



## Purificação da glicerina bruta obtida da alcoólise de triglicerídeos

### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

**Diego da Silva Hoffmann<sup>1</sup>, Diego Galvan<sup>2</sup>, Edilson da Silva Ferreira<sup>3</sup>, Jhonatan Luis Fiorio<sup>4</sup>.**

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (diego\_bateria01@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (diegogalvann@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (edilsonfx@hotmail.com)

<sup>4</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (jhonatan.fiorio@gmail.com)

#### **Resumo**

O presente trabalho apresenta uma metodologia de purificação da glicerina residual obtida da alcoólise de triglicerídeos. O subproduto foi caracterizado quanto seu percentual de pureza e propriedades físico-químicas. O processo de purificação ocorreu em várias etapas, onde foram determinados os valores de pH, condutividade e a massa de glicerina, para verificação da eficiência do processo. A glicerina após purificação apresentou pureza de  $93,25 \pm 0,05\%$  e condutividade de  $2,89 \pm 0,5 \text{ mS.m}^{-1}$ , valores estes que podem ser aprimorados com ajustes no filtro e nas etapas de lavagem do filtro.

Palavras-chave: Biodiesel. Glicerina. Subproduto. Purificação.

Área Temática: Tecnologias Limpas.

#### **Abstract**

*The present work proposes a purification methodology for the gross glycerin obtained from the alcoholysis of triglycerides. The residual glycerin was characterized by purity and physico-chemical characteristics. The purification happened in several steps, where it was determinate the mass, conductivity and pH of the sample to verify the efficiency of process. Glycerin after purification present a purity of  $93,25 \pm 0,05\%$ , and conductivity of  $2,89 \pm 0,5 \text{ mS.m}^{-1}$ , this values can by enhanced with adjustment in the filter and in the filter washing steps.*

*Key words: Biodiesel. Glycerin. Byproduct. Purification.*

*Theme Area: Clean Technologies.*



## 1 Introdução

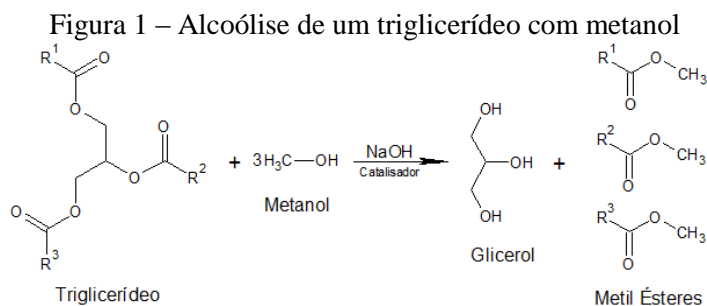
O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo, com o provável esgotamento desta fonte de energia fóssil, vem ocorrendo um crescimento em pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). Uma destas tecnologias é conhecida como biodiesel, que pode ser obtido a partir da transesterificação de óleos e gorduras *in natura* ou residuais, o principal subproduto desta reação é o glicerol com nome IUPAC propan-1,2,3-triol, referente ao componente químico puro, cerca de 10% do produto formado (OPPE *et al.*, 2009; MARVULLE *et al.*, 2004).

O resíduo glicérico resultante do processo de transesterificação contém água, álcool, sais e sabões e baixo grau de pureza (60,0-80,0%). Valores que variam conforme as condições de conversão e as operações unitárias utilizadas na purificação. Neste contexto, tornam-se necessários estudos para a purificação, aplicação e uso deste subproduto (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, podendo ser utilizado como substituinte do diesel fóssil, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta. É um biocombustível não tóxico, biodegradável, de baixas emissões de hidrocarbonetos, com mínima ou nenhuma quantidade de enxofre e menores índices de particulados (PARENTE, 2003; SOLOMONS; FRYHLE, 2009). A Figura 1 representa a reação do biodiesel.



