

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**DIEGO DA SILVA HOFFMANN
DIEGO GALVAN**

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA OBTIDA DA
ALCOÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

DIEGO DA SILVA HOFFMANN
DIEGO GALVAN

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA OBTIDA DA
ALCOÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Msc. Edilson da Silva Ferreira.

PATO BRANCO
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **“PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA OBTIDA DA ALCOÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS”** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 030B2 de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Msc. Edilson da Silva Ferreira

Dr. Henrique Emílio Zorel Júnior

Dr. Sirlei Dias Teixeira

DEDICATÓRIA

Dedicamos esse trabalho a nossos pais e familiares que nos incentivaram e nos ajudaram durante essa caminhada.

Ao Prof. Msc. Edilson da Silva Ferreira pela orientação, bom convívio e por estar sempre presente durante sua realização.

E nossos amigos e namoradas pelo companheirismo e apoio em momentos difíceis, tornando nossos dias mais felizes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, por nos dar paz, saúde, sabedoria, guiar e iluminar durante todos os momentos e obstáculos encontrados para realização deste trabalho.

Agradecemos a nossos pais e familiares por sempre nos apoiar em todos esses anos e pela sólida formação que nos proporcionou a realização deste trabalho, pois sem estes nada seria possível.

Ao nosso orientador Prof. Msc. Edilson da Silva Ferreira pela colaboração, paciência e presença durante o desenvolvimento do projeto.

Agradecemos a nossas namoradas e amigos pela paciência e compreensão dos momentos em que não podemos estar presentes.

À banca examinadora pelas correções e sugestões.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por ceder os laboratórios e equipamentos necessários.

Enfim, agradecemos a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

“Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o que, com frequência, poderíamos ganhar, por simples medo de arriscar”.
(SHAKESPEARE; William, 1564-1616).

RESUMO

GALVAN, Diego; HOFFMANN, Diego da S. Purificação da glicerina bruta obtida da alcoólise de triglicerídeos. 2011. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Este projeto apresenta uma metodologia de purificação alternativa da glicerina residual obtida da alcoólise de triglicerídeos. Este subproduto foi caracterizado quanto seu percentual de pureza e propriedades físico-químicas. A purificação ocorreu através das etapas de acidificação, decantação, filtração a vácuo com carvão ativado e destilação em evaporador rotativo à pressão reduzida. Foram determinados, pH, condutividade e massa de glicerina a cada etapa de purificação para verificação da eficiência do processo. A glicerina após a purificação apresentou pureza de 93,47% e condutividade de $2,89 \pm 0,5 \text{ mS.m}^{-1}$. Indicando a necessidade de melhorias nas etapas de lavagem do filtro.

Palavras-chave: Purificação, glicerina, biodiesel.

ABSTRACTS

GALVAN, Diego; HOFFMANN, Diego da S. Purification of the glycerin obtained from alcoholysis of triglycerides. 2011. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

This project proposes a purification methodology for the gross glycerin obtained from the alcoholysis of triglycerides. The residual glycerin was characterized by purity and physico-chemical characteristics. The purification happened by the acidification, sedimentation, filtration with activated carbon coupled in a vacuum pump and distillation with a rotary evaporator with vacuum. At each step was determinate the mass, conductivity and pH of the sample to verify the efficiency of process. The final percentage found was 93,47%. However, the conductivity was $2,89 \pm 0,5 \text{ mS.m}^{-1}$ indicating a better cleaning of the filter

Keywords: Purification, glycerin, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alcoólise de um triglicerídeo com metanol	18
Figura 2 – Estrutura química do glicerol.....	20
Figura 3 – Principais setores indústrias de utilização da glicerina.....	21
Figura 4 – Fluxograma da purificação da glicerina a partir do método convencional	23
Figura 5 – Fluxograma da purificação da glicerina por troca iônica	24
Figura 6 – Diferença de uma partícula de carvão comum de carvão ativado.....	25
Figura 7 – Diferença entre adsorção química e física	27
Figura 8 – Esquema do filtro utilizado na purificação da glicerina.....	29
Figura 9 – Fluxograma de purificação da glicerina	30
Figura 10 – Titulação da glicerina bruta. a) antes do ponto de equivalência, b) após o ponto de equivalência	32
Figura 11 – Glicerina após 24 h de decantação. a) com adição de 0,34 g de H_3PO_4 b) com adição de H_3PO_4 até pH 4,00	33
Figura 12 – Diluição da glicerina (G1).....	34
Figura 13 – Filtro com carvão ativado acoplado a bomba a vácuo	35
Figura 14 – Amostra A após filtração (G2)	36
Figura 15 – Amostras de glicerina após destilação (G3).....	37
Figura 16 – Laudo analítico da GR emitido pela empresa	44
Figura 17 – Densidade da água em diferentes temperaturas	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da glicerina a 20°C	20
Tabela 2 – Comparação entre método convencional e de troca iônica.....	24
Tabela 3 – Reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados	28
Tabela 4 – Massa de glicerina e água utilizada na diluição	34
Tabela 5 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após filtração	35
Tabela 6 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após destilação.....	37
Tabela 7 – Determinação do percentual de pureza após destilação a 25 °C.....	38
Tabela 8 – Calibração do picnômetro.....	45
Tabela 9 – Percentual de pureza da glicerina a determinada temperatura	46

LISTA DE SÍMBOLOS

B2	Adição de 2 % de biodiesel ao diesel fóssil
B3	Adição de 3 % de biodiesel ao diesel fóssil
B5	Adição de 5 % de biodiesel ao diesel fóssil
G1	Glicerina diluída
G2	Glicerina filtrada
G3	Glicerina destilada
GR	Glicerina residual
RPM	Rotação por minuto

LISTA DE ACRÔNIMOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
FDA	Food and Drug Administration
GRAS	Generally Recognized as Safe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
USP	United States Pharmacopeia
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 BIODIESEL	18
3.2 GLICEROL E SUAS PROPRIEDADES.....	19
3.3 METODOLOGIAS DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.....	22
3.3.1 Método convencional.....	22
3.3.2 Método de troca iônica	23
3.3.3 Comparação entre os métodos	24
3.4 CARVÃO ATIVADO	25
3.5 TEORIA DE ADSORÇÃO.....	26
4 MATERIAS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 MÉTODOS	28
4.2.1 Reagentes e soluções	28
4.2.2 Caracterização da glicerina residual	29
4.2.3 Preparação do filtro	29
4.2.4 Purificação da glicerina residual.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL	31
5.1.1 Análises organolépticas e físico-químicas.....	31
5.1.2 Titulação do resíduo	32
5.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL.....	33
5.2.1 Acidificação e decantação	33
5.2.2 Diluição e filtração	34
5.2.3 Destilação.....	36
5.2.4 Determinação do percentual de pureza.....	38
CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS	40

ANEXOS	44
ANEXO 1 – LAUDO ANALÍTICO DA EMPRESA	44
ANEXO 2 – METODOLOGIA DE CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO.....	45
ANEXO 3 – DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE PUREZA DA GLICERINA...	46

1 INTRODUÇÃO

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo. A sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima, não renovável, na forma de combustíveis e produtos químicos de uso diário, como os plásticos, medicamentos e lubrificantes, derivados do petróleo. Com o provável esgotamento desta fonte de energia fóssil. Vem ocorrendo um crescimento em pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

Uma destas tecnologias é conhecida como biodiesel, um combustível biodegradável e não tóxico definido como ésteres graxos de até quatro carbonos, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais *in natura* ou residuais, por meio de diversos processos, podendo ser utilizado puro ou em diferentes proporções com o diesel fóssil, sem nenhuma modificação dos motores (MARVULLE *et al.*, 2004).

Na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, o principal subproduto é o glicerol ($C_3H_8O_3$) com nome IUPAC propan-1,2,3-triol, referente ao componente químico puro, cerca de 10% do produto formado. Em 2006, foram produzidos 70 milhões de litros de biodiesel, no ano seguinte a produção alcançou 402 milhões de litros e nos primeiros sete meses de 2008 já haviam sido produzidos 558 milhões de litros, segundo os dados da ANP. Isto acarretou em aproximadamente 55,800 milhões de litros de glicerina; que deve ser considerada como excedente de produção, visto que o consumo nacional atinge aproximadamente 14,080 milhões de litros por ano. Estima-se uma oferta de 130 milhões de litros de glicerol no ano de 2009 (COSTENARO, 2009; OPPE *et al.*, 2009).

