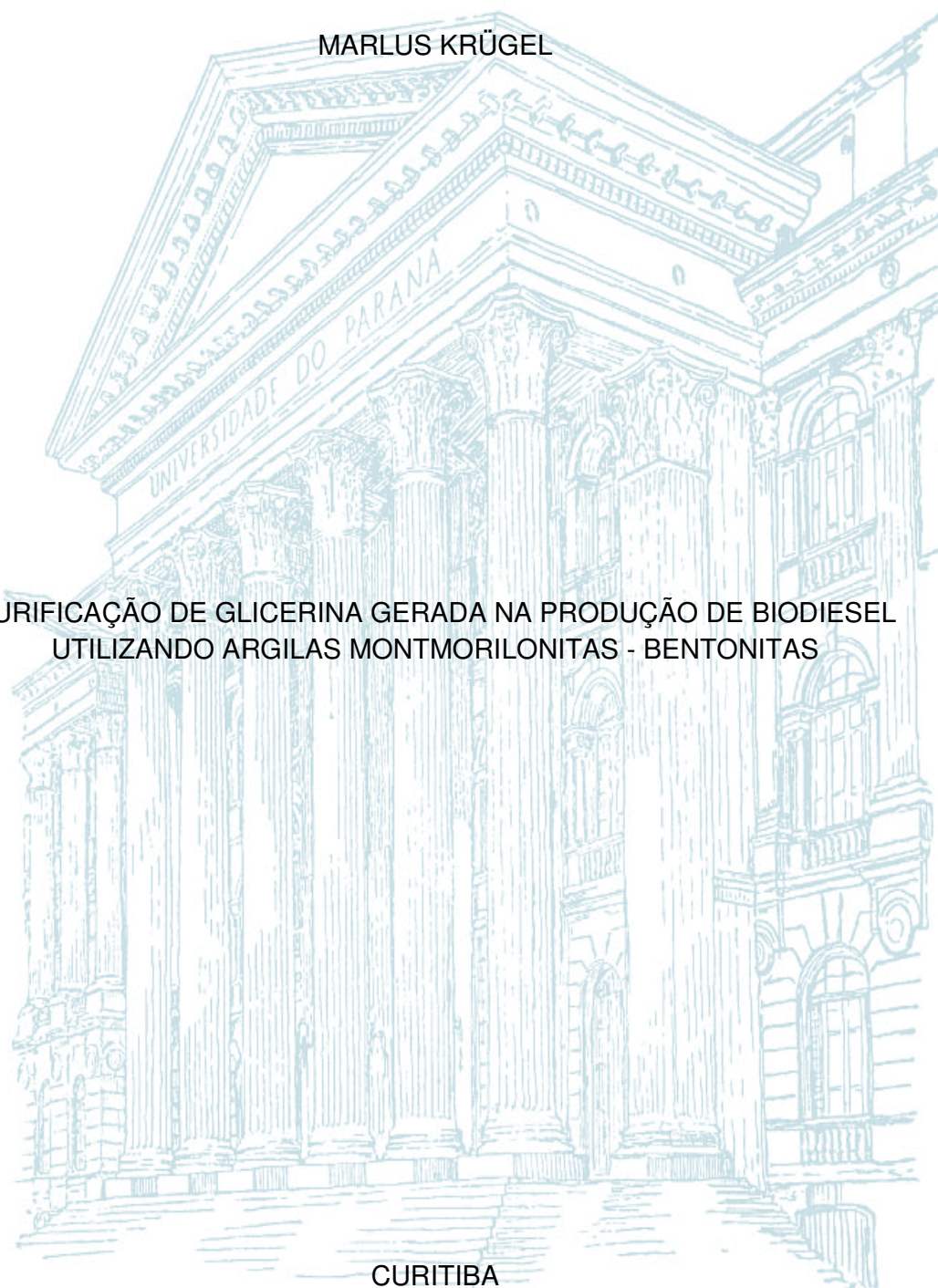


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARLUS KRÜGEL

PURIFICAÇÃO DE GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
UTILIZANDO ARGILAS MONTMORILONITAS - BENTONITAS

CURITIBA  
2015



MARLUS KRÜGEL

PURIFICAÇÃO DE GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
UTILIZANDO ARGILAS MONTMORILONITAS - BENTONITAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI), Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Regina Maria Matos Jorge

Coorientadores Prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Arislete Dantas de Aquino

CURITIBA  
2015

---

K94p

Krügel, Marlus

Purificação de glicerina gerada na produção de biodiesel utilizando argilas montmorilonitas - bentonitas / Marlus Krügel. – Curitiba, 2015.  
100 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2015.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge – Co-orientador: Juarez Souza de  
Oliveira – Co-orientador: Arislete Dantas de Aquino.  
Bibliografia: p. 90-98.

1. Biodiesel. 2. Adsorção. 3. Glicerina. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Oliveira, Juarez Souza de. IV. Aquino,  
Arislete Dantas de. V. Título.

CDD: 665.37

---

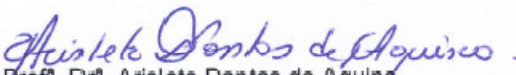
**TERMO DE APROVAÇÃO**

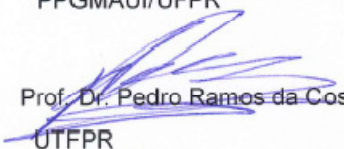
**MARLUS KRÜGEL**

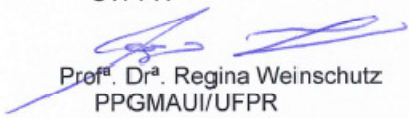
**“PURIFICAÇÃO DE GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO  
ARGILAS MONTMORILONITAS - BENTONITAS”**


Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI/PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:


  
Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. REGINA MARIA MATOS JORGE  
PPGMAUI/UFPR

  
Co-orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Arislete Dantas de Aquino  
PPGMAUI/UFPR

  
Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto  
UTFPR

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Weinschutz  
PPGMAUI/UFPR

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Erika de Castro Vasques  
UFPR

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE  
Coordenadora do PPGMAUI-UFPR

Curitiba, 25 de fevereiro de 2015.

## AGRADECIMENTOS

À presença onipotente de Deus, que apesar do nosso afastamento, ele nunca nos abandona em nossa caminhada.

Aos meus pais, Marli e Romário, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida com muito amor e carinho.

À minha esposa Flavia, que em todos os momentos desta caminhada esteve comigo me dando força, incentivo, amor e principalmente me ajudando com todo o seu conhecimento e sempre com muita paciência.

Aos meus familiares que contribuíram positivamente para a realização destes estudos.

À minha cunhada Juliana Friedrich pelo apoio e ajuda sempre que solicitada.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Regina Maria Matos Jorge, pela orientação, apoio e ajuda na concretização deste trabalho.

Ao Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia Química, na pessoa dos seus Coordenadores: Profa. Arislete Dantas de Aquino e prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira e do Técnico Valderson por permitirem a realização dos experimentos.

Ao doutorando e Prof. Edilson Ferreira que por um curto espaço de tempo me ajudou muito com o seu conhecimento e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Pedro da Costa Neto, Profa. Arislete Dantas de Aquino pelas valiosas sugestões durante a defesa da dissertação de mestrado.

Ao PPGMAUI pela oportunidade de realização desta especialização.

Ao DAAD e a diretoria do meu emprego, pelo apoio ao mestrado e ajuda financeira na minha participação no curso de extensão internacional na Alemanha.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniela Neuffer que com muito carinho organizou e acompanhou todo o grupo do curso de extensão de ensino na Alemanha.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Weinschutz que com muita disposição me ajudou sempre que solicitada e ao Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias pelo empréstimo do refratômetro.

Aos meus colegas de turma (GENAU) que me proporcionaram momentos de companheirismo e descontração.

À todos os que de alguma forma me ajudaram ou somente foram compreensíveis durante esta etapa da minha vida.

## RESUMO

A glicerina bruta é uma matéria-prima que tem grande aplicabilidade em uma variedade de produtos e processos industriais. Ainda que contenha uma grande quantidade de contaminantes, este composto é largamente comercializado. Entretanto, se purificada o seu valor agregado aumenta. A glicerina, dentre outros processos de obtenção é originada da transesterificação de óleos e gorduras residuais, geralmente para a produção de biodiesel. A Lei Federal do Brasil 11.097 de 13 de janeiro de 2005 obrigou a partir de 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum com o aumento para 5% em 2010 chegando ao percentual de 7% em novembro de 2014. Devido a este aumento de produção de biodiesel tornou-se necessário novas rotas de purificação bem como a utilização dos seus subprodutos. O presente estudo tem como objetivo avaliar o processo de purificação da glicerina originada da produção de biodiesel utilizando a adsorção em argila bentonita. A glicerina foi inicialmente pré-purificada para a remoção dos ácidos graxos, álcool e catalisador resultante da reação de transesterificação. As argilas bentonitas foram caracterizadas físico-quimicamente após serem ativadas termicamente a temperaturas de 400°C e 500°C. O método de adsorção utilizado foi o difuso que consiste no aquecimento e contato direto do adsorvato com o adsorvente sob agitação seguido de filtração a vácuo. Além das argilas bentonitas também utilizou-se carvão ativado para a comparação variando a concentração destes materiais em 5%, 10% e 15%. As amostras de glicerina purificadas foram caracterizadas segundo os parâmetros de umidade, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de cinzas sulfatadas, densidade, índice de refração à 20°C, teor de glicerol pelo método titulométrico e também por espectrofotometria. As argilas bentonitas foram caracterizadas conforme os parâmetros de: constituição mineralógica por difração de raios-X, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, materiais voláteis à 900°C, potencial hidrogeniônico e densidade absoluta. Com os resultados obtidos através das metodologias aplicadas para a avaliação da purificação da glicerina foi observado que a melhor concentração de argila para a purificação deve ser menor do que 5%. Com a ativação termica ocorreu uma melhoria significativa no processo de adsorção, exceto para o índice de acidez. Os resultados obtidos pela densidade e índice de refração à 20°C, para a quantificação de teor de glicerol presente na glicerina mostraram-se práticas de baixo custo operacional frente aos outros métodos disponíveis como a cromatografia gasosa.

Palavras chaves: biodiesel, adsorção, e glicerol.

## ABSTRACT

Crude glycerin is a raw material that has great use in a variety of industrial processes and products. Although containing a large amount of contaminants, it is widely commercialized. However, its value increases if it is purified. Glycerin can be obtained from the transesterification of oils and waste fats, generally for the production of biodiesel, as well as from other processes. The Brazilian Federal Law 11.097, from January 13 of 2005, made it mandatory that an amount of 2% of biodiesel should be added to regular diesel. This amount was raised to 5% on 2010, and then to 7% on November 2014. Due to this increase in biodiesel production, further purification routes became necessary, as well as the use of its by-products. This study aims to evaluate the purification process of glycerin originated from biodiesel production using adsorption on bentonite clay. The glycerin was first prepurified to remove the fatty acids, alcohol and catalyst resulted from the transesterification reaction. Bentonite clays were characterized physico-chemically after being thermally activated at temperatures of 400°C and 500°C. The adsorption method used was the diffuse one, which consists in heating the adsorbate and promoting its direct contact with the adsorbent through stirring followed by vacuum filtration. Besides bentonite clays, it was also used activated carbon for comparison purpose. The concentration used of these materials was of 5%, 10% and 15%. The purified glycerin samples were characterized for moisture parameters, acid value, flash point, sulfated ash content, density, refractive index at 20°C, glycerol content by titration method and also by spectrophotometry. Bentonite clays were grouped according to the following parameters: mineral composition by X-ray diffraction, thermal analysis, differential scanning calorimetry, volatiles at 900°C, hydrogen potential and absolute density. With the results obtained from the methods applied for evaluating the glycerin purification, it was observed that the best clay concentration for the purification should be below 5%. With the thermal activation, it was observed a significant improvement in the adsorption process, except for the acid number. The results obtained by the density and refractive index at 20°C for the quantification of the glycerol content in the glycerin revealed that these practices have a low operational cost when compared with other available methods, such as gas chromatography.

Keywords: biodiesel, adsorption, and glycerol.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM METROS CÚBICOS NO BRASIL ....	17
FIGURA 2 - EQUAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEO COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL.....	22
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GLICEROL .....	24
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DE DESTILAÇÃO DA GLICERINA.....	31
FIGURA 5 - FOTO DA ARGILA BENTONITA COM GRAMATURA DE 200 MESH..	32
FIGURA 6 - ESTRUTURA DAS ARGILAS MONTMORILONITAS.....	33
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DAS RESERVAS BRASILEIRAS DE BENTONITA.....	35
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BENTONITA.....	36
FIGURA 9 - FOTO DO REFRAATÔMETRO AUS JENA DO TIPO ABBE.....	46
FIGURA 10 - FOTO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAR O PONTO DE FULGOR EM VASO ABERTO. ....	47
FIGURA 11 - FOTO DOS TUBOS DE ENSAIO CONTENDO OS PADRÕES DE GLICEROL PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES.....	50
FIGURA 12 - FOTO DO RESFRIAMENTO DOS TUBOS CONTENDO AS SOLUÇÕES DE PADRÃO DE GLICEROL. ....	50
FIGURA 13 - EQUAÇÃO DE REAÇÃO DO GLICEROL COM PERIODOATO DE SÓDIO E ACETILCETONA EM MEIO AMONÍACAL PARA FORMAÇÃO DO 3,5-DIACETIL-1,4DIHIDROLUDINA.....	51
FIGURA 14 - FOTO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CROMÓFORO 3,5 DIACETIL- 1,4DIHIDROLUDINA A ESQUERDA COMPARADA COM A SOLUÇÃO ISENTA DESTE COMPOSTO. EQUIPAMENTO DE UV/VIS UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DAS LEITURAS DE ESPECTROMETRIA.....	52
FIGURA 15 - FOTO DA FILTRAÇÃO A VÁCUO PARA A REMOÇÃO DO ADSORVENTE. ....	53
FIGURA 16 - FOTO DO PHMETRO GEHAKA PG 1800 UTILIZADO PARA AS LEITURAS DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DAS ARGILAS. ....	55
FIGURA 17 - ETAPAS DE PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA. ....	58



FIGURA 18 - FOTO DA SEPARAÇÃO DAS FASES DA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA (A-ÁCIDOS GRAXOS, B - GLICERINA LOIRA E C - SAIS INSOLÚVEIS). .....	59
FIGURA 19 - FOTO DA GLICERINA LOIRA ANTES DA PURIFICAÇÃO COM ADSORVENTES. ....	62
FIGURA 20 - FOTO DAS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA <i>IN NATURA</i> NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA. ....	62
FIGURA 21 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA ATIVADA A 400°C NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA. ....	63
FIGURA 22 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA ATIVADA A 500°C NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA. ....	63
FIGURA 23 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM CARVÃO ATIVADO NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA. ....	64
FIGURA 24 - ÍNDICE DE ACIDEZ EM MILIGRAMAS DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO POR GRAMAS DE AMOSTRA. ....	65
FIGURA 25 - TEORES DO PONTO DE FULGOR PARA AS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA, PADRÃO ANALÍTICO E AS AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM DIFERENTES ADSORVENTES. ....	67
FIGURA 26 - TEOR DE CINZAS SULFATADAS PARA AS AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM OS DIVERSOS TIPOS DE ADSORVENTES COMPARADOS COM A AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA. ....	68
FIGURA 27 - DENSIDADES DAS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA, PADRÃO ANALÍTICO, E AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM DIVERSOS ADSORVENTES. ....	70
FIGURA 28 - TEORES DE GLICEROL REFERENCIADO COM A DENSIDADE DAS AMOSTRAS DA GLICERINA PURIFICADAS COM ARGILAS BENTONITA, GLICERINA LOIRA E GLICERINA PADRÃO ANALÍTICO. ....	72

FIGURA 29 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA DE PADRÃO ANALÍTICO E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA DE PADRÃO ANALÍTICO ENCONTRADOS NA LITERATURA. ....	73
FIGURA 30 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E DA LITERATURA COM SEUS RESPECTIVOS TEORES DE GLICEROL NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 80% A 99,78%. ....	74
FIGURA 31 - TEORES DE GLICEROL DA AMOSTRA DE GLICERINA MEDIDOS ATRAVÉS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO A 20°C. ....	75
FIGURA 32 - TEORES DE GLICEROL NAS AMOSTRAS DE GLICERINA MEDIDOS PELO MÉTODO TITULOMÉTRICO. ....	77
FIGURA 33 - TEORES DE GLICEROL NAS AMOSTRAS DE GLICERINA MEDIDOS PELO MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA. ....	79
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DA BENTONITA <i>IN NATURA</i> . ....	82
FIGURA 35 - TERMOGRAMA DA BENTONITA. ....	84
FIGURA 36 - POTENCIAL HIDROGENIÔNICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DAS ARGILAS. ....	85
FIGURA 37 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE ARGILA BENTONITA. ....	86
FIGURA 38 - FOTO DAS AMOSTRAS DE ARGILAS BENTONITAS EM DIVERSAS CONDIÇÕES. ....	87

