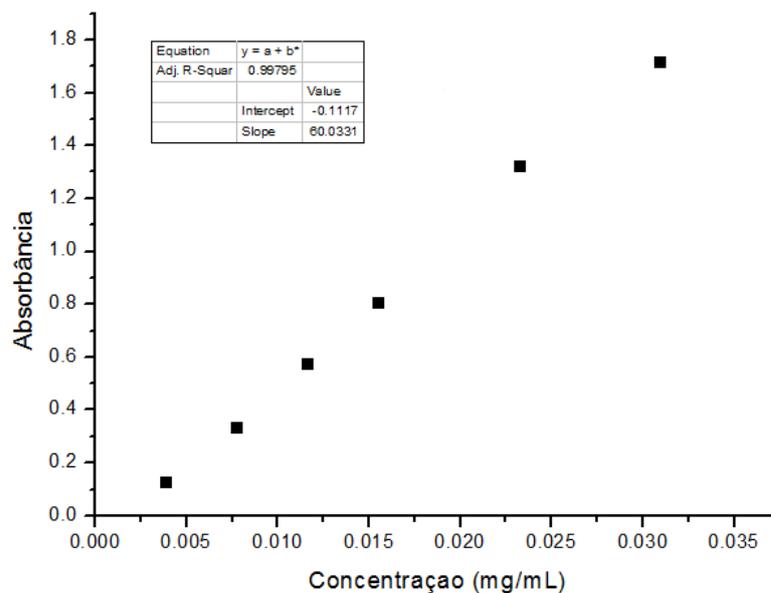
#### 6.4 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA NEUTRALIZADA

Primeiramente, para a obtenção dos teores de glicerol em cada amostra analisada, foi necessário obter a curva de calibração, que foi construída a partir da glicerina P.A. (99,5% de teor de glicerol) com sua concentração variando entre 0,003 mg/mL e 0,03 mg/mL (detalhes em 5.6.2). A Figura 16 a seguir mostra o espectro de

varredura obtido a partir das concentrações citadas. Já a Figura 17 corresponde à curva de calibração.



**Figura 16.** Espectro de Varredura da Glicerina P.A. (UV-Vis)



**Figura 17.** Curva de calibração utilizada para determinar o teor de pureza das amostras de glicerina.

A equação da reta obtida foi  $y = -0,1117 + 60,0331x$  e a correlação linear de 0,99795, considerada apta para a quantificação dos teores de glicérol.

Para ser possível avaliar a eficiência de todos os procedimentos realizados para a purificação da glicerina oriunda da reação de obtenção do biodiesel, foi necessário conhecer os teores de glicerol presentes em cada etapa da purificação. Na Tabela 4 estão mostrados os teores de glicerol para a glicerina bruta, pré-purificada e neutra. Nestas etapas foi usado a concentração de amostra de 0,03 mg/mL devido aos baixos teores de glicerol.

**Tabela 4.** Teores de glicerol em % para as amostras de glicerinas bruta, pré-purificada e neutra.

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>Bruta</b>	55
<b>Pré-purificada</b>	59
<b>Neutra</b>	65

Foi observado que apenas as etapas de pré-purificação e neutralização não foram o suficiente para aumentar o teor de glicerol das amostras de forma significativa, já que na literatura, após etapas de purificação com materiais adsorventes e destilação é possível se obter teores de glicerol acima de 95%<sup>46</sup> A glicerina bruta apresenta muitas impurezas como catalisador, álcool residual e ésteres, produto da reação de transesterificação. Já a amostra pré-purificada e neutra mostraram um teor maior, porém ainda com impurezas.

A Tabela 5 apresenta os valores de teor de glicerol para as amostras de glicerina que não receberam nenhum tipo de agente para a purificação. As amostras foram apenas agitadas nos tempos de 0,5; 1; 2 e 3 horas e aquecidas a 80°C.