O resíduo glicérico resultante do processo de transesterificação contém água, álcool, sais e sabões e baixo grau de pureza (60-80%). Valores que variam conforme as condições de conversão e as operações unitárias utilizadas na purificação. Este resíduo apresenta baixo valor comercial e com aplicações restritas, geralmente sendo descartado como resíduo em aterros sanitários ou queimado em caldeiras. Um dos processos mais usados envolve a destilação de glicerina a pressão reduzida à temperatura de 160°C. Neste contexto, tornam-se necessários

estudos para a purificação e uso deste subproduto (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia de baixo custo para a purificação da glicerina residual obtida da alcoólise de triglicerídeos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar a glicerina bruta;
- Caracterizar a glicerina bruta;
- Realizar a montagem do sistema de purificação da glicerina;
- Caracterizar a glicerina purificada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível renovável, ambientalmente correto, podendo ser substituído do diesel fóssil, composto de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol. É um biocombustível não tóxico, biodegradável, de baixas emissões de hidrocarbonetos, com mínima ou nenhuma quantidade de enxofre e menores índices de particulados (PITT, 2010; PARENTE, 2003; SOLOMONS; FRYHLE, 2009). A figura 1 representa a reação do biodiesel.

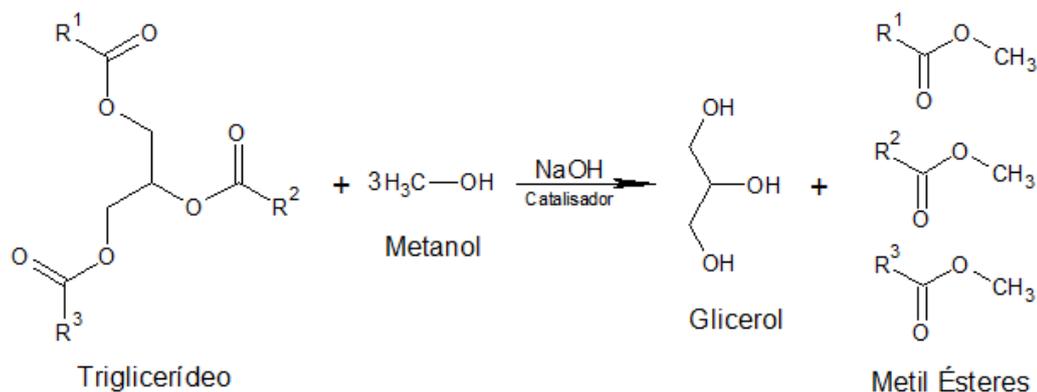


Figura 1 – Alcoólise de um triglicerídeo com metanol

No Brasil, com a implantação da nova Lei Federal, relacionada à aplicação de recursos energéticos, obriga a partir de 2008 o acréscimo de B2 em seguida essa proporção aumentará para B5. Com isso haverá um aumento na produção do biodiesel e glicerina, já que 10% do produto formado na reação de obtenção deste combustível é a glicerina, conseqüentemente terá aumento na oferta nacional e internacional (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

Se, por um lado, estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os subprodutos de produção do biodiesel, como a glicerina. Para cada 90 milhões de litros de biodiesel produzido por

transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 milhões de litros de glicerina (PAULA *et al.*, 2011).

Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 126 milhões de litros de glicerina por ano, com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 315 milhões de litros por ano, a partir de 2013, com a introdução do B5, mas o governo em diversas ocasiões, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas, estes valores serão muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 38 milhões de litros anual. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

3.2 GLICEROL E SUAS PROPRIEDADES

O glicerol (do grego, *glykeros* = doce), um dos mais antigos produtos químicos com vasta aplicação industrial. Foi obtido pela primeira vez pelo químico sueco Carl William Scheele (1779), através da reação de saponificação do óleo de oliva. No século XX, passou a ser produzida sinteticamente a partir do propeno (C_3H_6). Até 1945, já haviam sido documentados 1583 usos diferentes e sua principal fonte de obtenção industrial consiste na saponificação de óleos e gorduras (HARYANTO; SANDUN; SUCHIL, 2007; MORRISON; BOYD, 1996).

O primeiro uso em escala industrial do glicerol ocorreu em 1866, com a produção da dinamite¹ por Alfred Nobel. Sua síntese mais importante foi desenvolvida em 1930 pela *I. G. Farben* na Alemanha e *Shell* nos Estados Unidos utilizando propeno (C_3H_6) como material de partida. Em 1949, nos Estados Unidos, toda a produção de glicerol era proveniente da indústria de sabão (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

O glicerol caracteriza-se como um líquido higroscópico, incolor e com odor adocicado. Em condições normais de armazenamento este poliálcool apresenta boa estabilidade, sendo compatível com muitos compostos químicos, praticamente não irritantes em seus vários usos, e não apresenta efeitos ambientais negativos

¹ Nitroglicerina sob terra diatomácea (dióxido de silício) e serragem.

(BERTOZZO *et al.*, 2009; PAGLIARO; ROSSI, 2008; LÜCK *et al.*, 1988). Sua estrutura está representada na figura 2.

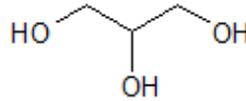


Figura 2 – Estrutura química do glicerol

Este álcool polihidroxiado é uma substância química versátil e valiosa, completamente solúvel em água, ligeiramente solúvel em muitos solventes orgânicos tais como éter ((C₂H₅)₂O) e dioxano (C₄H₈O₂), mas insolúvel em hidrocarbonetos. Quando anidro, apresenta massa específica de 1,261 g.cm⁻³, ponto de fusão de 18,2°C e ponto de ebulição de 290°C (1 atm) decompondo-se nesta temperatura. Em baixas temperaturas pode formar cristais que se fundem a 18,2°C. A molécula apresenta grande flexibilidade por apresentar ligações químicas entre átomos de carbono com hibridização sp³. (PAGLIARO; ROSSI, 2008; SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Observar tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da glicerina a 20°C

Fórmula molecular	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	92,09382
Densidade (g.cm ⁻³)	1,261
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de fusão (°C)	18,2
Ponto de ebulição (°C (decomp.))	290
Valor energético (kcal.g ⁻¹)	4,32
Ponto de fulgor (°C)	160
Tensão superficial (m N.m ⁻¹)	64,00
Coeficiente de temperatura (m N.(m K) ⁻¹)	-0,0598

Fonte: Pagliaro; Rossi, 2008.

Devido a grande importância do glicerol na indústria, milhões de litros de glicerina são refinados anualmente no mundo inteiro. Dessas empresas, a “*Dow Chemical*” atualmente é a única a produzir glicerina sintética, enquanto as outras a obtêm como subproduto de óleos e sabão, sendo que a demanda e o crescimento

da produção de glicerol no mercado americano tem crescido anualmente (FELIPE; ARRUDA; RODRIGUES, 2007). A figura 3 representa os principais setores de utilização da glicerina na indústria.

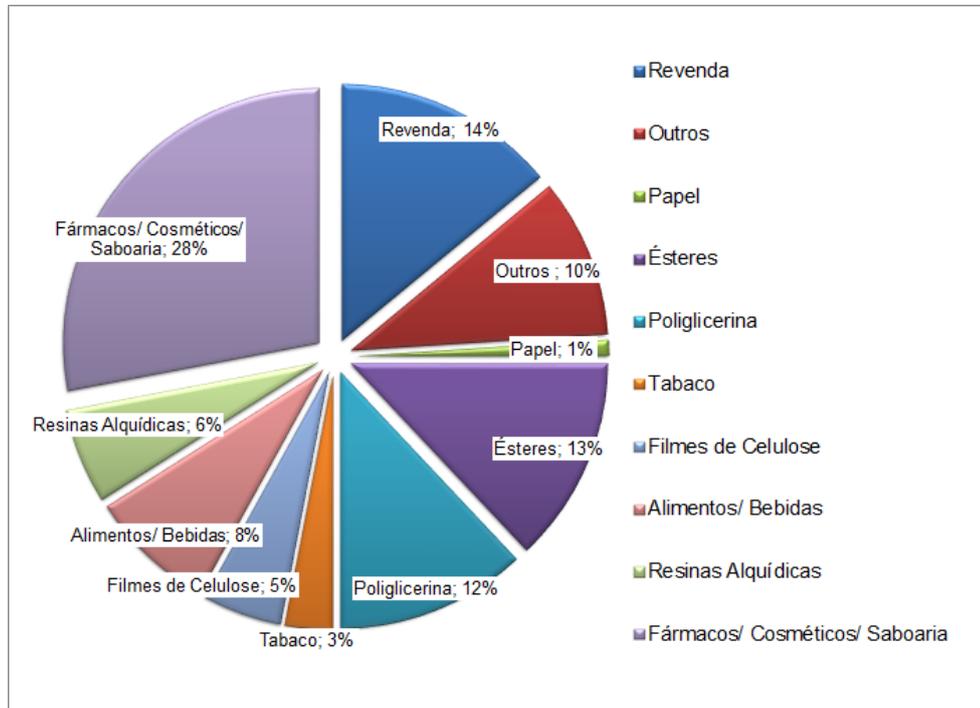


Figura 3 – Principais setores indústrias de utilização da glicerina
Fonte: Gráfico adaptado de Mota et al. (2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, enquanto o termo glicerina aplica-se a uma solução aquosa de glicerol, com pureza entre 50,0 a 99,0% (QUINTELLA *et al.*, 2009). Desde 1959, o glicerol é reconhecido como substância atóxica, utilizada como aditivo em alimentos, e também considerado como substância GRAS pelo FDA dos Estados Unidos. Para o uso em medicamentos este deve apresentar pureza de no mínimo 99,5% (USP). No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (MORRISON, 1994).

