



## CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ROTA ETÍLICA E METÍLICA

Janaína Fernandes Medeiros<sup>1</sup>; Fernanda Naiara Campos de Almeida<sup>1</sup>; Lucas Francisco dos Santos<sup>1</sup>; Maria Carolina Sérgio Gomes<sup>2</sup>; Nehemias Curvelo Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Tecnologia em Processos Químicos  
janainafmedeiros1@hotmail.com

### RESUMO

O biodiesel é uma fonte de energia ambientalmente correta, renovável e vem sendo cada vez mais aplicado como fonte energética. O biodiesel, quando produzido por transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, produz glicerina como subproduto. Essa glicerina possui valor agregado uma vez que seja purificada. Nesse trabalho foi realizada uma análise das diferenças entre as glicerinias provenientes da transesterificação etílica (óleo de soja bruto) e metílica (óleo de soja e sebo, 70-30%), analisando seus potenciais de purificação.

**Palavras-chave:** biodiesel, glicerina, metanol, etanol.

### 1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo na década de 70 e a crescente preocupação, nas décadas subsequentes, com o aquecimento global e a poluição do meio ambiente provocaram o direcionamento das pesquisas científicas para o desenvolvimento de tecnologias limpas capazes de substituir as que são amplamente empregadas e que agridem o meio ambiente [FERNANDO *et al.*, 2007].

Com isso em mente, temos o biodiesel que é um biocombustível de grande crescimento no Brasil e no mundo. A forma mais comum de obtenção deste combustível é por meio da reação dos óleos vegetais com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, um processo químico conhecido como transesterificação. O produto da reação de transesterificação pode ser dividido em duas fases. A fase pesada, composta de uma mistura de glicerina, álcool, água e impurezas e a fase leve, composta do éster (metílico ou etílico), álcool, água e impurezas. É possível que se encontre

traços de glicerina na fase leve e de éster na fase pesada. [Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2015].

Esse crescimento da utilização do biodiesel acarretou numa pequena visibilidade para a glicerina, muitas vezes tratada como apenas um subproduto sem valor econômico interessante e relevante. A sua proporção de formação na reação de transesterificação é de 1 mol para cada 3 mols de ésteres (biodiesel), aproximadamente 10% a 12% (em massa) do total produzido. [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

Além da preocupação ambiental, segundo Neto *et al.* [2000], se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos da produção de biodiesel (glicerina e catalisador) for otimizado, essa produção pode ser obtida a um custo competitivo em comparação com o preço comercial do óleo diesel, potencializando a situação econômica do biodiesel no mercado.

O grande obstáculo da utilização da glicerina é sua pureza, porque após a reação de transesterificação alguns



resíduos do processo acabam misturados à glicerina, por conseguinte o produto obtido na verdade consiste de uma mistura de glicerol, álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos proveniente dos catalisadores empregados (hidróxido de potássio ou de sódio), mono, di e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo [CHUN-HUI *et al.*, 2008].

Nas diversas aplicações da glicerina como em remédios, alimentos, resinas alquídicas, políois e explosivos, a pureza é de fundamental importância nos processos de síntese destes derivados, requerendo-se, preferencialmente, teores entre 80 a 95% e, em torno 99,5%, no caso da chamada glicerina técnica e na aplicada na indústria farmacêutica [Salvador *et al.*, 2006].

Esse trabalho tem por objetivo a caracterização de gliceras brutas oriundas da transesterificação etílica do óleo de soja bruto e da transesterificação metílica do óleo de soja e sebo (70-30 %) para comparação entre si analisando qual seria de mais fácil purificação e caracterização de glicerina PA para comparação com as brutas.

## 2. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados foram óleo de soja bruto, fornecido pela COCAMAR, etanol anidro (99,8° INPM) adquirido da Usina Cocafé (Astorga, Paraná), hidróxido de sódio PA Biotec®, glicerina PA Chemco Ltda e glicerina bruta da planta industrial da BSBIOS.

A transesterificação etílica do óleo de soja foi feita de acordo com os melhores resultados do trabalho de Gomes *et al.* [2013], que consiste na reação de óleo de soja com etanol em excesso à razão molar de 1:7,5 (óleo:álcool), a 30°C, durante uma hora, sob agitação de 350 rpm e com adição de

hidróxido de sódio numa proporção de 1% mássico em relação à massa do óleo. A montagem do módulo experimental pode ser visualizada na Figura 1.



Figura 1: Módulo experimental para produção de biodiesel.

Após a reação, o produto reacional foi submetido à evaporação rotativa a 600 mmHg de vácuo à 80°C durante 45 min para evaporação do álcool remanescente da reação. Feito isso, a mistura foi colocada em funil de separação e mantida em repouso até a decantação da fase rica em glicerol (fase mais densa), que foi separada para posteriores análises. É possível visualizar o processo descrito acima na Figura 2.



Figura 2: Processo de separação da glicerina dos ésteres etílicos.