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	40
--	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL.....	25
TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES PARA O GLICEROL.....	29
TABELA 3 - RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.....	60
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA GLICERINA LOIRA. ....	61
TABELA 5 - RESULTADOS OBTIDOS DO PONTO DE FULGOR EM °C PARA A AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA E PARA CADA AMOSTRA DE GLICERINA PURIFICADA EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DOS ADSORVENTES.....	66
TABELA 6 - VALORES DA DENSIDADE ABSOLUTA DA ÁGUA SEGUNDO A TEMPERATURA.....	69
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DO GLICEROL EM PORCENTAGEM DETERMINADA POR DIFERENTES MÉTODOS.....	81
TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA BENTONITA IN NATURA.....	82

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	-	Agencia Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CNPE	-	Conselho Nacional de Política Energética
EBB	-	European Biodiesel Board
IUPAC	-	The International Union of Pure and Applied Chemistry
NBR	-	Norma Brasileira
UFOP	-	Union zur Forderung von Oel- und Proteinpflanzen

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	JUSTIFICATIVA .....	18
1.2	OBJETIVOS.....	19
1.2.1	Geral.....	19
1.2.2	Objetivos específicos.....	19
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	22
2.2	GLICEROL.....	23
2.2.1	Aplicações da glicerina .....	26
2.2.2	Separação da glicerina e dos ácidos graxos ou pré-purificação.....	29
2.2.3	Método Convencional de Purificação da Glicerina .....	30
2.3	BENTONITA .....	32
2.3.1	Reservas das argilas bentonitas.....	35
2.4	ADSORÇÃO .....	36
2.4.1	Adsorção física e adsorção química.....	37
2.4.2	Adsorção física.....	37
2.4.3	Adsorção química .....	39
2.4.4	Tipos de adsorventes .....	41
2.4.5	Métodos adsortivos.....	42
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
3.1	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA	43
3.1.1	Pré-purificação da glicerina .....	43
3.1.2	Umidade .....	43
3.1.3	Índice de acidez.....	44
3.1.4	Densidade .....	44

---

3.1.5	Índice de Refração à 20°C.....	45
3.1.6	Ponto de Fulgor .....	46
3.1.7	Teor de Cinzas Sulfatadas .....	47
3.1.8	Teor de Glicerina Livre .....	48
3.1.9	Determinação de Glicerol por Espectrofotometria (Uv/Vis) .....	49
3.1.10	Adsorção da Glicerina Pré-Purificada com Argila Bentonita (Glicerina Loira) .....	52
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ATIVAÇÃO DA BENTONITA .....	53
3.2.1	Determinação da Análise Mineralógica por Difração de Raios-X .....	53
3.2.2	Materiais Voláteis à 900°C.....	54
3.2.3	Potencial Hidrogeniônico pH .....	54
3.2.4	Densidade Absoluta.....	55
3.2.5	Identificação da Faixa de Temperatura por Termogravimétrica (Tg) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para Ativação da Bentonita.....	56
3.2.6	Ativação da Argila Bentonita por Calcinação.....	56
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
4.1	<b>PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA</b> .....	57
4.1.1	Acidificação e Decantação .....	58
4.1.2	Etapa de neutralização, filtração e destilação .....	59
4.2	<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS GLICERINAS</b> .....	61
4.2.1	Características da Glicerina Loira.....	61
4.2.2	Purificação com adsorventes Argilas Bentonitas e Carvão Ativado .....	61
4.2.3	Umidade .....	64
4.2.4	Índice de Acidez .....	64
4.2.5	Ponto de Fulgor .....	66
4.2.6	Teor de Cinzas Sulfatadas .....	67

---

4.2.7	Densidade .....	69
4.2.8	Teor de Glicerol Pelo Método do Índice de Refração à 20°C .....	73
4.2.9	Teor de Glicerol Pelo Método Titulométrico.....	76
4.2.10	Teor de Glicerol Pelo Método de Espectrofotometria .....	78
4.2.11	Comparativo Entre os Métodos de Quantificação do Glicerol .....	80
4.3	<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DAS ARGILAS BENTONITAS.....</b>	<b>81</b>
4.3.1	Determinação da Análise Mineralógica por Difração de Raios-X .....	82
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.3.3	Materiais Voláteis a 900°C.....	84
4.3.4	Potencial Hidrogeniônico (pH) .....	85
4.3.5	Densidade Absoluta.....	85
4.3.6	Ativação por Calcinação .....	86
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>88</b>
6	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>90</b>

---



## 1 INTRODUÇÃO

A energia no mundo, com o passar dos anos vem ficando cada vez mais escassa, especialmente por utilizarmos energia de origem fóssil não renovável. Por este motivo a procura por fontes renováveis de energia, cada vez mais está em pauta no desenvolvimento de novas tecnologias que atendam à demanda. Alternativas como a energia eólica e solar tem ganhado projeção. Entretanto, estas fontes de energia têm características que as tornam fontes complementares.

O uso de óleos vegetais como fonte de combustível para motores de combustão não é novidade e vem sendo utilizado ao longo dos anos. Já preocupado com uma fonte alternativa de combustível, Rudolph Diesel foi o pioneiro no desenvolvimento do primeiro motor ciclo diesel, que utilizou óleo de amendoim. A baixa combustão deste produto devido à dificuldade de injeção causada pela alta viscosidade do óleo vegetal barrou o desenvolvimento deste tipo de combustível e o baixo custo do óleo de origem fóssil, favoreceu para que este fosse preferível neste tipo de motor. Por esta razão o projeto de utilizar o óleo vegetal como combustível ficou em desuso. (MA e HANNA1999)

O biodiesel é produzido a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras. Além dos óleos e gorduras, os resíduos graxos também aparecem como matérias primas para a produção do biocombustível (MA e HANNA 1999). Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refino, resíduos de óleos de abatedouros, tornando o biodiesel uma fonte renovável de grande impacto socioambiental.

O biodiesel é predominantemente produzido por reação de transesterificação. Um álcool, geralmente metanol ou etanol, reage com o auxílio de um catalisador com o triglicerídeo (óleo vegetal ou animal) produzindo um éster metílico (ou etílico). Dependendo do tipo de álcool utilizado, também será produzida a glicerina (co-produto), monoglicerídeos, diglicerídeos (produtos de reações intermediárias) e triglicerídeos que não reagiram durante o processo. Os produtos resultantes desta reação segundo Nakayama e Tsuto (2004) se distribuem em duas fases, uma não polar, composta principalmente pelos ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e certa quantidade de gliceróis e glicerídeos, e outra fase, mais densa,

constituída principalmente pela glicerina e resíduos dos triglicerídeos transesterificados.

Quanto aos alcoóis, os mais freqüentemente empregados para a síntese do biodiesel são os de cadeia curta, tais como metanol e etanol. No Brasil, o uso do etanol anidro é mais vantajoso, pois este é produzido em larga escala (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Além disso, a rota etílica torna o processo totalmente renovável. Entretanto, o metanol é amplamente utilizado em escala comercial, e por ser mais reativo tem a vantagem de produzir o biodiesel em menor temperatura e tempo de reação (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

A reação para a obtenção do biodiesel pode ser catalisada por meio ácido ou alcalino, no entanto, a catálise realizada em meio alcalino obtém maior rendimento na formação de biodiesel e melhor seletividade do processo, e por fim o tempo de reação é notoriamente menor se comparado à reação catalisada em meio ácido. Visto estas propriedades, os melhores catalisadores são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio sendo este mais eficiente.

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. A Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2), a partir de janeiro de 2008 e tornou obrigatórias as misturas B5 a partir de 2010, com o elevado crescimento na produção de biodiesel de modo a reduzir o uso do combustível fóssil na matriz energética nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo CNPE sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097 (BRASIL, 2005). Observa-se uma contínua elevação desse percentual e há metas para aumentá-lo gradativamente até 20%.

A produção brasileira de biodiesel em 2005 foi de 736 m<sup>3</sup> e em 2013 atingiu o volume de 2.917.488 m<sup>3</sup> (Figura1) (ANP, 2014). A indústria do biodiesel gera milhões de toneladas da fase rica em glicerol a cada ano e a quantidade produzida está aumentando na mesma proporção que o aumento na produção do biodiesel. O problema é que sua utilização, devido às impurezas presentes, é praticamente inexistente.

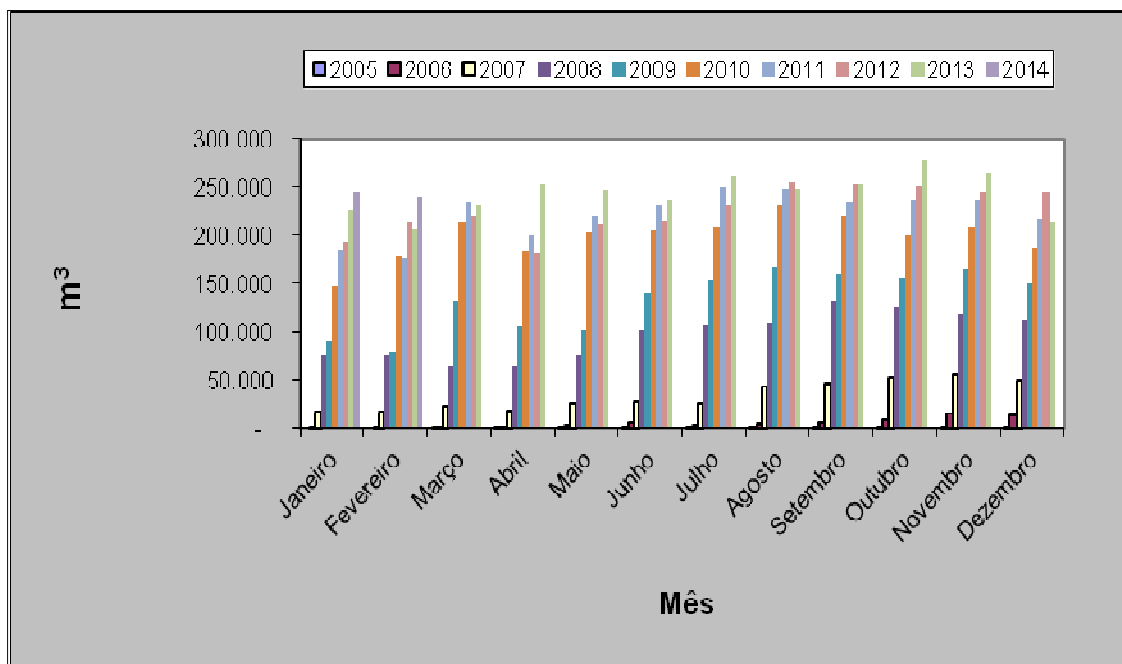


FIGURA 1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM METROS CÚBICOS NO BRASIL

FONTE: ANP (2014)

A glicerina bruta é uma matéria prima que pode ser utilizada na obtenção de uma grande variedade de produtos tais como, cosméticos, químicos e farmacêuticos, porém é necessário que esta matéria prima apresente-se com pureza acima de 95% (FERREIRA, 2009). No caso da glicerina bruta, resultante do processo de transesterificação de óleos e gorduras residuais na produção de biodiesel, são necessários processos complexos e onerosos para que essa matéria prima alcance um grau de pureza apropriado. As principais impurezas encontradas na glicerina são o catalisador, o álcool excedente, ácidos graxos e sabões gerados de reações paralelas pós-transesterificação (PAULA, 2011).

Hoje o processo mais comum de purificação da glicerina é a destilação fracionada, processo pelo qual pode ser recuperado o álcool excedente, a glicerina e por fim obter uma mistura de ácidos graxos e o catalisador. Porém este processo requer um gasto energético elevado, pois a glicerina tem o seu ponto de ebulição acima de 204°C e nesta temperatura observa-se a polimerização do glicerol, necessitando-se que a destilação seja realizada sob vácuo o que requer maior gasto energético. Por fim, fazem-se necessárias novas rotas de purificação desse subproduto para que o mesmo possa ser inserido no mercado a um preço competitivo (PAULA *et al.*, 2011).

Com o intuito de aumentar a oferta da glicerina no mercado de forma competitiva mediante baixos custos de purificação o presente trabalho avalia a cinética de adsorção das impurezas em argila bentonita. Para tanto a glicerina inicialmente foi pré-purificada para a remoção dos ácidos graxos, do álcool e do catalisador oriundos da reação de transesterificação. Após esta purificação inicial, a glicerina foi testada com a argila bentonita.

A argila bentonita é muito utilizada no processo de clarificação de óleos minerais e vegetais, para a regeneração de óleos dielétricos, na perfuração de poços como agente de suspensão das lamas deste processo e inúmeras outras aplicações. Este minério é encontrado em várias jazidas no Brasil e no mundo sendo que 40% das reservas nacionais encontram-se no estado do Paraná, ainda pouco explorada (PAIVA *et al.*, 2007).

Alguns estudos ainda revelam a possibilidade de uso dessas argilas no tratamento de efluentes industriais para a remoção de metais pesados e traços de óleos e gorduras (AGUIAR *et al.*, 2002)

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Com o aumento do consumo de combustíveis fósseis e a preocupação da escassez desse produto bem como os malefícios ambientais causados, os biocombustíveis tornaram-se uma alternativa interessante para minimizar esses problemas, e por tais motivos a produção dos mesmos foi alavancada. Dentre os combustíveis alternativos, o biodiesel ganhou forte repercussão no mundo e principalmente no Brasil, devido aos benefícios ambientais proporcionados.

Ainda que a produção deste bicomcombustível possa suprir as necessidades energéticas dos combustíveis de origem fóssil, a sua produção gera uma mistura de resíduos, dentre eles a glicerina. Esta glicerina pode ser um problema, pois a quantidade produzida é muito superior à utilizada nas indústrias de cosméticos e fármacos, permanecendo armazenada em grandes estoques nas indústrias. E para que esta glicerina possa ser utilizada e competitiva no mercado, é necessário apresentar um grau de pureza superior a 95% mediante baixo custo de purificação.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Geral

O presente estudo tem como objetivo avaliar o processo de purificação da glicerina gerada na produção de biodiesel utilizando a adsorção em argila bentonita.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- a) Adaptar metodologia para pré-purificação da glicerina originada da produção de biodiesel para remoção do catalisador e ácidos graxos;
- b) Caracterizar as argilas e glicerina pré-purificada;
- c) Testar e comparar a capacidade de adsorção empregando-se argilas e outros meios adsorventes;
- d) Realizar estudo comparativo de diferentes métodos para a quantificação de glicerol.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento da demanda mundial de energia e a preocupação com o meio ambiente incentivaram a pesquisa mundial da produção de combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis (ABREU *et al.*, 2003).

A primeira crise do petróleo vivida na década de 70 fez o mercado mundial de combustíveis sentir a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando o investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia. Entre 1983 e 1985, o aumento da produção do petróleo conduziu a uma acentuada queda do preço do produto no mercado internacional, conduzindo erroneamente muitos países, inclusive o Brasil, a suspender investimentos em projetos para produção de energias alternativas. No início do ano 2000, houve uma nova alta do petróleo no mercado internacional chegando, no início de 2008 a mais de US\$ 100,00 o barril. Esse contexto fez ressurgir projetos de pesquisa de fontes de energias renováveis para suprir a matriz energética mundial por meio de técnicas mais avançadas, respeitando o meio ambiente (SILVA *et al.*, 2009).

Há cerca de 100 anos, Rudolf Diesel já se preocupava com a possível demanda de combustíveis fósseis que seriam necessários para suprir a necessidade de energia e fez experiências com óleo vegetal em motores. Com a escassez do petróleo e o uso indiscriminado por décadas dos combustíveis fósseis, causando problemas sensíveis ao meio ambiente, como a chuva ácida e principalmente o efeito estufa, o descobrimento de combustíveis alternativos tem sido uma meta mundial (MA e HANNAB, 1999).

É amplamente reconhecido que a disponibilidade do petróleo e seus derivados no mercado mundial são finitos e a dependência excessiva em sua oferta traz sérios problemas socioeconômicos e ambientais. A criação e a manutenção de programas voltados à investigação de fontes alternativas de energia renovável, visando à substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil, têm sido bastante priorizadas nestas últimas décadas, sendo iniciativas de vital importância para as economias que se encontram em desenvolvimento (SAAD, 2005).

Dentre as fontes adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, pode-se citar o biodiesel obtido da biomassa de oleaginosas, não só pelas suas propriedades, mas também por representar uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infraestrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução (SAAD, 2005; JORDANOV, 2007). Em adição, o biodiesel é uma alternativa interessante por já ter demonstrado diminuir a emissão de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> e de resíduos da queima de hidrocarbonetos durante o trabalho de motores de combustão interna do ciclo diesel, quando comparado ao consumo de combustíveis fósseis pelos mesmos motores (ABREU *et al.*, 2003).