É essencial que os produtos gerados a partir dos subprodutos (glicerina) possam se inserir no mercado consumidor com boa relação custo benefício. Para isso se deve considerar o valor agregado, o custo do preparo deste subproduto para a venda, o tempo de lançamento do produto no mercado, a escala do mercado consumidor, os produtos concorrentes, entre outros (QUINTELLA *et al.*, 2009).

3.3 METODOLOGIAS DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Existem vários métodos industriais de purificação de glicerina bruta, dentre eles destacam-se dois: convencional e troca iônica. Ambos envolvem operações unitárias (evaporação e destilação) e processos unitários (acidificação e neutralização), com grande consumo energético, perdas de tempo e baixo rendimento. Estima-se que o tempo gasto na limpeza dos equipamentos equivale a um terço do tempo total (BAILEY; HUI, 1996).

3.3.1 Método convencional

O método convencional consiste das etapas de acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação. A glicerina proveniente da produção de sabão é acidificada na faixa de pH entre 4,6-5,0 com um ácido forte para neutralizar o resíduo. Após esta etapa, com o pH em 4,5 adiciona-se $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou FeCl_3 para flocular as impurezas. Ar comprimido é borbulhado dentro do tanque para misturar e garantir a oxidação. O conteúdo do primeiro tanque de tratamento é filtrado.

O líquido já filtrado segue para o segundo tanque onde o pH é ajustado com soda cáustica até uma faixa entre 8,5-9,0 para precipitar o excesso de Al ou Fe como hidróxido. A mistura é agitada com ar e então filtrada para reter o precipitado e obter um filtrado limpo que segue para um evaporador (simples ou de múltiplo efeito). A glicerina obtida apresenta concentração entre 80-88%, o sal, cristalizado acumula-se em um recipiente apropriado abaixo do evaporador e depois recuperado.

A glicerina bruta do evaporador é destilada sob alto vácuo de 0,007-0,013 (atm), com injeção de vapor para manter a temperatura abaixo de 200°C a fim de evitar a sua decomposição. Em seguida é condensada obtendo um produto com pureza acima de 99% e depois desodorizada por corrente de ar dentro do vaso de desodorização sob alto vácuo. Após esta etapa ocorre o branqueamento com carvão ativado e filtrada até obtenção de grau USP. (BAILEY; HUI, 2005; MINER; DALTON, 1953; SPITZ, 1990). Um esquema é apresentado na figura 4.

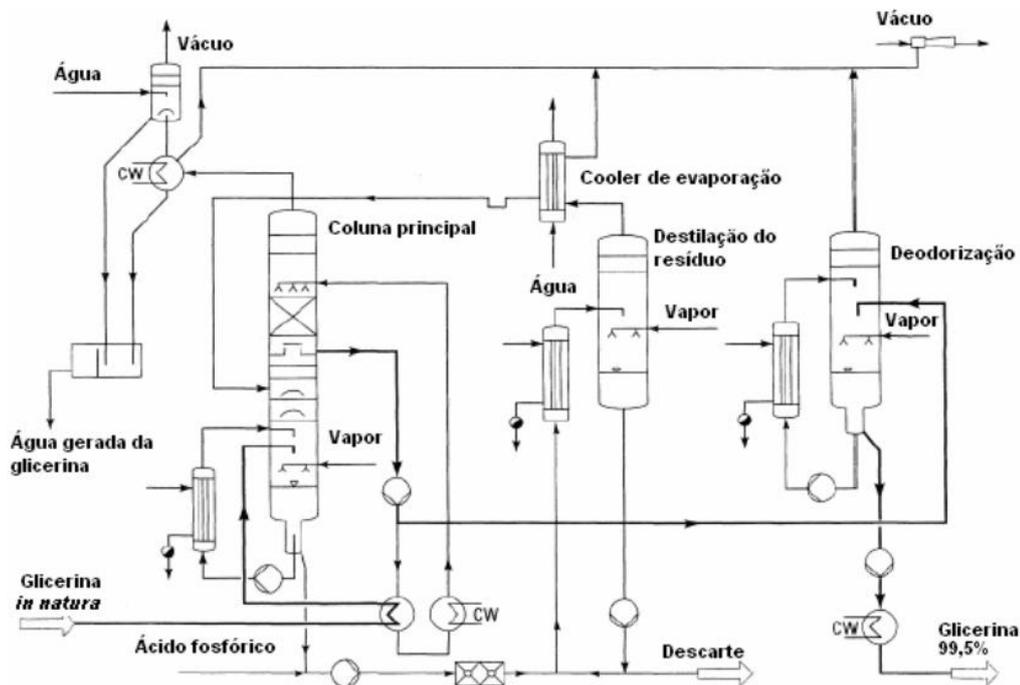


Figura 4 – Fluxograma da purificação da glicerina a partir do método convencional
Fonte: Bailey; Hui (2005).

3.3.2 Método de troca iônica

Este método de purificação da glicerina vem ganhando grande aceitação devido a simplicidade de operação e baixo consumo de energia. Esse procedimento é baseado no uso de resinas de troca iônica para o refino da glicerina obtida da hidrólise ou transesterificação. Para tratamento de glicerina proveniente da saponificação, um pré-tratamento é indicado para remoção, como por exemplo, a acidificação.

A purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos com resinas do tipo I (cátion forte e ânion fraco), e o tipo II (cátion fraco e ânion forte). Este processo ocorre de forma eficiente com soluções diluídas (25-40%) de glicerina (figura 5). A passagem através das resinas também elimina traços de ácidos graxos, cor, odor, e outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução desta glicerina purificada ocorre pela passagem em evaporadores de múltiplo efeito obtendo um produto com pureza maior que 99% (BAILEY; HUI, 2005).

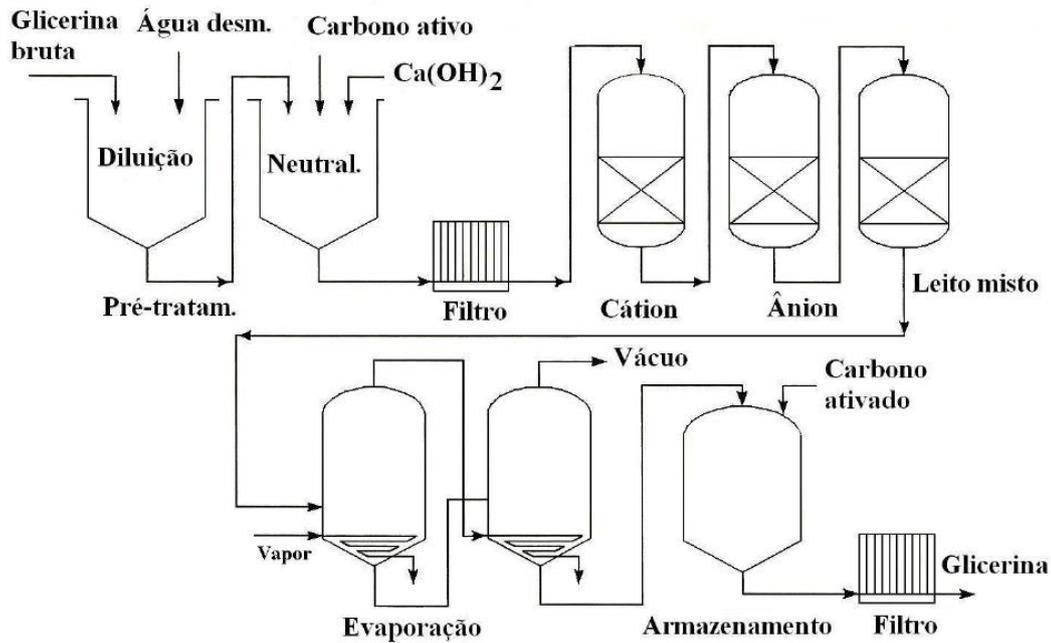


Figura 5 – Fluxograma da purificação da glicerina por troca iônica
 Fonte: Bailey; Hui (2005).