**Tabela 5.** Teores de glicerol em % nas amostras sem materiais adsorventes.

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>0,5h<sup>a</sup></b>	64
<b>1,0h<sup>a</sup></b>	67
<b>2,0h<sup>a</sup></b>	69
<b>3,0h<sup>a</sup></b>	69

<sup>a</sup> 80°C

Com os resultados foi verificado que apenas a agitação e o aquecimento foram o suficiente para elevar o teor de glicerol nas amostras, quando compara-se

com a glicerina bruta (55%). Isso se deve, basicamente, à evaporação de compostos voláteis presentes na glicerina, como o metanol residual utilizado na reação de obtenção da glicerina.

#### 6.4.1 Purificação por adsorção

##### 6.4.1.1 Argila Atapulgita

Os resultados obtidos para a purificação com o argilomineral, do teor de glicerol presente na amostra de glicerina, estão dispostos na Tabela 6.

**Tabela 6.** Teores de glicerol (%) encontrados nas amostras de glicerina utilizando Atapulgita

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>Atapulgita 1%<sup>a</sup></b>	67
<b>Atapulgita 1%<sup>b</sup></b>	69
<b>Atapulgita 3%<sup>a</sup></b>	61
<b>Atapulgita 3%<sup>b</sup></b>	62
<b>Atapulgita 5%<sup>a</sup></b>	71
<b>Atapulgita 5%<sup>b</sup></b>	62

<sup>a</sup>1hora <sup>b</sup>2horas

A argila atapulgita não se mostrou eficiente na purificação da glicerina. Analisando a tabela pode-se perceber que em alguns casos apenas a agitação (Tabela 5) apresentou teores mais elevados, como por exemplo para a amostra purificada com 5% e 2 horas (62%). É possível verificar também que o aumento da proporção (atapulgita/glicerina) não ocasiona em um maior teor de glicerol. Ao utilizar 1% (1 hora) se obtêm 67% de resultado, ao utilizar 3% o teor de glicerol diminui para 61%.

Os resultados obtidos para a argila estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, em que o percentual de glicerol encontrado atingiu valores de no máximo 75% para a purificação utilizando o argilomineral.<sup>44</sup>

##### 6.4.1.2 Carvão ativado

Os resultados obtidos na purificação da glicerina com o carvão ativado estão relacionados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Teores de glicerol (%) encontrados nas amostras de glicerina utilizando carvão ativado.

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>Carvão 0,5%<sup>a</sup></b>	86
<b>Carvão 0,5%<sup>b</sup></b>	78
<b>Carvão 0,5%<sup>c</sup></b>	86
<b>Carvão 1%<sup>a</sup></b>	89
<b>Carvão 1%<sup>b</sup></b>	84
<b>Carvão 1%<sup>c</sup></b>	96
<b>Carvão 3%<sup>a</sup></b>	88
<b>Carvão 3%<sup>b</sup></b>	93
<b>Carvão 3%<sup>c</sup></b>	86

<sup>a</sup>1hora <sup>b</sup>2horas <sup>c</sup>3horas

O carvão ativado apresentou resultados satisfatórios e para alguns casos o teor de glicerol se mostrou bem próximo do teor de glicerol encontrado na glicerina P.A. (99,5%)

Analisando a Tabela 7 verificam-se algumas características interessantes da purificação com carvão ativado. O tempo de contato entre a amostra de glicerina e o material adsorvente não mostrou, para alguns casos, nenhuma relevância na purificação. Analisando os testes com 0,5% e 1 hora de contato e 0,5% e 3 horas de contato, ambos apresentam teor de glicerol de 86%. O mesmo se dá para as amostras utilizando 3% de carvão ativado, com 1 hora (88%) e 3 horas (86%). Essa relação desvantajosa com o tempo pode ser explicada devido ao fato do carvão ativado estar adsorvendo, juntamente com as impurezas presentes na glicerina, o próprio glicerol, não aumentando ou até mesmo diminuindo os teores do objeto de estudo, como nos casos supracitados.<sup>46</sup> Essa relação também pode ser justificada no fato de que o carvão ativado, ao ser mantido um maior tempo de contato com a amostra de glicerina, está dessorvendo as impurezas e assim diminuindo ou mantendo constante o teor de glicerol nas amostras analisadas.