Biodiesel foi consolidado na matriz energética mundial há alguns anos atrás e sua produção continua a crescer nos principais mercados consumidores. A União Européia continua a ser o maior mercado, com 12,5 milhões de metros cúbicos produzidos em 2014, um número que está prevista para continuar até o final de 2015. Os EUA, outro grande produtor, produziu 4,8 milhões de metros cúbicos no ano de 2014 (US, 2014). No Brasil, a produção de biodiesel em 2014 foi de 3,1 milhões de metros cúbicos. Em julho de 2014, o governo brasileiro autorizou um aumento do anterior 5% a 7% no percentual de biodiesel a ser adicionado ao diesel, com uma produção projetada de 3,8 milhões de metros cúbicos até o final de 2015 (ANP, 2014).

Em 2013, mais de 350 mil toneladas de glicerol foram produzidas como subproduto em usinas de biodiesel no Brasil. A maior parte do excesso deste glicerol (230 t de glicerol) foi exportada, principalmente para a China, que agrega valor ao produto. Este glicerol tem uma cor escura e contém quantidades variáveis de sabão, catalisador, álcool (tipicamente metanol), glicerídeos mono, diglicerídeos, oligômeros glicerol, polímeros, água e biodiesel. Este produto bruto contém concentrações de glicerol de 40 a 85%, dependendo da eficiência das etapas envolvidas no processo de produção de biodiesel. Quando submetido a um processo de purificação parcial que envolve a adição de ácidos, os derivados de ácidos graxos são removidos e o teor de glicerol aumenta a um percentual de 80-85%, mas o produto final ainda contém água, metanol e sais dissolvidos (Authayanun, 2014).

Por outro lado, o aumento da produção de biodiesel só poderá ser viabilizado economicamente se forem encontradas novas aplicações e mercado para a glicerina produzida, buscando uma maior agregação de valor à cadeia produtiva (FOLLMANN, 2009).

## 2.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo para a obtenção do glicerol refere-se ao processo de síntese do biodiesel por transesterificação que após a separação das fases, obtém-se uma fase mais densa que corresponde ao glicerol a ser purificado (PARAÍZO *et al.*, 2005). A transesterificação (também chamada alcoólise) é a reação de um óleo ou uma gordura com um álcool para formar ésteres e glicerol (MA e HANNA, 1999).

Na reação, observada na Figura 2, os radicais  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam ácidos graxos de cadeia longa. Os diferentes ácidos graxos contidos no triglicerídeo determinam as suas propriedades químicas (KNOTHE *et al.*, 2006). O biodiesel constitui o conjunto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos formados na reação de transesterificação (MONYEM e VAN GERPEN, 2001). Devido ao caráter reversível da reação e para aumentar o rendimento de ésteres de ácidos graxos, um excesso de agente transesterificante (álcool primário) é usado para deslocar o equilíbrio da reação em direção aos produtos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; MA e HANNA, 1999; FERRARI *et al.*, 2005).

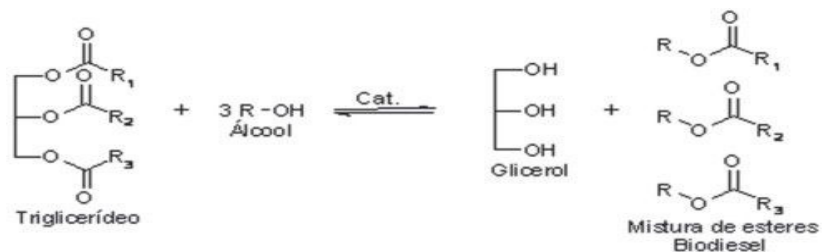


FIGURA 2 - EQUAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEO COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL.

FONTE: GERIS *ET AL.*, 2007



A proporção estequiométrica entre o etanol e o triglicerídeo é de 3:1, porém nos estudos realizados por MA e HANNA (1999) foi verificado que esta relação deve ser de 9:1, assim evita-se a formação de subprodutos como mono- e diglicerídeos sem que a reação de conversão seja afetada.

A etapa de separação de fases do processo de produção do biodiesel fornece uma fase rica em biodiesel e outra rica em glicerol. A fase rica em glicerol representa cerca de 10% do biodiesel e contém diversos contaminantes como metanol, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, metanol, mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram e ésteres metílicos (SDRULA, 2010).

## 2.2 GLICEROL

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos são derivadas dos glicerídeos presentes nos óleos e gorduras naturais. O restante refere-se à produção sintética e como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais (KIRK-OTHMER, 2007).

O glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa. Tradicionalmente, é produzido por saponificação dos óleos, gorduras ou sebos, utilizando lixívia alcalina sendo obtido como subproduto na fabricação de sabões. No entanto, esse processo não é mais utilizado pela indústria, devido à substituição dos sabões por detergentes (REHM, 1988; LOPES *et al.*, 1999; AGARWAL, 1990). Pode também ser obtido a partir de derivados de petróleo, por cloração a altas temperaturas, mas devido a formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente essa rota entrou em declínio (REHM, 1988; HESTER; 2000).

Outra via de obtenção é a hidrogenação da sacarose em presença de catalisador em condições severas de temperatura e pressão (LÓPES *et al.*, 1999). O número de pesquisas para a produção de glicerol por via fermentativa a partir de fontes renováveis vem aumentando devido as diferentes aplicações do glicerol na indústria e sua ocorrência em vários processos fisiológicos vitais tanto em procarióticos tanto em eucarióticos (MORRISON, 1994; WANG *et al.*, 2001). Além

disso, diferentes microorganismos como bactérias, leveduras, fungos, algas e alguns casos protozoários são mencionados como produtores de glicerol (WANG *et al.*, 2001; TAHERZADEH *et al.*, 2002).

Outro processo utilizado para a obtenção do glicerol refere-se ao processo de síntese do biodiesel por transesterificação que após a separação das fases, obtém-se uma fase mais densa que corresponde ao glicerol a ser purificado (PARAÍZO *et al.*, 2005).

O glicerol ou 1,2,3-Propanotriol (IUPAC, 1993), é um composto orgânico pertencente a função álcool com três hidroxilas de fórmula molecular  $C_3H_8O_3$ , como mostra a Figura 3:

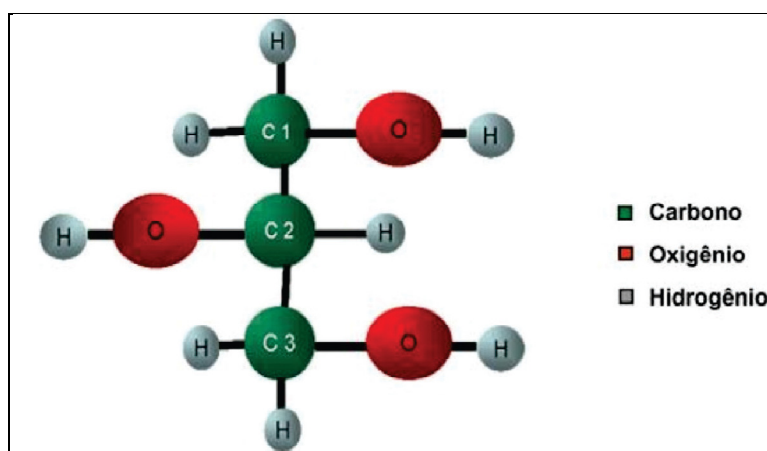


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GLICEROL  
FONTE: BARROS, (2012)

O termo glicerol aplica-se somente ao composto *in natura*, enquanto o termo glicerina aplica-se a compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% do glicerol (FELIZARDO *et al.*, 2003). O mesmo está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos (BRISSON *et al.*, 2001), no entanto, é difícil de ser encontrado em sua forma livre nesses organismos, pois geralmente encontram-se como um triglicerídeo combinado a ácido graxos (oleico, palmítico e esteárico (MORRISON, 1994).

Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites, dentre dos quais se destacam; coco, dendê, girassol, soja, algodão, mamona, oliva, entre outros; bem como em gorduras animais como a banha de porco e sebo bovino (MORRISON, 1994).

O glicerol destaca-se por ser um líquido incolor, oleoso, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LOPES *et al.*, 1999). É higroscópico, inodoro e seu teor máximo de água chega aos 0,5% (KIRK-OTHMER, 2007).

Há riscos de explosão quando em contato com oxidantes fortes, tais como; trióxido de cromo, cloreto de potássio e permanganato de potássio (KIRK-OTHMER, 2007). Algumas outras propriedades físico-químicas desse composto podem ser observadas na Tabela 1.

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL

Massa molar	92,09 kg/kmol
Densidade 25°C	1,262 kg/m <sup>3</sup>
Índice de refração 20°C	1,4723 min
pH sol. 10%	6,5-7,5
Ponto de ebulição	290 °C
Ponto de fusão	18°C
Tensão superficial 20°C	63,4x10 <sup>-3</sup> N/m
Calor específico (99,94% glicerol)	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de formação	667,8 kJ/mol
Condutividade térmica	0,28 w/(mK)

FONTE: ADAPTADO MORRISON, 1994; JACKOBSON *et al.*, 1989; LOPES *et al.*, 1999.

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e de odor, o glicerol é uma substancia com grande variedade de aplicações (ULLMANN'S, 1992).

### 2.2.1 Aplicações da glicerina

Na indústria de alimentos, o glicerol é utilizado como um aditivo por causa das suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, emulsificantes e umectantes. Na farmacêutica, o glicerol é um dos ingredientes mais utilizados para a composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Na indústria de cosméticos, por ser atóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pasta de dentes, creme para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Apresenta também, um importante papel no processamento do tabaco, pois ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto, além de ser empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. A glicerina ainda pode ser utilizada na produção de éster poliglicerol e clorohidrina (RODRIGUES e FELIPE, 2006; KNOTHE *et al.*, 2006).

Alguns derivados da glicerina, como ésteres e éteres, tem ainda uma diversidade de aplicações na indústria petroquímica (TAGUCHI *et al.*, 2000), além da utilização como aditivo para combustíveis (BLAKE, 1960; HOFMAN, 1986; WESSENDORF, 1995).

Outras aplicações da glicerina que pode ser considerada é a produção de tabaco, quando as folhas são quebradas e empacotadas, o glicerol é pulverizado impedindo que as mesmas se tornem secas e quebradiças, o que poderia ocasionar o esfarelamento. Ainda é empregado na composição dos filtros de cigarro e como veículos de aroma (BRISSON *et al.*, 2001).

Na indústria de papel, o glicerol é utilizado na fabricação de alguns papeis especiais, que necessitam de certos agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade (KIRK-OTHMER, 2007).

Na indústria têxtil o glicerol é utilizado para ajustar e amaciar fios e tecidos e na lubrificação no processamento de fibras, na malharia e na tecelagem (MORRISON, 1994). Podem ainda ser empregado na fabricação de tintas e resinas (LIDE *et al.*, 2007).

Estudos ainda estão sendo desenvolvidos para a utilização do glicerol na produção de acrilatos, aditivos oxigenados para a gasolina, plastificantes para PVC e outros polímeros e aditivos para fluídos de perfuração (MOTA *et al.*, 2005).

Também é bastante utilizado na fabricação de explosivos a partir de reação de nitração da glicerina e na fabricação de dinamite (MORRISON, 1994).

O glicerol pode ser usado como umectante e agente suavizante em doces, bolos e sorvetes, retardando a cristalização do açúcar; como solvente agregador de consistências em flavorizantes e corantes; usado também para conservar bebidas e alimentos tais como; refrigerantes, balas, pastas de queijo e carne, ração animal seca (MORRISON, 1994).

Utilizado também na produção de mono-, di-, ou triglicerídeos para o uso em emulsificantes e em misturas anticongelantes (MORRISON, 1994).

Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbidol e é possível que o glicerol venha tomar parte dos mercados de sorbidol, se os preços caírem nos próximos anos em função da superprodução, com o biodiesel. Do ponto de vista tecnológico, a glicerina pode substituir quase que a totalidade do mercado do sorbidol. (JACKOBSON *et al.*, 1989).

Na indústria farmacêutica há inúmeros produtos que utilizam o glicerol, entre eles; pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, na composição de capsulas, supositórios, emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Seus derivados são utilizados como tranqüilizantes e agentes para controle de pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador (KIRK-OTHEMER, 2007).

Em cosméticos, por não ser tóxico, não irritante, sem cheiro e sem sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Em cremes dentais, é comum ser utilizado para conferir-lhe brilho, suavidade e viscosidade (JUNGERMANN & SONNTAG, 1991).

Devido ao seu efeito osmoserregulador o glicerol é usado como agente purgativo e em funções de sua rápida habilidade de contrabalancear a pressão hídrica, pode ser empregado no tratamento de edemas cerebrais e intraoculares, glaucomas e também de hipertensão intercraniana (MCCABE, 1995).

É utilizado também no tratamento de dores gastrointestinais e constipações por facilitar a absorção intestinal da água (BRISSON *et al.*, 2001).

Outra aplicação importante do glicerol é em diagnósticos de desordem do metabolismo de carboidratos e como indicadores de doenças renais, já que os rins são capazes de absorver o glicerol e a detecção da sua perda através da urina podem então identificar esse tipo de doença (BRISSEON *et al.*, 2001).

O glicerol é também considerado como um agente crioprotetor em microorganismos, pois não permite a criação de cristais de gelo no interior da célula, mantendo a estabilidade da parede celular e a vitalidade da mesma durante o processo de congelamento para a sua preservação (NEVOIGT & STAUL, 1997).

O glicerol ainda possui as características necessárias para influenciar nos mecanismos celulares que são estimulados por fatores ambientais como, por exemplo, o aumento da pressão osmótica, neste caso o glicerol será produzido na célula atuando como osmoserregulador diminuindo a permeabilidade da membrana e restabelecendo o atividade celular (REP *et al.*, 1999; SAN JOSÉ *et al.*, 1996).

Existe ainda uma grande linha de pesquisa para o uso do glicerol como matéria prima para a fabricação de nutrientes animais, adubo orgânico e ainda pesquisas estão sendo elaboradas para o desenvolvimento de uma substancia a base de glicerol que absorve a água da chuva e a disponibilize para os vegetais sem que se evapore para o meio (PARENTE, 2003).

Na indústria eletrônica o glicerol pode ser utilizado em eletrólitos na fabricação de condensadores eletrolíticos, que são usados nos rádios e nas luzes de neon, e nos processos de eletrodeposição e tratamento dos metais (BONNARDEAUX, 2006).

Além de todas as utilizações existentes, vários estudos estão sendo desenvolvidos para encontrar novas aplicações e novos mercados para a glicerina. Estudos mostraram que uma grande quantidade de glicerol pode ser administrada sem aparecimento de qualquer efeito adverso a saúde. O glicerol está penetrando no mundo do esporte por ser um suplemento seguro ao alimento, sua ingestão aumenta à resistência a atividade física em atletas (BONNARDEAUX, 2006).

O glicerol esta sendo utilizado em reações químicas como doadores de hidrogênio em processos de biorremediação, na produção de álcool ou como fonte de energia nos casos que não há necessidade de um grau de pureza deste composto químico tão elevado (BONNARDEAUX, 2006).

Na produção de biogás utilizando biodigestores, a glicerina pode ser utilizada como fonte energética, desta forma muito mais nobre do que queimar como combustível (AMON *et al.*, 2001).

A produção de polímeros biodegradáveis e biosurfactantes será alavancada com a maior disponibilidade de glicerina no mercado além dos substratos utilizados na fermentação bacteriana (BRISSON *et al.*, 2001).

Na Tabela 2 são apresentadas as principais aplicações da glicerina (ULLMANN'S, 1992).

TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES PARA O GLICEROL

Aplicações	% do consumo global
Cosmética/farmacêutica	28
Resinas	6
Alimentos e bebidas	8
Poliglicerois	12
Tabaco	3
Filmes de celulose	5
Ésteres	13
Papel	1
Revenda	14
Outras	10

FONTE: ADAPTADO ULMANN'S, 1992

### 2.2.2 Separação da glicerina e dos ácidos graxos ou pré-purificação

O processo convencional de purificação do glicerol consiste em duas etapas. Na primeira etapa os contaminantes como sabões, gorduras e impurezas químicas são separadas por adição de ácidos e decantação. Na segunda etapa pode ser utilizada a destilação a vácuo ou a adsorção utilizando argilas ou carvão ativado. (SDRULA, 2010).

O excesso de metanol ou etanol utilizado no processo de fabricação do biodiesel bem como o catalisador, ao termino da reação são acumulados na glicerina bruta, subproduto da produção do biodiesel. O tempo de estoque desta

glicerina bruta e as condições deste estoque aumentam a formação de sabão deixando-a mais escura, com maior viscosidade e reduzindo a concentração de glicerol (GERVAJIO, 2005).