3.3.3 Comparação entre os métodos

A tabela 2 apresenta uma comparação entre o método convencional e de troca iônica.

Tabela 2 – Comparação entre método convencional e de troca iônica

Convencional	Troca iônica
<ul style="list-style-type: none"> • Qualquer resíduo de glicérico • Grande uso de água • Alto consumo de energia • Alto custo na produção 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de glicerina com pouco sal • Pouco uso de água • Baixo consumo de energia • Baixo custo

Fonte: Bailey; Hui, 2005.

A tabela 2 apresenta que o método convencional oferece grande flexibilidade, embora a um maior gasto com energia, considerando que muita água deve ser evaporada e que a glicerina é destilada a alto vácuo. O método de troca iônica requer menos energia, mas não pode ser usada para glicerina com altos teores de sais, pois saturam rapidamente a resina (BAYLE; HUI, 2005).

3.4 CARVÃO ATIVADO

O uso do carvão ativado tem um importante papel na indústria química, alimentícia e farmacêutica assim como tratamento de ar, água, efluente e resíduos industriais. Isso se deve as suas propriedades texturais e natureza química de sua superfície, responsáveis por sua grande capacidade de adsorção. Na indústria química carvão ativado é utilizado para a purificação de produtos, remoção de cores residuais, odores e contaminantes (GUARAMEX, 2011; BONI, 2008).

Carvões ativados são materiais carbonáceos, que sofreram um processamento para aumentar sua porosidade. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, etc (CLAUDINO, 2003).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (BRUM *et al.*, 2011).

Todos os carvões ativados contem micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). A figura 6 apresenta a diferença entre poros do carvão ativado com o carvão comum.

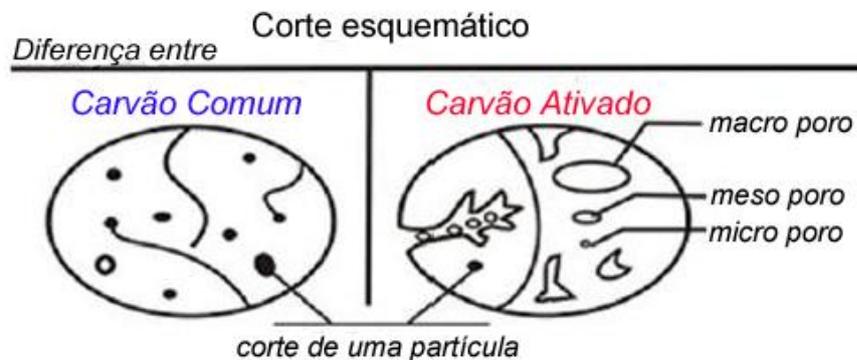


Figura 6 – Diferença de uma partícula de carvão comum de carvão ativado

Fonte: Adaptada de Mucciaccito (2009).

A ativação é processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da porosidade da área superficial. No processo de ativação, o controle das características básicas do material de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física (MUCCIACITO, 2009).

a) Ativação química – processo que envolve a impregnação por agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco. Em seguida o reagente químico é removido, por extração, expondo a estrutura porosa do carvão ativado.

b) Ativação física – A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos). Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de $800^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ (CLAUDINO, 2003).

3.5 TEORIA DE ADSORÇÃO

Adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluída para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluída são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. Possuem dois tipos de adsorção: a) química e b) física, que podem ser observadas na figura 07 (BARROS; ARROYO, 2001; FERREIRA, 2009).

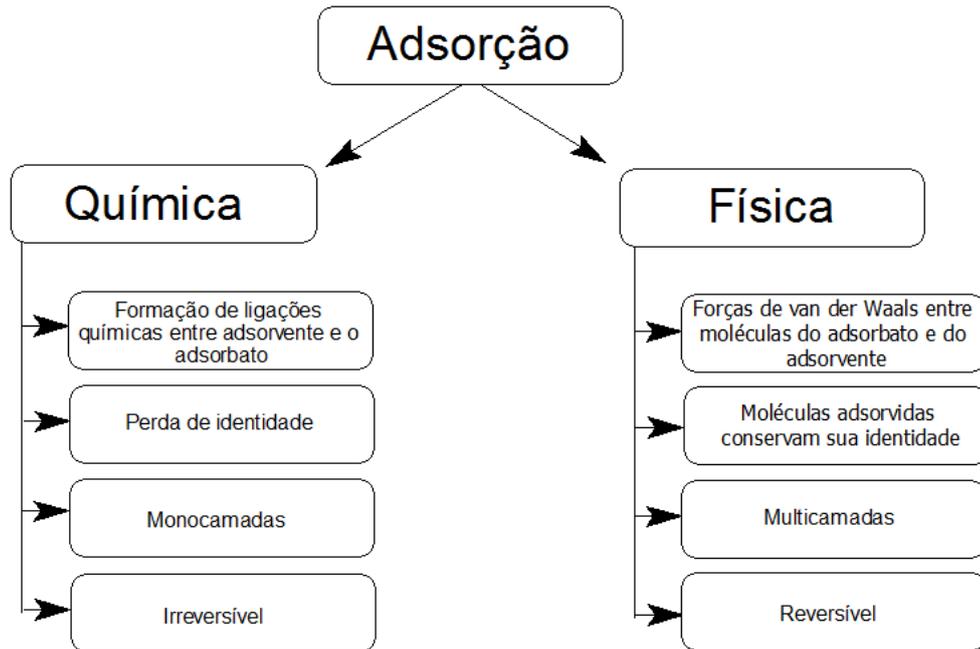


Figura 7 – Diferença entre adsorção química e física
Fonte: Adaptada de Fernandes (2011).

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste método de purificação da glicerina bruta obtida da alcoólise de triglicerídeos foram utilizados os seguintes reagentes, vidrarias e equipamentos, apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados

Reagentes	Vidrarias e Equipamentos
Água destilada	Balança analítica
Ácido fosfórico	Béquer
Carvão ativado	Bomba de vácuo
Glicerina residual	Bureta
Indicador azul de Bromofenol	Condutivímetro
Pó de pedra	Filtro de poliéster
	Erlenmeyer
	Evaporador rotativo
	Funil de separação
	Aparelho medidor de pH
	Picnômetro
	Pipeta volumétrica e graduada
	Suporte universal
	Kitassato

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Reagentes e soluções

A matéria-prima, glicerina residual proveniente da produção de biodiesel, foi cedida por uma empresa do ramo, juntamente com um laudo analítico (anexo 1), o carvão ativado PA (granulado) foi cedido por uma companhia tratamento de água.

Todos os reagentes utilizados foram de grau técnico. As soluções foram preparadas de acordo com a metodologia Morita (1990).

4.2.2 Caracterização da glicerina residual

Para identificar as condições, em que o resíduo se encontrava foram determinados os valores de pH, condutividade e densidade. As medidas de pH foram realizadas no aparelho Del Lab, modelo DLA-PH; a condutividade da glicerina residual (GR) foi determinada em um condutivímetro AAKER, modelo mCA-150. Os valores de densidade foram medidos em um picnômetro calibrado (para a metodologia de calibração do picnômetro vide anexo 2). Não foram realizadas medidas de viscosidade. A quantidade de ácido fosfórico necessária para acidificar a GR foi determinada por titulação ácido-base de acordo com Pitt (2010).

4.2.3 Preparação do filtro

O filtro utilizado na purificação da glicerina diluída (G1) foi construído em uma embalagem PET com carvão (ativado por banho ácido-base), pó de pedra, filtro de poliéster e papel filtro quantitativo (4 camadas) (figura 8). O filtro foi construído e adaptado no decorrer do processo.