Outra característica interessante é que o aumento da porcentagem de material adsorvente para a purificação não originou em maiores teores de glicerol. O melhor resultado obtido foi ao utilizar 1% (carvão ativado/glicerina), já para 3% os valores para 1 hora e 3 horas são muito semelhantes ao comparar com as amostras que se utilizou apenas 0,5% de carvão ativado. Vale ressaltar que utilizando 3% de

carvão ativado com 2 horas de tempo de contato, o resultado foi satisfatório, sendo o segundo maior teor de glicerol apresentado na tabela.

Os valores obtidos para o teor de glicerol pós purificação com carvão ativado estão de acordo com dados da literatura que apontam valores de 86% utilizando 3% carvão ativado/glicerina<sup>46</sup> e 96% de teor de glicerol, também utilizando 3% de carvão ativado/glicerina.<sup>47</sup> Em ambos os trabalhos, o tempo de contato também não demonstra ser relevante para a obtenção de maiores teores do coproduto.

Como a purificação com o carvão ativado se mostrou bem eficiente, chegando à um valor próximo ao da glicerina P.A. (99,5%), repetiu-se todo o processo, utilizando-se dos mesmos parâmetros e das amostras de glicerina que já haviam sido purificadas, com o intuito de chegar a um teor de glicerol cada vez mais próximo de 99,5%. Os resultados obtidos na dupla purificação estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Teores de glicerol (%) encontrados na dupla purificação das amostras de glicerina utilizando carvão ativado.

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>Carvão 0,5%<sup>a</sup></b>	98
<b>Carvão 0,5%<sup>b</sup></b>	93
<b>Carvão 0,5%<sup>c</sup></b>	90
<b>Carvão 1%<sup>a</sup></b>	92
<b>Carvão 1%<sup>b</sup></b>	91
<b>Carvão 1%<sup>c</sup></b>	98
<b>Carvão 3%<sup>a</sup></b>	95
<b>Carvão 3%<sup>b</sup></b>	97
<b>Carvão 3%<sup>c</sup></b>	96

<sup>a</sup>1hora <sup>b</sup>2horas <sup>c</sup>3horas

Os dados da Tabela 8 mostram que a segunda purificação gerou amostras de glicerina com maior teor de glicerol quando comparado aos resultados obtidos para a primeira purificação. Porém vale ressaltar que nenhuma das amostras atingiu o grau da glicerina P.A. Assim como na primeira purificação realizada, a proporção de material adsorvente, no caso o carvão ativado, não acarreta em um maior teor de glicerol. Como pode ser observado, ao utilizar 0,5% obtêm-se 98% e para o mesmo tempo de contato (1 hora), ao utilizar 3% de carvão ativado, o teor cai para 95%.

Outra questão também abordada para a primeira purificação foi o tempo de contato. Para a maioria das amostras, o tempo de contato não acarreta em um maior teor de glicerol. Isso pode ser observado para as amostras utilizando 0,5% e 1 hora e 0,5% e 3 horas, apresentando teores de 98% e 90% respectivamente.

#### 6.5.2 Purificação por destilação

Os resultados da purificação da glicerina produzida através do processo de destilação, foram obtidos também pelo teor de glicerol com análise espectrofotométrica e também através da Espectroscopia no Infravermelho.

A Tabela 9, a seguir, mostra os resultados para o teor de glicerol presente na glicerina purificada.

**Tabela 9.** Teores de glicerol (%) obtidos nas amostras de glicerina por destilação simples e fracionada, ambas à vácuo.