Para o processo de separação da glicerina e dos ácidos graxos, segundo GERVAJIO, 2005, adiciona-se ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) ou ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) à glicerina bruta agitando até obter uma mistura homogênea. A adição destes ácidos transforma o sabão novamente em ácidos graxos livres e a neutralização do catalisador, que geralmente é uma substância de caráter básico e ocorre a separação em três fases distintas: sais insolúveis referentes à neutralização do catalisador no fundo, glicerina e metanol no meio e ácidos graxos livres ao topo. Desta forma as três camadas podem ser facilmente separadas entre si.

O metanol ou etanol podem ser recuperados da glicerina por aquecimento a temperaturas próximas a  $76^\circ C$  em recipiente com saída adaptadas a condensador simples. Já a camada de glicerina é acida e precisa ser neutralizada com solução alcalina de bicarbonato de sódio (GERVAJIO, 2005).

### 2.2.3 Método Convencional de Purificação da Glicerina

O método convencional de purificação consiste na adição de solução ácida à glicerina bruta até um pH 4 ou 4,5, para a eliminação de sabões e outras impurezas orgânicas, seguida de filtração dos ácidos graxos formados. O filtrado é neutralizado com NaOH até o pH 6,5. Assim, após esse tratamento pode ser encontrado na glicerina bruta alguns compostos como; glicerol, água, NaCl, metanol, e resíduos de outras matérias orgânicas. Após a neutralização, o filtrado é evaporado até 80% de glicerol em massa. (TAQUEDA, 2007).

A evaporação é uma das operações de maior consumo energético, geralmente efetuada em evaporadores de multi efeitos, utilizando baixas pressões (6,226 kPa no 1º efeito e 2,489 kPa no 2º efeito). Durante a evaporação da água concentram-se o glicerol e o sal, este último começa a cristalizar, por isso precisa ser continuamente removido, mediante uma saída no fundo do evaporador para evitar incrustações no equipamento. O sal restante dissolvido na glicerina concentrada é sedimentado em tanques cônicos durante seis horas para a



separação. Em seguida, a glicerina sobrenadante é armazenada e pode ser vendida como glicerina de grau técnico (SPITZ, 1990). Para obtenção de uma glicerina com grau USP – pureza acima de 99% - efetua-se o refino da mesma por meio de destilação.

A glicerina é destilada sob alto vácuo de 0,6 – 1,33 kPa absoluto. Injeta-se vapor durante a destilação para manter a temperatura abaixo dos 200°C. Isto é feito para prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina, que se inicia a 204°C. Uma condensação controlada do vapor separa a glicerina do vapor d'água. A glicerina condensada, com até 99% de pureza sofre desodorização por sopro de vapor, em um vaso sobre alto vácuo, sendo finalmente clareada com carvão ativado e filtrada para se obter uma glicerina acima de 99% de pureza (ÁVILA *et al.*, 2006). O fluxograma do processo convencional pode ser visualizado na Figura 4.

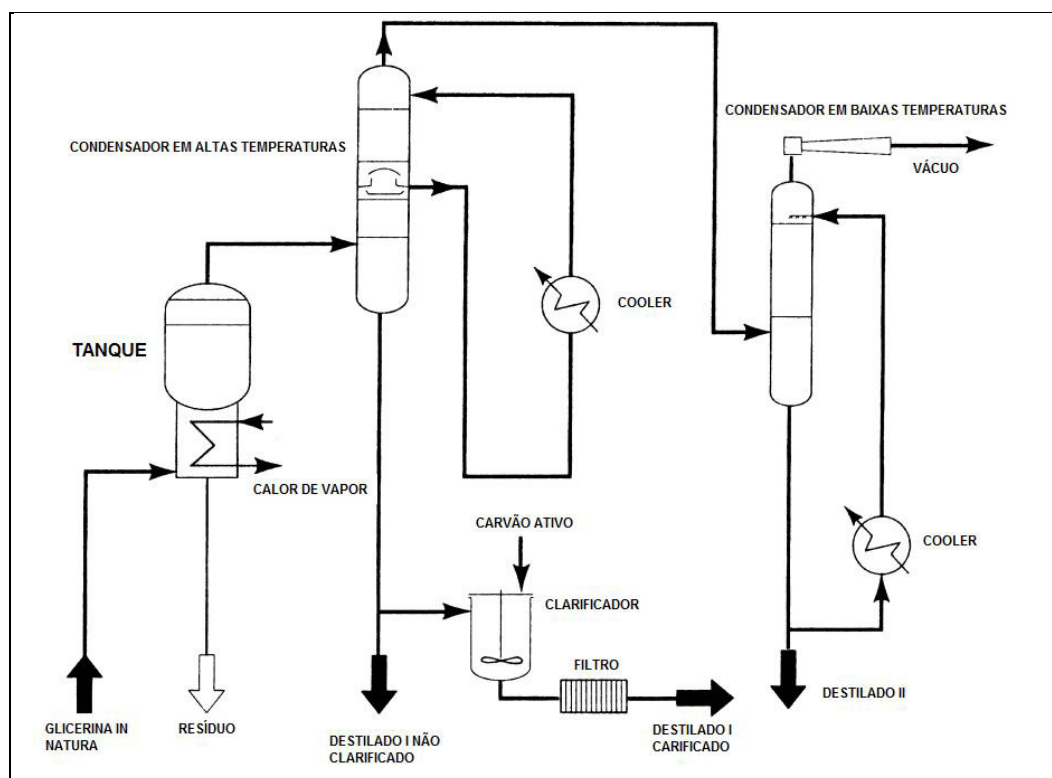


FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DE DESTILAÇÃO DA GLICERINA

FONTE: GERVASIO, 2005

### 2.3 BENTONITA

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (DARLEY, GRAY, 1988).

Bentonita ilustrada na Figura 5 pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desnitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (ROSS, SHANNON, 1926).



FIGURA 5 - FOTO DA ARGILA BENTONITA COM GRAMATURA DE 200 MESH

Montmorilonita (também anteriormente denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu m$  em diâmetro, com tamanho

médio de 0,5  $\mu\text{m}$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos dos cristais, o que confere a estrutura laminada (PAIVA *et al*, 2007). As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 (PAIVA *et al*, 2007).

A estrutura geral das argilas montmorilonitas está representada na Figura 6.

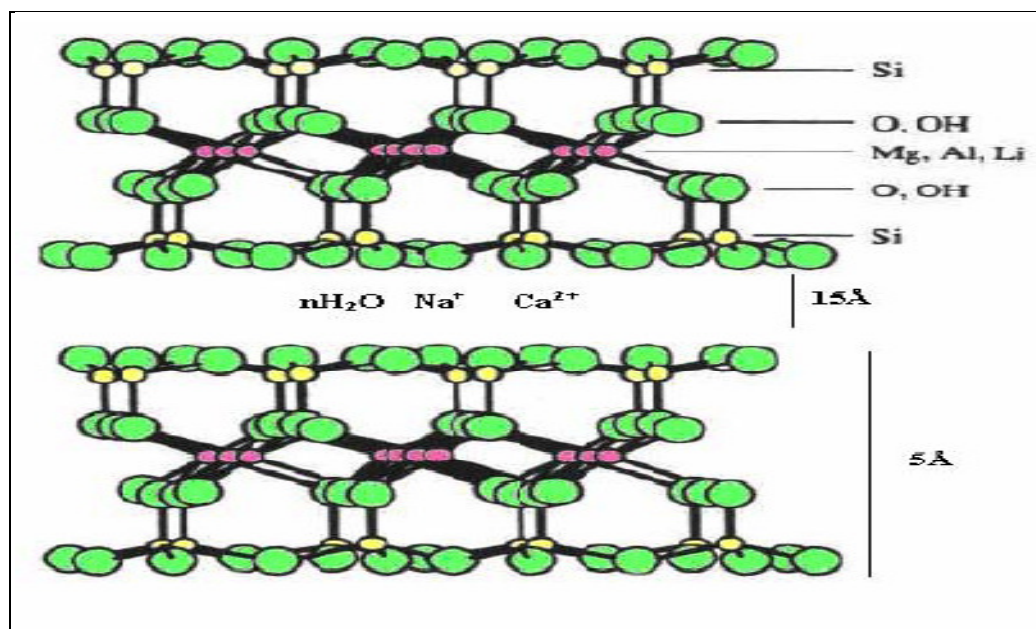


FIGURA 6 - ESTRUTURA DAS ARGILAS MONTMORILONITAS.

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van Der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais

residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA *et al*, 2007).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955).

Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS, AZAR, 1986).

No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (PAIVA *et al*, 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 m<sup>2</sup>/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA *et al*, 2007).

### 2.3.1 Reservas das argilas bentonitas

As reservas mundiais de bentonita são abundantes nos países produtores e, por isso, suas estimativas não vêm sendo publicadas. As reservas nacionais de bentonita representam cerca de 3% das reservas mundiais. (SILVA, 2014)

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, no Brasil, as reservas (medida e indicada) de bentonita em 2013 totalizaram aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 74,0% são relativas as reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 44,6% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Taubaté e Tremembé, com 24,2%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista e Campina Grande com 20,8%, Bahia 8,4% e no Rio Grande do Sul 2,0% conforme indicado na Figura 7. (SILVA, 2014)

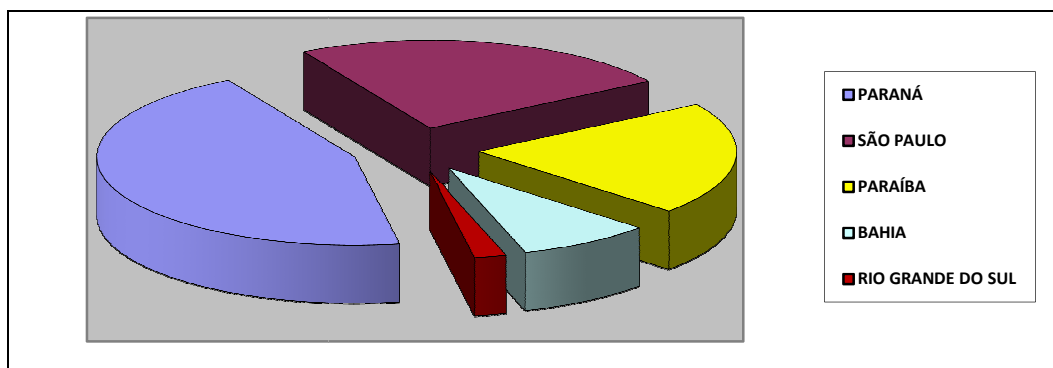


FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DAS RESERVAS BRASILEIRAS DE BENTONITA.

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2013 teve uma diminuição de 15,4% em relação a 2012, alcançando um nível de produção de 434.000 t. O estado que mais diminuiu sua produção foi a Paraíba, com redução de 30% na comparação de 2013 com 2012. O estado que mais aumentou sua produção foi a Bahia, com aumento de 76% no mesmo período. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (65,8%), a Bahia (27,0%) e São Paulo (7,2%) conforme demonstrado na Figura 8. (SILVA, 2014)

Atualmente, nove empresas de mineração atuam localizadas no município de Boa Veja, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A. (BUN), com três unidades fabris localizadas nos

municípios de Campina Grande, Boa Vista e João Pessoa, no estado da Paraíba, uma fábrica situada em Suzano, no estado de São Paulo e outra unidade em Neuquén na Argentina, é a única empresa produtora de bentonita ativada no país. (SILVA, 2014).

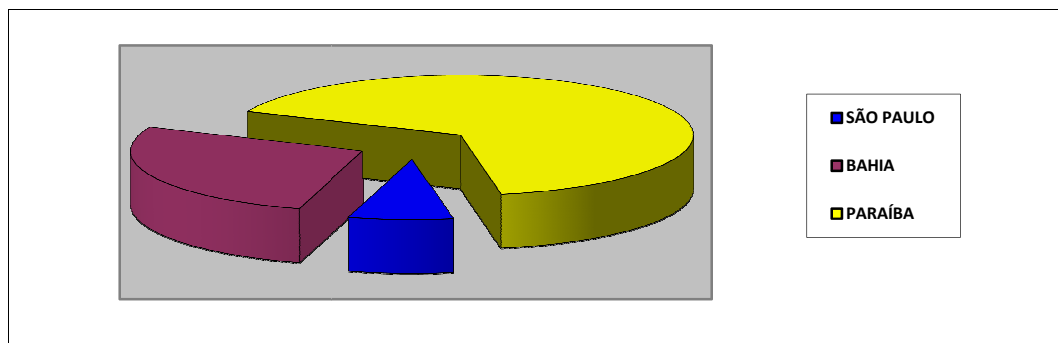


FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BENTONITA.

## 2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico natural que consiste na acumulação de uma substância em uma interface. Embora o conhecimento desta operação seja antigo, apenas recentemente ela vem sendo utilizada na indústria química como uma importante operação unitária para uma separação mais refinada. (GOMIDE, 1980)

Pode-se definir adsorção como uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta, como, por exemplo, sílica gel que pode ter de 340 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g (RUTHVEN, 1984) e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos. O número de moléculas que podem acumular sobre a superfície depende de vários fatores. Uma vez que, em geral, o processo é reversível, uma baixa concentração no fluido cobrirá a superfície do

adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida é igual à pressão total do fluido.

Assegurada uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até se terem acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas, podendo ser de até cinco ou seis. Se a superfície existir em poros estreitos, nesse caso o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro (COULSON *et al*, 1982).

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação (SCHEER, 2002). Outro fator que tem ajudado a desenvolver e tornar a adsorção um processo mais acessível, segundo Basta *et al.* (1994), é a demanda por novas tecnologias mais econômicas para controle de impacto ambiental.

#### 2.4.1 Adsorção física e adsorção química

A adsorção pode ser dividida em adsorção física e adsorção química conforme as características descritas a seguir.

#### 2.4.2 Adsorção física

Também conhecida como fisissorção. A interação entre as moléculas do meio e do sólido neste tipo de adsorção é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo.

A adsorção física de um gás ou vapor assemelha-se à condensação e como tal faz-se acompanhar de liberação de energia. Mas da condensação porque ocorre igualmente quando a pressão parcial do soluto é inferior a sua pressão de vapor à temperatura considerada. Além disso, a energia liberada é um pouco superior à

entalpia de condensação da substância adsorvida, sendo aproximadamente igual à sua entalpia de sublimação. O gás condensa sobre a superfície do sólido e, se este for micro poroso, penetrará também nos capilares e interstícios por um processo de difusão molecular ou de Knudsen, caso consiga molhar o sólido. O adsorvato pode ser removido do adsorvente com facilidade, sendo suficiente aumentar a temperatura ou reduzir a pressão. O sucesso de um adsorvente industrial nos campos das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorvato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, como para regenerar o adsorvente. A adsorção física pode ser realizada em fase líquida. Em virtude da pequena energia física envolvida na adsorção física, o equilíbrio entre as moléculas do adsorvato e da fase fluida é atingido rapidamente. Pela mesma razão pode-se concluir que a adsorção física não é responsável pela aceleração de reações químicas catalisadas por sólidos. O baixo valor da energia envolvida neste processo não permite a formação de compostos intermediários sobre a superfície do catalisador. Outro fato característico da adsorção de Van Der Waals é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas principalmente nas proximidades do ponto de condensação (FERREIRA, 2009).

Normalmente, a adsorção física ocorre em baixas temperaturas, rapidamente e é reversível (RUTHVEN, 1984). Ela é invariavelmente exotérmica.

A adsorção ocorre quando a energia potencial de interação  $\phi$  é igual ao trabalho feito para levar uma molécula de gás ao estado adsorvido. Como primeira aproximação, o estado adsorvido é assumido como sendo à pressão de vapor saturada:

$$-\phi = \Delta G = \int_P^{P_0} V dP$$

(1)

Onde G é a mudança de energia livre e  $P_0$  é a pressão de vapor saturada. Portanto, P é a pressão quando a adsorção ocorre para o dado  $\phi$ . O potencial total entre as moléculas de adsorvido e o adsorvente é a soma do adsorvato total-adsorvido e da interação adsorvente-adsorvente potenciais:



$$\phi_{\text{total}} = \phi_{\text{adsorvato}} - \text{adsorvato} + \phi_{\text{adsorvato}} - \text{adsorvente}$$

(2)

Sendo assim, podemos definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (GOMIDE, 1980).

### 2.4.3 Adsorção química

A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 1999).

Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 1999). Este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias apresentam valores da mesma ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (SCHEER, 2002).

