

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina.

Campus Jaraguá do Sul

Curso Técnico em Química (Modalidade: Integrado)

Carolina Nilsen Zappelline

Diele Emilene Mayer

João Vitor Menel

Roberta Alyson Walicoski Paz Trindade

Stefani Matilde Ferreira Ramos

Vanessa Cristini Porath

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DO BIODIESEL PARA FUTURA
APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

Jaraguá do Sul, 2016

Carolina Nilsen Zappelline

Diele Emilene Mayer

João Vitor Menel

Roberta Alyson Walicoski Paz Trindade

Stefani Matilde Ferreira Ramos

Vanessa Cristini Porath

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DO BIODIESEL PARA FUTURA
APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando Saberes” do Curso Técnico em Química (Modalidade: Integrado) do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul.

Orientador: Dr. Daniel Alfonso Spudeit

Co-orientadora: Dra. Luciana Valgas de Souza

Jaraguá do Sul, 2016

SUMÁRIO

1. TEMA.....	3
2. DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	3
3. PROBLEMA.....	3
4. HIPÓTESES.....	3
5. OBJETIVOS.....	3
4.1 Objetivo Geral.....	3
4.2 Objetivos Específicos.....	3
6. JUSTIFICATIVA.....	4
7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
7.1 Óleo de Cozinha.....	5
7.2 Biodiesel.....	6
7.3 Síntese do Biodiesel.....	7
7.4 Glicerol.....	9
7.5 Glicerina.....	10
7.6 Tratamento da Glicerina Bruta.....	10
7.6.1 Grau de Pureza e Caracterização da Glicerina Bruta e Pura.....	12
8. METODOLOGIA.....	12
8.1 Síntese de Biodiesel.....	13
8.2 Caracterização da Glicerina Bruta.....	13
8.3 Purificação da Glicerina.....	15
8.4 Determinação do Glicerol/Pureza da Glicerina.....	16
8.5 Caracterização da Glicerina Pura.....	17
9. CRONOGRAMA.....	18
REFERÊNCIAS.....	18

1. TEMA

Purificação da glicerina proveniente do biodiesel para futura aplicação industrial.

2. DELIMITAÇÃO DO TEMA

Produção e purificação da glicerina proveniente do biodiesel e caracterização para possível aplicação na indústria.

3. PROBLEMA

É possível purificar a glicerina proveniente do biodiesel, feito a partir do óleo de soja utilizado, de maneira a obter a pureza necessária para a utilização na indústria?

4. HIPÓTESES

- É viável a purificação da glicerina com baixo custo econômico em comparação teórica com outros tratamentos;
- É possível produzir algum produto utilizando a glicerina tratada com fins comerciais;
- O grau de pureza da glicerina tratada será acima de 60%;
- Os resíduos provenientes do tratamento da glicerina não trarão prejuízos a sociedade e ao meio ambiente.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GERAL

Purificar a glicerina resultante do processo de síntese de biodiesel com óleo residual de cozinha.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar/tratar a glicerina residual de biodiesel;

- Obter uma porcentagem de pureza da glicerina igual ou acima de 60%;
- Caracterizar a pureza da glicerina bruta e da glicerina tratada, a partir dos parâmetros determinados;
- Realizar um estudo para as possibilidades de utilização da glicerina na indústria, a partir do seu percentual de pureza.

6. JUSTIFICATIVA

O crescente desenvolvimento social associado com o desenvolvimento tecnológico, e ao aumento da população, exige uma demanda grande de energia, o que acarreta no desenvolvimento de problemas ambientais, como poluição e desmatamento, entre outros (IDEC *et al.*, 2005, p.14). Assim sendo, a busca por fontes alternativas que sejam mais limpas e renováveis cresce a cada ano.

De acordo com Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 20--) o Brasil é responsável por 27% da produção mundial de soja, produzindo 9 bilhões de litros de óleos vegetais por ano. Desse volume produzido, 1/3 vai para óleos comestíveis. O consumo *per capita* fica em torno de 20 litros/ano (ECÓLEO, 2016). Segundo Santos (2009, Apud GOMEZ, 2013, p. 2) no Brasil são descartados 9,0 bilhões de litros/ano de óleo residual, no qual apenas 2,5% é reciclado, o restante é descartado inadequadamente junto ao meio ambiente.

Diversos projetos visam a reutilização do óleo de cozinha, dentre os quais podemos destacar a sua incorporação na produção do biodiesel, biocombustível produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais com um álcool na presença de um catalisador. Essa reação tem como principal subproduto a glicerina, estima-se que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados 10 m³ de glicerina. Entretanto, com o aumento na produção do biodiesel, impulsionado por políticas governamentais, a glicerina passou a ser um inconveniente. A queima em caldeiras, visando o aproveitamento do seu poder calorífico, é uma das finalidades mais empregadas ultimamente, porém, a liberação de compostos tóxicos durante a queima da glicerina, como a acroleína, é um problema ambiental que pode inviabilizar esse processo (MENDES, 2012, p. 02, Apud DE BONI, 2008)

Com base nisso, o presente trabalho visa estudar diferentes metodologias para purificação da glicerina proveniente do biodiesel para posterior aplicação na indústria.