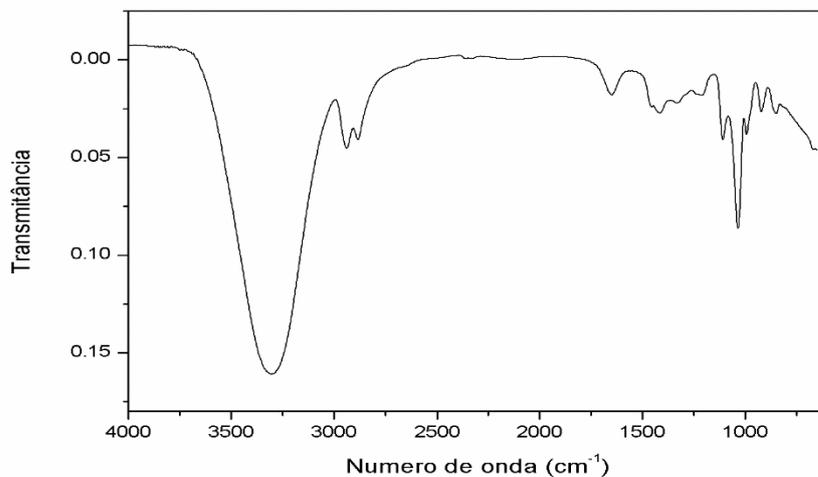
<b>Amostras</b>	<b>Teor de Glicerol (%)</b>
<b>Mono-destilada</b>	85
<b>Bi-destilada</b>	97
<b>Fracionada 1</b>	94
<b>Fracionada 2</b>	99
<b>P.A.</b>	99,5

Analisando a Tabela 9 observa-se resultados significativos porém menores do apresentado para a glicerina P.A. (99,5%), para as amostras de glicerina Mono, Bi-destilada e Fracionada 1, sendo a amostra Fracionada 2 a única que se aproximou, de fato, de 99,5%. As amostras de glicerina Mono, Bi-destilada e Fracionada 1 apresentaram teores de glicerol na mesma faixa das amostras purificadas com carvão ativado, mostrados na Tabela 7. A amostra de glicerina Bi-destilada apresentou um teor de glicerol mais elevado quando comparado à amostra que passou pelo mesmo processo devido ao fato de ter passado por um segundo processo de destilação. Já a amostra Fracionada 2 apresentou um teor de glicerol bem próximo do apresentado pela glicerina P.A., demonstrando sua maior eficiência.

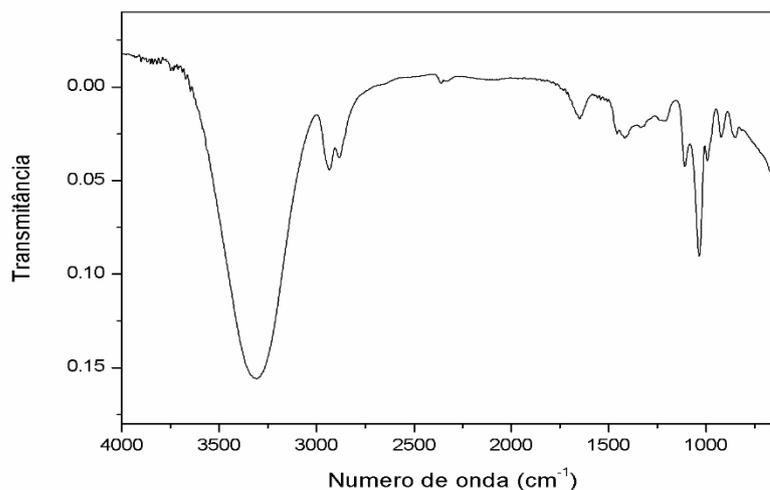
A coluna de fracionamento presente no sistema de destilação fracionada acaba favorecendo o processo quando comparado ao processo de destilação simples, justamente pelo fato de os vapores de glicerina passarem por um caminho com mais obstáculos dificultando o arraste das impurezas de maior massa molar que permanecem no balão de fundo redondo e pelo mesmo motivo separar o glicerol de substâncias de baixo ponto de ebulição como a água e o metanol que saem na primeira fração.