Embora a intensidade de ligação varie consideravelmente de um caso para outro, é certo que forças de valência têm participação nestes processos, sendo o valor da energia envolvida da mesma ordem de grandeza das entalpias de reação (10 a 100 kcal/mol). Apesar disso, compostos químicos formados de acordo com o conceito usual geralmente tem sido identificados. Langmuir conseguiu evidenciar a existência de compostos químicos sobre a superfície das partículas de tungstênio utilizadas durante a experiência de adsorção sobre esse metal. Mas a maior evidência de que as forças de valência participam dos processos quimissorção é o alto valor de energia envolvida, fato que também permite concluir que a adsorção ativada é um processo lento a baixas temperaturas. Estas energias de ativação são

freqüentemente na ordem de grandeza de reação entre um radical livre e uma molécula, o que permite supor que a quimissorção é o resultado da reação entre um átomo e uma molécula da fase gasosa, sendo bem possível que a adsorção ativada provoque o estiramento das moléculas sobre a superfície do adsorvente, provocando sua dissociação em átomos (FERREIRA, 2009). As diferenças mais significativas entre adsorção física e quimissorção estão demonstradas no Quadro 1.

<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>QUIMISSORÇÃO</b>
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há compartilhamento de elétrons, levando a formação de ligação química

QUADRO 1 - DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.

FONTE: RUTHVEN, 1984

A diferença entre as ligações químicas e as de adsorção ativada é apenas uma questão de grau. Sendo todas de natureza elétrica, as forças de ligação química deverão decorrer dos grandes desvios dos elétrons externos dos átomos reagentes das suas respectivas órbitas, enquanto as de adsorção devem ocorrer de desvios menores (GOMIDE, 1980).

Uma substancia pode ser adsorvida fisicamente num determinado sólido a baixas temperaturas, havendo quimissorção no mesmo adsorvente em temperaturas mais altas. Em temperaturas intermediárias os dois processos poderão ocorrer simultaneamente (FERREIRA, 2009).

#### 2.4.4 Tipos de adsorventes

Para que as argilas adsorventes tenham aplicabilidade segundo o Ferreira (2009), elas devem apresentar características de seletividade, perda de carga, resistência mecânica, custo, aglomeração inércia química e densidade. Podemos citar algumas argilas que apresentam todas estas características:

Bentonita – quando tratada com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico ou mesmo in natura é capaz de clarificar derivados do petróleo, óleos vegetais e é amplamente usado como fluído de perfuração de poços (FERREIRA, 2009).

Terra fuller – este adsorvente é o que tem a maior aplicabilidade na indústria, pois se trata de uma argila natural quando umedecida adquire propriedades semi-plásticas e dura quando seca. Largamente utilizada para a clarificação de óleos vegetais, minerais e gorduras em geral. Tem sua aplicabilidade confirmada na regeneração de óleos isolantes, parafínicos e hidráulicos removendo agentes degradantes e conferindo maior estabilidade à oxidação (FERREIRA, 2009).

Alumina – basicamente é o composto ativo que se encontra nas argilas bentonita e terra fuller. A alumina quando desidratada pode ser largamente utilizada na secagem de gases pelo grande número de poros encontrados na sua estrutura física (FERREIRA, 2009).

Bauxita – esta argila é da mesma família das argilas bentonita e terra fuller (montmorilonitas) e como elas a bauxita é utilizada na clarificação de derivados de petróleo (FERREIRA, 2009).

Carvão ativado – pode ser obtido pela carbonização ácida de matéria vegetal adquirindo grande quantidade de poros e aumento significativo da sua superfície. Este carvão é utilizado em diversas gramaturas para a remoção de poluentes que conferem cor e odor no tratamento de efluentes e diversos líquidos, bem como no tratamento e purificação de gases (FERREIRA, 2009).

#### 2.4.5 Métodos adsortivos

A utilização das argilas adsortivas em meios líquidos basicamente compreendem-se em dois métodos; percolação em leito fixo e método difuso.

A adsorção por percolação em leito fixo é realizada mantendo a argila fixa e a substancia a ser purificada é percolada através deste leito, geralmente este leito é composto de colunas preenchidas com o adsorvente poroso e o líquido escoar através desta coluna (FERREIRA, 2009).

Outro método mais comumente utilizado é o difuso no qual o adsorvente é misturado sob agitação diretamente no líquido a ser purificado, este adsorvente é de gramatura fina e após determinado tempo de contato entre as fases o adsorvente pode ser facilmente removido por filtração. Este método é o mais utilizado, pois não ocorrem zonas mortas não reativas entre as fases como pode acontecer com os leitos fixos bem como se pode facilmente controlar a temperatura da mistura aumentando a eficiência do sistema (FERREIRA, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos desta pesquisa bem como vidrarias e equipamentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Inorgânica e Cerâmica e no Laboratório de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

A glicerina bruta utilizada nos estudos de pré-purificação foi gentilmente doada pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar localizada na Cidade Industrial de Curitiba - PR, a glicerina loira foi gentilmente doada pela Potencial Biodiesel LTDA, localizada no município da Lapa - PR.

As amostras de argila bentonita com granulometria de 200 mesh, foram gentilmente doadas pela Bentonita do Brasil LTDA localizada no município de Quatro Barras – PR.

O padrão de glicerina (marca Sigma lote G6789) utilizado para os estudos do teor de glicerol por espectrofotometria foi gentilmente doado pelo departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

O carvão ativado (Lote 3258G/WKG-R) com granulometria de 200 mesh foi adquirido da empresa Carbomafra.

### 3.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

#### 3.1.1 Pré-purificação da glicerina

A maioria das impurezas contidas na glicerina são ácidos graxos gerados durante a decomposição de algum óleo neutro ou graxo. Esses ácidos graxos por sua associação com as bases utilizadas para decompor óleo ou graxas formam sais e contaminam a glicerina (RUCH, 1997). Desta forma para obter resultados consistentes foi necessário pré-purificar a glicerina.

O método de pré-purificação da glicerina consiste na adição de solução de ácido sulfúrico 6N à glicerina pré-aquecida a 60°C até atingir o pH 4 utilizando-se como indicador o alaranjado de metila. A glicerina foi decantada para a separação das 3 fases formadas; ácidos graxos, glicerina com o metanol e precipitação do sal formado com o anion do ácido sulfúrico e o cátion do catalisador (NaOH ou KOH).

A fase da glicerina com metanol foi neutralizada com solução de hidróxido de sódio 6N até pH 6,5 com o auxílio de indicador de fenolftaleína. Foi necessário adicionar álcool etílico à glicerina na proporção de 2:1 (álcool/glicerina) para diminuir a viscosidade para que em seguida pudesse ser filtrada para a remoção dos sais do catalisador.

O álcool etílico e o metanol foram removidos da glicerina por destilação simples em capela e obteve-se a glicerina pré-purificada denominada em muitos casos na literatura de 'glicerina loira'.

#### 3.1.2 Umidade

Baseado no método de perdas por aquecimento em estufa a umidade foi determinada pesando-se 5 g de glicerina pré-purificada (glicerina loira) e

acondicionada em um cadinho de porcelana e aquecida em estufa à 105°C durante uma hora. Passado o tempo de aquecimento o cadinho foi retirado da estufa e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Foi pesado o cadinho e pela diferença de peso antes e pós aquecimento pode-se determinar a quantidade de umidade presente na glicerina. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

### 3.1.3 Índice de acidez

Para a determinação do índice de acidez 50 ml de uma solução de solventes na proporção de 1/1 de éter etílico e etanol foram adicionados a 10 gramas da glicerina loira previamente pesada e acondicionada em um erlenmeyer. Esta solução foi titulada com hidróxido de potássio na concentração de 0,1 N com o auxílio de 2 gotas de fenolftaleína até a ocorrência da descoloração permanente da mistura. Esta análise foi baseada em ESTEVES *et al.*(1995).

O índice de acidez é interpretado em massa em miligramas de KOH por massa em gramas de amostra e o mesmo foi calculado utilizando-se a Equação 3:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(56,1 \cdot V \cdot N)}{E} \left( \frac{\text{mgKOH}}{\text{mg} \cdot 10^{-3}} \text{ de amostra} \right) \quad (3)$$

Sendo:

V – volume gasto de solução de hidróxido de potássio

N – concentração da solução de hidróxido de potássio

E – peso em gramas da amostra

### 3.1.4 Densidade

A densidade foi determinada segundo a norma ASTM D891-95(2004). Foi utilizado um picnômetro previamente lavado e seco a ele foi adicionado água destilada a uma temperatura de 28°C e registrada a sua massa. Utilizando uma

tabela segundo a ASTM pode-se conhecer o real volume do picnômetro. Novamente o picnômetro foi lavado e seco, a ele foi adicionado à amostra na temperatura de 28°C a ser determinada a densidade e mediu-se a sua massa.

Com estes valores a densidade da amostra foi determinada pela Equação 4:

$$\text{Densidade} = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

(4)

Sendo:

m – massa em gramas da amostra

V – volume aferido do picnômetro

### 3.1.5 Índice de Refração à 20°C

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade no interior da substância. Em substâncias isotrópicas, o índice de refração é característica constante em determinado comprimento de onda, temperatura e pressão. Por esta razão, este índice é útil não só para identificar a substância, como também, para detectar a presença de impurezas. É empregado para caracterizar principalmente gorduras, óleos graxos, ceras, açúcares e solventes orgânicos, bem como, para identificar certos fármacos.

Determina-se o índice de refração em função da luz de sódio no comprimento de onda 589,3 nm (raia D) e à temperatura de 20 com variação de +/- 0,5°C. O método usado foi segundo a ASTM D1747-99 utilizando um refratômetro do tipo ABBE marca AUS JENA, Figura 9, a calibração faz-se com água destilada, cujo índice de refração é de 1,3330 à 20°C. Convém verificar se a erro inicial, que deverá ser descontado da leitura. O índice de refração da glicerina na concentração de 99% deve ser de 1,4746 (FARMACOPÉIA HOMEOPÁTICA BRASILEIRA, 2002).

Para a determinação do índice de refração usou-se 1 ml de amostra para cobrir toda a superfície do prisma, esperou-se cerca de 3 minutos até alcançar o equilíbrio com a temperatura do ensaio, 20°C.

A leitura do índice de refração é feita diretamente no refratômetro.



FIGURA 9 - FOTO DO REFRAATÔMETRO AUS JENA DO TIPO ABBE.

### 3.1.6 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi determinado segundo a norma ASTM D-93, utilizando um equipamento da marca Quimis modelo PF-20 (Figura 10). A cuba do equipamento de ensaio foi preenchida com a amostra até o nível especificado. A temperatura da amostra é aumentada, de início rapidamente e depois lentamente, a uma taxa constante na medida em que se aproxima do ponto de fulgor. Em intervalos de tempo especificados uma pequena chama é passada sobre a cuba. A temperatura mais baixa, na qual a aplicação da pequena chama provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido, é tomada como o ponto de fulgor.

Para determinar o ponto de combustão, o ensaio é continuado até que a aplicação da chama-piloto cause a ignição e queima da amostra durante um período mínimo de 5 segundos.





FIGURA 10 - FOTO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAR O PONTO DE FULGOR EM VASO ABERTO.

### 3.1.7 Teor de Cinzas Sulfatadas

Para a determinação do teor de cinzas sulfatadas foi utilizado um cadinho aquecido em mufla (marca EDG modelo EDG COM 3P) a 550°C durante uma hora, decorrido este tempo o mesmo foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente a sua massa foi pesada em balança analítica, marca SHIMADZU AY220. 10g de amostra foi pesada em balança analítica e adicionada a este cadinho. O conjunto foi levado a mufla a 200°C para queimar a amostra e obter um resíduo escuro no interior do cadinho. Realizada esta etapa o cadinho foi calcinado a temperatura de 550°C por uma hora. Decorrido este tempo o cadinho foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e sua massa medida com balança analítica.

Novamente o cadinho foi levado a mufla a temperatura de 550°C ao atingir esta temperatura deixou-se por mais 15 minutos repetindo o procedimento de pesagem. A diferença em a primeira pesagem e a segunda não deve ser maior que 0,002g, caso seja a calcinação deve ser repetida até obter este valor. (ESTEVES, 1995).

O teor de cinzas sulfatadas foi calculado utilizando a Equação 5:

$$\text{Teor de cinzas sulfatadas} = \frac{(G_2 - G_1)}{E} \cdot 100(\%)$$

(5)

Sendo:

$G_1$  – massa em gramas do cadinho vazio

$G_2$  – massa em gramas do cadinho após a calcinação

E – massa em gramas da amostra

### 3.1.8 Teor de Glicerina Livre

A determinação do teor de glicerina livre foi realizada utilizando-se o método do periodato de sódio (COKS E VANS REDE, 1966). O método consiste na diluição da amostra previamente pesada em 50 ml de água destilada seguido da adição de 5 a 7 gotas de indicador azul de bromotimol ALPHATEC Lote 23179, acidificação com solução a 0,2 N de ácido sulfúrico ALPHATEC Lote 23179 até a coloração pH 4, neutralização com solução de 0,05 N de hidróxido de sódio ALPHATEC Lote 23085 até a coloração azul e adição de 100 ml de periodato de sódio P.A. (60 g/l) VETEC Lote DCB4120. A amostra deve ser mantida no escuro por 30 minutos e em seguida adicionar 10 ml de etilenoglicol P.A. (98%) SYNTH Lote 170884 e manter no escuro por mais 20 minutos. A amostra deve ser diluída para um volume de 300 ml com água destilada e titulada com solução de hidróxido de sódio a 0,125 N ALPHATEC Lote 22853, utilizando como auxílio pHmetro para determinar o pH final da titulação de 6,5 para o branco e 8,1 para a amostra.

O percentual de glicerol presente na amostra é determinado pela Equação 6:

$$\text{Glicerol} = \frac{9,209N(V_1 - V_2)}{M} \quad (\%v/v)$$

(6)

Sendo:

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio (N);

V<sub>1</sub> = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação da amostra (ml);

V<sub>2</sub> = volume da solução de hidróxido de sódio gasto no branco (ml);

m = massa da amostra utilizada (g).

### 3.1.9 Determinação de Glicerol por Espectrofotometria (Uv/Vis)

A determinação do Teor de Glicerol também foi avaliada pelo método da espectrofotometria, para isso foi necessária a construção de uma curva de calibração utilizando padrões de glicerina P.A. da marca Sigma. Inicialmente foram preparadas as soluções estoques de acetato de amônio 4,0 mol/L, ácido acético 1,6 mol/L, solução de acetilacetona 0,2 mol/L, periodato de sódio 10 mmol/L, solução de padrão de glicerol e o solução de trabalho constituída de água/ etanol na proporção de 1:1 (BONDIOLI; BELLA, 2005).

Os padrões de glicerina foram preparados utilizando um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 150 mg da glicerina P.A. e completou-se o volume com a solução de trabalho. Em seguida 1 mL desta solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com uma solução de trabalho (água/etanol 1:1), esta solução foi chamada de solução padrão de trabalho de glicerol. Retiraram-se desta solução frações de 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mL que foram transferidas para tubos de ensaio. Os volumes destes tubos foram completados até 2 mL com a solução de trabalho água/etanol, 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 (Figura 11).

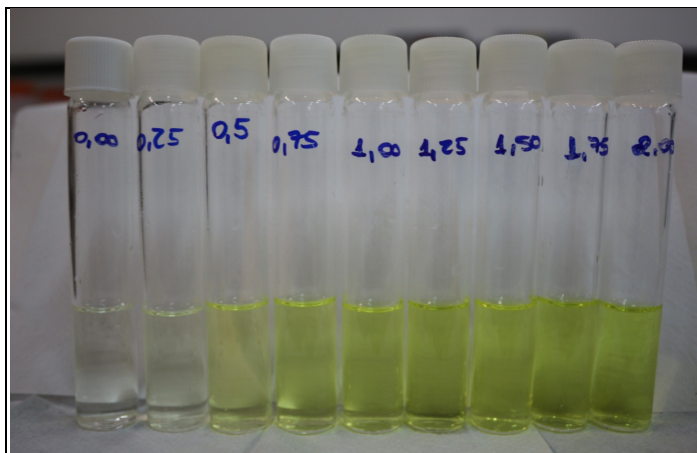


FIGURA 11 - FOTO DOS TUBOS DE ENSAIO CONTENDO OS PADRÕES DE GLICEROL PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES.

Em cada tubo foram adicionados 1,2 mL de solução de periodato de sódio 10 mmol/L. Manteve-se a mistura sob agitação por 30 segundos. O periodato de sódio nesta primeira etapa da reação foi responsável pela oxidação do glicerol originando os compostos: formaldeído, iodato de sódio e ácido glicólico. Foi acrescentado 1,2 mL de solução de acetilacetona 0,2 mol/L. Os tubos foram colocados em um banho-maria durante 1 minuto na temperatura de 70°C com agitação. Após o tempo de reação, os tubos foram imediatamente resfriados a aproximadamente 20-25°C em banho de água para que a reação fosse interrompida e o composto estabilizado (Figura 12).