No Brasil, com a implantação da nova Lei Federal, relacionada à aplicação de recursos energéticos, obriga a partir de 2008 o acréscimo de B2 em seguida essa proporção aumentará para B5. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 315 milhões de litros por ano, a partir de 2013, com a introdução do B5, estes valores serão muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 38 milhões de litros anual (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

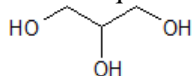
### 2.2 Glicerina

O glicerol foi obtido pela primeira vez pelo químico sueco Carl William Scheele (1779), através da reação de saponificação do óleo de oliva. Até 1945, já haviam sido documentados 1583 usos diferentes e sua principal fonte de obtenção industrial consiste na saponificação de óleos e gorduras (MORRISON; BOYD, 1996; HARYANTO; SANDUN; SUCHIL, 2007). Este composto (Figura 2) caracteriza-se como um líquido higroscópico, incolor e com odor adocicado, em condições normais de armazenamento apresenta boa estabilidade, sendo compatível com muitos compostos químicos, praticamente não irritantes



em seus vários usos, e não apresenta efeitos ambientais negativos (BERTOZZO *et al.*, 2009; LÜCK *et al.*, 1988).

Figura 2 – Estrutura química do glicerol



O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro (Tabela 1), enquanto o termo glicerina aplica-se a solução aquosa de glicerol, com pureza entre 50,0 a 99,0%. É reconhecido como substância atóxica, utilizada como aditivo em alimentos e medicamentos, deve apresentar pureza de no mínimo 99,5% (USP). No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (MORRISON; BOYD, 1996; QUINTELLA *et al.*, 2009).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C

Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	92,09
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	1,260
Viscosidade (Pa.s)	1,500
Ponto de fusão (°C)	18,20
Ponto de ebulição (°C (decomp.))	290,0
Valor energético (kcal.g <sup>-1</sup> )	4,320

Fonte: Pagliaro; Rossi, 2008.

### 2.3 Metodologias de purificação

Existem vários métodos industriais de purificação de glicerina bruta, dentre eles destacam-se dois: convencional e troca iônica. Ambos envolvem operações unitárias (evaporação e destilação) e processos unitários (acidificação e neutralização), com grande consumo energético, gasto de tempo e baixo rendimento (BAILEY; HUI, 2005).

## 3 Materiais e métodos

### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste método de purificação foram utilizados vidrarias, equipamentos e reagentes de grau técnico.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Caracterização da glicerina residual

Para identificar as condições, em que o resíduo se encontrava foram determinados os valores de pH, condutividade e densidade. Os valores de densidade foram medidos em um picnômetro calibrado. A quantidade de ácido fosfórico necessária para acidificar a GR foi determinada por titulação ácido-base de acordo com Pitt (2010).

#### 3.2.2 Preparação do filtro

O filtro utilizado na purificação da glicerina diluída (G1) foi construído em uma embalagem PET com alguns elementos filtrantes, que foi adaptado no decorrer do processo.



### 3.2.3 Purificação da glicerina residual

Para a purificação da glicerina residual (GR) foram realizadas as seguintes etapas: acidificação, decantação, diluição, filtração e destilação a pressão reduzida. Após o término das etapas de purificação foram determinados os valores de pH, condutividade e massa. O percentual de pureza foi determinado somente após a destilação.

Com a quantidade de ácido forte determinada na titulação, para neutralizar a GR, foi realizada a acidificação com agitação manual por 3 minutos e deixado decantar por 24 horas. Ao término da decantação, foi determinada a massa das amostras da glicerina obtida, esta foi diluída com água destilada para diminuir sua viscosidade (G1), para posterior filtração sob vácuo, após o fim da filtração foi obtida a glicerina filtrada (G2). Antes de cada filtração, o filtro foi lavado com água destilada. A G2 foi concentrada em um evaporador rotativo, a seu término eram determinada a massa da glicerina destilada (G3). Em seguida foi calculada a eficiência do processo e densidade correspondente à porcentagem de glicerina presente.

