

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL**

FERNANDA JOPPERT CARVALHO DE SOUZA

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA OBTIDA COMO COPRODUTO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE SOJA REFINADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Curitiba
2013**

FERNANDA JOPPERT CARVALHO DE SOUZA

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA OBTIDA COMO COPRODUTO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE SOJA REFINADO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira

Curitiba

2013

FERNANDA JOPPERT CARVALHO DE SOUZA

PURIFICAÇÃO DA GLICERINA OBTIDA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE SOJA REFINADO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS 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. Palimécio Gimenes Guerreiro
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. Fernando Molin
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso – Prof^a. Dr^a. Valma Martins Barbosa

Curitiba, 22 de março de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de poder estudar e por me dar força para sempre seguir em frente e não me deixar desistir.

À minha família, pai, mãe, Rafael, Quincas, tios, primos e avós, pelo apoio, compreensão, força e exemplo. Sem eles, nada faria sentido.

Um agradecimento especial ao meu colega de laboratório e exemplo de determinação, Renan Viesser, que sempre me ajudou e me deu força. Ele foi essencial para a conclusão desse trabalho.

Ao professor Paulo Roberto de Oliveira, meu orientador, pela oportunidade, atenção e por ter sido muito presente e prestativo.

Ao professor Pedro Ramos da Costa Neto que disponibilizou a atapulgita utilizada na purificação.

Aos amigos/colegas que estiveram ao meu lado na jornada de todo o curso e presentes nas dificuldades e alegrias e me ajudaram, cada um a sua forma.

Aos demais amigos que acreditaram em mim, me incentivaram e me apoiaram.

Agradeço também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela disponibilidade do laboratório, de materiais e equipamentos utilizados e pela oportunidade de trabalhar nesse projeto.

E a todos que contribuíram de certa forma para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

SOUZA, Fernanda Joppert Carvalho. Purificação da Glicerina Obtida Como CoProduto na Produção de Biodiesel com Óleo de Soja Refinado. 2013. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

O presente estudo objetiva desenvolver metodologias para a purificação do coproduto glicerina, gerado na produção do biodiesel pela transesterificação do óleo de soja refinado. Realizou-se a pré-purificação da glicerina através de uma hidrólise ácida para retirar impurezas como o catalisador e ácidos graxos para posteriormente realizar testes de purificação desta glicerina com diferentes adsorventes comerciais (Carvão Ativado, Argila Bentonita e Atapulgita). A primeira parte do tratamento consistiu na remoção de biodiesel e do álcool empregado na reação de transesterificação. A segunda etapa baseou-se na hidrólise ácida da glicerina, como pré-purificação, com a adição de ácido fosfórico concentrado na proporção molar ácido fosfórico/catalisador de 2:3. A hidrólise ácida foi importante na eliminação de sabões, ésteres, ácidos graxos e resíduos do catalisador básico. Analisando os processos de purificação pode-se observar que houve um aumento do teor de glicerol de 54,3% para 64,2% durante o processo de hidrólise para retirada dos resíduos de catalisador e ácidos graxos. O processo de agitação e aquecimento a 80° C por 3 h mostrou um aumento de 8,5% no teor de glicerol (72,7%). Os maiores teores de glicerol através da purificação com bentonita, atapulgita e carvão ativado foram de 73,7 (1% m/m), 75,4 (1% m/m) e 95,8% (3% m/m) respectivamente. O aumento da quantidade de carvão ativado de 0,5% para 3% usando um período de aquecimento de 1h provocou um aumento no teor de glicerol de 76,0 para 95,8% respectivamente. Tempos maiores que 1h não indicaram alterações significativas no teor de glicerol. O melhor teor de glicerol foi obtido utilizando 3% de carvão ativado, 1 hora de agitação e aquecimento a 80° C (95,8%).

Palavras-chave: Biodiesel, teor de glicerol, adsorventes, hidrólise ácida.

ABSTRACT

SOUZA, Fernanda Joppert Carvalho. Purificação da Glicerina Obtida Como CoProduto na Produção de Biodiesel com Óleo de Soja Refinado. 2013. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

This study aims to develop methodologies for purifying glycerin coproduct generated in the production of biodiesel by transesterification of refined soybean oil. It was performed pre-purification of glycerine by acid hydrolysis to remove the catalyst and impurities such as fatty acids testing for subsequent purification of this glycerine with different commercial adsorbents (activated carbon, bentonite clay and attapulgite). The first part of treatment consisted of the removal of biodiesel and the alcohol used in the transesterification reaction. The second step was based on the hydrolysis of glycerin as a pre-purification with the addition of concentrated phosphoric acid in a molar ratio phosphoric acid / catalyst ratio of 2:3. Acid hydrolysis was important in removing soaps, esters, fatty acids and residues of the basic catalyst. Analyzing the processes of purification can be seen that there was an increased glycerol content of 54.3% to 64.2% during the hydrolysis process for removal of catalyst residues and fatty acids. The process of stirring and heating at 80 ° C for 3 h showed an increase of 8.5% in glycerol content (72.7%). The highest levels of glycerol by purification with bentonite, attapulgite and activated carbon were 73.7 (1% m/m), 75.4 (1% m/m) and 95.8% (3% m/m) respectively. Increasing the amount of activated carbon 0.5% to 3% using a heating time of 1h caused an increase in the glycerol content of 76.0 to 95.8% respectively. Times higher than one hour did not indicate significant changes in the content of glycerol. The best glycerol content was obtained by using 3% activated carbon, 1 hour of stirring and heating to 80 ° C (95.8%).

Keywords: Biodiesel, glycerol content, adsorbents, acid hydrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	Reação de transesterificação via rota metílica, catalisada por base.....	15
FIGURA 2	Equação geral para uma reação de transesterificação.....	16
FIGURA 3	Fórmula estrutural do Glicerol.....	16
FIGURA 4	Carvão ativado visto através de microscópio eletrônico.....	20
FIGURA 5	Esquema de adsorção de impurezas.....	20
FIGURA 6	Argila bentonita vista através de microscópio eletrônico.....	21
FIGURA 7	Atapulgita vista através de microscópio eletrônico.....	23
FIGURA 8	Fluxograma das etapas da purificação da glicerina	24
FIGURA 9	Foto agitador mecânico de Alto Torque em funcionamento para a produção de biodiesel e funil de separação apresentando biodiesel na fase superior e na fase inferior, a glicerina bruta.....	25
FIGURA 10	Hidrólise ácida do sabão, formando ácidos graxos e sal de KCl ou K_3PO_4	26
FIGURA 11	Esquema de hidrólise ácida do glicerato de sódio.....	26
FIGURA 12	Foto da separação em 3 fases da glicerina após hidrólise ácida....	27
FIGURA 13	Foto da mistura da glicerina pré-purificada com o carvão ativado..	28
FIGURA 14	Foto da filtração à vácuo.....	28
FIGURA 15	Foto de tubos de ensaio preparados para análise de teor de glicerol	30
FIGURA 16	Reações de formação do 3,5 – diacetil – 1,4 – dihidrolutidina.....	30
FIGURA 17	Foto do agitador mecânico produzindo o biodiesel.....	31
FIGURA 18	Foto do funil de separação com biodiesel e glicerina bruta.....	32
FIGURA 19	Foto de béquer contendo glicerina bruta.....	32
FIGURA 20	Foto de proveta com separação de fases após hidrólise ácida.....	33
FIGURA 21	Sistema utilizado para o teste da hidrólise ácida da glicerina.....	34
FIGURA 22	Curva de calibração utilizada para determinação do teor de glicerol.....	37
FIGURA 23	Espectro UV-Vis de varredura das amostras padrões de glicerina P.A.	37

FIGURA 24	Gráfico comparando o teor de glicerol dos adsorventes entre eles e com a glicerina bruta e a glicerina pré-purificada.....	41
------------------	--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Tempos de aquecimento para cada porcentagem de carvão ativado.....	36
TABELA 2	Tempos de aquecimento para cada porcentagem de argila bentonita.....	37
TABELA 3	Tempos de aquecimento para cada porcentagem de atapulgita.....	37
TABELA 4	Teor de glicerina nas amostras purificadas apenas com diferentes tempos de aquecimento.....	38
TABELA 5	Teor de glicerol obtido após purificação com três adsorventes diferentes (carvão ativado, argila bentonita e atapulgita) em diferentes tempos de aquecimento.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOCS	- <i>American Oil Chemists' Society</i>
B4	- Adição de 4% de biodiesel ao diesel comercializado
B5	- Adição de 5% de biodiesel ao diesel comercializado
CERBIO	- Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis
CNPE	- Conselho Nacional de Política Energética
ECO-92	- Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, realizada no Rio de Janeiro em 1992
GEE	- Gases de Efeito Estufa
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
PH.EUR	- Farmacopéia Européia
PP	- Glicerina Pré-Purificada

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	Poluição Atmosférica.....	11
1.2	Uso de Energias Renováveis.....	11
1.3	Uso do Biodiesel.....	12
1.4	Produção de Biodiesel.....	13
2.	JUSTIFICATIVA.....	14
3.	OBJETIVOS.....	15
3.1	OBJETIVO GERAL.....	15
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1	Biodiesel.....	16
4.2	Reação de Transesterificação.....	17
4.3	Glicerina.....	18
4.4	Glicerina no Mercado.....	19
4.5	Meios Adsorventes.....	20
4.5.1	Carvão ativado.....	21
4.5.2	Argila Bentonita.....	23
4.5.3	Atapulgita.....	24
5.	METODOLOGIA.....	26
5.1	Produção do Biodiesel de Óleo de Soja Refinado.....	26
5.2	Pré-Purificação da Glicerina Bruta.....	27
5.3	Purificação da Glicerina Pré-Purificada com Materiais Adsorventes.....	29
5.4	Determinação do Teor de Glicerol.....	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
6.1	Produção do Biodiesel de Óleo de Soja Refinado.....	33
6.2	Pré-Purificação da Glicerina Bruta.....	35
6.3	Purificação da Glicerina Pré-Purificada com Materiais Adsorventes.....	37
6.3.1	Carvão Ativado.....	37
6.3.2	Argila Bentonita.....	38
6.3.3	Atapulgita.....	38
6.4	Análise da Glicerina Purificada.....	38
6.4.1	Análise de Teor de Glicerol.....	38
7.	CONCLUSÕES.....	43
8.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
	APÊNDICE A.....	54
	APÊNDICE B.....	55
	APÊNDICE C.....	57

1. INTRODUÇÃO

1.1 Poluição atmosférica

A relação entre danos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de contaminação do ar. O excesso de mortes ocorrido em Londres em 1952, onde foram descritos aproximadamente 4.000 mortes e outros desastres decorrentes da poluição do ar que ocorreram anteriormente no Vale de Meuse, Bélgica e Donora nos Estados Unidos provocaram medidas de controle em diversos países, tendo como resultado a redução significativa dos níveis de contaminantes atmosféricos (FREITAS et al., 2004).

Veículos movidos a diesel são fontes significativas de emissão de materiais tóxicos, e diversos estudos científicos têm correlacionado o desenvolvimento de doenças graves na população dos meios urbanos (KOZERSKI et al., 2006). Em termos globais, a emissão de dióxido de carbono a partir da queima de combustíveis fósseis tem ocasionado o incremento do efeito estufa, apontado como causa das intensas alterações climáticas registradas nos últimos 50 anos (BAIRD, 1998).