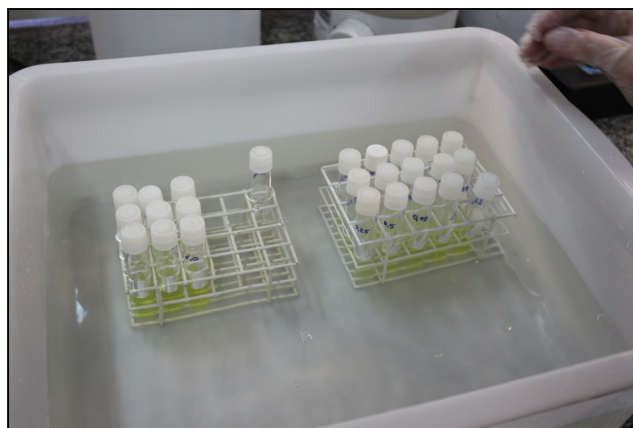


FIGURA 12 - FOTO DO RESFRIAMENTO DOS TUBOS CONTENDO AS SOLUÇÕES DE PADRÃO DE GLICEROL.





FIGURA 14 - FOTO DA SOLUÇÃO CONTENDO O CROMÓFORO 3,5 DIACETIL-1,4DIHIDROLUDINA A ESQUERDA COMPARADA COM A SOLUÇÃO ISENTA DESTE COMPOSTO. EQUIPAMENTO DE UV/VIS UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DAS LEITURAS DE ESPECTROMETRIA.

A determinação do teor de glicerol nas amostras de glicerinas brutas, pré-purificada e purificada 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).

### 3.1.10 Adsorção da Glicerina Pré-Purificada com Argila Bentonita (Glicerina Loira)

O método escolhido para a purificação da glicerina com argila bentonita foi o difuso, pois as amostras de argila têm gramatura de 200 mesh favorecendo este tipo de adsorção.

A adsorção foi realizada pesando-se em balança analítica a quantidade de argila necessária a porcentagem referente a 15%, 10% e 5% em massa de glicerina. A glicerina loira foi aquecida em manta elétrica marca QUIMIS até atingir a temperatura de 60°C em seguida adicionada a argila sob agitação constante. Continuou-se o aquecimento até o sistema atingir 90°C mantendo a agitação durante 60 minutos.

Passado o tempo de adsorção a mistura foi filtrada em papel filtro qualitativo com gramatura de 300 mesh com o auxílio de vácuo segundo a Figura 15.

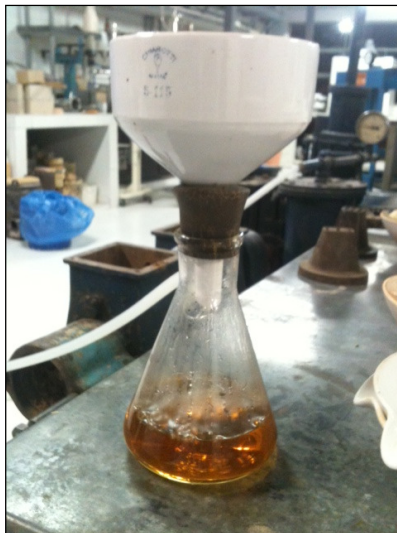


FIGURA 15 - FOTO DA FILTRAÇÃO A VÁCUO PARA A REMOÇÃO DO ADSORVENTE.

Na glicerina filtrada foram realizadas as análises de caracterização para comparar os resultados aos da glicerina não purificada.

## 3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ATIVAÇÃO DA BENTONITA

### 3.2.1 Determinação da Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

A quantificação das fases mineralógicas da bentonita foi realizada pela empresa T-cota Engenharia e Minerais Industriais de Tijucas – SC, empregando-se o método de Rietveld, utilizando o software GSAS (General Structure Analysis System), em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI. As amostras, previamente à análise foram misturadas com 10% em peso da mistura de  $\text{CaF}_2$  (padrão interno).

### 3.2.2 Materiais Voláteis à 900°C

Para a determinação dos materiais voláteis, 5 gramas de amostra foram aquecidas em mufla durante 3 horas a 900°C. A porcentagem de voláteis foi determinada pela Equação 7:

$$\text{Materiais voláteis a } 900^{\circ}\text{C} = \frac{A \cdot 100}{P} (\%) \quad (7)$$

Sendo:

A = perda de peso da amostra

P = peso da amostra

### 3.2.3 Potencial Hidrogeniônico pH

O potencial hidrogeniônico das argilas foi medido pesando-se 10 g de cada amostra em 100 ml de água destilada mediante aquecimento até ebulição seguido da interrupção do aquecimento. Após a fervura da mistura a mesma foi filtrada em papel filtro qualitativo da marca Qualy e medido o pH do filtrado utilizando o phmetro da marca Gehaka modelo PG 1800 apresentado na Figura 16.





FIGURA 16 - FOTO DO PHMETRO GEHAKA PG 1800 UTILIZADO PARA AS LEITURAS DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DAS ARGILAS.

FONTE: O AUTOR.

#### 3.2.4 Densidade Absoluta

A densidade absoluta foi determinada com o auxílio de uma proveta graduada de 25 ml, a qual continha 10 ml de água destilada e acrescentado a massa de argila previamente pesada, observou-se o volume deslocado pela água, após a adição da argila. O cálculo da densidade absoluta foi realizado pela Equação 8 a seguir:

$$\text{Densidade absoluta} = \frac{M}{V} (\text{g/cm}^3)$$

(8)

Sendo:

M = massa da argila

V = volume deslocado pela água da proveta

### 3.2.5 Identificação da Faixa de Temperatura por Termogravimétrica (Tg) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para Ativação da Bentonita

A análise termogravimétrica (Tg) foi realizada em um sistema TG da marca Perkin-Elmer modelo TGA-7, com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com razão de aquecimento de 5 °C por minuto e foi utilizada a faixa de temperatura 30 - 900 °C.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em sistema TGS-7, modelo Perkin-Elmer, com fluxo de ar, a uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto, na faixa de temperatura 30-900 °C.

### 3.2.6 Ativação da Argila Bentonita por Calcinação

A ativação da argila bentonita pelo processo de calcinação foi realizada acondicionando uma massa de aproximadamente 1 Kg de argila em cadinhos refratários e aquecidos na mufla marca ELEKTRO THERM modelo CC405 pelo período de 24 horas.

Foram preparadas 2 amostras de 1 Kg de argila cada; uma amostra ativada termicamente à 400° C e a outra foi ativada à 500°C, após o período de aquecimento as argilas foram resfriadas até a temperatura ambiente em dessecador para evitar a adsorção de umidade.

Estas temperaturas foram determinadas segundo a análise termogravimétrica que indica que em 500°C ocorre a perda das hidroxilas da estrutura da argila e aquecendo a uma temperatura de 400°C apenas a umidade e a matéria orgânica são removidas quase que na sua totalidade, como veremos mais a seguir.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Inicialmente foi testada a eficiência da bentonita na remoção de cor da glicerina bruta, adicionando-se 10% em massa de argila sobre a glicerina aquecida à temperatura de 60°C. Agitou-se vigorosamente a mistura durante um período de 30 minutos. Após, tentou-se filtrar em papel filtro qualitativo da marca Qualis faixa azul e preta e métodos de filtração diversos como filtração a pressão atmosférica, filtração a vácuo e por último utilizou-se a filtração com pressão positiva. Porém, em nenhum dos casos de filtração foi possível obter alta eficiência na remoção da bentonita da glicerina, pois a glicerina bruta é muito viscosa. Segundo a literatura é necessário o processo de pré-purificação da glicerina para a remoção de ácidos graxos que não foram transesterificados durante a produção de biodiesel, o excedente de álcool e por fim o catalisador.

Na primeira etapa da pré-purificação, denominada de acidificação a mistura foi decantada possibilitando a identificação de três fases distintas: ácidos graxos sobrenadante na fase superior, glicerina e álcool na fase de densidade intermediária e catalisador solidificado na fase inferior, no corpo de fundo. Separada a fase da glicerina, esta foi neutralizada, filtrada e concentrada por destilação para a remoção de álcool e água. As etapas do processo pode ser melhor observado conforme a Figura 17.

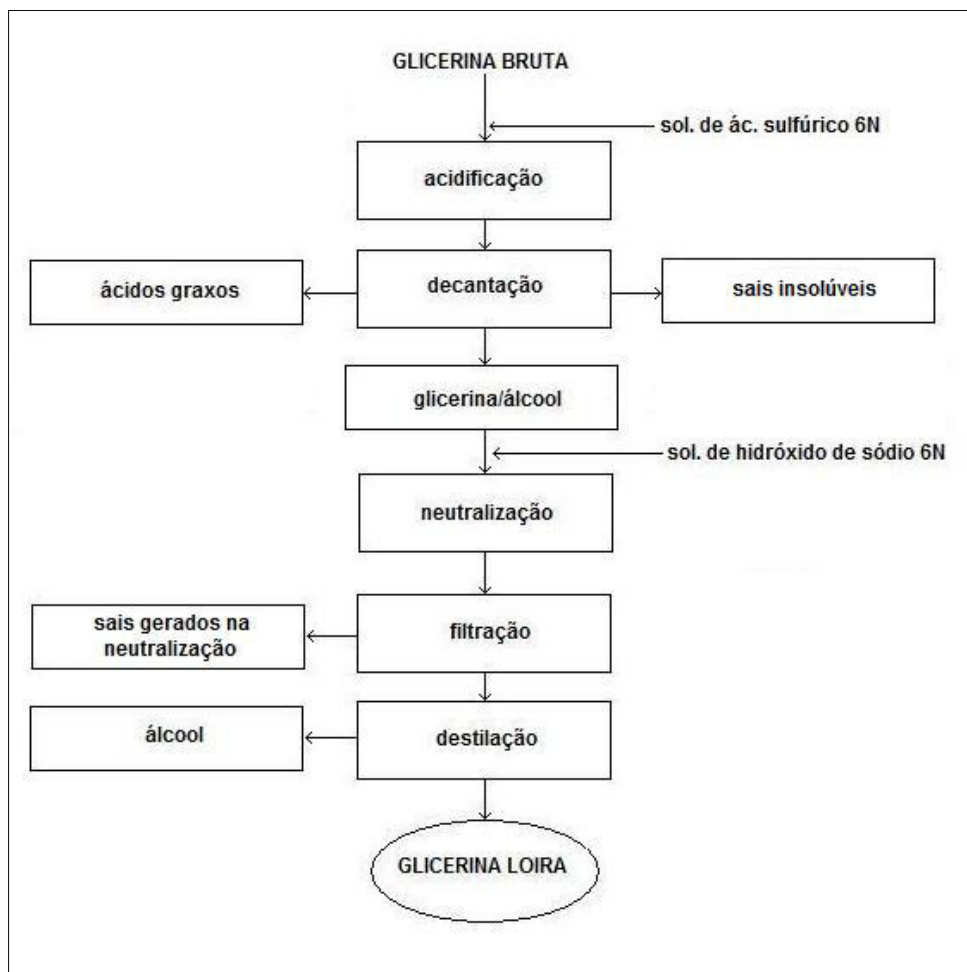


FIGURA 17 - ETAPAS DE PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.

#### 4.1.1 Acidificação e Decantação

Este processo foi realizado segundo a metodologia descrita por GERVAJIO (2005), empregando-se 500 ml de glicerina bruta, pré-aquecida à 60°C, à qual foram adicionados 27 ml de solução de ácido sulfúrico com concentração de 6N até atingir pH 4,0 sob agitação, esta amostra foi transferida para um funil de decantação onde após 30 minutos de decantação pode-se observar a separação de 3 fases distintas, sendo a primeira constituída pelos ácidos graxos, a fase intermediária por glicerina com metanol e a mais densa pelo catalisador metilato de sódio conforme ilustrado na Figura 18.

As fases decantadas foram quantificadas em volumes e porcentagens e tiveram rendimentos de 70% de ácidos graxos, 20% de glicerina misturada com álcool excedente da reação e 10% de sal do catalisador respectivamente.

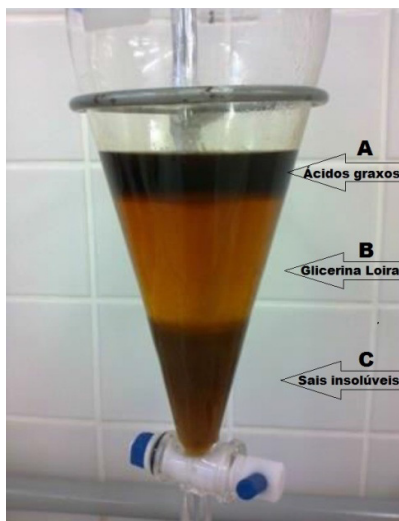


FIGURA 18 - FOTO DA SEPARAÇÃO DAS FASES DA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA (A- ÁCIDOS GRAXOS, B - GLICERINA LOIRA E C - SAIS INSOLÚVEIS).

Observou-se um rendimento da mistura de glicerina e álcool de 20 % do volume total da glicerina bruta, o que sugere que a glicerina doada pelo Instituto Tecnológico do Paraná - Tecpar já sofreu decomposição tendo passado por processo de oxidação anterior em virtude do longo período de armazenamento sem ser purificada, conforme apresentado na literatura. Normalmente quando este processo de oxidação não ocorre o rendimento da fase de glicerina é acima de 50% (GERVAJIO, 2005).

Observou-se que a glicerina pré-purificada manteve a coloração escura o que indica uma baixa eficiência para clarificação atingida pelo método de pré-purificação.

#### 4.1.2 Etapa de neutralização, filtração e destilação

Separada a fase da glicerina e álcool das demais fases (ácidos graxos e catalisador), a mesma foi neutralizada com aproximadamente 50 ml de solução de

hidróxido de sódio de concentração 6N até atingir o pH 6. Ao término da neutralização foi adicionado uma quantidade de álcool etílico equivalente a 2 vezes o volume da fase da glicerina, essa diluição reduziu a viscosidade e facilitou a filtração realizada para remoção dos sais formados durante a neutralização e possíveis contaminantes insolúveis ainda presentes.

Após a etapa de filtração o álcool excedente da reação e o álcool adicionado bem como a água presente na glicerina foram destilados e recuperados no rota-evaporador à temperatura de 100°C e vácuo de 200 mmHg. A Tabela 3 apresenta os rendimentos das diferentes fases em porcentagens e em volumes obtidos após a evaporação. Dos 500 ml de amostra bruta 15% foram de glicerina pré-purificada ou 75 ml em volume, 375 ml de ácidos graxos, 50 ml de catalisador e 25 ml de álcool excedente da reação.

TABELA 3 - RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.

<b>PRODUTO</b>	<b>RENDIMENTO (%)</b>	<b>VOLUME (ml)*</b>
Ácidos graxos	70	350
Glicerina	15	75
Catalisador	10	50
Álcool excedente	5	25

(\*) Volumes referentes a 500 ml de amostra de glicerina bruta.

Com a finalidade de trabalhar com glicerina obtida comercialmente, uma nova amostra foi solicitada e gentilmente doada pela empresa Potencial Petróleo, localizada no município de Lapa/PR. Empresa que atualmente fornece o biodiesel utilizado na frota de transporte coletivo da cidade de Curitiba/PR. Esta glicerina foi gerada a partir da transesterificação do óleo de soja e gordura animal empregando-se metanol e metilato de sódio como catalisador e apresenta-se com aspectos totalmente diferentes da glicerina fornecida pelo Instituto Tecnológico do Paraná - TECPAR. A nova amostra de glicerina foi chamada de glicerina loira.

## 4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS GLICERINAS

### 4.2.1 Características da Glicerina Loira

As características físico-químicas da glicerina loira doada pela Potencial Petróleo estão apresentadas na Tabela 4, estes valores foram fornecidos pelo fabricante. Estas características podem variar neste tipo de composto devido ao processo de origem bem como a matéria prima utilizada para a reação de transesterificação para formação do biodiesel.

TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA GLICERINA LOIRA.

<b>PARÂMETRO</b>	<b>RESULTADO</b>
pH	6,02
Umidade	3,68%
Densidade	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Aspecto	Líquido viscoso de coloração ambar e odor característico

Após os processos de purificação estas características mudaram, pois em todos eles sofreram aquecimento o que faz com que a glicerina desidrate.

### 4.2.2 Purificação com adsorventes Argilas Bentonitas e Carvão Ativado

Para a purificação da glicerina loira, Figura 19, foi utilizado os adsorventes da família montmorilonita denominadas bentonitas nas concentrações de 5%, 10% e 15% em massa outro adsorvente que foi utilizado como comparativo foi o carvão ativado.



FIGURA 19 - FOTO DA GLICERINA LOIRA ANTES DA PURIFICAÇÃO COM ADSORVENTES.