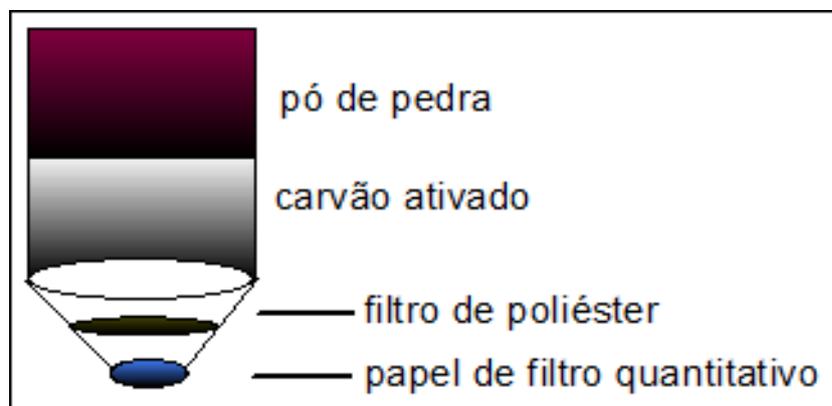


Figura 8 – Esquema do filtro utilizado na purificação da glicerina

4.2.4 Purificação da glicerina residual

Para a purificação da glicerina residual (GR) foram realizadas as seguintes etapas: acidificação, decantação, diluição, filtração e destilação a pressão reduzida. Após o término das etapas de purificação foi determinado o percentual de pureza. Depois de determinada a quantidade de ácido forte necessária para neutralizar a GR, foi determinada a massa de glicerina e também do ácido fosfórico em uma balança analítica Shimadzu modelo AY220. Para acidificar a glicerina residual com ácido fosfórico, foi realizada agitação manualmente por 3 minutos e colocada em funis de decantação por 24 horas.

Ao término da decantação, foi determinada a massa das amostras da glicerina obtida. Esta glicerina foi diluída com água destilada (G1) para diminuir sua viscosidade, para posterior filtração sob vácuo. Após o fim da filtração (aproximadamente 10 minutos) foi obtida a massa da glicerina filtrada (G2). Em seguida foi determinada a massa e os valores de pH e condutividade das amostras. Antes de cada filtração, o filtro foi lavado com água destilada.

Depois de filtrada a G2 foi levada ao evaporador rotativo Fisatom modelo 803 para concentração da glicerina, ao término da destilação foi determinada a massa da glicerina destilada (G3). Esta massa concentrada foi determinada e medida para determinar a eficiência e posteriormente analisada sua condutividade e pH para sua caracterização, e densidade para determinar a porcentagem de glicerina presente.

O processo de purificação da glicerina envolveu operações e processos unitários como ilustra o fluxograma da figura 9.

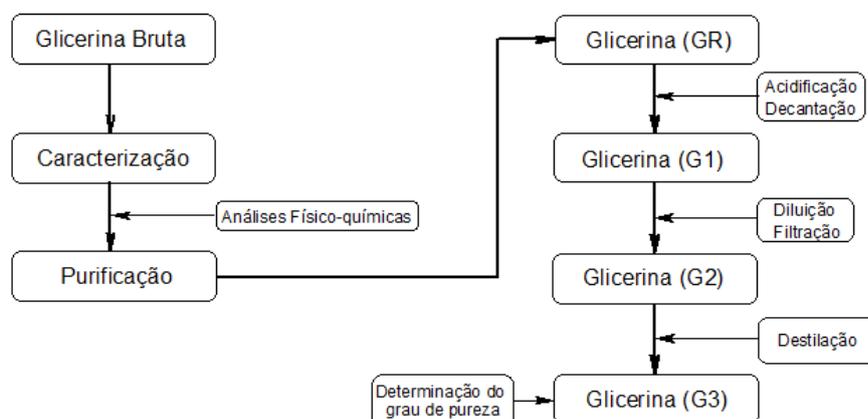


Figura 9 – Fluxograma de purificação da glicerina

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL

5.1.1 Análises organolépticas e físico-químicas

Primeiramente foram realizados alguns testes físico-químicos (pH, condutividade e densidade), bem como testes organolépticos para observação da coloração e odor do resíduo glicérico. O resíduo apresentava uma coloração amarela e odor forte, típicos de ésteres de ácidos graxos, enquanto a glicerina de grau USP é incolor e inodoro.

Todas as determinações de pH foram realizadas em duplicata, sendo que a média encontrada foi de $5,34 \pm 0,02$, este valor confere com o laudo analítico (pH = $5,37 \pm 0,02$) emitido pela empresa (anexo1). A glicerina residual do processo de transesterificação alcalina e que não tenha recebido um tratamento adequado, apresenta um valor de pH alcalino, pois a catálise básica é a mais utilizada em todo mundo para produção industrial de biodiesel segundo Brolese *et al.* (2008). Observa-se que o resíduo glicérico já veio com um pré-tratamento da própria empresa devido a sua acidez. Para a determinação de condutividade da mesma, esta apresentou uma média de $0,879 \pm 0,01 \text{ mS.m}^{-1}$, estes valores foram todos analisados a temperatura de $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

O picnômetro foi calibrado (anexo 2) com água destilada para verificar seu volume interno, pois existia dúvida quanto ao volume deste equipamento. O fator de correção foi determinado a $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e o valor obtido foi de $1,008 \pm 0,001$. O percentual de pureza da glicerina (G3) foi determinado por medidas no picnômetro. O valor da densidade foi determinado através da Equação (1).

$$\rho \pm \delta\rho = \frac{m \pm \delta m}{V \pm \delta V} \quad (1)$$

Na qual:

A densidade da glicerina (ρ) é a razão entre a massa da amostra (m) e o volume do picnômetro (V).

Aplicando os dados na Equação (1), a densidade calculada da GR foi $1,22 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ dividindo pelo fator de correção do picnômetro de $1,008 \pm 0,02$, obteve-se uma densidade de $1,21 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ a uma temperatura de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, verificando seu percentual de pureza no anexo 3, o valor encontrado foi de $82 \pm 0,05\%$. Semelhando ao descrito pelo laudo analítico emitido pela empresa (anexo 1).

5.1.2 Titulação do resíduo

As titulações foram realizadas em triplicata a fim de determinar a quantidade de ácido fosfórico necessária para neutralização da glicerina, os volumes de ácido gasto para as amostras foram em média de $4,17 \pm 0,05 \text{ mL}$, o valor médio da massa de glicerina $1,067 \pm 0,001 \text{ g}$. Segundo a metodologia descrita por Pitt (2010) um grama de ácido fosfórico PA, neutraliza mil gramas de GR. A figura 10 representa o ponto de viragem antes e depois da titulação. Foi possível observar o ponto de viragem devido à pequena quantidade de glicerina (1g) empregada na titulação.



Figura 10 – Titulação da glicerina bruta. a) antes do ponto de equivalência, b) após o ponto de equivalência

5.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL

5.2.1 Acidificação e decantação

Após encontrar a massa necessária de ácido para neutralizar a glicerina, foi determinada a massa de GR, que foi de $70,11 \pm 0,01$ g e massa de $0,34 \pm 0,01$ g de ácido fosfórico, foi realizada agitação por 3 minutos, em um funil de separação e aguardou-se por um tempo médio de 24 horas para decantação. Não observou-se a formação das três fases como afirma Christoff (2006), pois a glicerina já apresentava um pré-tratamento da empresa, retirando assim grande parte dos ácidos graxos e dos sais que nela continha.

Então foi adicionado ácido fosfórico até $\text{pH } 4,00 \pm 0,02$, pois segundo Pitt (2010) este é ideal para que ocorra completa separação das três fases. O tempo de reação necessária segundo Ferreira (2009), para observação de uma discreta separação das fases é de uma hora, após 24 horas para que ocorra uma total separação das fases, onde a fase leve é o biodiesel e a fase pesada à glicerina, após as 24 hora de decantação da amostra também não foi possível verificar a presença das três fases. A figura 11 apresenta imagens da decantação da glicerina após adição de H_3PO_4 .