Em 2005, entrou em vigor oficialmente o Protocolo de Kyoto, discutido e negociado em 1997, na cidade de Kyoto, no Japão, visando reduzir as emissões de gases poluentes responsáveis pelo efeito estufa e o aquecimento global. No documento, há um cronograma em que os países desenvolvidos são obrigados a reduzir, em 5,2%, a emissão de gases poluentes. Esse incentivo de redução de gases poluentes fez com que o Brasil buscasse novas alternativas de combustível.

1.2 Uso de Energias Renováveis

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (SHUCHRDT et al., 1998).

As fontes de energia são consideradas como fontes renováveis se seu uso pela humanidade não causa uma variação significativa nos seus potenciais e se suas reposições a curto prazo são relativamente certas (JANNUZZI; SWISHER, 1997).

Segundo GOLDEMBERG e LUCON (2007), é preciso mudar os padrões atuais de produção e consumo de energia estimulando as energias renováveis, e, nesse sentido, o Brasil apresenta uma condição bastante favorável em relação ao resto do mundo. Em 2003, as energias renováveis representavam 41,3% do consumo total no Brasil, ao passo que no mundo eram apenas 14,4%.

O Brasil é pioneiro no campo dos biocombustíveis e tem ganhado experiência em substituir gasolina por álcool. Mas necessita-se de mais pesquisa para que avance a tecnologia do uso da biomassa como carburante. Se for tolo insistir-se em não usar petróleo, pelo menos é preciso pensar em alternativas para sua necessária substituição em algum momento. E o compromisso com a sustentabilidade aponta inevitavelmente na direção de fontes renováveis, como a radiação solar e a biomassa (CAVALCANTI, 1997).

1.3 Uso do Biodiesel

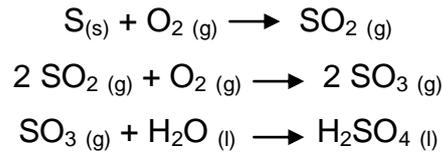
No Brasil, as pesquisas com o biodiesel remontam ao ano de 1980, com os trabalhos do professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará. Essa foi a primeira patente, em termos mundiais, de biodiesel e de querosene vegetal de aviação (LIMA, 2004).

Hoje o Brasil se destaca na produção desse combustível e os estudos para aperfeiçoar essa técnica continuam para que se torne cada vez mais viável economicamente e que cause cada vez menos impactos ambientais.

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foi o da Europa (LIMA, 2004).

Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chamada chuva ácida (MOTA et al., 2009).

O dióxido de enxofre (SO_2) tem um papel preponderante na formação da chuva ácida. Esses gases são transferidos do ar para a chuva, reagem com a água e originam o ácido sulfúrico (H_2SO_4). (JESUS, 1996).



O que tem sido denominado de biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol (PARENTE, 2003).

O biodiesel é proveniente de fontes renováveis, o que lhe confere a qualidade de ser biodegradável e menos tóxico, além de praticamente não produzir efeitos prejudiciais ao ambiente (VASQUES, 2010).

Do ponto de vista químico, as moléculas do biodiesel são muito parecidas com as do combustível convencional, o que explica a possibilidade de substituição. Em relação à performance do combustível, tem-se constatado que os motores funcionam melhor com o biodiesel devido à sua maior lubricidade. Além do mais, o biodiesel apresenta uma combustão mais perfeita, o que se comprova pelo indicador conhecido como número cetano. Em relação à potência dos motores e ao rendimento térmico, observa-se que são quase tão bons quanto os do diesel mineral. Outras qualidades favoráveis do biodiesel estão associadas à sua menor volatilidade (ponto de fulgor mais alto), o que permite uma armazenagem mais segura (PLÁ, 2002).

1.4 Produção de Biodiesel

O processo de transesterificação envolve a reação do óleo vegetal com um álcool, usualmente o álcool metílico, utilizando como catalisador a soda cáustica. O produto dessa reação é um éster, o biodiesel, e o seu principal subproduto é a glicerina. O biodiesel pode substituir o diesel de petróleo praticamente em qualquer motor sem requerer maiores modificações. A potência do motor e o rendimento térmico do combustível são quase tão bons quanto os obtidos a partir do combustível derivado do petróleo (PLÁ, 2002).

Em 2008, no Brasil, a Lei nº11.097/2005 obrigou um acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum (conhecido como B2) para aumentar para 5% (B5) até

2013. Entretanto, em 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) tornou mandatório o uso de 3% de biodiesel, aumentando a produção do biodiesel e consequentemente da glicerina (COSTENARO, 2009).

O crescente desenvolvimento da indústria de produção de biodiesel no país vem favorecendo o crescimento das pesquisas para a obtenção de biodiesel de qualidade aceitável pela legislação, visando uma maior economia e um menor impacto ambiental (FACCINI, 2008).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (FERRARI et al., 2005).

Segundo GOLDEMBERG, NIGRO e COELHO (2008), em 2006, foram produzidos 70 milhões de litros de biodiesel, em 2007 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.

2. JUSTIFICATIVA

Com o aumento na produção do biodiesel, a quantidade de glicerina também tem aumentado, fazendo com que o preço desse subproduto diminua, pois os mercados tradicionais da glicerina têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto. Para que se tenha um melhor aproveitamento desse excesso, devem-se buscar formas de purificar a glicerina, atingindo teores de glicerol aceitáveis pela USP – United States Pharmacopeia para que a indústria de alimentos, de remédios, resinas alquídicas, polióis e explosivos possam utilizar essa glicerina, aumentando a demanda no mercado.

A redução de custos na purificação da glicerina bruta justifica a aplicação de novas tecnologias de processamento da glicerina, tornando viável economicamente o processo de purificação, podendo ter seu uso em produtos em que a exigência de uma glicerina pura é fundamental, agregando valor a um produto que provavelmente seria queimado e usado para gerar energia (COSTENARO, 2009).

Técnicas diversas, como uso de adsorventes, combinação destes meios, destilação e outras são testadas para que a purificação da glicerina seja economicamente viável e para que cause o menor dano ambiental.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é estudar formas de purificar a fase glicerina oriunda da produção de biodiesel de óleo de soja refinado, utilizando diferentes materiais adsorventes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a realização desse trabalho, as seguintes etapas foram estudadas:

- Realizar a transesterificação do óleo de soja refinado para obtenção da glicerina;
- Promover a pré-purificação da glicerina através de uma hidrólise ácida para retirar impurezas como o catalisador e ácidos graxos;
- Testar diferentes adsorventes comerciais (Carvão Ativado, Argila Bentonita e Atapulgita) na purificação da glicerina em diferentes concentrações;
- Testar combinações dos adsorventes na purificação final da glicerina buscando a que melhor a realiza;
- Realizar análises físico-químicos para caracterizar e comparar os resultados obtidos da glicerina purificada com a glicerina P.A.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável substituto do diesel. Pode ser feito a partir de uma variedade de óleos e gorduras naturais. É feito pela combinação química de qualquer óleo natural ou gordura com um álcool tal como metanol ou etanol (SHEEHAM et al., 1998).

O biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam certos parâmetros de qualidade. O biodiesel é biodegradável e menos tóxico, sendo também mais seguro do que o diesel de petróleo (GRABOSKI, 1997).

O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (FERRARI et al., 2005). Este processo rende como produtos o glicerol (10% da matéria-prima inicial) e o biodiesel, sendo este último uma mistura contendo os respectivos ésteres etílicos ou metílicos dos ácidos graxos que compunham, com o glicerol, os ésteres presentes nas gorduras empregadas como reagentes (KOZERSKI et al., 2006).

O mercado do biodiesel cresce aceleradamente devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos (MASJUK et al., 1995), além de ser fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo. A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro (HERRERA, 1995).

Registrado na “Environment Protection Agency – EPA – USA” como combustível e como aditivo para combustíveis, o biodiesel pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% (RAMOS, 2000).

Como combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano;

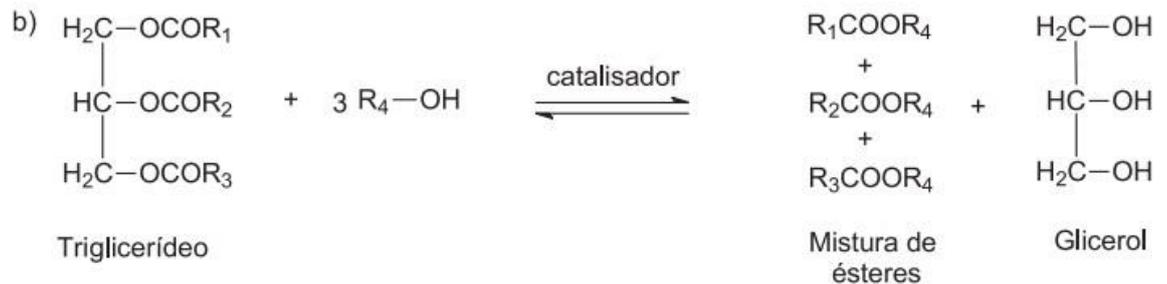
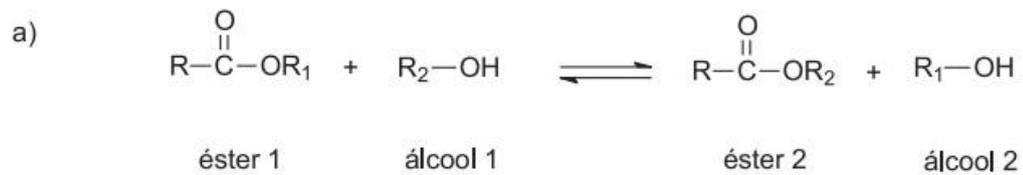


Figura 2: a) Equação geral para uma reação de transesterificação; b) Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo. Fonte: GERIS et al., 2007.

4.3 Glicerina

O glicerol, conhecido também como 1,2,3 propanotriol, foi descoberto por Scheele em 1779, que o extraiu de uma mistura aquecida de litargírio e azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras” (ARRUDA et al., 2007).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (MOTA et al., 2009).

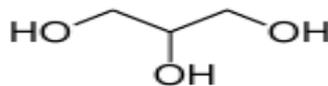


Figura 3: Fórmula Estrutural do Glicerol.

Dentre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em

água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES; REVILLA; MUNILLA, 1999).

A glicerina bruta oriunda da transesterificação de triglicerídeos com álcool apresenta impurezas que a torna inapta para o uso de certas indústrias, mas que podem ser purificadas atingindo os valores exigidos pela USP (United States Pharmacopeia).

Após a separação de fases por decantação, a glicerina bruta apresenta um teor de glicerol em torno de 15%, o que não lhe confere um bom valor comercial. Após tratamentos e purificações, essa glicerina pode apresentar valores de pureza que se assemelham a da glicerina P.A., vendida como pura, que apresenta um teor de glicerol de até 99,5%.

O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno (MOTA et al., 2009).

4.4 Glicerina no Mercado

O grande aumento na produção do biodiesel e conseqüentemente da glicerina, fez com que o preço deste coproduto caísse consideravelmente, tendo em vista que a demanda no mercado desse produto é relativamente menor que a produção. A decadência da glicerina pode ser evidenciada no mercado internacional onde o preço da tonelada reduziu de US\$3.500,00 para US\$1.500,00 no período de 1995-1998, com uma tendência de queda ainda maior. Esta queda provocou o fechamento de várias fábricas de glicerina sintética na Europa e Estados Unidos, pois do ponto de vista econômico, para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos a utilização da glicerina oriunda do processo de fabricação do biodiesel é muito mais interessante (SILVA; GONÇALVES; MOTA, 2007).