O teor de glicerol encontrado para as amostras que passaram pelo processo de destilação fracionada estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, em que se obteve um percentual de 96,5% para a Fracionada 1 e 98,9% para a Fracionada 2.<sup>46</sup>

As Figuras 18 e 19 apresentam os espectros de Infravermelho obtidos para a amostra de glicerina P.A. e a amostra de glicerina Fracionada 2, respectivamente.



**Figura 18.** Espectro na região do Infravermelho (ATR) para amostra de glicerina P.A.



**Figura 19.** Espectro na região do Infravermelho (ATR) para a amostra de glicerina Fracionada 2.

Analisando os espectros acima, é visível a semelhança e a eficiência da destilação fracionada para a purificação da glicerina obtida na reação de transesterificação.

A banda encontrada entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação O-H e era esperada já que se trata de um álcool com três grupamentos O-H. As bandas próximas de  $2950\text{ cm}^{-1}$  correspondem as deformações axiais simétricas e assimétricas das C-H alifáticas. A banda encontrada entre  $1470\text{ cm}^{-1}$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação  $\text{CH}_2$ . Já banda encontrada próxima de  $1000\text{ cm}^{-1}$  diz respeito a ligação C-O de álcoois, mais precisamente em  $1150\text{ cm}^{-1}$ .<sup>50</sup> Tanto no espectro da Figura 19 quanto no da Figura 20 aparecem uma banda próximo de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda é da água que aparece como uma impureza. Por estar presente nos dois espectros, as duas amostras possuem água ou neste dia a sala do infravermelho estava muito úmida.

Todas as bandas supracitadas estão presentes em ambos os espectros, o que demonstra mais uma vez a eficiência do método de destilação fracionada e o teor de pureza encontrado próximo ao da glicerina P.A.

## 7 CONCLUSÃO

A hidrólise ácida, utilizada para neutralizar o catalisador e hidrolisar triglicerídeos que não foram totalmente convertidos na reação de transesterificação, é de suma importância para se obter uma glicerina semelhante à P.A. Para isso, os testes realizados visavam encontrar a melhor proporção de ácido fosfórico/catalisador e a proporção mais eficiente foi 1:1, capaz de formar o sal fosfato de potássio ( $K_3PO_4$ ) e hidrolisar as substâncias orgânicas provenientes do reagente utilizado na reação feita.

A neutralização da glicerina pré-purificada se fez necessária devido o fato de utilizar excesso de ácido fosfórico na etapa anterior (hidrólise ácida). Ao comparar os três sais inorgânicos de característica básica utilizados, o que mais se destacou foi o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) que neutralizou grande parte das amostras de glicerina testadas com as condições estabelecidas. Em todos os testes que foram utilizados 10% de agente neutralizante/glicerina, a acidez obtida foi inferior à da glicerina P.A. (0,7 mg KOH/g). Já alguns testes mostraram que com apenas 5% de proporção agente neutralizante/glicerina já era o suficiente para a neutralização. O tempo de contato também é um fator relevante para se alcançar o objetivo.

As purificações com materiais adsorventes e destilação se mostraram efetivos na busca por amostras de glicerina com bons teores de glicerol. Comparando a eficiência da argila atapulgita com o carvão ativado, os resultados obtidos para o segundo adsorvente foi significativamente superior. A dupla purificação com carvão ativado aumentou ainda mais o teor de glicerol de 98% (que, no caso, ainda não há possibilidade de aplicação nas indústrias farmacêutica, de cosméticos e alimentícia)

Os valores obtidos se mostraram tão alto quanto da glicerina P.A. (99,5%). Vale ressaltar que o tempo de contato não se mostra relevante em alguns casos, pois altos teores de glicerol foram obtidos com apenas 2 horas (amostra com 3% de carvão ativado/glicerina que apresentou 93% de teor de glicerol) se comparar com amostra de mesma proporção e 3 horas (que apresentou teor de glicerol de 86%), ou ainda para as amostras de 1% de proporção carvão ativado/glicerina com 1 hora e 3 horas de tempo de contato, em que ambas apresentaram um teor de glicerol de 86%.