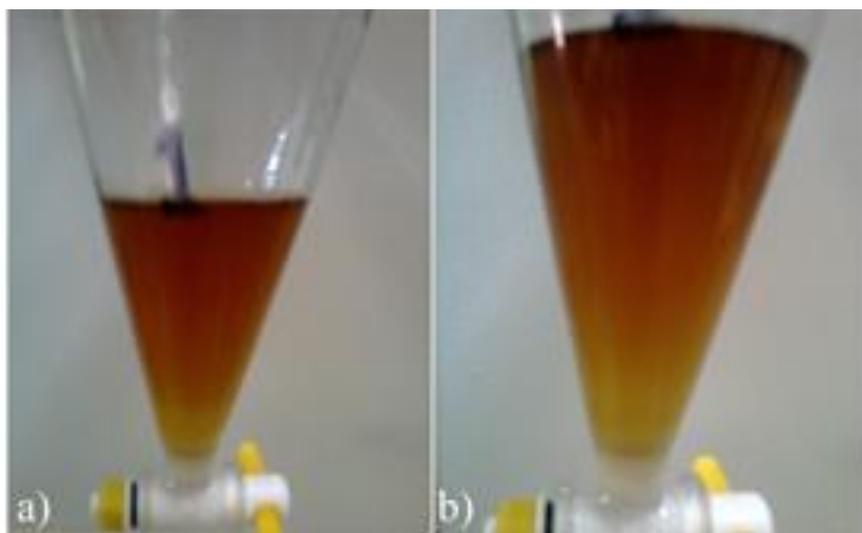


Figura 11 – Glicerina após 24 h de decantação. a) com adição de $0,34$ g de H_3PO_4 b) com adição de H_3PO_4 até $\text{pH } 4,00$

5.2.2 Diluição e filtração

Para a realização da filtração do resíduo foi necessário fazer uma diluição de 1:1 água / glicerina (GR), devido a sua alta viscosidade. A tabela 4 apresenta os valores das massas da água destilada e glicerina.

Tabela 4 – Massa de glicerina e água utilizada na diluição

Massa (g)	A	B	C	D
Glicerina G1	100,692±0,001	100,896±0,001	100,879±0,001	100,195±0,001
Água	100,632±0,001	100,055±0,001	100,148±0,001	100,266±0,001
Béquer	118,084±0,001	100,953±0,001	84,124±0,001	113,770±0,001

Após a diluição da glicerina (G1), foi verificado uma alteração da coloração passando para um amarelo fraco em relação à cor inicial. A figura 12 apresenta a diluição das quatro amostras de glicerina diluídas.



Figura 12 – Diluição da glicerina (G1)

Para a purificação foi construído um filtro que continha carvão ativado (granular), pó de pedra e filtro de poliéster. Este estava acoplado a um sistema de filtração a vácuo com kitassato (figura 13).



Figura 13 – Filtro com carvão ativado acoplado a bomba a vácuo

Após a saída de cada amostra de glicerina do filtro, foi realizada a lavagem do mesmo com duas porções de 250 mL de água destilada, com a finalidade de retirar possíveis sólidos e íons presentes, que viessem a interferir nas filtrações posteriores. Ao término da filtração das quatro amostras, foi determinada a massa, pH e condutividade da glicerina (G2). Os resultados obtidos são representados na tabela 5.

Tabela 5 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após filtração

Análises/Amostras	A	B	C	D
pH	3,90±0,02	3,92±0,02	3,54±0,02	3,85±0,02
Condutividade (mS.m⁻¹)	14,18±0,01	14,14±0,01	15,35±0,01	14,84±0,01
Massa (g) G2	176,407±0,001	189,875±0,001	149,398±0,001	182,506±0,001

Comparando os valores de pH e condutividade de GR com G2, observou-se um aumento na condutividade e uma diminuição do pH e de massa. O aumento da condutividade pode ser explicado pelo fato dos íons presentes no filtro (carvão ativado, pó de pedra) terem sido arrastados pela glicerina (G2). Foi realizada uma lavagem do filtro com água destilada (0,011 ±0,01 mS.m⁻¹) antes da filtração, porém esta lavagem não foi eficiente para retirada dos íons presentes no filtro. O baixo valor de pH sugere que a glicerina possa ter carregado íons H₃O⁺ restante da banho de ativação do carvão.

A massa de G2 obtida foi menor que a GR. Segundo Ferreira (2009), o teor de glicerina diminuiu com o tempo de contato com o carvão ativado, devido a sua elevada capacidade de adsorção. Quanto maior o tempo de contato com o carvão maior a retenção de impurezas e de glicerina. Através de análises sensoriais observou-se, após a filtração, que ocorreu uma redução da coloração, turbidez e odor na amostra da glicerina G2 (figura 14). Conforme Viesser (2010) confirma-se que o tempo de contato é a variável de maior influência na purificação da glicerina com carvão ativado, devido à adsorção indesejada de glicerina.



Figura 14 – Amostra A após filtração (G2)

5.2.3 Destilação

A destilação de G2 foi realizada em um evaporador rotativo acoplado a uma bomba a vácuo. A temperatura do aparelho foi ajustada a $95 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ com rotação de 90 (RPM). O início da evaporação da água ocorreu a $64 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, com pressão de 0,36 atm indicada pelo programa *Nomograph* (Sigma-Aldrich, 2011).

Após a destilação foram determinados os valores da massa final de glicerina, pH, condutividade e a quantidade de água evaporada para verificação da eficiência do processo. Os valores obtidos são apresentados na tabela 6.

Os resultados indicam que ocorreu uma redução nos valores do pH da glicerina destilada (G3) em relação aos valores de GR sugerindo uma quantidade maior de íons H_3O^+ em G3 ocasionada por uma lavagem deficiente do filtro anterior a filtração. No caso da condutividade os valores obtidos em G3 foram superiores aos de GR. A G2 que ainda continha água destilada, possuía uma viscosidade menor, possivelmente os íons possuíam uma maior mobilidade, aumentando a condutividade, na medida em que a água era evaporada a G3 era concentrada, a

qual possuía uma viscosidade maior, com isso dificultando a mobilidade dos íons nela presente diminuindo a condutividade. A condutividade da amostra B foi menor devido ao carvão ter retido maior quantidade de íons e a lavagem do filtro feita anteriormente ter sido mais eficiente.

Tabela 6 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após destilação

Análises/Amostras	A	B	C	D
pH	4,34±0,02	5,07±0,02	4,11±0,02	4,94±0,02
Condutividade (mS.m⁻¹)	4,78±0,01	0,73±0,01	3,10±0,01	2,96±0,01
Massa (g) G3	46,673±0,001	35,992±0,001	58,761±0,001	42,633±0,001
Massa (g) Água	129,734±0,001	153,883±0,001	90,637±0,001	139,873±0,001

Segundo Costenaro (2009) quanto maior a valor de condutividade da solução filtrada, menos sal foi retirado da solução. Portanto, para os casos de maior retenção de sal, as soluções apresentam menor condutividade. Isto indica que o carvão ativado não adsorveu totalmente os sais presentes na glicerina. A amostra B foi à única apresentar uma menor condutividade que a GR, devido a uma maior quantidade de água retirada da lavagem e o carvão ativado não estar saturado de glicerina da amostra anterior. A figura 15 apresenta as quatro amostras após realização do processo de destilação.



Figura 15 – Amostras de glicerina após destilação (G3)

Neste caso, a remoção da umidade e de materiais sólidos deixou a glicerina com uma coloração amarelada, fato este que pode ser explicado com base no aumento da concentração da glicerina com a evaporação da água.

5.2.4 Determinação do percentual de pureza

Para determinação do percentual de pureza foi realizado o cálculo da densidade das quatro amostras, com auxílio do anexo 3, pode-se calcular a porcentagem de pureza da G3. A tabela 7 demonstra a porcentagem de glicerina presente em cada amostra.

Tabela 7 – Determinação do percentual de pureza após destilação a 25 °C

Amostra	Massa (g)	Densidade final (g.cm⁻³)	% Pureza
A	31,281 ±0,001	1,2413 ±0,05	93,55 ±0,05
B	31,272 ±0,001	1,2409 ±0,05	93,41 ±0,05
C	31,198 ±0,001	1,2381 ±0,05	92,35 ±0,05
D	31,292 ±0,001	1,2417 ±0,05	93,70 ±0,05
Média	31,261 ±0,001	1,2405 ±0,05	93,25 ±0,05

A média das porcentagens de pureza encontrada foi de 93,25 ± 0,05%, indicando um aumento de 11,47 ± 0,05%, comparado com a porcentagem da GR. Tanto odor quanto coloração diminuíram no decorrer da purificação, embora não foram empregadas resinas de troca iônica e agentes flocculantes para total remoção da coloração.

CONCLUSÕES

A glicerina residual não apresentou as três fases na etapa de decantação como esperado devido ao pré-tratamento já feito pela empresa, onde grande quantidade do óleo e de sais foi removida.

Tanto a coloração amarelada e odor característico de óleo foram removidos parcialmente por filtração, indicando a necessidade de uma coluna maior de carvão ativado para melhorar sua adsorção, ou até mesmo a utilização de resinas de troca iônica e agentes flocculantes para a remoção total dessas substâncias.