Demonstra-se que, com o uso dos equipamentos e técnicas apropriados, a glicerina bruta, pela quantidade e variedade de produtos que é capaz de fornecer, se assemelha muito mais a uma matéria prima nobre, como por exemplo, o petróleo, que precisa ser refinado para ser consumido, do que com um resíduo de produção (BONI, 2008).

A glicerina, após a purificação, é utilizada como aditivos na indústria alimentícia, na farmacêutica, de cosméticos e até na fabricação de tabaco por dar resistência às fibras que são as mais conhecidas. Pode ser empregada também na indústria têxtil, na fabricação de tintas, explosivos, detergentes, pesticidas. Além de poder produzir polióis, adesivos, regeneração de filmes de celulose, papel, solventes, fluidos hidráulicos, resinas. No Brasil, uma recente novidade é o uso da glicerina para produzir o propeno, resina obtida até aqui de derivados de petróleo e utilizada para fazer polipropileno (PP) (OLIVEIRA, 2008)

4.5 Meios Adsorventes

Segundo Ruthven (1984), adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais podem ser citados os adsorventes microporosos tradicionais como carvão ativado, aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada.

Os materiais adsorventes ou trocadores de íons naturais, normalmente empregados, são sólidos amorfos, possuindo uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variável (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A purificação com adsorventes é uma alternativa promissora, pois utiliza adsorventes que eliminam a necessidade de utilizar água no processo, além de não gerar nenhum efluente líquido. Alguns estudos mostraram que a utilização destes adsorventes permite a sua reutilização, dependendo da sua capacidade de adsorção (FACCINI, 2008).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (RUTHVEN, 1984).

Quando ocorre a adsorção, acumula-se uma substância na interface (que é a superfície ou região limite entre as duas fases). O caso mais comum é quando uma das fases é sólida e a outra líquida ou gasosa. Há liberação do 'calor de adsorção' que é um calor liberado durante esse processo (CARUBELLI, 2010).

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (CURBELO, 2002).

Na adsorção física (fisissorção), os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos envolvendo, principalmente, interações de Van der Waals. Já na adsorção química (quimissorção), a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto a de uma ligação química. Tais interações são mais específicas e mais fortes do que as forças de adsorção física e são limitadas à cobertura monocamada (CURBELO, 2002).

Em substituição à etapa de lavagem, a adsorção desponta como uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes no biodiesel, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, e também devido à seletividade de alguns adsorventes (VASQUES, 2010).

O processo de adsorção pode ser reversível, na maioria dos casos. Considera-se que o processo é reversível quando a substância adsorvida pode ser dessorvida, até que se estabeleça um estado de equilíbrio.

4.5.1 Carvão ativado

O Carvão ativado é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais (GUILARDUCI et al., 2006).

O carvão ativado apresenta poro de diâmetro entre 40 e 5.000 Angstrons (equivalente à 0,004 μm a 0,5 μm) (MUCCIACITO, 2006).

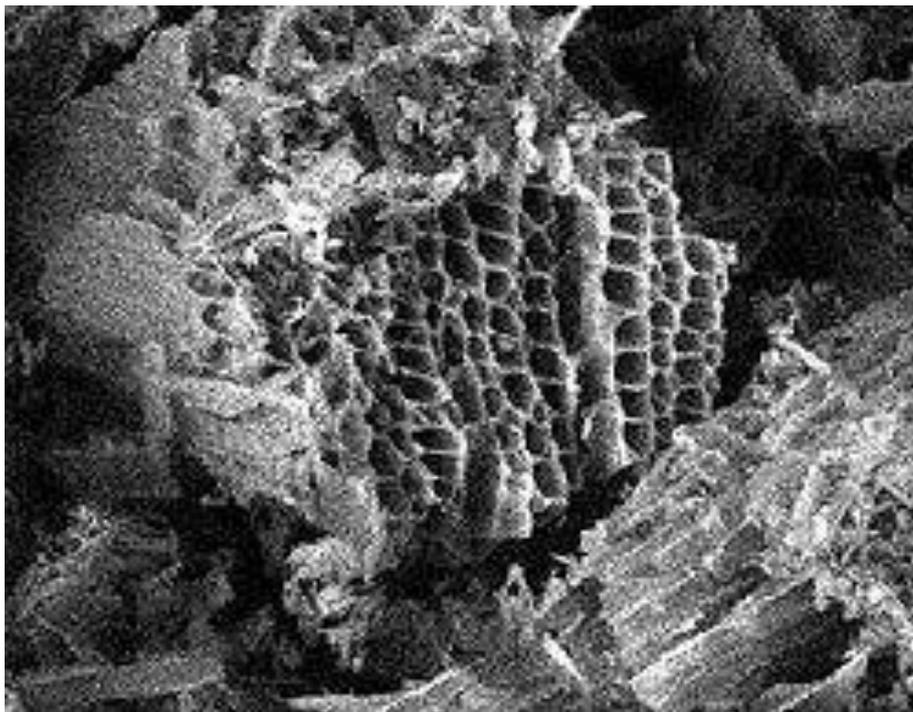


Figura 4: Carvão ativado visto através de microscópio eletrônico. Fonte: NaturaTec

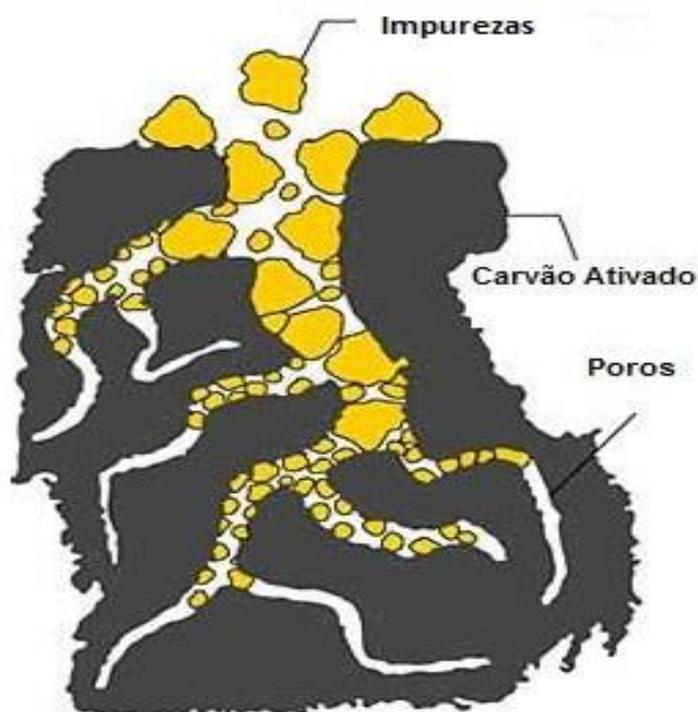


Figura 5: Esquema de Adsorção de Impurezas. Fonte: NaturaTec - adaptado

Anualmente, cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas ao redor do mundo a partir de aproximadamente um milhão de toneladas de precursores diversos. São aproximadamente 150 companhias produtoras de carvão ativado (YANG, 2000).

Carvões ativados são empregados industrialmente para o tratamento de águas, efluentes líquidos e gases de exaustão (CLAUDINO, 2003). É um produto inerte utilizado para a remoção de impurezas dissolvidas nos produtos a serem tratados. A impureza é adsorvida fisicamente pelo carvão e ficam aderidas por forças físicas. A grande capacidade de adsorção do carvão é devido a sua grande área superficial real.

O método do carvão ativado é potencialmente aplicável como agente purificante, normalmente utilizado na remoção da coloração e de odores existentes (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006).

4.5.2 Argila Bentonita

As argilas se constituem em meios adsorventes com uma estrutura muito porosa e fina cujo volume de vazios chega a 50% do volume total das partículas. Uma propriedade a ser considerada durante o processo de adsorção com argilas é o fenômeno de inchamento (swelling) que ocorre quando as partículas de argila entram em contato com soluções aquosas (LOPES, 2006).

Sob o ponto de vista físicoquímico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm (SANTOS et al., 2002).

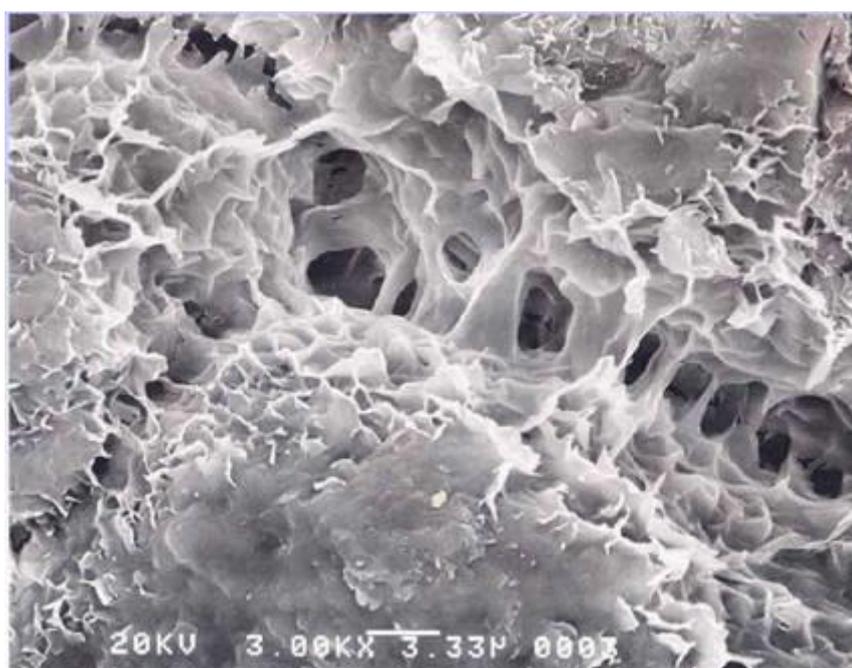


Figura 6: Argila Bentonita vista através de microscópio eletrônico. Fonte: Comerex

As argilas são interessantes do ponto de vista da troca iônica, por exemplo, com os sais existentes na glicerina (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006).

Segundo Paiva et al. (2007) as principais propriedades da argila são: pequenas dimensões dos cristais, que proporcionam uma elevada área específica podendo chegar a 80 m²/g; capacidade de inchamento que pode atingir 20 vezes o volume inicial quando colocada em contato com a água; capacidade de sorção; resistência a temperatura e solventes; elevada capacidade de troca de cátions entre 80 e 150 meq/100g de argila.

O termo bentonita, foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. O maior produtor mundial de bentonita é os Estados Unidos, e no Brasil os depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba se constituem em um dos mais importantes jazimentos brasileiros deste bem mineral (SILVA; FERREIRA, 2008).

Bentonita é uma argila de granulação muito fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA; MORALES, 2007).

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (SILVA; FERREIRA, 2008).

4.5.3 Atapulgita

Atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Lapparent atribuiu esse nome a uma terra fuller descoberta em 1935 em Attapulgis, Geórgia (EUA) e em Mormoiron, França (LUZ; ALMEIDA, 2005).

A atapulgita, também denominada paligorskita, é um argilomineral pertencente ao grupo das hormitas. Os cátions coordenados na atapulgita são Mg²⁺

e Al^{3+} , com relação Mg:Al variando entre 2:3 e 3:2 (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Análises de retenção de partículas mostra que o diâmetro médio das partículas da atapulgita é de aproximadamente 280 μm (SILVA, 2011).

A porcentagem de água na atapulgita depende da umidade localizada nos canais. A perda de água é reversível e não ocorre modificação na célula unitária na temperatura 350 °C. Acima desta temperatura, não existe mais água estrutural e os argilominerais se transformam na forma anidra, na faixa de temperatura de 650-680 °C (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Os EUA são um grande produtor de atapulgita, com destaque para os estados da Flórida e Geórgia. Em 2002, os EUA produziram 253 mil t de atapulgita, com uma queda de 15% em relação ao ano de 2001 (LUZ; ALMEIDA, 2005).