Já a destilação, mais precisamente a destilação fracionada, mostrou ser o processo mais eficiente de todos os estudados para a obtenção de uma glicerina com alto teor de glicerol. O resultado obtido foi de 99%, já a glicerina P.A. apresenta 99,5% de teor de glicerol.

## 8 REFERENCIAS

1 MOTA, J. A C.; MONTEIRO, R. S. Química e Sustentabilidade: Novas Fronteiras em Biocombustíveis. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 36, n. 10, 2013

2 MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. BIODIESEL. Disponível em < [www.mme.com.br/programas/biodiesel](http://www.mme.com.br/programas/biodiesel) >. Acesso em: 25 Out. 2015

3 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em < <http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 26 Out. 2015

4 CORMA, A.; HUBER, G.; SAUVANAUD, L.; OCONNOR, P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein. **Reaction Network**, v. 257, p. 163-171, 2008

5 LIN, Y. C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **Hydrogen Energy**, v.38, p. 2678- 2700, 2013

6 MANOZAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M.; Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Process Technology**,v.91, p.92-99, 2011

7 CHUN-HUI, C. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN,Y.; LU, M. G. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. **Chemical Society Reviews**, n. 37, p. 527-549, 2008

8 SHAHA, M.; POUDEL, J.; KWACK, H.; CHEON, S. Kinetic analysis of transesterification of waste pig fat in supercritical alcohols. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 239-244, 2015

9 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. 6, p. 1564-1582. 2014

10 ALASWAD, A.; DASSISTI, M.; PRESCOTT, T.; OLABI, A. G. Technologies and developments of third generation biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy**. 51, p. 1446-1460, 2015

11 CHOI, O. K.; SONG, J. S.; CHA D. K.; LEE, J. W. Biodiesel production from wet municipal sludge: Evaluation of in situ transesterification using xylene as a cosolvent. **Bioresource Technology**, v.166, p. 51-56, 2014

12 MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M. **BiodieselBR**. 2009 Disponível em < <http://www.biodieselbr.com/revista/010.htm> > Acesso em: 27 Out. 2015

13 TAPANES, N. De La C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias Primas e Tecnologias de Produção. **Acta Scientiae & Technicae**, v.1, n.1, 2013

- 14 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel – Introdução**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296648070546>> Acesso em 22 Out. 2015
- 15 NGUYEN, P. L.; GO, A. W.; ISMALDJI, S.; JU, Y. Transesterification of activated sludge in subcritical solvent mixture. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 30-36. 2015
- 16 CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. **Cartilha Biodiesel**. SEBRAE. Disponível em <[http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha\\_Sebrae.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf)> Acesso em: 24 Out. 2015
- 17 MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. **Química nova**, v. 32, n. 3, p 639-648. 2009
- 18 RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Edição n. 31, 2003
- 19 BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicações em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319. 2011
- 20 BONNARDEAUX, J. **Glycerin overview**. Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia. Disponível em [www.agric.wa.gov.au/content/sust/biofuel/glycerinoverview.pdf](http://www.agric.wa.gov.au/content/sust/biofuel/glycerinoverview.pdf) > Acesso em: 19 Out. 2015
- 21 MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, n. 5, p. 416-425. 2011
- 22 FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**. Porto Alegre, 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009
- 23 FAIRBANKS, M. Glicerina: Crescimento do Biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, Edição n. 487, 2009
- 24 TORRES, M.; ALFREDO, J. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers, **DYNA** (Colombia), v. 82, p. 53 – 59, 2015
- 25 UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceriquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, v.5, n. 1, p. 106-116, 2012
- 26 DOUVANIS, A, S.; NTAIKOU, I.; LYBERATOS, G. Production of biohydrogen from crude glycerol in an upflow column bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 198 p. 701 – 708, 2015