A acidez final aumentou em todas as amostras, indicando influência do banho ácido-básico no carvão ativado, a condutividade final aumentou indicando necessidade de ajustes nas etapas de lavagem do filtro.

Percebe-se a necessidade de pesquisas para aperfeiçoamento do método empregado com foco na etapa de lavagem e tempo de contato com o carvão ativado, dando importância para o rendimento em massa de glicerina no final do processo.

O objetivo do projeto de purificar a glicerina residual obtida da alcólise de triglicerídeos foi alcançado, indicando que o método se mostrou eficiente, a glicerina final obteve em média $93,25 \pm 0,05\%$ de pureza.

REFERÊNCIAS

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. p. 275-308, New York: John Wiley v. 5, 2005.

BARROS, Maria, A. S. D. de; ARROYO, Pedro A. **Capítulo V métodos de remoção de Cromo de águas residuais**. v.2, Métodos de Adsorção, p. 76-99; 2001.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis P. de. **Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Química Nova, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BERTOZZO, Fernanda; LUCAS JÚNIOR, Jorge de.; LARA, Ana C. da C. Glicerina: Um resíduo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009. Montes Claros. **Anais eletrônicos**, 2009. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/316.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2011.

BONI, Luis A. B. de. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008. Disponível em: <http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2011.

BROLESE, Vinícius S.; ANDRADE, Maria E. D. de.; MEDEIROS, Marina dos S.; FERREIRA, Alex D. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. In. SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 5., 2008. Resende. **Anais eletrônico**, 2008. Disponível em: <[http://www.aedb.br/seget/artigos08/439_439_BioDiesel_-_Seget\[2\].pdf](http://www.aedb.br/seget/artigos08/439_439_BioDiesel_-_Seget[2].pdf)>. Acesso em: 14 nov. 2011.

BRUM, Sarah S.; SANTOS, Valéria C. dos.; DESTRO, Priscila; GUERREIRO, Mário C. **Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos de carvão ativado/zircônia sulfatada como catalizadores**. Química Nova, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para Desenvolvimento, Curitiba, 2006. Disponível em: <http://www.nutricaoemfoco.com.br/NetManager/documentos/paulochristoff_artigo.pdf>. Acesso em 14 nov. 2011.

CLAUDINO Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/m101.pdf>> Acesso em: 10 nov. 2011.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; SOUZA, A. G. **Rheological behavior of castor oil biodiesel**. *Energy and fuels*, 19, p. 2185-2188, 2005.

COSTENARO, Hellen S. **Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel**. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DOW CHEMICAL. **Density of Glycerine-Water solutions.** Disponível em: <<http://www.dow.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=glycerine/pdfs/noreg/115-00656.pdf&pdf=true%>>. Acesso em: 01 nov. 2011.

FELIPE, Maria das G. de A.; ARRUDA, Priscila V. de.; RODRIGUES, Rita de C. L. B. **Glicerol: Um subproduto com capacidade industrial e metabólica.** Revista Analytica, n. 26, p. 56-72, 2007.

FERNANDES, Celso P. **Materiais porosos: Estrutura e processo de transporte.** Disponível em: <www.lmpt.ufsc.br/~celso/Pos-Graduacao/materiais.../7_adsorcao.ppt> Acesso em: 08 nov. 2011.

FERREIRA, Marcionila de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão.** 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2678>. Acesso em: 10 maio 2011.

GUARAMEX. **Aplicações do carvão ativado.** Disponível em: <<http://www.guaramex.com.br/index.php/aplicacoes-do-carvao-ativado/>>. Acesso em: 18 de nov. 2011.

HARYANTO, A.; SANDUN F. D.; SUCHIL A. **Valuable products of glycerin gasification under suband supercritical water treatment.** ASABE Annual Internacional Meeting, paper number: 077125, Minnesota, United States, 2007.

LÜCK, E.; von RYMON LIPINSKI, G. W. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.** 5. ed. p. 477- 489, Weinheim: VCH, 1988.

MARVULLE, Valdecir; NOGUEIRA, Luiz A. H.; LOPES, Elaine M.; OLIVEIRA, Micheli T. A. Especificação brasileira de biodiesel: Aspectos críticos e sua avaliação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1, 2004, Varginha. **Anais eletrônicos,** 2004. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_01/artigos/ANAIS_COMPLETO.pdf>. Acesso em: 04 maio 2011.

MINER, C; DALTON, N. N. **Glycerol.** American chemical society, monograph series; n. 117, 1. ed. p. 460, New York: Reinhold Pub. Corp, 1953.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes.** 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1990.

MORRISON, Lowen R. **Glycerol.** In: **Encyclopedia of Chemical Technology.** New York: Wiley, p. 921-932, 1994.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica.** 13. ed. p. 254-259, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 1996.

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da S.; GONÇALVES, Valter 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.

MUCCIACITO, João C. **Uso eficiente de carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** Revista e Portal Meio Filtrante, v. 8, n. 39, 2009 Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=502&revista=n39>. Acesso em: 10 nov. 2011.

OPPE, Evelyn E. G.; COSTENARO, Hellen S.; SALVAGNINI, Wilson M.; TAQUEDA, Maria E. S. Separação de impurezas da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel a partir de sebo bovino. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009, Montes Claros. **Anais eletrônicos**, 2009. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/294.pdf> Acesso em: 14 de nov. 2011.

PAGLIARO, Mario; ROSSI, Michele. **The future of glycerol: New uses of a versatile raw material.** RSC Publishing (Green Chemistry Book Series), Cambridge, 2008.

PARENTE, Expedito J. de S. **Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PAULA, Andréia J. A. de.; KRUGEL, Marlus.; MIRANDA, João P.; ROSSI, Luciano F. dos S.; COSTA NETO, Pedro R. da. **Utilização de argilas para purificação do biodiesel.** Química Nova, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; REZENDE, M. J. C. **Biodiesel: An overview.** J. Braz. Chem. Soc; v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PITT, Fernando D. **Desenvolvimento de metodologia para polimerização do poliglicerol adípico a partir do glicerol residual oriundo da produção de biodiesel.** 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2010.

QUINTELLA, Cristina M.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; KORN, Maria G. A.; COSTA NETO, Pedro R.; TORRES, Ednildo A.; CASTRO, Marilu P.; JESUS, Carlos A. C. **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: Uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

SIGMA ALDRICH. **Pressure-Temperature Nomograph.** Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomo-assets.html>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, B. C. **Química Orgânica.** 9. ed. p. 372-373, Rio de Janeiro: LTC. v. 2; 2009.

SPITZ, Luis. **Soap technology for the 1990's.** American Oil Chemists Society ed. Champaign, Illinois, 1990.

THE ENGINEERING TOOLBOX. **Densidade e peso específico da água.** Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html>. Acesso em: 01 nov. 2011.

VIESSER, Renan V. **Purificação da fase glicerina obtida a partir da produção de biodiesel do óleo de girassol semirefinado**. 2010. 32 f. Programa Institucional de Iniciação Científica (Relatório Final de Atividades) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2010. Disponível em: <<http://migre.me/6dTWX>>. Acesso em: 21 nov. 2011.

ANEXOS

ANEXO 1 – LAUDO ANALÍTICO DA EMPRESA

Laudo Analítico					
Produto:		Número do Lote:		Data de Carregamento:	
9-GLICERINA BRUTA		890000001506			
Item Analítico	Unidade	Resultado	Especificação (1)		Métodos
			Min	Máx	
Umidade	% (m)	11.720	-	13.000	AOCS Ca 2e-84
Glicerol	% (m)	81.780	80.000	-	Official Mon.XXI
Cinza	% (m)	5.820	-	8.000	Official Mon.XXI
Cloretos	% (m)	6.000	-	7.000	Método de Mohr
pH		5.370	4.500	9.000	-
MONG	% (m)	0.680	-	2.000	Cálculo

Figura 16 – Laudo analítico da GR emitido pela empresa

ANEXO 2 – METODOLOGIA DE CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO

A calibração do picnômetro foi realizada com seis amostras de água destilada, com volumes e massas diferentes a $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A tabela 8 representa as massas e volumes correspondentes.