A atapulgita, quando comparada com outras argilas industriais, apresenta propriedades físico-químicas que lhe conferem propriedades adequadas a vários usos industriais, tais como fluido de perfuração, descoloramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos (pet litter), purificação de águas domésticas, etc. (ALMEIDA; CHAVES, 1995).

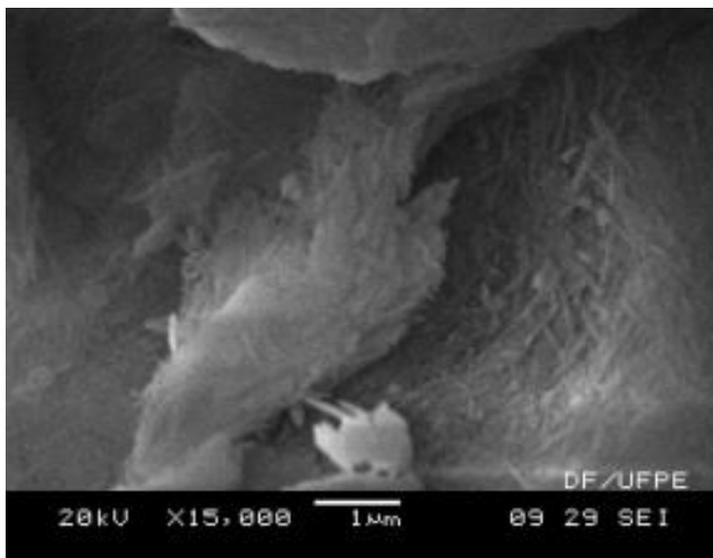


Figura 7: Atapulgita vista através de microscópio eletrônico. Fonte: SILVA, 2011.

5. METODOLOGIA

Simplificadamente, em forma de fluxograma, todo o processo de purificação da Glicerina desde a transesterificação para formação do biodiesel e da glicerina, até as análises de Teor de Glicerol da glicerina final.

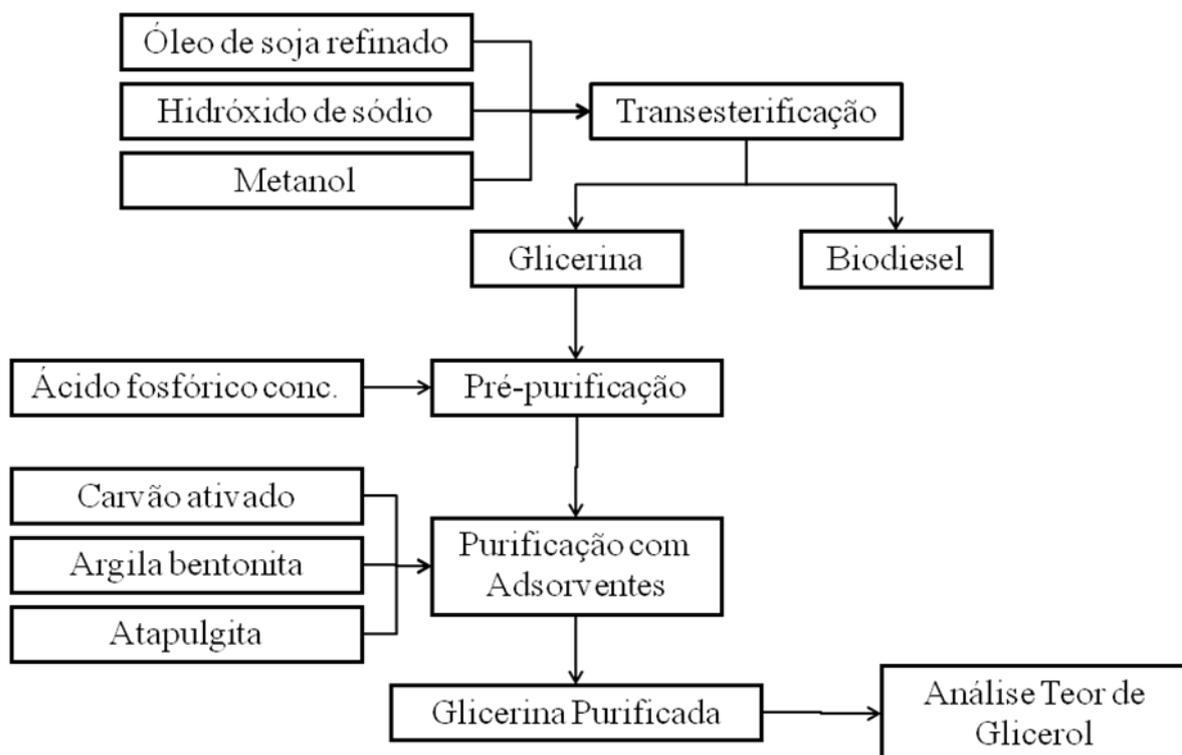


Figura 8: Fluxograma das Etapas de Purificação da Glicerina.

5.1 Produção do Biodiesel de Óleo de Soja Refinado

Foram adicionados em um Agitador Mecânico (de Alto Torque Microprocessado Quimis® modelo Q250M2) 832,68 g de óleo de soja refinado (massa molar de $861,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e densidade de $925,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e 233 mL de uma solução alcoólica 2,58% de hidróxido de sódio em metanol. Manteve-se uma razão molar óleo/álcool igual a 1:6 e uma relação 0,7% de catalisador em massa com relação ao óleo. A mistura ficou sob agitação a 650 rpm em uma temperatura de 45 °C durante 1 hora (PELANDA, 2009). A conversão dos ésteres ocorre entre 5 e 10 minutos de reação, estabilizando-se após 30 minutos (FERRARI et al., 2005). Para uma efetiva conversão adotou-se o período igual à 1 hora de reação. Após a reação

de transesterificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação. A fase inferior, composta pela glicerina bruta, foi transferida para um frasco Ambar de 1 L e guardado para a etapa de pré-purificação. Na fase superior do funil, apresentando menor densidade, está o biodiesel.



Figura 9. Agitador mecânico de Alto Torque em funcionamento para a produção de biodiesel (esquerda) e funil de separação apresentando biodiesel na fase superior e na fase inferior, a glicerina bruta (direita).

5.2 Pré-Purificação da Glicerina Bruta

Para realizar uma pré-purificação da glicerina bruta, foi realizado uma hidrólise ácida utilizando o ácido fosfórico.

Na hidrólise ácida, o ácido reage com os sabões presentes na glicerina formando ácidos graxos (Figura 10). À temperatura ambiente a glicerina deposita-se na parte inferior do funil de separação e os ácidos graxos na parte superior, podendo desta forma separar a glicerina (COSTENARO, 2009).

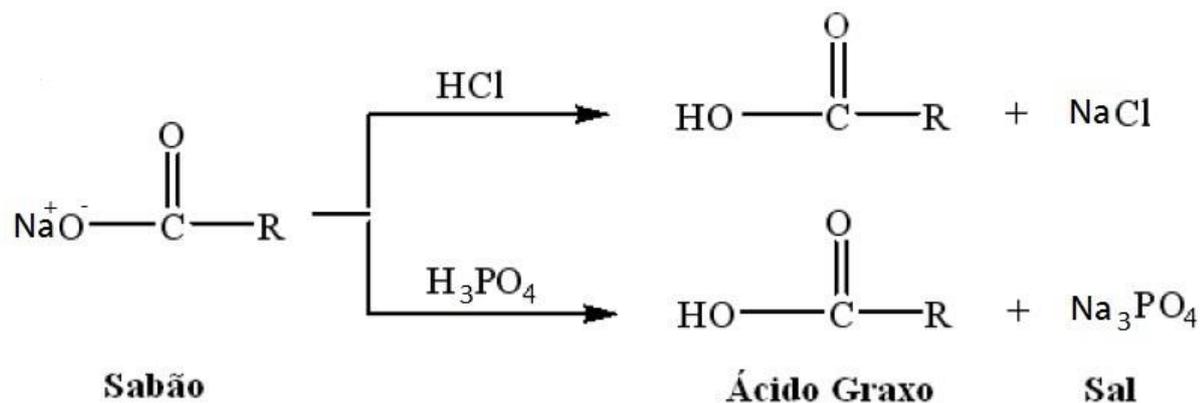


Figura 10. Hidrólise ácida do sabão, formando ácidos graxos e sal de NaCl ou Na₃PO₄.

Ocorre também a reação do glicerato de sódio presente na glicerina, que reage com o ácido e forma o glicerol e o respectivo sal (COSTENARO, 2009).

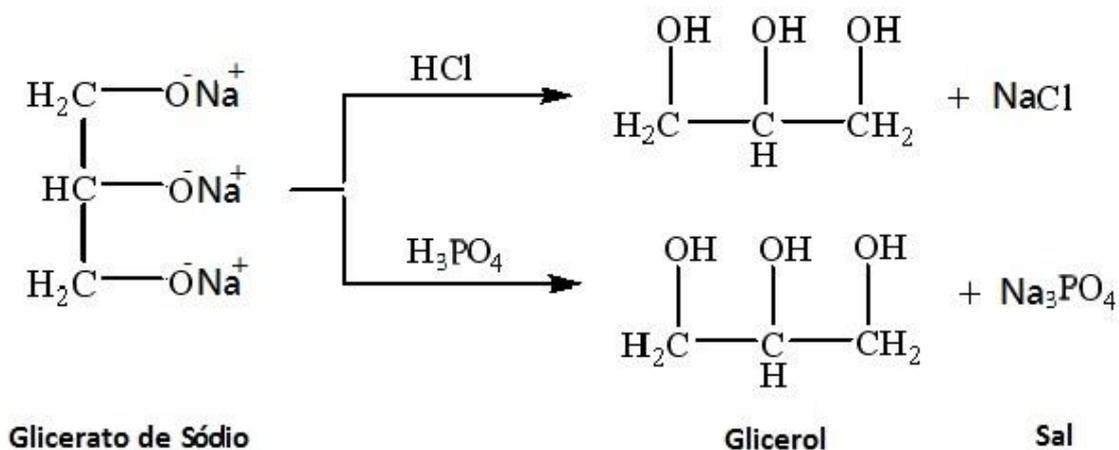


Figura 11. Hidrólise ácida do glicerato de sódio, formando glicerina e sal de NaCl ou Na₃PO₄.

Em um béquer de 1 L, adicionou-se 619 g de glicerina bruta e 56,9 mL de ácido fosfórico 85% (razão molar glicerina bruta/ácido fosfórico 3:2 – Cálculo de determinação da quantidade de catalisador NaOH encontram-se no apêndice A e Equação e cálculo das proporções de H₃PO₄ encontram-se no apêndice B). Em seguida agitou-se a mistura com a ajuda de um bastão de vidro por 30 minutos, mantendo-se a temperatura próxima de 55° C. Posteriormente manteve-se a mistura em repouso por 30 minutos sobre aquecimento. A mistura foi transferida para uma garrafa PET de 1 L, onde ocorreu a separação de três fases (Figura 12). Após a separação total das fases, foi feita uma perfuração na embalagem de tal forma a obter somente a glicerina em um béquer de 500 mL (VIESSER, 2010).



Figura 12. Separação de fases após hidrólise ácida. Ácidos graxos livres na parte superior, glicerina na fase intermediária e o precipitado de fosfato de sódio na fase inferior.