27 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 386, de 5 de agosto de 1999.** 1999. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/386\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/386_99.htm)>. Acesso em: 19 Out. 2015

28 LEÃO, J. P.; NEIVA, J. N. M. Consumo e Desempenho de Bovinos de Aptidão Leiteira em Confinamento Alimentados com Glicerol, **Ciência Animal Brasileira**, v. 13, n. 4, -. 421 - 428, 2012

29 SANTANA, H. A. J.; FIGUEIREDO, M. P.; SANTANA, E. O. C.; MENDES, F. B. L.; ABREU, J. F.; PINEHIRO, A. A.; LISBOA, M. M.; LUZ, Y. S.; VIANA, P. T.; FERRERA, A. H. C.; RECH, C. L. S. **Glicerina Bruta na Dieta de Vacas Lactantes Mantidas em Pastagem Tropical: Comportamento Ingestivo.** v.34, n.3, p.1339-1352, 2013

30 GOMIDE, A. P. C. **Substituição do Milho por Glicerina Bruta em Dietas para Suínos em Terminação.**2010, 35f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010

31 LAGE, J.F.; PAULINO, P.V.R.; PEREIRA, L.G.R.; VALADARES, S.C.F.; OLIVEIRA, A. S.; DETMANN, E.; SOUZA, N.K.P.; LIMA, J.C.M. **Glicerina Bruta na dieta de Cordeiros Terminados em Confinamento**, 2010

32 POTT, R. W. M.; HOWE, C. J.; DENNIS, S. J. The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by *Rhodospseudomonas palustris* to produce hydrogen. **Bioresource Technology**,v.152, p. 464-470, 2014

33 STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O.S.; POVRENOVIC, D.S.; VELJKOVIC, V.B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable & Sustainable Energy**, v.32, p. 1-15, 2014

34 ANDRADE, I. C.; MORENO, E. A.; SIERRA, J. F.; GUERRERO, C. A.; SODRÉ, J. R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by <sup>1</sup>H NMR. **Fuel Processing Technology**,v. 132, p. 99-104, 2015

35 MARTIN, P. A.; **Aplicação de Técnicas de Controle Preditivo em uma Coluna de Destilação.** 2011. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011

36 VOGEL, Arthur Israel. **Textbook of Practical Organic Chemistry.** 5.ed. Edinburgh Gate, Harlow: Addison Wesley Longman, p. 181-185, 555-557. 1989.

37 BOTELHO, Carlos A. V. de A. Purificação da Glicerina Vegetal Bruta Obtida na Produção de Biodiesel. **USP Inovação.** 2007.

38 SCHMIDT, C. **Desenvolvimento de Filtros de Carvão Ativado para Remoção do Cloro de Água Potável.**2011. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011

- 39 ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, M.; SHAJAHAN, K.; MOSTAFA, M. G.; MIYAZAWA T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174 ,p. 437-443, 2010
- 40 BEKER, U.; GANDBOLD, B.; DERTLI, H.; GÜILBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. ; **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 235-240. 2010
- 41 PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S. NETO, P. R. da C. Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95. 2011
- 42 DOMINGOS, L. G.; REGO, J. K. M. A.; ITO, E. N.; ACCHAR, W. **Caracterização preliminar no desenvolvimento de nanocompósitos polietileno de baixa densidade / argila atapulgita**. 2011
- 43 RODRIGUES, N. O. L. **Estudo da Liberação Controlada de Fármacos por Hidrogéis de PVA/Atapulgita**. 2012. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012
- 44 FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005
- 45 SWEARINGEN, T. Separating glycerine/FFAs. **Journey to Forever**, 2006. Disponível em: <[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_glycsep.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_glycsep.html)>. Acesso em: 20 Set. 2015
- 46 VIESSER, R. V. **Purificação da fase Glicerina Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Girassol Semi refinado**. 2010, 90f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 47 SOUZA, F. J.C. **Purificação da glicerina obtida como co-produto na produção de biodiesel com óleo de soja refinado**.2013, 53f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- 48 BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. **An Alternative Spectrophotometric Method for the Determination of Free Glycerol in Biodiesel**. *Eur. J. Sc. Technol.*, v. 107, p. 153-157, 2005
- 49 GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel: Diesel Utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho. **Química Nova**, v.31, n. 2 p. 421-426. 2008
- 50 NANDA, R. M.; YUAN, Z.; QIN, W.; POIRIER M.A.; CHNBAO, X.; Purification of Crude Glycerol using acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Chemical Engineering*. **Austin J Chem Eng**. 2014