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Caracterização da glicerina residual

#### 4.1.1 Análises organolépticas

O resíduo glicérico apresentava uma coloração amarela e odor forte, típicos de ésteres de ácidos graxos, enquanto a glicerina de grau USP é incolor e inodoro. As determinações de pH foram realizadas em duplicata, sendo o valor médio encontrado de  $5,34 \pm 0,02$ . Observa-se que o resíduo glicérico já veio com um pré-tratamento da própria empresa devido a seu pH. Pois a glicerina residual do processo de transesterificação alcalina que não tenha recebido um tratamento adequado, apresenta um valor de pH alcalino. O valor médio de condutividade foi de  $0,879 \pm 0,01 \text{ mS.m}^{-1}$ , valores estes analisados a temperatura de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

A densidade calculada da GR foi  $1,22 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$  dividindo pelo fator de correção obteve-se uma densidade de  $1,21 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$  a uma temperatura de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , verificando um percentual de pureza, de  $82 \pm 0,05\%$ .

#### 4.1.2 Titulação do resíduo

As titulações foram realizadas em triplicata, os volumes de ácido gasto para as amostras foram em média  $4,17 \pm 0,05 \text{ cm}^3$  e o valor médio da massa de glicerina  $1,067 \pm 0,001 \text{ g}$ . Segundo a metodologia descrita por Pitt (2010) um grama de ácido fosfórico PA, neutraliza mil gramas de GR.

### 4.2 Purificação da glicerina residual

#### 4.2.1 Acidificação e decantação

Após encontrar a massa necessária de ácido para neutralizar a glicerina, foi determinada a massa de GR, que foi de  $70,11 \pm 0,01 \text{ g}$  e massa de  $0,34 \pm 0,01 \text{ g}$  de ácido fosfórico. Em seguida foi feita a acidificação e aguardou-se por um tempo médio de 24 horas para decantação. Não foi observado a formação das três fases, pois a glicerina já apresentava um pré-tratamento da empresa, retirando assim grande parte dos ácidos graxos e dos sais que nela continha. Então foi adicionado ácido fosfórico até pH  $4,00 \pm 0,02$ , pois segundo Pitt (2010) este é ideal para que ocorra completa separação das três fases, também não foi possível verificar a presença das três fases.



#### 4.2.2 Diluição e filtração

Para a realização da filtração foi necessário fazer uma diluição de 1:1 água / glicerina (GR), devido a sua alta viscosidade. A Tabela 2 exhibe os valores das massas da água destilada e glicerina.

Tabela 2 – Massa de glicerina e água utilizada na diluição

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

Após a diluição da glicerina (G1), foi verificada uma alteração da coloração passando para um amarelo fraco em relação à cor inicial. A Figura 3 apresenta a diluição das quatro amostras de glicerina diluídas.

Figura 3 – Diluição da glicerina (G1)



Para a purificação foi construído um filtro com vários elementos filtrantes. Este estava acoplado a um sistema de filtração a vácuo com kitassato (Figura 4).

Figura 4 – Filtro acoplado a bomba a vácuo



Após a saída de cada amostra de glicerina do filtro, foi realizada a lavagem do mesmo com duas porções de 250 cm<sup>3</sup> de água destilada. Ao término da filtração das quatro amostras, foi determinada a massa, pH e condutividade da glicerina (G2). Os resultados obtidos são representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após filtração

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

Comparando os valores de pH e condutividade de GR com G2, observou-se um aumento na condutividade e uma diminuição do pH e massa. Esse aumento pode ser explicado pelo fato dos íons presentes no filtro terem sido arrastados pela glicerina (G2) da água utilizada da lavagem do mesmo. O baixo valor de pH sugere que a glicerina possa ter carregado íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> restante do banho de ativação dos elementos filtrantes.

A massa de G2 obtida foi menor que a GR. Segundo Ferreira (2009), o teor de glicerina diminuiu com o tempo de contato com os elementos filtrantes. Através de análises



visuais e sensoriais observou-se, após a filtração, que ocorreu uma redução da coloração, turbidez e odor na amostra da glicerina G2 (Figura 5).