5.3 Purificação da Glicerina Pré-Purificada com Materiais Adsorventes

Foram realizados 26 experimentos. Pesou-se em três béqueres diferentes (100 mL) 0,05g; 0,1g e 0,3g de carvão ativado previamente seco em estufa por 2h a $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em seguida adicionou-se 10g de glicerina em cada um dos béqueres para fornecer às proporções 0,5%; 1% e 3% m/m carvão ativado/glicerina. Estas misturas foram mantidas sobre agitação e aquecimento a 80°C em um banho de óleo de silicone por 30 minutos (Figura 13).

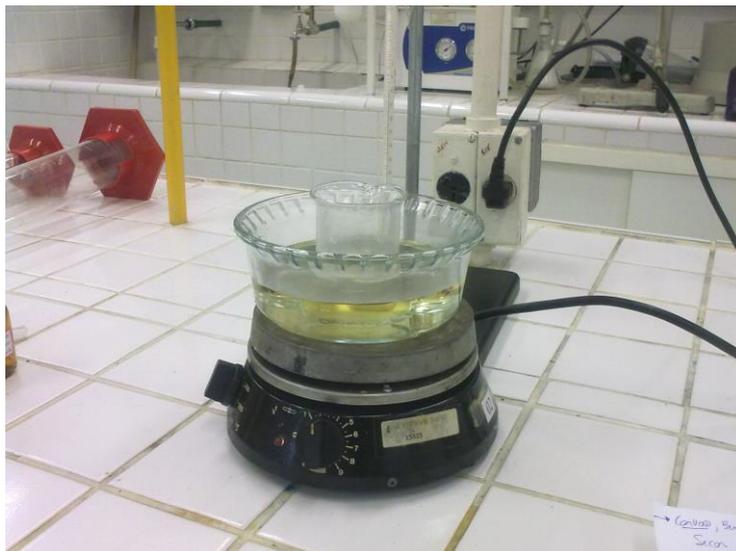


Figura 13. Sistema utilizado para a purificação da glicerina pré-purificada com carvão ativado em banho de óleo de silicone sob agitação magnética a 80°C.

Posteriormente, realizou-se uma filtração a vácuo utilizando uma bomba, funil de Büchner e papel filtro (Figura 14) para separar a glicerina purificada do carvão ativado. Devido a densidade da glicerina misturada ao adsorvente, cada separação demorava em torno de 3,0 a 4,0 horas.



Figura 14. Filtração a vácuo utilizando funil de Büchner e papel filtro.

Paralelamente a estes experimentos, foram realizados outros experimentos nas mesmas temperaturas sem a adição do carvão ativado.

Os procedimentos de purificação da glicerina pré-purificada com Bentonita e Atapulgita foram similares ao descrito com carvão ativado. Porém, em porcentagens

(m/m) diferentes devido a características de cada adsorvente. A bentonita teve adição de 1% e 5% m/m bentonita/glicerina e a atapulgita de 1%, 3% e 5% m/m atapulgita/glicerina.

5.4 Determinação do Teor de Glicerol

Para a determinação do Teor de Glicerol presente em cada amostra, foi necessária a construção de uma curva de calibração utilizando padrões de glicerol P.A. da marca Nuclear lote: 07030424. Primeiramente foram preparadas as soluções in situ de ácido acético 1,6 mol/L, a de acetato de amônio 4,0 mol/L, a de acetilacetona 0,2 mol/L, a de periodato de sódio 10 mmol/L, a solução de trabalho de glicerol P.A. e o solvente água/ etanol 1:1 (BONDIOLI; BELLA, 2005).

Em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 150 mg da glicerina P.A. e completou-se o volume com uma solução etanol/água (1:1). Em seguida transferiu-se 1 mL desta solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com uma solução etanol/água (1:1), originando a solução de trabalho de glicerol. Desta solução retiraram-se alíquotas de 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mL que foram transferidas para diferentes tubos de ensaio de 5 mL. Completou-se o volume destes tubos de ensaio até 2 mL com a solução etanol/água, resultando em amostras de concentrações de 0,00387; 0,0077; 0,0116; 0,0155; 0,0193; 0,0232; 0,0271; 0,0309 mg/mL, respectivamente. Nestes tubos foram adicionados 1,2 mL de solução de periodato de sódio 10 mmol/L como agente oxidante para oxidar o glicerol a formaldeído. Manteve-se a mistura sobre agitação por 30 segundos. Em seguida acrescentou-se 1,2 mL de solução de acetilacetona 0,2 mol/L. Os tubos foram colocados em um banho termostático durante 1 minuto a 70°C com agitação manual. Após o tempo de reação, os tubos foram imediatamente resfriados a 20-25°C (Figura 15) (BONDIOLI; BELLA, 2005).

A reação com aquecimento e agitação gerou, in situ, um produto de cor esverdeada (Figura 16) que permitiu que posteriormente fosse realizada a leitura destas amostras em um espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 410 nm.

A determinação do teor de glicerol nas amostras de glicerinas brutas, pré-purificadas e purificadas foram determinadas da mesma forma apresentada acima. A

diferença foi o uso de 2,00 mL no caso das glicerinas brutas e 1,00 mL no restante das amostras de glicerina (VIESSER, 2010).

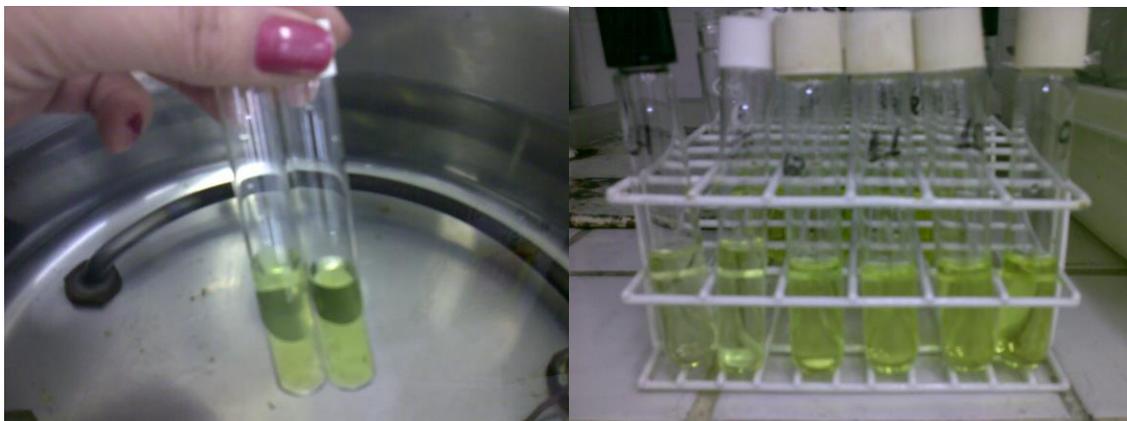


Figura 15. (À esquerda): Tubos colocados em um banho termostático durante 1 minuto a 70°C com agitação manual. (À direita): Tubos de ensaio com os reagentes após o banho termostático apresentando diferença nas cores devido a diferença de concentração de glicerina em cada tubo.

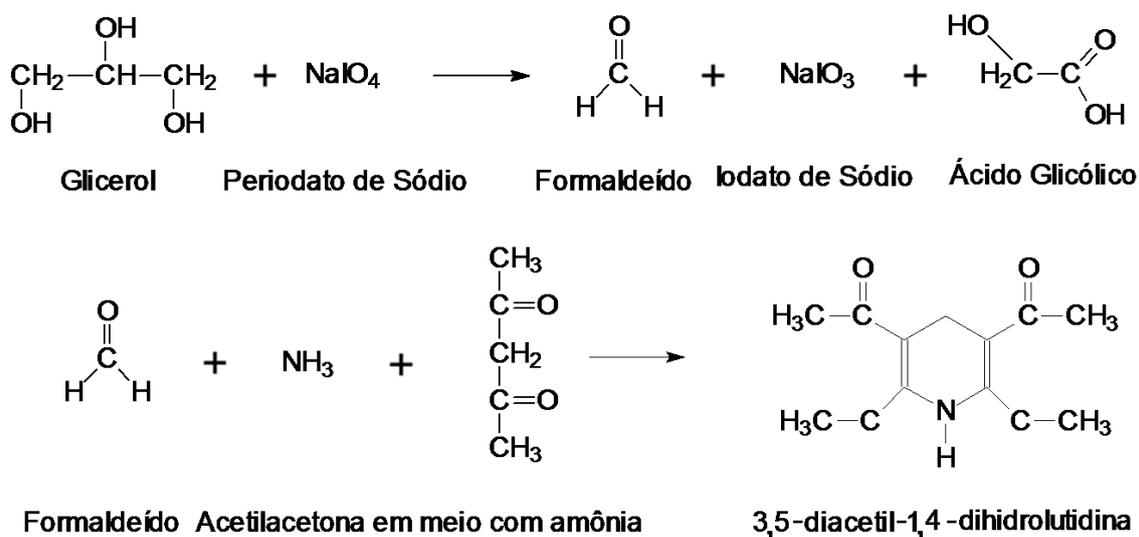


Figura 16. Reações que acontecem no tubo de ensaio que formam o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina in situ que é o composto de cor esverdeada. Fonte: BONDIOLI; BELLA, (2005).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados, os mesmos foram divididos em itens, de acordo com a ordem utilizada na metodologia e indicada no fluxograma da Figura 8.

6.1 Produções de Biodiesel de Óleo de Soja Refinado

A primeira etapa do trabalho consistiu em realizar a reação de transesterificação do óleo de soja refinado com metanol na presença de NaOH como catalisador. Na Figura 13 está apresentado o sistema utilizado para realização desta reação.



Figura 17. Agitador mecânico de Alto Torque em funcionamento mostrando o sistema utilizado para reação de transesterificação do óleo de soja refinado.

Ao final da reação de transesterificação que ocorre no agitador mecânico de alto torque, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação (Figura 18), que após 15 minutos de repouso apresentou uma separação de fases: A fase superior é composta pelo éster metílico e a inferior apresenta o glicerol, sabões, excesso de base e álcool (FERRARI et al., 2005). A partir do repouso ocorreu a separação das fases.

Considerando que os 832,68g de óleo de soja refinado utilizados geraram 74,94g (9% - m/m) de glicerina, a proporção dos produtos dessa reação foi de 91% para o biodiesel. Após 9 reações obteve-se aproximadamente 670g de glicerina.

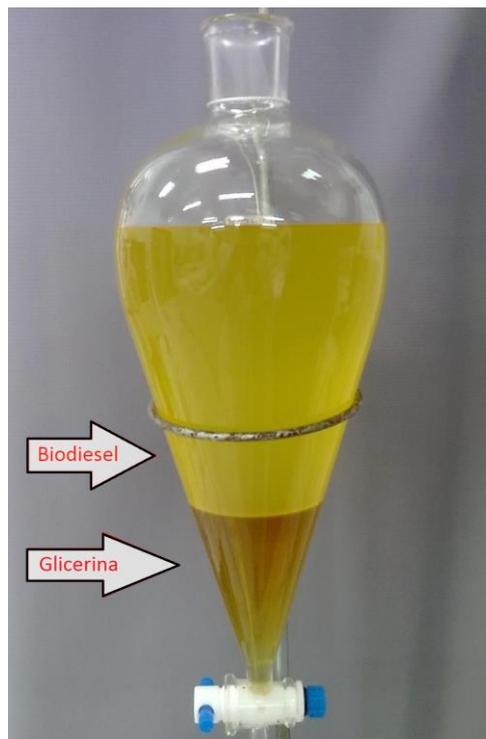


Figura 18. Funil de separação apresentando biodiesel na fase superior e na fase inferior, a glicerina bruta.