7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

7.1 Óleo de Soja

De acordo com a Associação Brasileira do Agronegócio (ABAG, 2015, p.04) nos últimos 50 anos a produção mundial de soja multiplicou-se por dez e chegou a 269 milhões de toneladas. Até 2050, a FAO (*Food And Agriculture Organization*) prevê que a produção irá quase dobrar, chegando a 515 milhões de toneladas.

O Brasil é hoje o segundo maior produtor mundial de soja, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Na safra 2014/15 cultivamos 31,3 milhões de hectares projetando chegar a 117,8 milhões de toneladas na safra 2023/24, segundo Relatório de Projeções do Agronegócio do Ministério da Agricultura (ABAG, p.04). A indústria nacional transforma, por ano cerca de 30,7 milhões de toneladas de soja, produzindo 5,8 milhões de toneladas de óleo comestível e 23,5 milhões de toneladas de farelo protéico (MAPA, 2015).

Óleos são substâncias insolúveis em água, de origem animal ou vegetal. O óleo vegetal é composto principalmente por triglicerídeos (resultante da condensação de glicerol e ácidos graxos). O óleo de soja classifica-se como ácido linoleico sendo considerado insaturado. (KUNZLER *et al*, p.14, 2011).

O óleo de cozinha utilizado para fazer frituras faz parte de um dos resíduos gerados diariamente nos lares, indústrias e estabelecimentos do país (KUNKEL, 2010, p.51). O mesmo acaba sendo descartado em pias, lixo e em esgotos, acarretando em problemas ambientais, como entupimento de canos, mau cheiro, entre outros. De acordo com a Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de Óleo Comestível (ECÓLEO) mais de 200 milhões de litros de óleos usados por mês acabam em rios e lagos comprometendo o meio ambiente de hoje e do futuro (ECÓLEO, 2016). Cada litro de óleo despejado no esgoto tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água. Essa quantidade corresponde ao consumo de uma pessoa durante 14 anos (SABESP, 2010 Apud KUNKEL, 2010, p.53).

Vários são os fatores positivos quando se utiliza o óleo residual de fritura para produção de algum tipo de material. Tanto melhorias para o ambiente como para sociedade podem ser facilmente visualizados, como: redução da emissões de gases do efeito estufa,

além de fermentar a geração de empregos no setor agrícola, através de postos de trabalho e investimentos de novas indústrias (SILVEIRA; VIEIRA, 2014).

7.2 Biodiesel

Um dos produtos derivados do óleo vegetal é o biodiesel (ENCARNAÇÃO, 2008, p. 01). De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como “um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais” podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de petróleo (SILVA, 2014; Apud ANVISA, 2008).

Segundo a National Biodiesel Board (2014, Apud FRANCESCHINNI, 2014), as principais características do biodiesel e suas vantagens, quando comparado ao diesel são:

1. É livre de enxofre e compostos aromáticos, possui alto número de cetanos, ponto de combustão ideal, ótima lubrificidade, não é tóxico, é biodegradável e é menos viscoso;
2. Apresenta teor médio de oxigênio (em torno de 11%);
3. É menos poluente, emite um número menor de partículas de carbono (como CO e óxidos sulfúricos);
4. Reduz o aquecimento global, é economicamente mais atraente, valoriza os subprodutos de atividades agroindustriais e aumenta os investimentos nas atividades rurais.

O Brasil utiliza hoje cerca de 30 milhões de litros de óleo de fritura para processar biodiesel. Cada litro de óleo de cozinha reutilizado gera 980 mililitros (mL) do biocombustível (APROBIO, 2016).

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010 (PORTAL BRASIL, 2011).

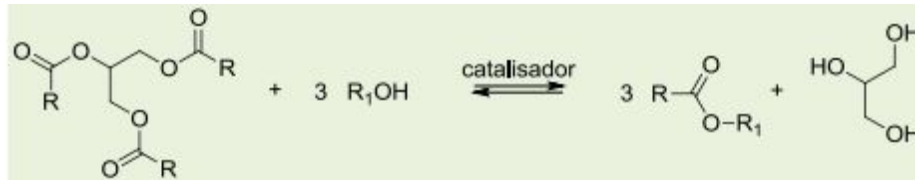
Em 2005 o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) lançou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, decretando uma lei que determina a adição de biodiesel ao óleo diesel derivado do petróleo, sendo que o

combustível proveniente da mistura de dois óleos, recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel, sendo B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20%, até chegar ao B100, que é o biodiesel puro (FREITAS, 2013, p.45 Apud SILVA; FREITAS, 2008). Em 2016 foi sancionada uma lei que aumenta os percentuais de adição de biodiesel vegetal ao óleo diesel fóssil, assim, o índice da mistura passará dos atuais 7% para 8% até 2017, com o incremento de um ponto percentual a cada 12 meses — ou seja: 9% até 2018; e 10% até 2019 (PORTAL BRASIL, 2016). Com isso, além de aumentar o percentual do biodiesel no diesel, aumentará também a produção de biodiesel, e assim haverá mais glicerina sendo descartada.