A fase rica em glicerol, bem como a glicerina bruta da planta industrial da BSBIOS e a glicerina PA foram submetidas à análise do teor de glicerol pelo método do periodato de sódio segundo LOPES *et al.* [2014] e FERREIRA [2009], que consiste na diluição da amostra previamente pesada, em água destilada, adição de verde de bromocresol como indicador, seguida de acidificação com ácido sulfúrico  $0,10 \text{ molL}^{-1}$ , até  $\text{pH}=4$ , neutralização com hidróxido de sódio  $0,05 \text{ molL}^{-1}$  até o aparecimento da coloração azul e adição de  $10,0 \text{ mL}$  de periodato de sódio  $60,0 \text{ GI}^{-1}$ . A amostra foi mantida no escuro por  $30 \text{ min}$  em seguida adicionados  $1,0 \text{ mL}$  de etilenoglicol  $99,5 \%$  e novamente no escuro por mais  $20 \text{ min}$ . Logo após a amostra foi diluída a um volume de  $30,0 \text{ mL}$  com água destilada e titulou-se com hidróxido de sódio  $0,125 \text{ molL}^{-1}$ , sob agitação magnética, com auxílio de pHmetro para determinação do pH final de titulação de  $6,5$ . O índice de acidez foi realizado segundo o método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), a massa específica foi aferida no densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000 na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, o teor de umidade obtida no equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000, a viscosidade foi realizada em um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com

spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre  $10$  e  $220 \text{ rpm}$  na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o objetivo é purificar a glicerina produzida até garantir potencial analítico, foram analisados os parâmetros de ambas glicerinas juntamente com a PA, para, posteriormente, buscar metodologia de levar os parâmetros das glicerinas aos da analítica.

Seguem na Tabela 3 os resultados da caracterização da glicerina produzida, da glicerina bruta da planta industrial da BSBIOS e a PA:

Tabela 1: Caracterização das glicerinas.

Análise	Glicerina bruta	Glicerina bruta da BSBIOS	Glicerina PA
Acidez (%)	$0,00 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,13$
Densidade a $30^\circ\text{C}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$1,02 \pm 0,00$	$1,10 \pm 0,00$	$1,26 \pm 0,00$
Umidade (%)	$2,39 \pm 0,10$	$0,23 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,01$
pH	$10,57 \pm 0,09$	$14,72 \pm 0,05$	$3,98 \pm 0,03$
Teor de glicerol (%)	$35,0 \pm 3,0$	$82,7 \pm 0,6$	$99,7 \pm 0,4$

Pela Tabela 1 pode-se dizer que a acidez de ambas as glicerinas estão próximas a zero, bem como a da PA, isso já era esperado, pois a produção dessas duas glicerinas são em meio básico. Já a densidade da glicerina PA está maior que as outras, muito provavelmente, pois estas ainda possuem ésteres, ácidos graxos e umidade que são menos densos que  $1,26 \text{ g/cm}^3$  e ainda, a produzida por rota etílica possui menor densidade que a de rota metílica, pois a separação de fases ésteres e glicerina é mais fácil para o produto reacional de rota metílica do que etílica, dessa forma, nesse último há



mais ésteres e ácidos graxos que são menos densos, diminuindo assim a densidade da amostra. Quanto ao pH das glicerinas são bem maiores que a da PA, fato de ambas reações de transesterificação terem sido feitas em meio básico garantindo pH maior que 7. Por último, com relação ao teor de glicerol, principal indicador de pureza da glicerina, temos diferenças grandes entre as duas glicerinas. Esse fato pode ser explicado devido à separação de fases (biodiesel e glicerina) uma vez que, como já dito, a rota etílica (35,0% de teor de glicerol) apresenta maior impedimento a essa separação do que a metílica (82,7% de teor de glicerol), gerando assim, maior quantidade de impurezas na glicerina. Em todo caso, as duas estão com teores de glicerol bem abaixo do determinado para a PA que foi de 99,7% ou do requerido pelo setor farmacêutico, por exemplo, que é de 99,5%.

#### 4. CONCLUSÕES

Pode-se então concluir que a glicerina oriunda da transesterificação etílica necessita de purificação mais minuciosa quando se comparada com a de transesterificação metílica, devido ao fator da dificuldade da separação de fases entre a rica em ésteres e a rica em glicerol, o que pode ver na diferença de teores de glicerol das glicerinas brutas, em que a de origem etílica teve 35% e a de origem metílica 82,7%.

#### 5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHUN-HUI, C. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.; LU, M. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a

Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527-549, 2008.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R.. Glycerol Based Automotive Fuels From Future Biorefineries. **Fuel**, v. 86, p. 2806-2809, 2007.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**. v. 431, p. 28-36, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, p. 1564-1582, 2014.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. DOSSIE BIODIESEL. Disponível em: <<http://sistemas.mda.gov.br/condraf/arquivos/1372414257.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.



SALVADOR, Á. F.; MACHADO, A. S.;  
SANTOS, E. P.; Purificação da Glicerina  
Bruta Vegetal. In: I Congresso da Rede  
Brasileira de Tecnologia do Biodiesel,  
2006, Brasília.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.;  
VARGAS, R.. Transesterification of  
Vegetable Oils: a Review. **J. Braz.  
Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.