Ao final da separação, a glicerina bruta retirada do funil de separação apresentava uma cor marrom escura e uma densidade mais alta (Figura 19). Foi então transferida para um recipiente fechado, onde foi armazenada em local fresco e ao abrigo da luz.



Figura 19. Béquer contendo glicerina bruta. Fonte: ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos.

6.2 Pré-purificação da glicerina bruta

O ácido fosfórico concentrado, ao entrar em contato com a amostra de glicerina, hidrolisa os sabões e os ésteres existentes em ácidos graxos livres e reage com o catalisador formando sais, gerando ao fim três fases (Figura 20): ácidos graxos livres, glicerina e sais (fosfato de sódio).

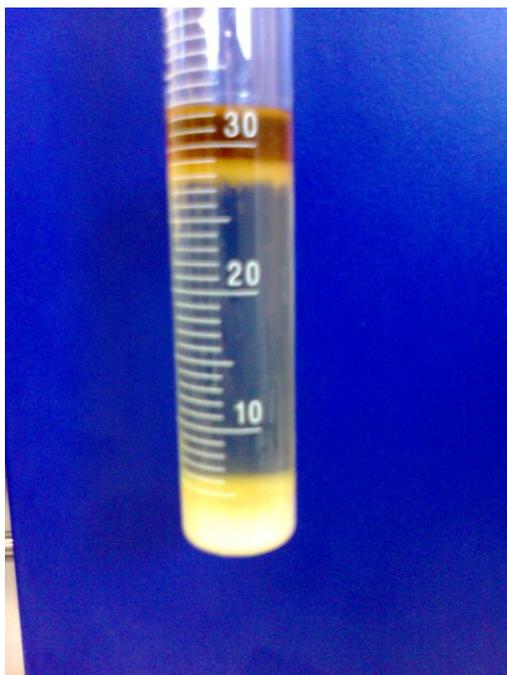


Figura 20. Proveta de 50 mL contendo as 3 fases: sais (fase inferior), glicerina (fase intermediária) e ácidos graxos livres (fase superior) após a hidrólise ácida.

Antes de promover a pré-purificação da glicerina através de uma hidrólise ácida, utilizando ácido fosfórico concentrado, foi realizado um teste com uma pequena quantidade de glicerina (1g) para verificar qual a melhor proporção de ácido fosfórico concentrado em relação a quantidade de catalisador NaOH.

Adicionou-se 1 g de glicerina bruta, 20 mL de água deionizada e 5 gotas de fenolftaleína 1% foram adicionados em um erlenmeyer de 125 mL (Figura 21). Esta mistura foi então titulada com ácido clorídrico 0,025 mol/L até que a solução rosa ficasse incolor. Foi feito também um branco sem a glicerina. Através do volume de ácido clorídrico gasto na titulação, pode-se determinar a massa de hidróxido de sódio (NaOH) na glicerina bruta conforme os cálculos apresentados no apêndice A. Com a massa de catalisador definida foi possível saber quanto de ácido fosfórico concentrado deveria ser adicionado à glicerina bruta para a hidrólise ácida. A

equação e as proporções de ácido fosfórico concentrado em relação ao catalisador estão apresentadas no apêndice B.



Figura 21. Sistema utilizado para os testes da hidrólise ácida da glicerina bruta.

A proporção estequiométrica de ácido fosfórico concentrado:catalisador, conforme apresentada no Apêndice B, é de 1:3 porém, o ácido fosfórico reage também com os ésteres, além do catalisador, hidrolisando-os à ácidos graxos. Portanto observou-se que um excesso de ácido na proporção 2:3 (ácido fosfórico concentrado:catalisador) foi a melhor proporção para converter os ésteres e sabões a ácidos graxos livres e sais, mostrando uma melhor separação entre as fases.

Como a massa total de glicerina bruta obtida foi de 619 g um volume de ácido fosfórico concentrado de $(619 \times 0,089) = 57$ mL. Esse volume de ácido foi adicionado à glicerina bruta com aquecimento a 56°C , até ficar líquido.

6.3 Purificação da glicerina Pré-purificada com meios adsorventes

Separando os ácidos graxos formados que ficam sobre a glicerina e os sais que precipitam, a massa de glicerina pré-purificada foi de 403 g. À essa glicerina pré-purificada, foram adicionados os meios adsorventes (carvão ativado, argila bentonita e a atapulgita) em diferentes porcentagens e diferentes tempos de aquecimento (80°C). Foi realizado também apenas o aquecimento (80°C) em diferentes tempos. Cada tabela apresentada mostra os diferentes adsorventes com seus tempos de aquecimento.

6.3.1 Carvão ativado:

A partir de 40 g de glicerina, foram calculadas as massas de carvão conforme a porcentagem em peso (m/m). Foram utilizadas massas de carvão nas porcentagens 0,5%; 1,0% e 3,0% em relação à massa de glicerina. Cada proporção glicerina/carvão ativado foi submetida a aquecimento com agitação magnética conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Tempos de aquecimento para cada porcentagem utilizada de carvão ativado.

Carvão Ativado	Tempos de Aquecimento (h)			
0,5%	0,5	1,0	2,0	3,0
1%	0,5	1,0	2,0	3,0
3%	0,5	1,0	2,0	3,0

Procedimentos parecidos foram feitos com as argila Bentonita (Tabela 2) e Atapulgita (Tabela 3) usando 30 g de glicerina. No primeiro caso testou-se uma relação porcentual m/m de 1 e 5%. Já no segundo realizaram-se experimentos com uma relação porcentual m/m de 1, 3 e 5%.

6.3.2 Argila Bentonita:

Tabela 2. Tempos de aquecimento para cada porcentagem utilizada de argila bentonita.

Bentonita	Tempos de Aquecimento (h)			
1%	0,5	1,0	2,0	3,0
5%	0,5	1,0	2,0	3,0

6.3.3 Atapulgita:

Tabela 03. Tempos de aquecimento para cada porcentagem utilizada de atapulgita.

Atapulgita	Tempos de Aquecimento (h)	
1%	1,0	2,0
3%	1,0	2,0
5%	1,0	2,0

Paralelamente aos experimentos com diferentes massas de adsorvente, foi realizada a purificação utilizando apenas o aquecimento, sem adição de meios adsorvente. Foi pesada uma massa de 30 g de glicerina submetida à aquecimento por 0,5h; 1,0h; 2,0h e 3,0h. A cada momento foram retiradas aproximadamente 7,5 g de glicerina para posterior análise.

6.4 Análises da Glicerina Purificada

Após a realização da purificação com os meios adsorventes em diferentes porcentagens e tempos de aquecimento em duplicata, foram realizadas análises para ver qual a condição mais eficiente. Foi realizado o teste da Análise de teor de glicerol.

6.4.1 Análise de Teor de Glicerol

Para a determinação do Teor de Glicerol presente nas amostras de glicerina bruta, pré-tratada e purificada foi necessária a construção de uma curva de

calibração utilizando padrões de glicerina P.A. nas concentrações 0,00387; 0,0077; 0,01162; 0,0155; 0,0193; 0,0232; 0,0271; 0,0309 mg/mL (Figura 22).

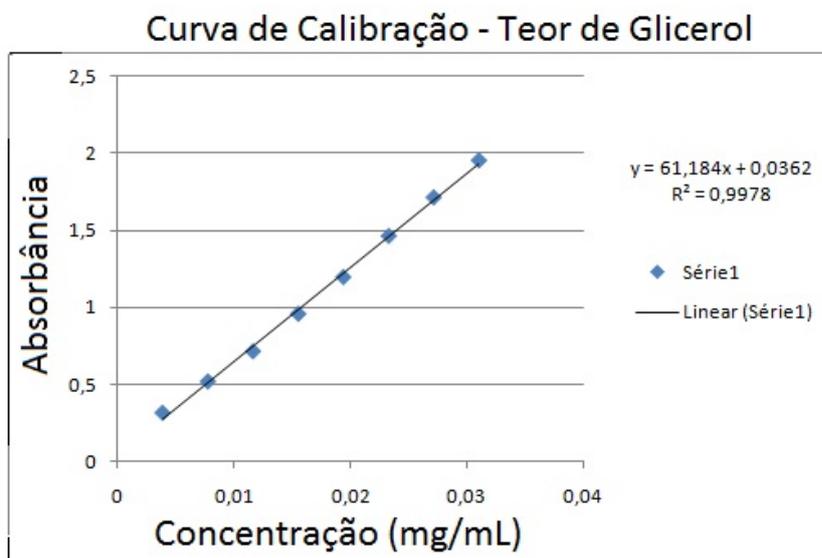


Figura 22. Curva analítica utilizada para a determinação do teor de glicerol.

Para isso, as amostras de glicerina P.A. foram preparadas conforme mostrado anteriormente (ver item 5.4). Esse produto da reação, chamado de 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina é detectado na leitura no espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 410 nm. O gráfico da varredura no espectrofotômetro de absorbância é apresentado na Figura 23.

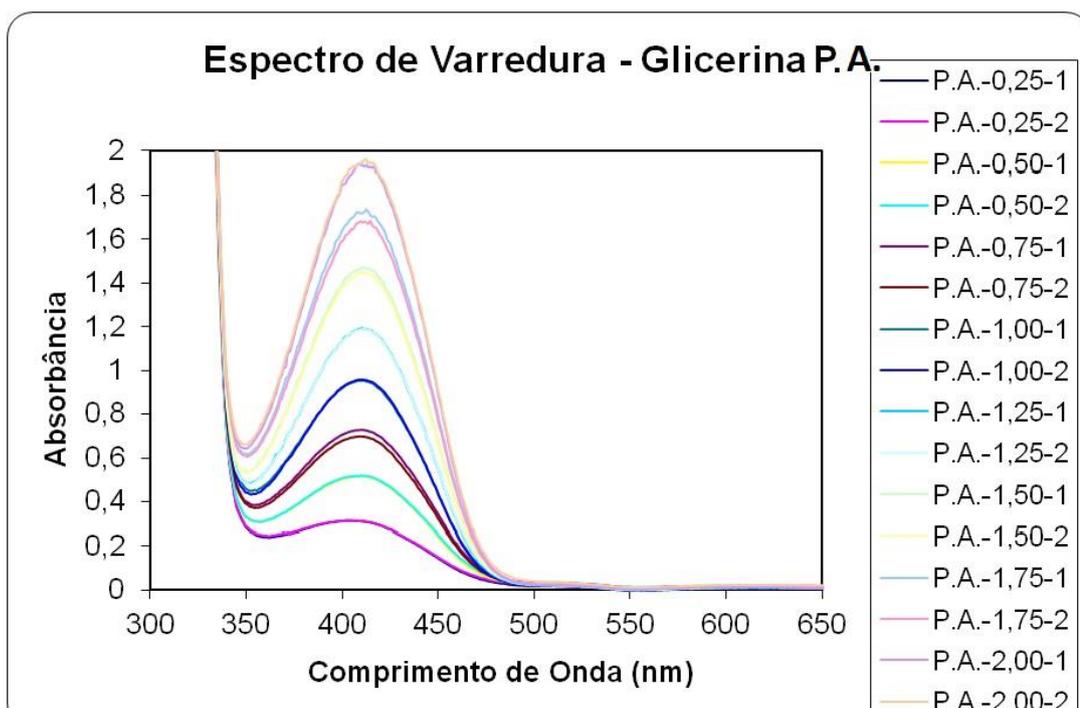


Figura 23. Espectro UV-Vis de varredura das amostras de glicerina P.A. em diferentes concentrações.