7.3. Síntese do Biodiesel

A síntese do biodiesel envolve, basicamente, a transesterificação, em que um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (RAMOS *et al.*, 2011, p. 391).

Figura 1: Alcoólise dos óleos vegetais



Fonte: RAMOS *et al.*, 2011, p. 391.

O processo mais comum de síntese do biodiesel é a transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo, em que os catalisadores utilizados são os alcóxidos metálicos, sendo que estes podem ser produzidos *in situ* (Figura 2), ou adicionados diretamente ao meio de reação, mediante a dissolução de NaOH (Hidróxido de Sódio) ou KOH (Hidróxido de potássio) no álcool utilizado no processo de transesterificação (RAMOS *et al.*, 2011, p. 391).

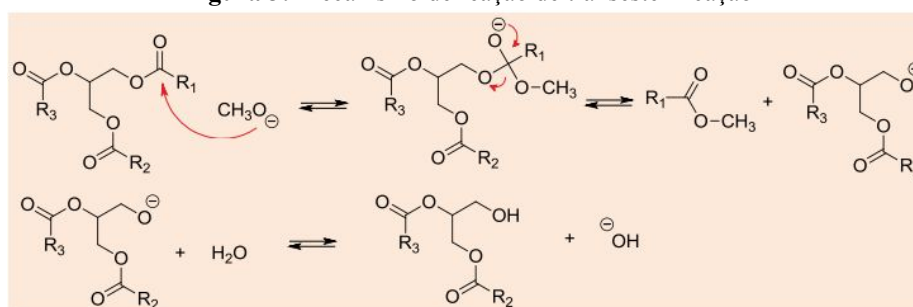
Figura 2: Produção *in situ* de íons alcóxidos



Fonte: RAMOS *et al.*, 2011, p. 391.

A reação dos íons hidróxido com o álcool gera alcóxido e água. Quando alcóxidos metálicos são adicionados diretamente ao meio de reação, fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (Figura 3) (RAMOS *et al.*, 2011, p. 392).

Figura 3: Mecanismo de reação de transesterificação

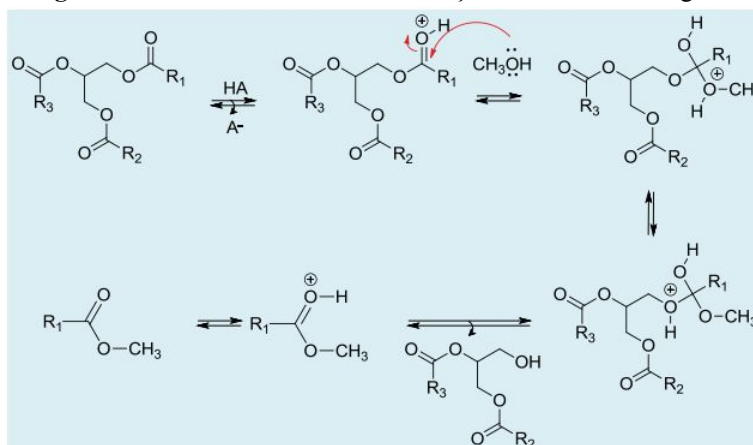


Fonte: RAMOS *et al.*, 2011, p. 392.

A razão molar (RM) estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, é utilizado usualmente excesso de álcool 6:1 ou 12:1, para deslocar o equilíbrio químico a fim de intensificar a produção de ésteres graxos. A alcoólise em meio alcalino é sensível à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com a base, que é o catalisador, levando a formação de sabões que inibem a alcoólise ou diminuem o rendimento do processo (RAMOS *et al.*, 2011, p. 392).

O processo de transesterificação também pode ser conduzida em meio ácido homogêneo, sendo uma das vantagens em relação ao uso dos catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não afetam o processo, pois estes podem ser esterificados, mas as reações devem ser conduzidas com elevadas RM, como 30:1. Os catalisadores mais comuns são os ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico. Sendo que neste processo, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, formando um carbocátion, que em seguida, a partir do álcool, sofre um ataque nucleofílico formando um intermediário tetraédrico e após a transferência de próton, têm-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster graxo. O processo é repetido mais duas vezes, levando a formação de um mol de glicerol e de mais duas moléculas de ésteres graxos (Figura 4) (RAMOS *et al.*, 2011, p. 393).

Figura 4: Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais



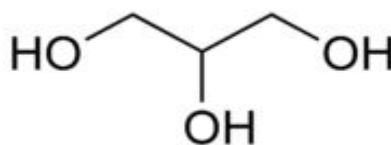
Fonte: RAMOS *et al.*, 2011, p. 393.

Após a reação, a massa reacional final é constituída de duas fases que podem ser separadas por decantação e/ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos de álcool utilizado, de água e de impurezas. A fase menos densa é constituída pela mistura de ésteres metílicos ou etílicos, com excessos reacionais de álcool e de impurezas (MMA, 2006).