Tabela 8 – Calibração do picnômetro

Análises/Amostras	1	2	3	4	5	6	Média
Volume Água (mL) $\pm 0,001$	1,000	2,000	5,000	10,000	20,000	25,000	10,500
Massa de Água (g) $\pm 0,001$	0,979	2,008	4,915	9,902	19,886	24,925	10,436
Densidade (g.cm⁻³) $\pm 0,05$	0,979	1,004	0,983	0,990	0,994	0,997	0,991

Sabendo que a densidade da água à temperatura de 5°C é $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, pode-se calcular o fator de correção do picnômetro, segundo a Equação 2.

$$f = \frac{\text{densidade teórica}}{\text{densidade prática}} \quad (2)$$

A densidade teórica da água a $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$ foi encontrada por meio de interpolação da figura 17. O valor encontrado após realiza a interpolação foi de $0,999 \pm 0,05$, dividindo este valor pela média da densidade prática de $0,991 \pm 0,05$, descrita na tabela 8. O fator de correção calculado foi de $1,008 \pm 0,02$.

Temperatura - t - ($^\circ\text{C}$)	Densidade - ρ - (kg / m^3)	Peso específico - γ - (kN / m^3)
0	999,9	9,806
5	1000	9,807
10	999,7	9,804
20	998,2	9,789
30	995,7	9,765
40	992,2	9,731
50	988,1	9,690
60	983,2	9,642
70	977,8	9,589
80	971,8	9,530
90	965,3	9,467
100	958,4	9,399

Figura 17 – Densidade da água em diferentes temperaturas
Fonte: The Engineering Toolbox (2011).

ANEXO 3 – DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE PUREZA DA GLICERINA

Tabela 9 – Percentual de pureza da glicerina a determinada temperatura

Density of Glycerine-Water Solutions											
Glycerine (%)	Density (g/cm ³)					Glycerine (%)	Density (g/cm ³)				
	15°C	15.5°C	20°C	25°C	30°C		15°C	15.5°C	20°C	25°C	30°C
100	1.26415	1.26381	1.26108	1.25802	1.25495	50	1.12870	1.12845	1.12630	1.12375	1.12110
99	1.26160	1.26125	1.25850	1.25545	1.25235	49	1.12600	1.12575	1.12360	1.12110	1.11845
98	1.25900	1.25865	1.25590	1.25290	1.24975	48	1.12325	1.12305	1.12090	1.11840	1.11580
97	1.25645	1.25610	1.25335	1.25030	1.24710	47	1.12055	1.12030	1.11820	1.11575	1.11320
96	1.25385	1.25350	1.25080	1.24770	1.24450	46	1.11780	1.11760	1.11550	1.11310	1.11055
95	1.25130	1.25095	1.24825	1.24515	1.24190	45	1.11510	1.11490	1.11280	1.11040	1.10795
94	1.24865	1.24830	1.24560	1.24250	1.23930	44	1.11235	1.11215	1.11010	1.10775	1.10530
93	1.24600	1.24565	1.24300	1.23985	1.23670	43	1.10960	1.10945	1.10740	1.10510	1.10265
92	1.24340	1.24305	1.24035	1.23725	1.23410	42	1.10690	1.10670	1.10470	1.10240	1.10005
91	1.24075	1.24040	1.23770	1.23460	1.23150	41	1.10415	1.10400	1.10200	1.09975	1.09740
90	1.23810	1.23775	1.23510	1.23200	1.22890	40	1.10145	1.10130	1.09930	1.09710	1.09475
89	1.23545	1.23510	1.23245	1.22935	1.22625	39	1.09875	1.09860	1.09665	1.09445	1.09215
88	1.23280	1.23245	1.22975	1.22665	1.22360	38	1.09605	1.09590	1.09400	1.09180	1.08955
87	1.23015	1.22980	1.22710	1.22400	1.22095	37	1.09340	1.09320	1.09135	1.08915	1.08690
86	1.22750	1.22710	1.22445	1.22135	1.21830	36	1.09070	1.09050	1.08865	1.08655	1.08430
85	1.22485	1.22445	1.22180	1.21870	1.21565	35	1.08800	1.08780	1.08600	1.08390	1.08165
84	1.22220	1.22180	1.21915	1.21605	1.21300	34	1.08530	1.08515	1.08335	1.08125	1.07905
83	1.21955	1.21915	1.21650	1.21340	1.21035	33	1.08265	1.08245	1.08070	1.07860	1.07645
82	1.21690	1.21650	1.21380	1.21075	1.20770	32	1.07995	1.07975	1.07800	1.07600	1.07380
81	1.21425	1.21385	1.21115	1.20810	1.20505	31	1.07725	1.07705	1.07535	1.07335	1.07120
80	1.21160	1.21120	1.20850	1.20545	1.20240	30	1.07455	1.07435	1.07270	1.07070	1.06855
79	1.20885	1.20845	1.20575	1.20275	1.19970	29	1.07195	1.07175	1.07010	1.06815	1.06605
78	1.20610	1.20570	1.20305	1.20005	1.19705	28	1.06935	1.06915	1.06755	1.06560	1.06355
77	1.20335	1.20300	1.20030	1.19735	1.19435	27	1.06670	1.06655	1.06495	1.06305	1.06105
76	1.20060	1.20025	1.19760	1.19465	1.19170	26	1.06410	1.06390	1.06240	1.06055	1.05855
75	1.19785	1.19750	1.19485	1.19195	1.18900	25	1.06150	1.06130	1.05980	1.05800	1.05605
74	1.19510	1.19480	1.19215	1.18925	1.18635	24	1.05885	1.05870	1.05720	1.05545	1.05350
73	1.19235	1.19205	1.18940	1.18650	1.18365	23	1.05625	1.05610	1.05465	1.05290	1.05100
72	1.18965	1.18930	1.18670	1.18380	1.18100	22	1.05365	1.05350	1.05205	1.05035	1.04850
71	1.18690	1.18655	1.18395	1.18110	1.17830	21	1.05100	1.05090	1.04950	1.04780	1.04600
70	1.18415	1.18385	1.18125	1.17840	1.17565	20	1.04840	1.04825	1.04690	1.04525	1.04350
69	1.18135	1.18105	1.17850	1.17565	1.17290	19	1.04590	1.04575	1.04440	1.04280	1.04105
68	1.17860	1.17830	1.17575	1.17295	1.17020	18	1.04335	1.04325	1.04195	1.04035	1.03860
67	1.17585	1.17555	1.17300	1.17020	1.16745	17	1.04085	1.04075	1.03945	1.03790	1.03615
66	1.17305	1.17275	1.17025	1.16745	1.16470	16	1.03835	1.03825	1.03695	1.03545	1.03370
65	1.17030	1.17000	1.16750	1.16475	1.16195	15	1.03580	1.03570	1.03450	1.03300	1.03130
64	1.16755	1.16725	1.16475	1.16200	1.15925	14	1.03330	1.03320	1.03200	1.03055	1.02885
63	1.16480	1.16445	1.16205	1.15925	1.15650	13	1.03080	1.03070	1.02955	1.02805	1.02640
62	1.16200	1.16170	1.15930	1.15655	1.15375	12	1.02830	1.02820	1.02705	1.02560	1.02395
61	1.15925	1.15895	1.15655	1.15380	1.15100	11	1.02575	1.02565	1.02455	1.02315	1.02150
60	1.15650	1.15615	1.15380	1.15105	1.14830	10	1.02325	1.02315	1.02210	1.02070	1.01905
59	1.15370	1.15340	1.15105	1.14835	1.14555	9	1.02085	1.02075	1.01970	1.01835	1.01670
58	1.15095	1.15065	1.14830	1.14560	1.14285	8	1.01840	1.01835	1.01730	1.01600	1.01440
57	1.14815	1.14785	1.14555	1.14285	1.14010	7	1.01600	1.01590	1.01495	1.01360	1.01205
56	1.14535	1.14510	1.14280	1.14015	1.13740	6	1.01360	1.01350	1.01255	1.01125	1.00970
55	1.14260	1.14230	1.14005	1.13740	1.13470	5	1.01120	1.01110	1.01015	1.00890	1.00735
54	1.13980	1.13955	1.13730	1.13465	1.13195	4	1.00875	1.00870	1.00780	1.00655	1.00505
53	1.13705	1.13680	1.13455	1.13195	1.12925	3	1.00635	1.00630	1.00540	1.00415	1.00270
52	1.13425	1.13400	1.13180	1.12920	1.12650	2	1.00395	1.00385	1.00300	1.00180	1.00035
51	1.13150	1.13125	1.12905	1.12650	1.12380	1	1.00155	1.00145	1.00060	0.99945	0.99800
0						0	0.99913	0.99905	0.99823	0.99708	0.99568

Fonte: Dow Chemical, 2011.