A curva de calibração apresentou uma ótima correlação linear (0,9978) e por meio desta equação da reta foi possível quantificar o teor de glicerol existente nas 30 amostras (28 purificadas, a pré-purificada e a glicerina bruta) obtidas durante os processos de purificação.

Os resultados do teor de glicerol de todas as amostras são apresentados em duas tabelas. Uma mostrando as amostras purificadas apenas com aquecimento, sem adsorventes (Tabela 4) e outra mostrando as amostras purificadas com os diferentes adsorventes, em diferentes concentrações e tempos de aquecimento (Tabela 5).

Tabela 4. Teor de glicerina nas amostras purificadas apenas com diferentes tempos de aquecimento.

Amostra	Teor de Glicerol (%)
Glicerina Bruta	54,3
Glicerina Pré-Purificada	64,2
Glicerina Pré-Purificada ^a	66,5
Glicerina Pré-Purificada ^b	71,0
Glicerina Pré-Purificada ^c	70,5
Glicerina Pré-Purificada ^d	72,7

Aquecimento a 80 °C sobre agitação por ^a0,5h. ^b1,0h. ^c2,0h. ^d3,0h.

Tabela 5. Teor de glicerol obtido após purificação com três adsorventes diferentes (carvão ativado, argila bentonita e atapulgita) em diferentes tempos de aquecimento.

Bentonita	Teor de Glicerol (%)	Atapulgita	Teor de Glicerol (%)	Carvão Ativado	Teor de Glicerol (%)
1% ^a	66,1	1% ^b	64,1	0,5% ^a	83,9
1% ^c	71,1	1% ^c	72,5	0,5% ^b	76,0
1% ^d	73,7	1% ^d	71,1	0,5% ^c	76,1
5% ^b	72,9	3% ^b	73,5	0,5% ^d	86,6
5% ^c	58,3	3% ^c	70,4	1% ^a	78,4
5% ^d	69,6	3% ^d	71,4	1% ^b	63,6
		5% ^b	71,1	1% ^c	74,5
		5% ^c	75,4	1% ^d	92,5
				3% ^a	66,0
				3% ^b	95,8
				3% ^c	94,4
				3% ^d	94,0

Aquecimento a 80 °C sobre agitação por ^a0,5h. ^b1,0h. ^c2,0h. ^d3,0h.

A pré-purificação foi satisfatória porque aumentou a pureza da glicerina em 10% e eliminou vestígios de catalisador e ácidos graxos livres. O uso dos adsorventes provocou um aumento maior no teor de glicerol (95,8%) do que somente com aquecimento (72,7%). O presente estudo chegou a excelentes teores de glicerol (95,8%) permitindo que esta glicerina possa ser aplicada como matéria prima em muitas indústrias, porém ainda não atingiu os valores aceitáveis para sua utilização nas indústrias farmacêuticas (99,5%). Uma forma de tentar alcançar esses valores será uma dupla purificação com os adsorventes utilizados. O melhor teor de glicerol foi obtido utilizando 3% de carvão ativado (m/m carvão/glicerina) em um tempo de 1 hora de agitação e aquecimento a 80° C (95,8%).

O gráfico apresentado na Figura 24 mostra claramente a diferença dos teores de glicerina nas várias etapas de purificação. É possível comparar os teores de glicerina bruta, pré-purificada e purificadas com cada adsorvente. Dentre os vários adsorventes, o carvão ativado é o que mais se destaca em ser o mais adequado para purificação da glicerina.

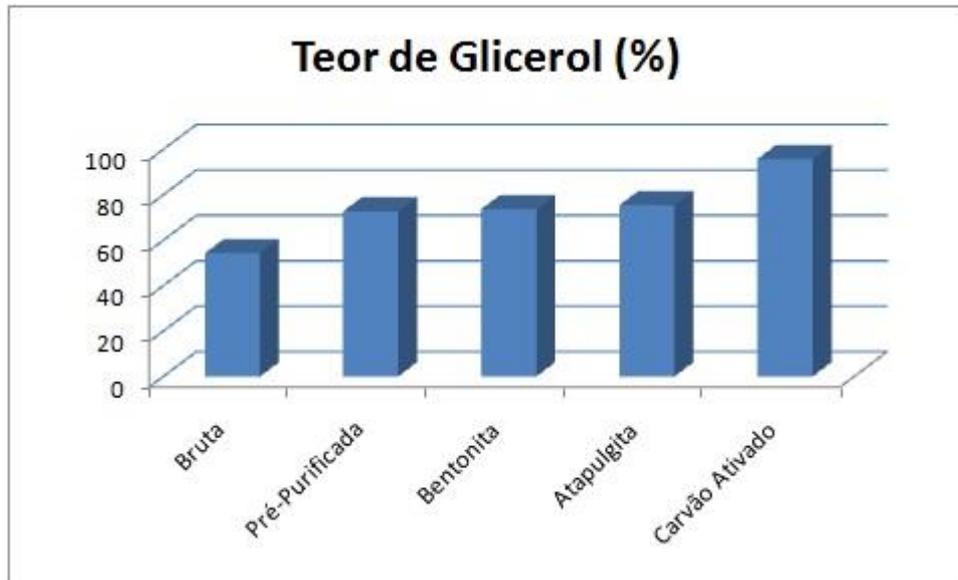


Figura 24. Teor de glicerina da glicerina bruta, glicerina pré-purificada e das glicerinas após tratamento com os diferentes adsorventes.

Dentre os vários adsorventes, o carvão ativado é o que mais se destaca em ser o mais adequado para purificação da glicerina. Possivelmente devido ao menor tamanho dos poros, grande área superficial e pela ação das forças em que os efeitos atrativos que ocorrem entre o carvão e as impurezas.

7. CONCLUSÕES

Ao analisar os ensaios feitos na pré-purificação demonstra que foi satisfatória porque aumentou a pureza da glicerina em 10% e eliminaram vestígios de catalisador básico, ácidos graxos e ésteres.

A realização da purificação da glicerina através do uso dos adsorventes provocou um aumento considerável no teor de glicerol. Analisando estes resultados pode-se observar que os maiores teores de glicerol com bentonita, atapulgita e carvão ativado foram 73,7 (1%), 75,4 (1%) e 95,8% (3%) respectivamente. Portanto, claramente observa-se um maior potencial de purificação do carvão ativado em relação à bentonita e atapulgita.

Ao utilizar a bentonita, os valores de teor de glicerol apresentaram uma grande variação, principalmente quando passa de um determinado tempo de contato. A concentração não foi significativa nas alterações de teor de glicerol nos mesmos níveis de tempo de contato. Esta instabilidade é a principal barreira para o emprego da bentonita como material purificante da glicerina proveniente da síntese do biodiesel.

Já na utilização da atapulgita ficou claro que seu comportamento é muito similar ao da bentonita apresentando em seus valores de teor de glicerol uma grande variação devida, principalmente, ao tempo de contato com a amostra. A concentração também não foi significativa nas alterações de teor de glicerol nos mesmos níveis de tempo de contato. Porém apresentou valores infimamente maiores que as amostras tratadas com a bentonita.

Com carvão ativado, apesar de também apresentar essa variância no teor de glicerol em relação ao tempo de contato, apresentou resultados muito melhores mostrando ser uma ótima alternativa para a purificação dessa glicerina obtida como coproduto da transesterificação do óleo de soja na produção de biodiesel.

A mudança no tempo de aquecimento e agitação e o aumento na quantidade da bentonita e atapulgita mostraram influenciar muito pouco no teor de glicerol. Já o aumento da quantidade de carvão ativado provoca um aumento significativo no teor de glicerol, visto que aumentando de 0,5% para 3% usando um período de aquecimento de 1h provoca um aumento no teor de glicerol de 76,0 para 95,8% respectivamente. Tempos maiores que 1h não indicaram alterações significativas no teor de glicerol usando 3% de carvão ativado. Já utilizando 1% de carvão ativado

observou-se um aumento de 78,3 para 92,5% quando se aumenta o tempo de 30 minutos para 3 h

Comparativamente, a realização da purificação da glicerina através do uso dos adsorventes provocou um aumento maior no teor de glicerol (95,8%) do que somente com aquecimento (72,7%).

O presente estudo chegou a excelentes teores de glicerol (95,8%) permitindo que esta glicerina possa ser aplicada como matéria prima em muitas indústrias, porém ainda não atingiu os valores aceitáveis para sua utilização nas indústrias farmacêuticas (99,5%). Uma forma de tentar alcançar esses valores será uma dupla purificação com adsorventes utilizando o melhor teor de glicerol foi obtido utilizando 3% de carvão ativado (m/m carvão/glicerina) em um tempo de 1 hora de agitação e aquecimento a 80° C (95,8%).

Comparando todos adsorventes então, o carvão ativado na proporção de 3% na condição de 1,0h de aquecimento a 80°C com agitação foi a mais eficiente na purificação da glicerina oriunda da produção do biodiesel de óleo de soja refinado, alcançando valores requeridos pelos mais renomados órgãos internacionais na área química, permitindo que esta glicerina possa ser aplicada como matéria prima em muitas indústrias. Porém ainda não atingiu os valores aceitáveis para sua utilização nas indústrias farmacêuticas (99,5%).

8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como forma de tornar essa pesquisa mais completa e mais eficiente, para possível utilização da glicerina oriunda da síntese do biodiesel na indústria farmacêutica, a principal sugestão para trabalhos futuros é:

- Continuar o desenvolvimento de testes de purificação da glicerina com a bentonita, atapulgita e o carvão ativado, procurando empregar outras condições e outras variáveis como a dupla purificação usando as melhores condições de cada adsorvente;

9. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Alunossilicatos**. Química Nova, v. 25, n. 6. São Paulo, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000700015&script=sci_arttext>. Acesso em 03 de maio de 2012.

ALMEIDA, S. L. M.; CHAVES, A. P. **Usos Industriais da Atapulgita de Guadalupe-PI**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Belo Horizonte, 1995.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. DAS G. A., **Glicerol: Um Subproduto com Grande Capacidade Industrial e Metabólica**. São Paulo, 2007.

ATKINS, P.W., **Physical Chemistry**. Oxford University Press, 1990

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2 ed., p 484. New York, 1998. Ed. W. H. Freeman.

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.

BONI, L. A. B. de, **Tratamento da Glicerina Bruta e Subprodutos Obtidos da Reação de Transesterificação de Sebo Bovino Utilizada Para a Produção de Biodiesel**. Canoas, 2008.

BORGES, A.T.; **Novos rumos para o laboratório escolar de ciências**. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, v.19, n. 3, p.291-313, dez. 2002.

CARUBELLI, A., **Físico-Química Experimental- IV**. Curitiba, 2010.

CAVALCANTI, C., **Meio Ambiente, Desenvolvimento Sustentável e Políticas Públicas**. Curso Agenda 21, 1997.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Florianópolis, 2003.

Comerex. Disponível em: <www.comerex.cl/Link/propriedades.html>. Acesso em: 01 de abril de 2013.

COSTENARO, H. S., **Hidrólise Ácida e Retirada de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**. Dissertação Mestrado. São Paulo, 2009.

CURBELO, F. D. S., **Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada**. Dissertação de mestrado. Natal, 2002.

FACCINI, C. S., **Uso de adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**. Porto Alegre, 2008. Dissertação Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de Estágio – Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

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. Ponta Grossa, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n1/23031.pdf>>. Acesso em 17 de abril de 2012

FERREIRA, M. de O., **Purificação da Glicerina Bruta Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Algodão**. Natal, 2009.