7.4 Glicerol

O glicerol é um composto que ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais. O glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, nomeado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como propan-1,2,3-triol. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e viscoso, e pode ser obtido a partir de fontes naturais ou petroquímica (BEATRIZ *et al.*, 2010). O glicerol também é solúvel em água e essa propriedade se dá pela presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol, mostrado na Figura 5.

Figura 5: Estrutura do Glicerol



Fonte: Google Imagens.

Uma quantidade significativa de glicerol pode ser produzida a partir do álcool alílico, por via fermentativa, e através de hidrogenação de carboidratos. Em 1949 o glicerol começou a ser produzido pela síntese do propeno (derivado do petróleo) mas essa atividade vem decaindo em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel (BEATRIZ *et al.*, 2010). O glicerol, presente na glicerina residual do biodiesel, apresenta cerca de 20% de impurezas que variam de acordo com o óleo e o tipo de catálise empregada na produção do biodiesel.

7.5 Glicerina

A glicerina é conhecida por diversos nomes, dependendo do seu grau de pureza (CORDOBA, 2011). A substância pura é chamada de glicerol, enquanto o termo glicerina é empregado para denominar as misturas com diferentes graus de pureza (CORDOBA, 2011).

Segundo Ferreira (2009) “A glicerina bruta é uma matéria-prima de alto valor agregado que pode ser empregada em uma ampla variedade de produtos como, cosméticos, químicos, farmacêuticos, todavia o seu uso é condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%”. Ainda, a glicerina se apresenta como um líquido viscoso, inodoro, incolor, higroscópico, solúvel em água e álcool e insolúvel em éter e clorofórmio (APOLINÁRIO *et al.*, 2012).

Para Simonelli *et al* (2011) “A glicerina consegue ser empregada em vários tipos de indústrias devido às suas propriedades físico-químicas”. Ela é comumente utilizada em indústrias de cosméticos (como pasta de dentes, cremes hidratantes e desodorantes), farmacêutica (como xaropes e antibióticos), alimentícia (como na fabricação de resinas e aditivos) e ainda, pode ser utilizada na fabricação de tabaco.

7.6 Tratamentos da Glicerina Bruta

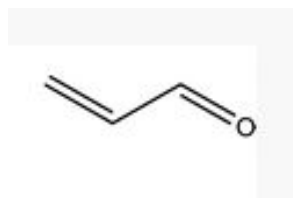
A glicerina tem uma importância enorme na indústria, mas acaba vindo com resíduos do processo de obtenção do biodiesel, o que dificulta o seu tratamento. Entre outras substâncias, segundo Mendes *et al* (2012), a glicerina pode vir misturada à água, ácidos graxos e sabões. Assim, para que ela possa ter diversas aplicações industriais, é necessário que passe por alguns tratamentos a fim de atingir um bom grau de pureza (MENDES, 2012).

Para tanto, faz-se necessário um processo de transesterificação, reação onde as moléculas dos óleos e de gorduras (triacilgliceróis) são separados em ácidos graxos e glicerina (LARSEN, 2009 Apud MENDES, 2012), o que possibilita um melhor e mais eficiente tratamento para a purificação da glicerina. Ainda, a glicerina obtida no processo de produção do biodiesel não é pura; ela apresenta um grau de pureza de, aproximadamente, 30% (LOPES *et al.*, 2014), tornando-a imprópria para o uso em diversas empresas.

Por este motivo, se propõe várias metodologias para proceder com o tratamento, que em geral consistem nas seguintes etapas (MENDES *et al.*, 2012):

1. Queima do produto para o aproveitamento de seu poder calorífico; porém, este processo está em desuso pois libera gases poluentes e tóxicos (como acroleína, figura 6, que é cancerígeno) à atmosfera (VAN GERPEN *et al.*; 2002 Apud MENDES, 2012);

Figura 6: Estrutura da acroleína.



Fonte: SHIJU, N.R.,(2010)

2. Uso da glicerina bruta para a formação de briquetes (lenha artificial), que é também uma forma de combustão da glicerina;
3. Hidrólise e destilação da glicerina bruta; é processo que permite a recuperação do excesso de álcool utilizado na reação de transesterificação, da glicerina existente na glicerina bruta e, ainda, permite a retirada dos sais de catalisador.

Ainda, para Lopes *et al* (2014), outro método de purificação da glicerina que vêm crescendo é o método de troca iônica, que apresenta grande simplicidade e baixo custo. Este processo “consiste na passagem de material pré-filtrado por sucessivos leitos de resinas” (OPPE *et al.*, 2008, Apud FERREIRA, 2009).

Na Tabela 1 pode-se ver uma comparação entre os processos convencionais e o de troca iônica:

Tabela 1: Comparação entre Processos de Tratamento da Glicerina

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

Fonte: BAILEY; HUI, 2005 Apud HOFMANN D. S.; GALVAN, D., 2011, p. 24. Adaptada.