A primeira argila a ser utilizada foi a bentonita *in natura* que visualmente não obteve variação na cor da glicerina mesmo variando a concentração do adsorvente (Figura 20).

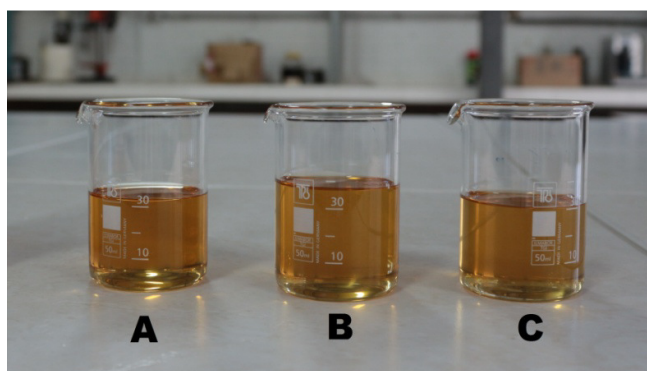


FIGURA 20 - FOTO DAS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA *IN NATURA* NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA.

Utilizando para purificação a bentonita ativada termicamente a 400°C (Figura 21) pode-se notar que houve uma clarificação maior na concentração de 15% de argila.



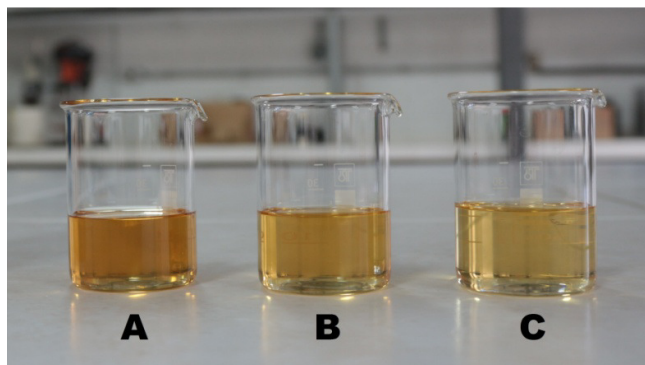


FIGURA 21 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA ATIVADA A 400°C NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA.

Purificando a glicerina com bentonita ativada a 500°C a melhor clarificação obteve-se com a concentração de 10% e a cor teve variação mínima aumentando a quantidade de argila para 15% (Figura 22).

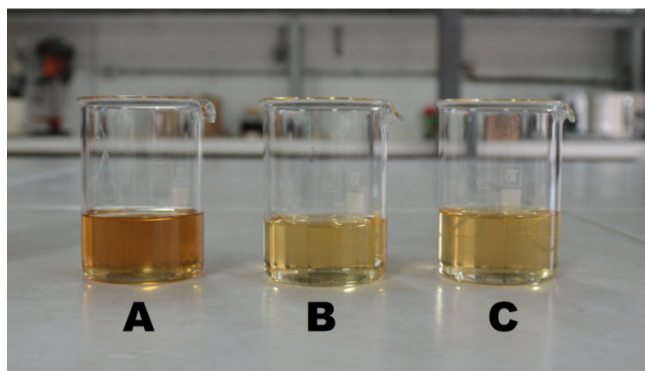


FIGURA 22 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM BENTONITA ATIVADA A 500°C NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA.

Outro adsorvente que serviu de comparativo foi o carvão ativado (Figura 23), pois este se destaca como um dos melhores adsorventes encontrados comercialmente. A melhor clarificação de todos os processos já foi obtida utilizando a concentração de 5% deste adsorvente e pouco variou aumentando a concentração.

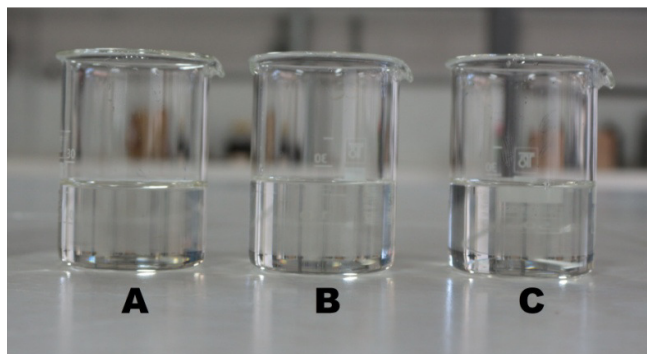


FIGURA 23 - FOTO DA AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA PURIFICADA COM CARVÃO ATIVADO NAS CONCENTRAÇÕES DE A-5%, B-10% E C-15% EM MASSA.

#### 4.2.3 Umidade

As amostras de glicerina foram analisadas quanto a sua porcentagem de umidade que na glicerina loira obteve um resultado de 3,68%. Para todas as outras gliceras os resultados para este parâmetro foram muito baixos não sendo quantificáveis pelo método utilizado.

Foi observado que utilizando os processos de purificação com adsorventes pelo método difuso com o aquecimento à 90°C por 1 hora, faz com que a água presente na glicerina seja eliminada a valores muito baixos melhorando assim a qualidade deste composto.

#### 4.2.4 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método titulométrico e foi observado que cada adsorvente teve a sua particularidade sobre este parâmetro. A purificação realizada com argila bentonita *in natura* na concentração de 5% deste adsorvente teve um ótimo resultado, visto que o seu índice de acidez que era de 0,71 mg KOH/g da glicerina loira após a adsorção com a argila foi para 0,48 mg KOH/g este resultado é bem próximo da glicerina de padrão analítico (0,45 mg KOH/g).

Utilizando uma concentração maior que 5% em massa de argila bentonita *in natura* foi demonstrado que a acidez subiu drasticamente atingindo 1,29 e 1,39 mg KOH/g para as concentrações de 10% e 15% em massa respectivamente segundo a Figura 24.

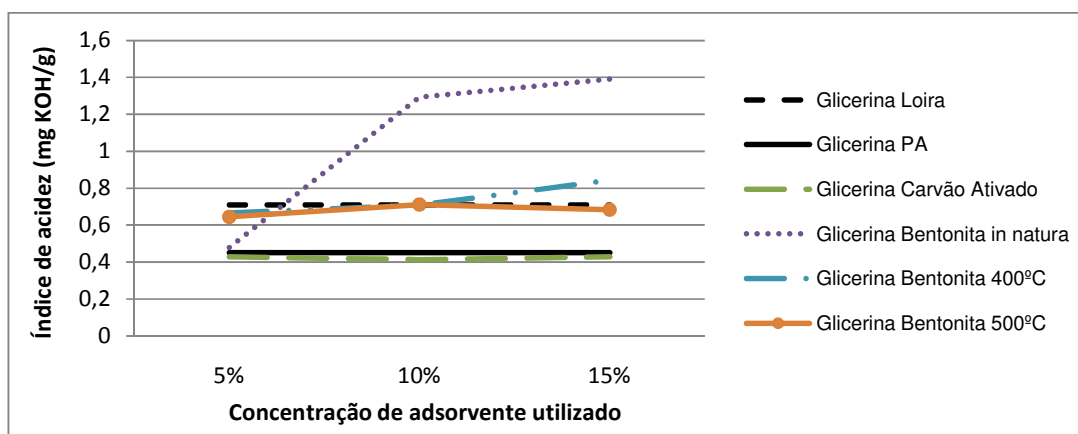


FIGURA 24 - ÍNDICE DE ACIDEZ EM MILIGRAMAS DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO POR GRAMAS DE AMOSTRA.

A utilização das argilas ativadas termicamente à 400°C e 500°C teve resultados muito parecidos exceto para a amostra purificada com bentonita ativada a 400°C que teve uma acidez maior em relação ao outro adsorvente ativado termicamente. Da mesma forma que ocorreu com amostra tratada com a argila *in natura* concentrações baixas são melhores para remover a acidez da glicerina, mas com o aumento deste adsorvente o mesmo aumenta a acidez da glicerina.

Os melhores resultados observados foram com o carvão ativado que reduziram os valores da acidez da glicerina próximos a glicerina de padrão analítico, mesmo utilizando concentrações maiores de carvão ativo o resultado do índice de acidez permaneceu-se inalterado ou com melhorias pouco expressivas, da mesma forma concentrações próximas a 5% de carvão ativado já são suficientes para reduzir a acidez da glicerina loira.

#### 4.2.5 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor das amostras foi obtido segundo a ASTM D-93 e são apresentados na Tabela 5. Todos os resultados foram comparados com a glicerina de Padrão Analítico que obteve um ponto de fulgor de 163°C.

TABELA 5 - RESULTADOS OBTIDOS DO PONTO DE FULGOR EM °C PARA A AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA E PARA CADA AMOSTRA DE GLICERINA PURIFICADA EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DOS ADSORVENTES.

PONTO DE FULGOR			
Glicerina Padrão Analítico	163°C		
Glicerina Loira	209°C		
AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE		
	5%	10%	15%
Glicerina Purificada Com Bentonita <i>in natura</i>	190 °C	190 °C	195 °C
Glicerina Purificada Com Bentonita 400°C	192 °C	189 °C	189 °C
Glicerina Purificada Com Bentonita 500°C	185 °C	185 °C	185 °C
Glicerina Purificada Com Carvão Ativado	186 °C	186 °C	186 °C

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 verifica-se que a bentonita *in natura* obteve um melhor resultado para concentrações de 5% se comparado com a bentonita ativada a 400°C e um resultado pouco expressivo para os demais adsorventes testados.

O carvão ativado obteve um bom resultado, mas não houve alteração dos valores do ponto de fulgor com o aumento da concentração deste adsorvente, obtendo o seu melhor desempenho em 5% de concentração máxima.

O melhor resultado foi obtido com a bentonita ativada termicamente a 500°C com um ponto de fulgor de 185°C, este resultado foi o que mais se aproximou a 163°C da glicerina de padrão analítico.

Todos os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 25.

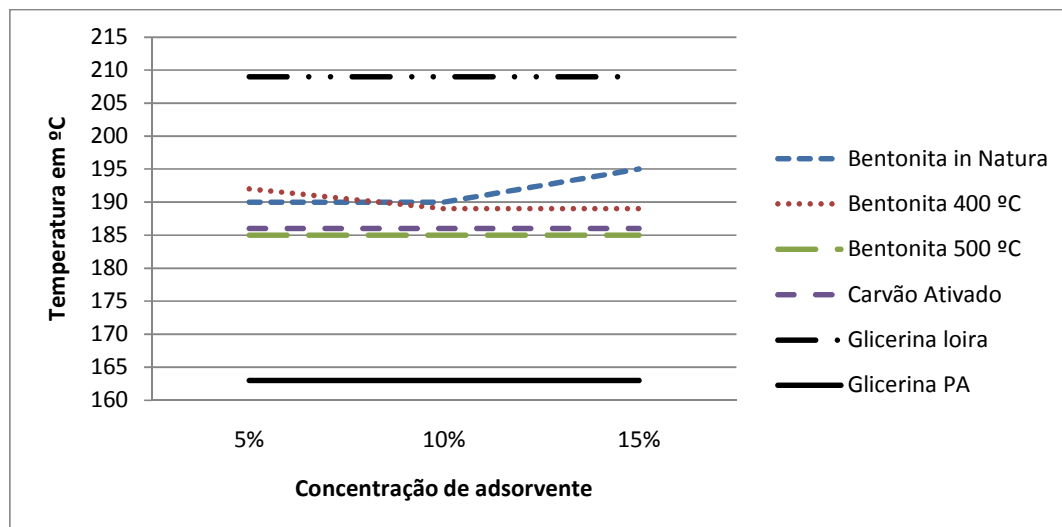


FIGURA 25 - TEORES DO PONTO DE FULGOR PARA AS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA, PADRÃO ANALÍTICO E AS AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM DIFERENTES ADSORVENTES.

#### 4.2.6 Teor de Cinzas Sulfatadas

A análise do teor de cinzas sulfatadas para a glicerina pode indicar a quantidade de óxidos metálicos e substâncias inorgânicas presentes em cada amostra, este teor pode ter origem do catalisador residual utilizado na reação de formação do biodiesel, mas também sua origem pode refletir uma possível contaminação pelos adsorventes utilizados e não retidos durante o processo de filtração.

Os valores dos teores de cinzas sulfatadas são mostrados na Figura 26. Observa-se que os resultados obtidos sugerem a possibilidade de ocorrência de contaminação das amostras pelos adsorventes utilizados. O teor de cinzas sulfatadas da glicerina antes da purificação é de 4,1819 % e todos os resultados obtidos para o teor de cinzas apresentaram valores superiores. Houve uma pequena redução nesses valores para as amostras tratadas com 15 % de argila e para o tratamento com 15% de carvão, para todas as amostras. Observa-se que a redução foi mais expressiva para a amostra tratada com argila bentonita *in natura*.

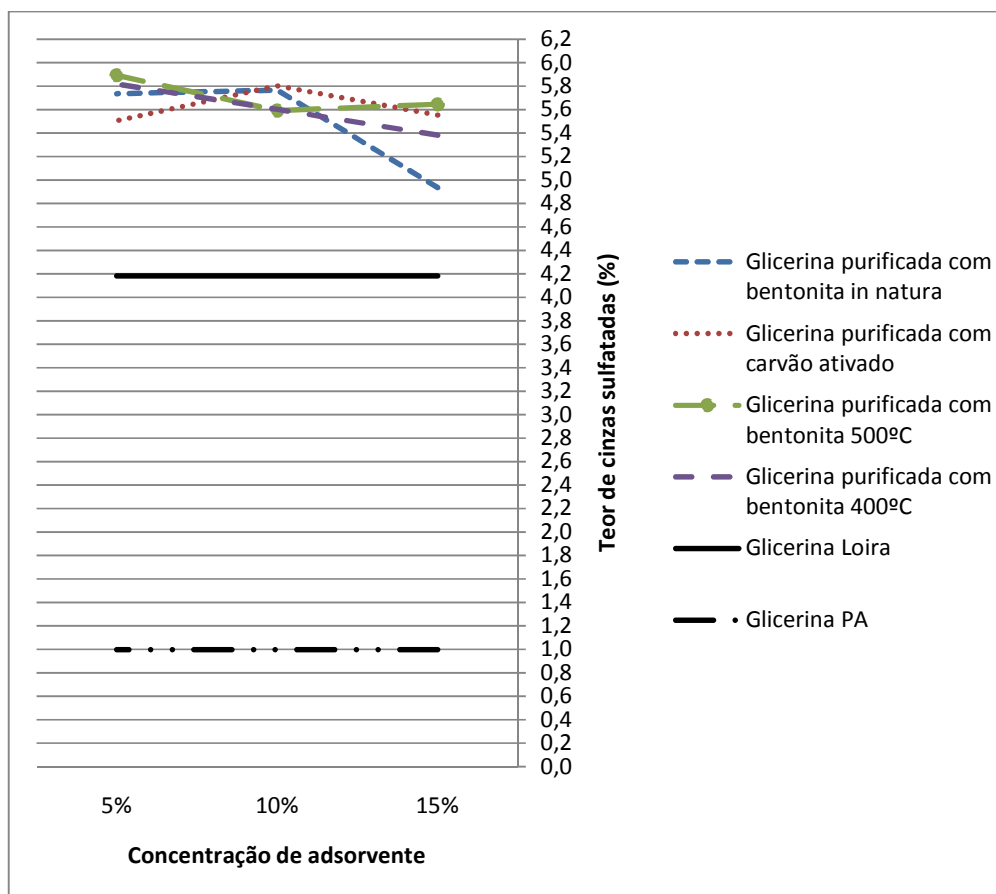


FIGURA 26 - TEOR DE CINZAS SULFATADAS PARA AS AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM OS DIVERSOS TIPOS DE ADSORVENTES COMPARADOS COM A AMOSTRA DE GLICERINA LOIRA.

Observa-se que o teor de cinzas aumentou após todos os tratamentos terem sido realizados. Esta contaminação pode ter ocorrido por materiais dissolvidos na glicerina após contato com as argilas e o carvão ou micro partículas do próprio adsorvente que não ficaram retidas durante o processo de filtração.

Uma possibilidade para reter estas partículas seria utilizar um auxiliar filtrante durante o processo de filtração como, por exemplo, terra diatomita ou até mesmo fécula de mandioca.

Outra possibilidade seria utilizar os adsorventes granulados, onde a filtração poderia ocorrer em um sistema de coluna desta forma não haveria a passagem de adsorventes mais finos.

#### 4.2.7 Densidade

A densidade foi medida com o auxílio de um picnômetro que inicialmente foi determinado o seu volume utilizando água destilada à 20°C (temperatura ambiente), utilizando a Tabela 6 e a fórmula da densidade foi determinado o exato volume do picnômetro.

TABELA 6 - VALORES DA DENSIDADE ABSOLUTA DA ÁGUA SEGUNDO A TEMPERATURA.