FRANÇA, S. C. A.; UGARTE, J. F. DE O.; SILVA, A. A. S. DA, **Minerais Aplicados À Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes**. Comunicação

Técnica Elaborada Para o Livro Rochas Minerais Industriais e o Meio Ambiente, parte 3, cap. 41, p. 933 – 959. Rio de Janeiro, 2008.

FREITAS, C. et al. **Interações e órbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997**. Revista de Saúde Pública, v. 38, n. 6, p. 751-57. São Paulo, 2004.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O., **Energia e Meio Ambiente no Brasil**. Estudos Avançados. São Paulo, 2007.

GOLDEMBERG, J; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T., **Bioenergia no Estado de São Paulo**. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008. 32 e 85p.

GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L., **Prog. Energy Combust Sci**, v. 24, p. 125, 1997.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; MESQUITA, J. P. DE; MARTELLI, P. B. M.; GORGULHO, H. DE F. **Adsorção de Fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino**. São João Del Rei/ MG, 2006.

HERRERA, C. G., **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 121, 1995.

ITAL – instituto de tecnologia de alimentos – Disponível em <<http://www.ital.sp.gov.br/>> Acesso em: 22 de maio de 2012.

JANNUZZI, G. M.; SWISHER, J. N. P., **Planejamento Integrado de Recursos Energéticos – Meio Ambiente, Conservação de Energia e Fontes Renováveis**. Editora Autores Associados, 1997.

JESUS, E. F. R., **A Importância do Estudo das Chuvas Ácidas no Contexto da Abordagem Climatológica**. Sientibus, n. 14, p. 143 – 153. Feira de Santana, 1996.

KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. **Estimativa dos Poluentes Emitidos pelos Ônibus e Microônibus de Campo Grande/ MS, Empregando como Combustível Diesel, Biodiesel ou Gás Natural**. Rio de Janeiro, junho/2006.

LIMA, P. C. R., **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Brasília, 2004.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M.H., **Glicerol**. In: **Manual dos Derivados da Cana-de-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Cap. 5.4, p. 393 – 397. Brasília, 1999.

LOPES, T. J. **Desenvolvimento de Estratégia para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais**. Florianópolis, 2006.

LUNETTA, V. N.; **Atividades práticas no ensino da Ciência**. Revista Portuguesa de Educação, v. 2, n. 1, p. 81-90, 1991.

LUZ, A. B. DA; ALMEIDA, S. L. M. **Atapulgita e Sepiolita**. Manual CETEM – Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, Cap. 9. Rio de Janeiro, 2005

MASJUK, H.; SAPUAN, M. S., **Am. Oil Chem. Soc**, v. 12, p. 609, 1995.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; **Renew. Sustain. Energy Rev**. V. 10, p. 248, 2004.

MORITA, T.; **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes – Padronização, Preparação, Purificação**. São Paulo – SP, 1972. Editora Edgard Blücher LTDA.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel**. Química nova, v. 32, n. 3, p 639-648. Rio de Janeiro, 2009.

Disponível em:
<http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:Ks_NrW4KIHQJ:scholar.google.com/+glicerina&hl=pt-BR&as_sdt=0,5>. Acesso em 05 de abril de 2012.

MUCCIACITO, J. C., **Conceitos e Aplicações do Carvão Ativado**. Revista Meio Filtrante, ano V, edição n. 12. Santo André, 2006.

NaturalTec – Tratamento de Água. Disponível em:
<www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>. Acesso em 02 de abril de 2013.

OECD SIDS. **Glycerol CAS Nº: 56-81-5**: Paris, Unep Publications, 2002. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/56815.pdf>>. Acesso em: 22 de maio de 2012.

OLIVEIRA, M., **Novo uso para a glicerina se desenvolve**. Revista Pesquisa FAPESP, 2008.

PAIVA, L. B de; MORALES, A. R., **Avaliação da Argila Bentonita Nacionais e Argentinas Quanto ao Potencial de Obtenção de Argila Organofílicas Visando à Aplicação em Nanocompósitos Poliméricos**. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007, Salvador. Artigo. Campinas, 2007. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/51cbc/artigos/51cbc-1-15.pdf> Acesso em: 19 de outubro de 2010.

PARENTE, E.J. Biodiesel: **Uma aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza, 2003.

PLÁ, J. A., **Perspectivas do Biodiesel no Brasil**. v. 30, n. 2, p. 179-190. Porto Alegre, set. 2002.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U., **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento Para Laboratório de Química Geral**. Química Nova v. 30, n. 5, p. 1374 - 1389. Campinas, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a54v30n5.pdf>> Acesso em: 27 de maio de 2012.

ROCHA, C. F.; GNOATO, V. E. **Purificação de Óleos Vegetais e Quantificação dos Gases Liberados na Queima Destes Óleos em Motores à Diesel Adaptados**. 2008. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

RUTHVEN, D.M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Willy & Sons. New York, 1984.

SALVADOR, A. F.; MACHADO, A. dos S.; SANTOS, E. P., **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal**. In: I Congresso da Rede Brasileira de tecnologia do biodiesel, 2006, Brasília. Artigo. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf> Acesso em: 19 de outubro de 2010.

SANTOS, C. F. P.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V., **Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre (II) em Solução**. Natal, 2002.

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H., **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus**. Colorado, Maio, 1998. Disponível em <<http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>>. Acesso em 27 maio de 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. VARGAS, M. J. **Chem. Soc.**, v. 9, p. 190, 1998.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas Bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais**. Campina Grande/PB, 2008.

SILVA, C. X. DE A; GONÇALVES, V. L. DA C.; MOTA, C. J. DE A. **Obtenção de Aditivos Oxigenados para Gasolina a Partir da Glicerina de Produção do Biodiesel**. In: 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007, Campinas-SP. Artigo. Rio de Janeiro, 2007

SILVA, E. F. DA, **Produção de Biodiesel Metílico a Partir de Óleo Residual**. Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, M. L. G., **Obtenção e Caracterização de Argila Piauiense Paligorsquita (Atapulgita) Organofilizada para Uso em Formulações Cosméticas**. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Teresina, 2011.

VASQUES, E. de C., **Adsorção de Glicerol, Mono e Diglicerídeo Presentes no Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Soja**. Curitiba, 2010.

VIESSER, R. V., **Purificação da Fase Glicerina Obtida a Partir da Produção do Biodiesel e Síntese do 1,3-Propanodiol**. Tese de mestrado Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

VIESSER, R. V., **Purificação da Glicerina Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Girassol Semi-Refinado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

VOLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; **Química Orgânica: Estrutura e Função**, Bookman: Porto Alegre, 2004.

YANG, J.; SANCHEZ-CORTEZON, E.; PFÄNDER, N.; WILD, U.; MESTL, G.;
FIND, J.; SCHLÖG, R. **Reaction of no with Carbonaceous Materials: III
Influence of the Structure of the Materials.** Berlin, 1999.

APÊNDICE A – Cálculo da Determinação da Quantidade de Hidróxido de Sódio

Para fazer a determinação da quantidade de Hidróxido de Sódio, catalisador utilizado na produção do biodiesel, presente na glicerina foi realizada uma titulação das amostras de 1,015 g de glicerina bruta, em duplicatas:

$$\text{Volume}_{\text{gasto de HCl}} = 8,2 \text{ mL} = 0,0082 \text{ L}$$

Para se obter a massa de ácido clorídrico gasto nessa titulação, utiliza-se a fórmula:

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{massa de ácido clorídrico gasto}}{\text{massa molar} \times \text{Volume gasto na titulação (L)}}$$

$$0,089 = \frac{\text{massa de HCl gasto}}{36,5 \times 0,0082}$$

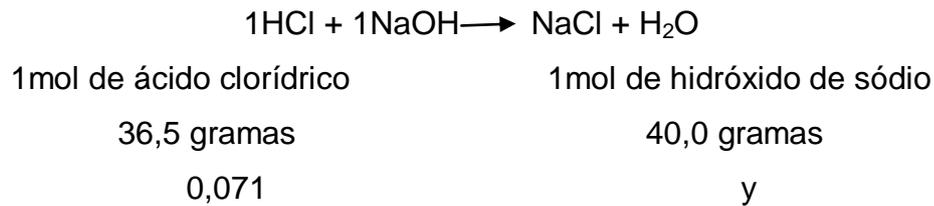
$$\text{Massa de ácido clorídrico gasto} = 0,026 \text{ g}$$

Sabendo-se que o ácido clorídrico utilizado apresentava título de 37%, então deve-se considerar que a massa de ácido clorídrico gasto considerando a sua pureza, “x”, é:

$$\begin{array}{cc} 37 \text{ g ácido clorídrico puro} & 100\text{g ácido clorídrico impuro} \\ 0,026\text{g} & x \end{array}$$

$$x = 0,071\text{g}$$

Sendo 1:1 a relação estequiométrica entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) e conhecendo a massa de ácido clorídrico gasto (0,071g), pode-se chegar na massa de hidróxido de sódio presente em 1 g de glicerina bruta representada por “y”:



$$y = 0,078 \text{ g em } 1,015 \text{ g de glicerina.}$$

Portanto: 0,0768 g de catalisador/g de glicerina bruta

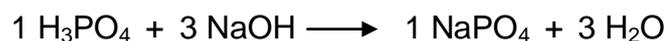
Sabendo a massa de hidróxido de sódio em 1 g de glicerina bruta, deve-se considerar que sua pureza é de 98% para obter a massa de catalisador que está presente em 1 g de glicerina bruta, representado por “w”, logo:



$$w = 0,078 \text{ g/ g de glicerina bruta}$$

APÊNDICE B – Equação e Cálculo das Proporções de Ácido Fosfórico para o Catalisador

Sabendo que o catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH), a equação para sua neutralização com ácido fosfórico é:



Utilizando a massa de hidróxido de sódio em 1g de glicerina bruta encontrada no Apêndice A, 0,081 g, e respeitando a relação estequiométrica, a proporção de 1:3 de ácido fosfórico para hidróxido de sódio, porém, o ácido fosfórico reage também com os ésteres, além do catalisador, hidrolisando-os a ácidos graxos. Então, é usado um excesso de ácido na proporção 2:3 (ácido:catalisador) para converter os ésteres e sabões a ácidos graxos, a massa de ácido fosfórico necessária para

neutralizar o catalisador presente em 1 g de amostra de glicerina, simbolizada por “y” é encontrada pela seguinte relação:

2 mol de ácido fosfórico	3 mols de hidróxido de sódio
196 g	120 g
y	0,078

$$y = 0,1274 \text{ g de ácido fosfórico/ g de glicerina bruta}$$

Tendo consciência que o ácido fosfórico utilizado apresentava título de 85%, então deve-se considerar que a massa de ácido fosfórico necessária para neutralizar o catalisador considerando a pureza do ácido, “w”, é:

85 g puro	100 g impuro
0,1274	w

$$w = 0,15 \text{ g de H}_3\text{PO}_4/\text{ g de glicerina}$$

Sendo o ácido fosfórico encontrado na forma líquida, para saber o volume necessário para neutralizar a massa de catalisador existente em 1 g de amostra de glicerina, a partir da sua massa, utiliza-se a sua densidade, 1,685 g/mL:

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

$$1,685 \text{ g/mL} = \frac{0,15}{\text{volume (V)}}$$

$$\text{Volume} = 0,089 \text{ mL/ g de glicerina}$$

APÊNDICE C – Cálculo da concentração real de glicerol nas amostras.

Considerando a equação da reta da curva de calibração como $y = 61,184x + 0,0362$, para descobrir a concentração real (x), isola-se o x e substitui o y pelas respectivas absorbâncias:

$$x = (y - 0,0362) / 61,184.$$