Observa-se que o método convencional proporciona uma maior flexibilidade, porém, há um maior gasto de água e energia. Já o método de troca iônica utiliza uma menor quantidade de energia e água, porém, não pode ser utilizado para a glicerina com alto teor de sais, pois os mesmos irão saturar rapidamente (BAYLE; HUI, 2005, Apud HOFFMANN *et al*, 2011).

Ainda, o carvão ativado vem sendo muito utilizado em técnicas de tratamento da glicerina; ele também é utilizado no tratamento de água, ar, efluentes, entre outros. Para Guaramex (2011) e Boni (2008) (Apud HOFFMANN *et al*, 2011) o carvão ativado é utilizado para purificar produtos, além de remover cores, odores e contaminantes. Isso porque, segundo Hoffmann (2011), o carvão ativado exibe uma alta porosidade interna, apresentando micro, meso e macroporos em seu interior que retêm as impurezas.

7.6.1 Grau de Pureza e Caracterização da Glicerina Bruta e Pura

Segundo Mendes (2012) “A glicerina oriunda do processamento do biodiesel, cuja concentração é em torno de 58%, é denominada comercialmente glicerina loira”.

Para Fiuza *et al* (2014), a glicerina oriunda de cada fonte de produção tem impurezas de natureza química distinta, por isso faz-se necessário processos específicos para tratá-la. Assim, é importante que a glicerina bruta (ou loira) passe por processos de caracterização, onde deve-se observar: a aparência, índice de acidez, densidade, pH, condutividade elétrica, umidade e teor de glicerol (FERREIRA, 2009).

Como já citado, a glicerina tem demandas em várias indústrias, e cada uma estabelece um grau preciso de pureza, para que glicerina seja aceita. Fiuza *et al* (2014) cita que para a

indústria farmacêutica necessita que o grau seja apresentado >99,5%, e já em outras áreas como alimentícia, de bebida, tabaco e resinas o grau é menor, sendo de 95%.

Assim, se faz necessário que a glicerina pura passe por alguns estudos e que se estabeleça suas características a fim de uma futura aplicação. Segundo Ferreira (2009), são verificados: aparência, determinação de presença de cloretos, acroleína, glicose, substâncias amoniacais, sulfatos e sacarose; além disso, são verificados pH, condutividade elétrica, densidade e teor de glicerol.

8. METODOLOGIA

8.1 Síntese do Biodiesel

A síntese do biodiesel é feita por transesterificação, utiliza-se uma massa de óleo de 300,0 g junto à dissolução de hidróxido de potássio (NaOH) em metanol anidro (1,25 % m/v) para a catálise básica ser feita. Esse processo, ainda com agitação de 800 rpm através de um agitador magnético e temperatura controlada em 60 ± 2 °C durante 20 m e 16 s (LOPES, A. P. *et al.*, 2014).

Após a reação de transesterificação a massa resultante é constituída de duas fases que vão ser separadas por centrifugação seguida de decantação (MENDES, *et al.*, 2012), sendo uma delas a glicerina loira que irá passar pelo processo de purificação

8.2 Caracterização da Glicerina Bruta

Tendo como base os estudos de Ferreira (2009), serão analisados:

8.2.1 Aparência:

Para esta observação, será colocado 50 mL de glicerol em um tubo de ensaio, e este será colocado contra um fundo branco. Segundo a Farmacopéia Homeopática Brasileira (2003) e Morita e Assumpção (1972) (Apud FERREIRA, 2009) “a cor observada não deve ser mais intensa que a cor apresentada por uma solução aquosa padrão de cloreto férrico a 0,8 % (m/v), observada em tubo igual ao empregado para a amostragem em análise”.

8.2.2 Índice de Acidez:

Para este processo será seguida a metodologia recomendada pela *American Oil Chemist's Society*. Serão pesados 4 g de amostra, onde será adicionado 80 mL de álcool isopropílico (99,8%); então, a mistura será aquecida até total diluição da mesma. Após, será adicionada 1 mL de fenolftaleína (1%) e a mistura será titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M. Ao final, será feito o seguinte cálculo:

Equação 2: Índice de Acidez

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{S \times N \times 56,1}{W} \quad 1$$

Além desta metodologia o grupo buscará a partir de pesquisas bibliográficas verificar outras possíveis metodologias condizentes.

8.2.3 Densidade;

8.2.4 Potencial Hidrogeniônico (pH):

Será utilizado o pHmetro para a medição de 30 mL da amostra.

8.2.5 Umidade:

Será utilizado um método gravimétrico, onde serão depositadas 10 g de amostra em uma placa de petri, que ficará durante 1 hora na estufa à 100 °C; após esse tempo, a placa irá resfriar em um dessecador. Então, a placa será pesada; segundo Ohlweiler (1981, Apud FERREIRA 2009) “a diferença entre a massa da amostra inicial e final é a quantidade de água”.