## APÊNDICE A

Para a reação de transesterificação, foram utilizadas em média 818,2 g de óleo de soja refinado e 230 mL de solução alcóolica 2,6% de hidróxido de potássio em metanol. A razão molar óleo/metanol é de 1:6 e a relação catalisador/óleo de 0,7% em massa.

Para se obter essa relação é necessário conhecer a densidade do metanol (0,79 g.mL<sup>-1</sup>). Com isso se obtém a massa de metanol em 230 mL:

$$0,79 \text{ g de metanol --- } 1 \text{ mL}$$

$$x \text{ --- } 230 \text{ mL}$$

$$x \cong 182 \text{ g de metanol}$$

Como a razão molar óleo/metanol é de 1:6, calcula-se o número de mol de metanol em 182 g :

$$1 \text{ mol de metanol --- } 32 \text{ g}$$

$$y \text{ --- } 182 \text{ g}$$

$$y \cong 6 \text{ mol de metanol}$$

Portanto, utilizando 230 mL de solução alcóolica mantem-se a razão molar de 1:6 (óleo/metanol).

Para se obter a relação 2,6% de hidróxido de potássio em metanol a seguinte relação é estabelecida:

$$182 \text{ g --- } 100\%$$

$$w \text{ --- } 2,6\%$$

$$w \cong 5 \text{ g de hidróxido de potássio necessário para a relação ser mantida}$$

Porém, como o hidróxido de potássio apresenta pureza de 85% é necessário definir a massa real de hidróxido de potássio utilizado:

$$5 \text{ g --- } 100\%$$

$$z \text{ --- } 85\%$$

$$z \cong 6 \text{ g de hidróxido de potássio}$$

Consequentemente, a relação catalisador/óleo é determinada:

$$818,2 \text{ g de óleo --- } 100\%$$

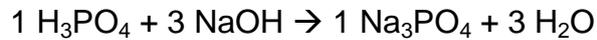
$$k \text{ --- } 0,7\%$$

$$k \cong 6 \text{ g} \cong z$$

Portanto, a relação 0,7% em massa catalisador/óleo foi mantida.

**APENDICE B<sup>46</sup>**

Respeitando a relação estequiométrica entre o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (catalisador):



1mol de ácido fosfórico

3 moles de hidróxido de sódio

98 gramas

120,0 gramas

x

y

x = massa de ácido fosfórico necessária para neutralizar o catalisador presente em 1 grama de amostra de glicerina.

Sendo y: massa de hidróxido de sódio presente em 1 grama de amostra de glicerina calculada no APÊNDICE A.

Sabendo-se que o título do ácido fosfórico é de 85%, logo:

85 gramas puro

100 gramas impuro

x

t

t = massa de ácido fosfórico necessária para neutralizar o catalisador considerando a pureza do ácido.

Considerando a densidade do ácido fosfórico igual a 1,685 g/mL:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume (V)}}$$

$$1,685 \text{ g/mL} = \frac{w}{\text{volume (V)}}$$

V = Volume de ácido fosfórico necessário para neutralizar a massa de catalisador existente em 1 grama de amostra de glicerina.