Figura 5 – Amostra A após filtração (G2)



#### 4.2.3 Destilação

A destilação de G2 foi realizada em um evaporador rotativo acoplado a uma bomba a vácuo, a temperatura de  $95 \pm 0,5^\circ\text{C}$  com rotação de 90 (RPM). Os valores obtidos das análises são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valor de pH, condutividade e massa obtidos após destilação

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

Os resultados indicam que ocorreu uma redução nos valores do pH da glicerina destilada (G3) em relação aos valores de GR sugerindo uma quantidade maior de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em G3 ocasionada por uma lavagem deficiente do filtro anterior a filtração e da ativação dos elementos filtrantes. A G2 que ainda continha água destilada, possivelmente os íons possuíam uma maior mobilidade, aumentando a condutividade, na medida em que a água era evaporada a G3 era concentrada com isso dificultando a mobilidade dos íons nela presente diminuindo a condutividade.

A amostra B foi a única a apresentar valor de condutividade menor que GR, devido à lavagem do filtro ter sido mais eficiente e os elementos filtrantes não estarem saturados, restando maior quantidade de íons. Segundo Costenaro (2009) quanto menor o valor de condutividade da solução filtrada, mais sal foi retirado da solução. A Figura 6 apresenta as quatro amostras após realização do processo de destilação.

Figura 6 – Amostras de glicerina após destilação (G3)



Neste caso, a remoção da umidade e de materiais sólidos deixou a glicerina (G3) com uma coloração amarelada, fato este que pode ser explicado com base no aumento da concentração da glicerina com a evaporação da água, embora houve uma diminuição em relação a GR.

#### 4.2.4 Determinação do percentual de pureza

Para determinar o percentual de pureza foi realizado o cálculo da densidade das quatro amostras e obteve-se a porcentagem de pureza da G3. A Tabela 5 demonstra a porcentagem de glicerina presente em cada amostra.





Tabela 5 – Determinação do percentual de pureza após destilação a 25 °C

Amostra	Massa (g)	Densidade final (g.cm <sup>-3</sup> )	% Pureza
A	31,28±0,001	1,2413±0,05	93,55±0,05
B	31,272±0,001	1,2409±0,05	93,41±0,05
C	31,198±0,001	1,2381±0,05	92,35±0,05
D	31,292±0,001	1,2417±0,05	93,70±0,05
Média	31,261±0,001	1,2405±0,05	93,25±0,05

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

## 5 Conclusão

A glicerina residual não apresentou as três fases na etapa de decantação como esperado devido ao pré-tratamento já realizado pela empresa, onde grande quantidade do óleo e de sais foi removida. Tanto a coloração amarelada e odor característico de óleo foram removidos parcialmente por filtração, indicando a necessidade de ajustes no filtro para melhorar sua adsorção, ou até mesmo a utilização de resinas de troca iônica e agentes flocculantes para a remoção total dessas substâncias.

O pH final diminuiu em todas as amostras, indicando influência do banho de ativação dos agentes filtrante e a condutividade final aumentou indicando necessidade de ajustes nas etapas de lavagem do filtro. O objetivo do projeto de purificar a glicerina residual foi alcançado, indicando que o método se mostrou eficiente, de baixo custo com consumo de reagentes que produzam pouco ou nenhum resíduo agressivo ao meio ambiente apresentando em média 93,25±0,05% de pureza.

## Referências

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

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

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

FERREIRA, Marcionila de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

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

MARVULLE, Valdecir; NOGUEIRA, Luiz A. H.; LOPES, Elaine M.; OLIVEIRA, Micheli T. A Especificação brasileira de biodiesel: Aspectos críticos e sua avaliação. In: CONGRESSO



BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1, 2004, Varginha. **Anais eletrônicos**, 2004.

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

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da S.; GONÇALVES, Valter L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

OPPE, Evelyn E. G.; COSTENARO, Hellen S.; SALVAGNINI, Wilson M.; TAQUEDA, Maria E. S. Separação de impurezas da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel a partir de sebo bovino. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009, Montes Claros. **Anais eletrônicos**, 2009.

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

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

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

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

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

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