8.2.6 Teor de Glicerol.

8.3 Purificação da Glicerina

Para produzir uma glicerina com alto grau de pureza, é necessário o emprego de operações unitárias, como a evaporação/destilação (método convencional), adsorção e troca iônica (MOTA, 2012). As operações unitárias, ou também conhecidas como etapas de pré tratamento da glicerina, são constituídas de basicamente quatro etapas, sendo elas

¹ S: volume de NaOH utilizado (mL);
N: normalidade da solução de NaOH;
W: massa da amostra (g).

respectivamente: lavagem da glicerina com hexano, acidificação, centrifugação, neutralização da glicerina e precipitação por antisolvente (*Salting outing*).

A metodologia de tratamento adotada e adaptada, considerando a possibilidade de execução, pode ser observada no fluxograma abaixo (Figura 7).

Figura 7: Processos de Pré-Tratamento da Glicerina



Fonte: Elaborado pelo grupo.

Após a separação da glicerina e do biodiesel ocorre a lavagem da mesma com hexano, em um funil tampado e depois agitado. Essa mistura permanecerá em repouso para separação das fases, e após a separação das mesmas o hexano será recuperado por evaporação rotativa.

O próximo passo é a acidificação, onde a glicerina resultante da lavagem com solvente é aquecida a 60 °C e titulada lentamente com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3,0 M até atingir o pH=4. Então, a mistura ficará em repouso para que ocorra decantação, onde a glicerina (que se depositará na fase inferior) irá se separar dos ácidos graxos presentes (na fase superior).

Posteriormente, na etapa três, haverá uma centrifugação do conteúdo acidificado (fase mais densa) a 5000 rpm por 5 m, para melhorar o rendimento da glicerina bruta.

Em seguida é feita a neutralização da glicerina. Ela é realizada a temperatura ambiente com a adição lenta de hidróxido de sódio (NaOH) 6,0 M até obter um pH entre 6,5 e 7,5.

Em continuidade será realizada a adsorção por carvão ativado, procedimento que normalmente é empregado posteriormente, para a remoção de pigmentos, odor e possíveis íons metálicos. Baseando-se nos experimentos de Mota (2012) será utilizado o carvão ativado, devido ao melhor desempenho em relação a outros adsorventes, tendo sua melhor eficiência quando em contato com a solução por 60 m, em condições padrão (1% p/p adsorvente, 40 °C, 750 rpm). A massa de glicerina loira (usualmente de 100 g) é adicionada a um béquer, seguida de uma determinada quantidade de adsorvente (faixa de 0,1 g a 2 g) seco em estufa por 2 horas a 105 °C±5 °C. A glicerina presente no béquer é adicionada ao banho termostático aquecido à temperatura de interesse sob agitação. Após 60 m, a amostra líquida retirada sofrerá uma remoção do adsorvente por filtração a vácuo.

Por fim, uma etapa a mais que contribuirá para que os sais presentes na solução final precipitem: o *salting-outing*. Essa fase também é conhecida como precipitação por antisolvente, onde o solvente precipita algumas substâncias presentes no meio para a separação de impurezas, por isso leva essa denominação, sendo um método rápido e simples no qual se adiciona etanol na proporção 2:1, em relação ao volume de glicerina e centrifuga-se a mistura para separação do precipitado. O solvente da mistura (etanol) é removido por evaporação rotativa.

8.4 Determinação do Glicerol/Pureza da Glicerina

Para efeitos de comparação será realizado a determinação da quantidade de glicerol presente na glicerina bruta e na purificada, o procedimento para a determinação da quantidade de glicerol acontecerá a partir do método de periodato de sódio (NaIO₄), que consiste na diluição da amostra previamente pesada, aproximadamente 0,1000 g, em 5 mL de água destilada, com a adição de 2 a 3 gotas de verde de bromocresol, será feita a acidificação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1 M, até atingir o pH= 4, já a neutralização será feita com hidróxido de sódio (NaOH) 0,05 M até o aparecimento da coloração azul e adição de 10 mL de periodato de sódio 0,280 M. A amostra será mantida no escuro por 30 m, em seguida será adicionado 1 mL de etilenoglicol 99,5%, e ficará por mais 20 m no escuro. Logo após, a

amostra será diluída a um volume de 30 mL com água destilada e a titulação ocorrerá com hidróxido de sódio 0,125 M, sob agitação magnética, com auxílio de um pHmetro para a determinação do pH ao final da titulação, que deve ser igual a 8,1 (LOPES, 2012 Apud FERREIRA, 2009). O percentual de glicerol será determinado pela Equação 1:

Equação 1: Percentual de Glicerol

$$\text{Glicerol (\%m/m)} = [9,209 \cdot N \cdot (V1 - V2)] / m^2$$

8.5 Caracterização da Glicerina Pura

Ainda tendo como base os estudos de Ferreira (2009), se observará:

8.5.1 Aparência:

A metodologia utilizada será igual a já apresentada na sessão anterior;

Presença de Cloretos: em uma solução de 10 g de glicerol será adicionada 5 gotas de uma solução de nitrato de prata (1%), a solução será agitada, se a mesma ficar turva é porque há presença de cloretos;

8.5.2 Presença de Acroleína, Glicose e Substâncias Amoniacais:

Serão misturadas 5 mL de glicerol com a mesma proporção de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (10%); essa mistura será aquecida a 60 °C por 5 m. Ao final, a mistura não deve ter coloração amarelada nem deve haver desprendimento de amônia;

8.5.3 Presença de Sulfatos: E

Em uma amostra de 300 mL de glicerol (10%, m/v) será adicionada 3 gotas de uma solução de ácido clorídrico (10%, m/v) e 5 gotas de uma solução de cloreto de bário P.A. (1%); não deve haver turbação nem precipitação;

8.5.4 Presença de Sacarose:

Em 4 mL de glicerol será adicionada 6 mL de ácido sulfúrico 0,5 M e a solução será aquecida por 1 m. Quando a mesma resfriar, a solução será neutralizada com hidróxido de sódio 0,5 M. Será adicionado 5 mL de reagente de Fehling³ e a mistura será aquecida até entrar em ebulição, por 1 m ao final, a mistura não deve ter coloração avermelhada.

² N: concentração do NaOH (mol.L⁻¹)

V1: volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

V2: volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL)

m: massa de amostra utilizada (g)

³ Este reagente é preparado dissolvendo 35,6 g de sulfato de cobre em quantidade suficiente de água purificada, completando um volume de 500 mL.

8.5.5 pH: a metodologia utilizada será igual a já apresentada na sessão anterior;

8.5.6 Densidade;

8.5.7 Teor de Glicerol.

9. CRONOGRAMA

Tabela 2: Cronograma

Atividade	Período (Meses)					
	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	
Laboratório	X	X	X	X		
Análise de dados		X	X	X		
Elaboração do Artigo			X	X	X	
Apresentação do artigo						X

Fonte: Elaborado pelo grupo.

REFERÊNCIAS

- ABAG: Associação Brasileira do Agronegócio. **O Futuro da Soja Nacional**. p.04. Disponível em: <<http://www.abag.com.br/media/images/0-futuro-da-soja-nacional---ieag---abag.pdf>>. Acesso em: 23 out 2015.
- ABIOVE: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **A Abiove**. São Paulo: São Paulo. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=historia&area=My0xLTU=>>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- APOLINÁRIO, Fagner Dimas Barreto; PEREIRA, Giliaster de Freitas; FERREIRA, Jonathan Pedro. **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**. 2012. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2406/1295>>. Acesso em: 20 out. 2016.
- APROBIO: Associação dos Produtores de Biodiesel no Brasil. **Brasil Recicla 30 Milhões de Litros de Óleo de Cozinha na Produção de Biodeisel**. 2016. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/2016/01/29/brasil-recicla-30-milhoes-de-litros-de-oleo-de-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>>. Acesso em: 21 out. 2016
- APROSOJA BRASIL: Associação dos Produtores de Soja do BRASIL. **Uso da Soja**. Brasília. 20--. Disponível em: <<http://aprosojabrasil.com.br/2014/sobre-a-soja/uso-da-soja/>>. Acesso em: 16 set. 2016.
- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSELETIVAS. **Quim. Nova**, Campo Grande, v. 34, n. 2, p.306-319, dez. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n2/25.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2016.
- CORDOBA, Aymer Y. Maturana. **Estudo da Combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. Tese - Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ECÓLEO: Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de óleo comestível. **Reciclagem**. 2016. Disponível em: <<http://ecoleo.org.br/projetos/6766-2/>>. Acesso em: 15 set. 2016.
- ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008, p.01. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2016.

FERREIRA, Marciolina de Oliveira. **Purificação da Glicerina Bruta Obtida a Partir da Transesterificação de Óleo de Algodão**. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M. de.; PEREIRA, C. de A. **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental**. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, RJ, 13 a 16 de outubro, 2008; 10p.

FIUZA, Raigene da Paz *et al.* **Processo de purificação de Glicerina Bruta**. v. 7, n. 1, p. 32-41. 2014. Disponível em: <<http://www.portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/viewFile/11496/8303>>. Acesso em: 24 out. 2016.

FRANCESCHINI, Tobias Bacchi. **Utilização de Óleo de Fritura Descartado Para a Produção de Biodiesel**. UFRGS, 2014. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/projenergia3/projetos/trabalhos-2014/trabalhos-2014-2/GRUPOJ.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2016.

FREITAS, Diedo Diniz; THOMÉ, Octavio Sanz dos Santos; BORDEAUX-REGO, Ricardo. **Avaliação do Impacto da Variação da Concentração de Biodiesel no Diesel Para a Rentabilidade do Negócio no Mercado Brasileiro**. v.13, n.4, p. 42. 2013. Disponível em: <http://www.producao.uff.br/conteudo/rpep/volume132013/RelPesq_V13_2013_04.pdf>. Acesso em: 28 set. 2016.

HOFFMANN, Diego da Silva; GALVAN, Diego. **Purificação da Glicerina Bruta Obtida da Alcoólise de Triglicerídeos**. 2011.46 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

IDEC: Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor; MMA - Ministério do Meio Ambiente; MEC - Ministério da Educação. **Manual da Educação para o Consumo Sustentável: Cidadania e Consumo Sustentável**. 2005, p. 14. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/educamb/_arquivos/consumo_sustentavel.pdf>. Acesso em: 16 set. 2016

KUNKEL, Neidi; REQUE, Patrícia Tambosi. **Quantificação do Óleo Residual de Fritura Gerado no Município de Santa Maria-RS**. Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, S. Maria, v. 11, n. 1, p. 51, 2010. Disponível em: <<http://sites.unifra.br/Portals/36/Tecnologicas%202010/05.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2016.

KUNZLER, Andréia Alaíde; SCHIRMANN, Angélica. **PROPOSTA DE RECICLAGEM PARA ÓLEOS RESIDUAIS DE COZINHA A PARTIR DA FABRICAÇÃO DE SABÃO**. p.15. 2011. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/524/1/MD_COGEA_2011_2_11.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2016

LOPES, Ana Paula. **PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2012, p. 43 - 44. Disponível em:
<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4818/1/AP_COPEQ_2012_1_01.pdf>.
Acesso em: 02 nov. 2016.

LOPES, A. P.; Canesin, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PAOLITO, G. F.; SEIXAS, F. **Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais**. Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (6), 1564-1582. data de publicação: 2014.

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Soja**. 2015. Disponível em:
<<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/vegetal/culturas/soja>>. Acesso em: 24 out 2016

MENDES, Danylo Bezerra; SERRA, Juan Carlos Valdés. **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 02, 2012. Disponível em:
<[http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2013,%20n.%2020%20\(2012\)/4.Glicerina%2023.11.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2013,%20n.%2020%20(2012)/4.Glicerina%2023.11.pdf)>. Acesso em: 28 set. 2016.

MMA: Ministério do Meio Ambiente. **Identificação das Alternativas Tecnológicas de Controle, Tratamento e Reuso de Resíduos Industriais**. 2006. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_8.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2016.

MOTA, Roger Machado; ALMEIDA, Caroline Guerra Ramos; AMAZONAS, Camila Silveira de Andrade; RAMOS, André Luis Dantas. **Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel**. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Bahia: Salvador, 2012.

PALOMIO-ROMERO, Joel A.; LEITE, Otávio M.; EGUILUZ, Katlin I. Barrios; SALAZAR-BANDA Giancarlo R.; SILVA, Daniel P.;CAVALCANTI, Eliane B. **Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel**. Quím. Nova. vol.35, no.2. São Paulo: 2012. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000200025>.
Acesso em: 28 set. 2016.

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. **Biodiesel**. Ministério de Minas e Energia. Disponível em:
<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 15 set. 2016.

PORTAL BRASIL. **Aumento do biodiesel no diesel ajudará Brasil a cumprir metas ambientais, afirma Dilma**. Disponível em:
<<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2015/10/producao-de-biodiesel-cresce-em-2015-com-media-de-65-mil-barris-diaros-de-janeiro-a-julho>>. Acesso: 15 set. 2016.

PORTAL BRASIL. **Biodiesel**. 2011. Disponível em:
<<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biodiesel>>. Acesso em: 24 out 2016.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRCH, A. S.; CORDEIRO, C. S.. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Química, 2011, p. 391-393. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/Tecnologiasdeproducaodebiodiesel.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2016

ROMERO, Joel A. Palomino-; LEITE, Otávio M.; EGUILUZ, Katlin I. Barrios; BANDA, Giancarlo R. Salazar-; SILVA, Daniel P.; CAVALCANTI, Eliane B. **Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel**. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000200025>. Acesso em: 28 set. 2016.

SANTOS, Michel Acosta dos; SOUZA, Antônio Carlos Caetano de. **ASPECTOS DA CONVERSÃO DE GLICEROL EM ETANOL: ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA**. Disponível em: <<http://eventos.ufgd.edu.br/enepex/anais/arquivos/375.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2016.

SHIJU, N.R.; BROWN, D.R.; WILSON, K. et al. **Glycerol Valorization: Dehydration to Acrolein Over Silica-Supported Niobia Catalysts**. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-010-9566-9>>. Acesso em: 23 de fev. de 2017.

SILVA, Patricia de Lima Moraes da. **ESTUDO DA CATÁLISE BÁSICA NA OBTENÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**. 2014, p. 17. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2193/1/PB_COQUI_2013_2_15.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2016.

SILVA, Paulo Regis Ferreira da; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível**. Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.3, p.845, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2016.

SILVEIRA, A.D; VIEIRA G. E. G. **Emprego do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. UFT 2014.

SIMONELLI, George; MILI, Brunela Bonatto; GRIPA, Danielly Cristina. **Aplicações Alternativas da Glicerina Oriunda do Biodiesel**. 2011. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2011a/exatas/Aplicacoes%20alternativas.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2016.