Temp.°C	g/cm <sup>3</sup>	Temp.°C	g/cm <sup>3</sup>
10	0,999700	20	0,998203
11	0,999605	21	0,997992
12	0,999498	22	0,99777
13	0,999377	23	0,997538
14	0,999244	24	0,997296
15	0,999099	25	0,997044
16	0,998943	26	0,996783
17	0,998774	27	0,996512
18	0,998595	28	0,996232
19	0,998405	29	0,995944

Com o volume aferido do picnômetro as amostras foram adicionadas uma a uma e seus pesos determinados em balança analítica. Utilizando a formula da densidade os valores para a densidade foram determinados e expressos na Figura 27.

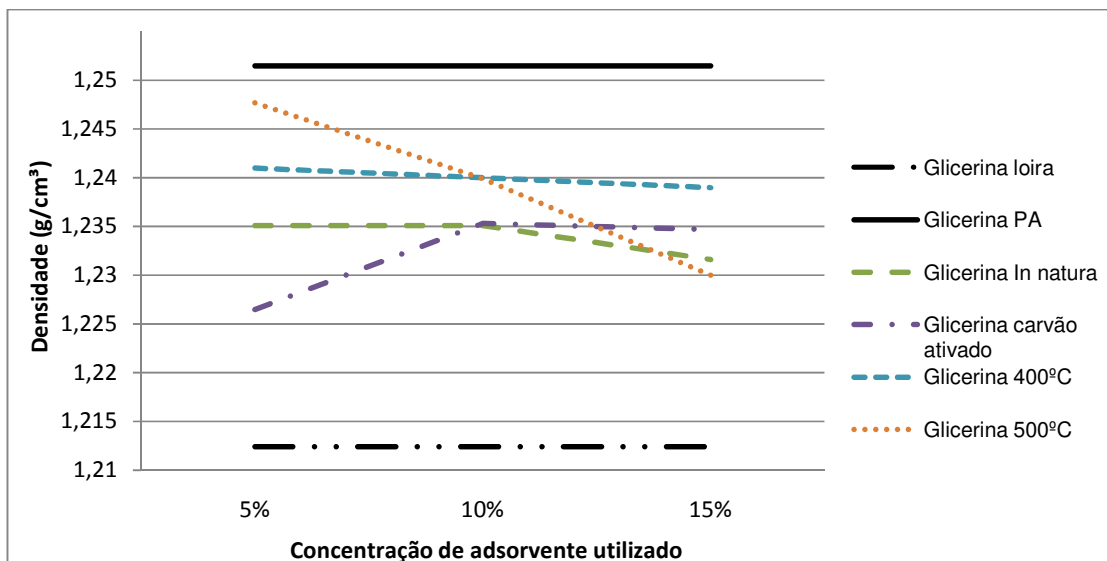


FIGURA 27 - DENSIDADES DAS AMOSTRAS DE GLICERINA LOIRA, PADRÃO ANALÍTICO, E AMOSTRAS DE GLICERINA PURIFICADAS COM DIVERSOS ADSORVENTES.

A glicerina loira teve a menor densidade medida ( $1,2124 \text{ g/cm}^3$ ) provavelmente pela presença de água pois as gliceras purificadas com os adsorventes não contém umidade devido ao aquecimento do processo de purificação.

As amostras purificadas com 5% em massa de argila bentonita ativada termicamente à  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  tiveram as maiores densidades analisadas,  $1,2410 \text{ g/cm}^3$  e  $1,2477 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Com o aumento destas concentrações para 10 e 15 % não foram observadas melhoras significativas referente a este parâmetro.

As amostras purificadas com carvão ativo não apresentaram melhoras expressivas para esta característica frente aos outros adsorventes utilizados e ainda com concentração de 5% obteve o pior resultado  $1,2265 \text{ g/cm}^3$ .

Para a purificação da glicerina utilizando a concentração de 10% de carvão ativado o valor da densidade foi muito próximo da densidade obtida com 10% de argila bentonita *in natura*  $1,2351 \text{ g/cm}^3$  para este e  $1,2353 \text{ g/cm}^3$  para aquele. Aumentando a concentração de carvão ativo para 15% em massa não houve melhora significativa já que a densidade foi para  $1,2345 \text{ g/cm}^3$ .

A purificação da glicerina loira com argila bentonita *in natura* teve o comportamento mais linear observado junto com a purificação com bentonita ativada termicamente à  $400^\circ\text{C}$ , não havendo grandes melhorias com o aumento da



concentração, já que os valores para as concentrações de 5% e 10% foram as mesmas e quando utilizado a concentração de 15% assim como os demais adsorventes os resultados obtidos foram piores que nas concentrações mais baixas de adsorvente, salvo o carvão ativado que não se comportou desta maneira. Os valores da densidade medidos para as amostras de glicerina purificada com argila bentonita *in natura* nas concentrações 5%, 10% e 15% foram respectivamente 1,2351 g/cm<sup>3</sup>, 1,2351 g/cm<sup>3</sup> e 1,2316 g/cm<sup>3</sup>.

A densidade da glicerina, segundo a literatura, pode ser relacionada com a concentração de glicerol conforme o APENDICE A. Utilizando estas referências e os resultados obtidos com as análises a maior concentração obtida nos processos de purificação foi utilizando 5% de concentração de argila bentonita ativada termicamente a 500°C com teor de glicerol de 94,84%. Com este valor houve uma melhoria de aproximadamente 13,47% da concentração da glicerina loira já que esta tinha uma concentração de 81,37% de glicerol inicialmente. Com o aumento na concentração desta argila os resultados não foram satisfatórios já que utilizando uma concentração menor de bentonita ativada à 500°C obteve-se uma concentração maior. O resultado do teor de glicerol foi de 91,87% para a purificação com 10% e reduziu para 88,09% com 15% de bentonita 500°C.

Outra argila utilizada para a purificação que obteve bons resultados na purificação utilizando baixas concentrações foi a bentonita ativada termicamente à 400°C que com 5% de concentração conseguiu concentrar a glicerina loira a 92,29% de glicerol. Aumentando a quantidade de argila para 10 e 15% não houve aumento na concentração do glicerol conforme a Figura 28, mas este adsorvente foi o que obteve o melhor resultado na concentração de 15% com 91,52% de teor de glicerol.

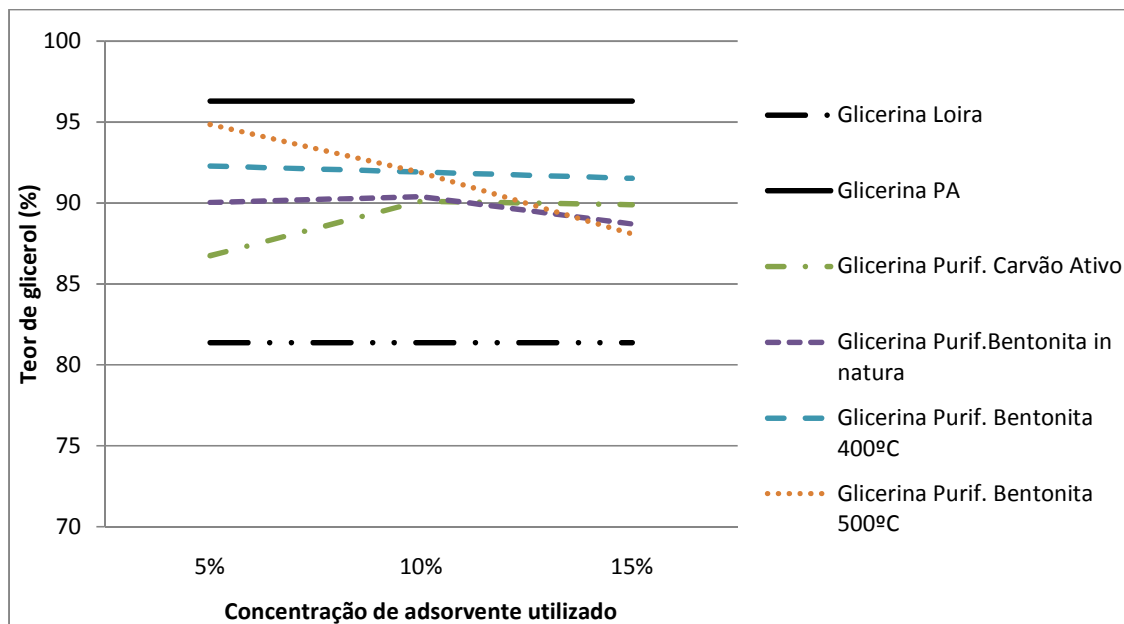


FIGURA 28 - TEORES DE GLICEROL REFERENCIADO COM A DENSIDADE DAS AMOSTRAS DA GLICERINA PURIFICADAS COM ARGILAS BENTONITA, GLICERINA LOIRA E GLICERINA PADRÃO ANALÍTICO.

A bentonita *in natura* obteve resultados melhores que o carvão ativado visto que utilizando 5% de concentração deste adsorvente o teor de glicerol foi de 90,03% contra 86,75% para o carvão ativado nesta mesma concentração. O carvão ativado só obteve um melhor resultado do que a bentonita *in natura* utilizando 15% em massa, mas mesmo assim esta diferença foi pouco expressiva.

A purificação com bentonita ativada termicamente a 400°C foi a que apresentou praticamente as mesmas concentrações de glicerol mesmo variando a quantidade de argila, ela apresentou o segundo melhor resultado utilizando 5% com 92,29% e o melhor resultado de 91,52% de teor de glicerol purificando-se a glicerina loira com 15% de bentonita.

Estes resultados ficaram muito próximos dos obtidos com o índice de refração à 20°C como veremos a seguir.

#### 4.2.8 Teor de Glicerol Pelo Método do Índice de Refração à 20°C

A determinação do índice de refração das amostras teve grande importância neste estudo, pois através destes valores pode-se determinar a concentração do teor de glicerol através de uma curva calibrada com valores teóricos de referência e valores lidos de uma amostra padrão de glicerina.

Para construir a curva de calibração do índice de refração em função da porcentagem da glicerina, obtiveram-se dados teóricos do índice de refração (Índice de Refração da Literatura) (MINER, 1953). Prepararam-se amostras de glicerina PA com diluições de 10 a 90% com intervalo de 10% e para amostra desta foi medido o índice de refração (Índice de Refração Lido). Os resultados das medidas estão apresentados na Figura 29.

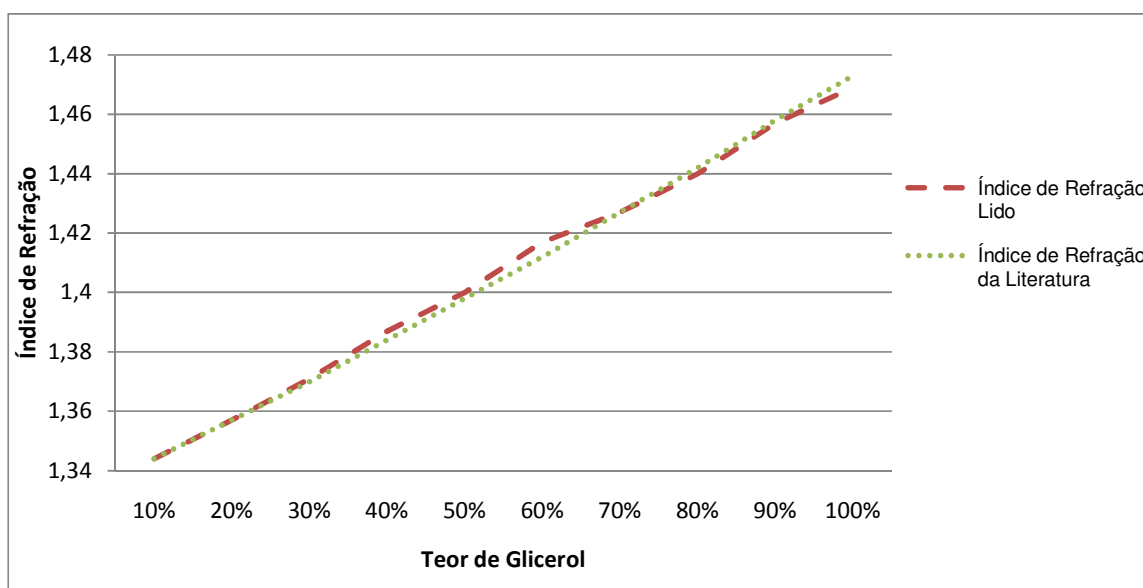


FIGURA 29 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA DE PADRÃO ANALÍTICO E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA DE PADRÃO ANALÍTICO ENCONTRADOS NA LITERATURA.

Segundo Miner (1953), o índice de refração deve ser estimado a regressão linear segundo as concentrações para as três equações, a saber: 0-44% (Equação 9), 45-79% (Equação 10) e 80-100 (Equação 11).

$$n = 0,0013 \times gli + 1,3325 \quad (9)$$

$$n = 0,0016 \times gli + 1,319 \quad (10)$$

$$n = 0,0015 \times gli + 1,3276 \quad (11)$$

Considerando-se que a glicerina loira bem como as amostras purificadas encontra-se no último intervalo, correspondente a 80-100%, uma nova curva foi determinada experimentalmente (Figura 30).

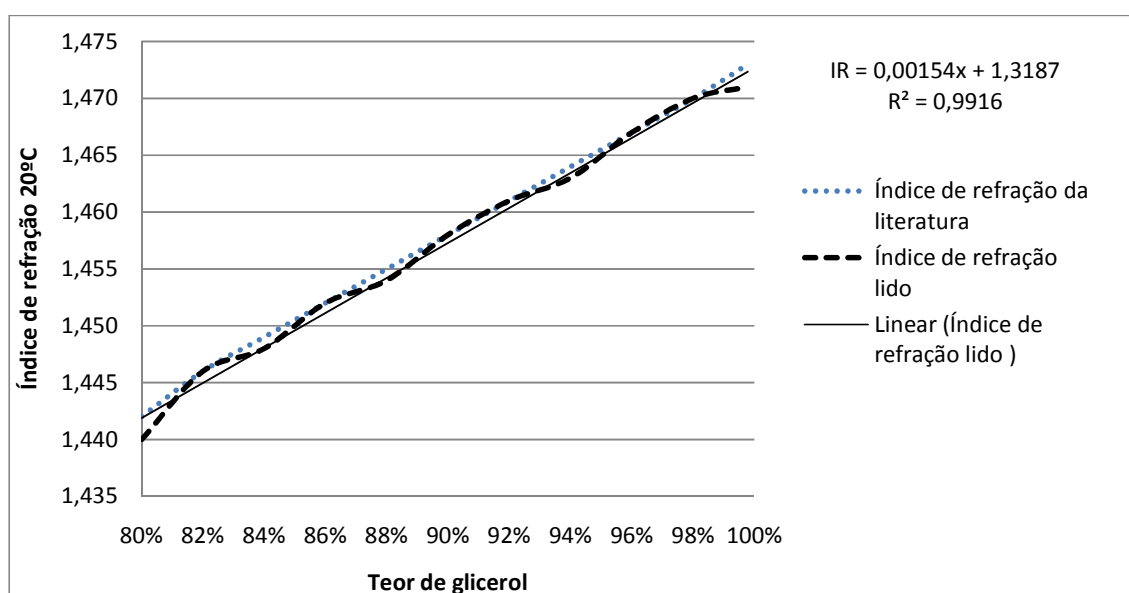


FIGURA 30 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E DA LITERATURA COM SEUS RESPECTIVOS TEORES DE GLICEROL NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 80% A 99,78%.

Para a quantificação do teor de glicerol das amostras purificadas e da glicerina loira os resultados foram corrigidos através da equação ajustada (Equação 12);

$$n = 0,0015 \times gli + 1,3187 \quad (12)$$

Observa-se que a Equação 12 apresentou um desvio angular da equação da reta de  $r^2 = 0,9916$ , o que indica que o índice de refração da amostra tem uma dependência linear do teor de glicerina para a faixa de concentração de glicerol explorado. Ainda na Figura 30 observa-se que os valores do índice de refração medidos experimentalmente apresentam um desvio muito pequeno quando comparados aos valores de literatura. Este fato fornece credibilidade para o emprego da Equação 12 para a previsão do teor de glicerol a partir do índice de refração.

A partir dos resultados experimentais, observou-se que todos os processos de purificação empregando-se diferentes adsorventes obtiveram um aumento no teor de glicerol. Verificou-se que os melhores resultados foram alcançados utilizando uma quantidade correspondente a 5% em massa das argilas ativadas termicamente a temperaturas de 400°C e 500°C obtendo-se concentrações finais de glicerol 93,70% e 94,35% respectivamente.

Utilizando a bentonita *in natura* nas concentrações de 5% e 10% em massa, observou-se que o teor de glicerol final foi idêntico e igual a 91,10% conforme demonstrado na Figura 31. Já para a purificação realizada 15% de argila, o resultado foi ainda pior atingindo-se um teor de glicerol de apenas 89,81%.

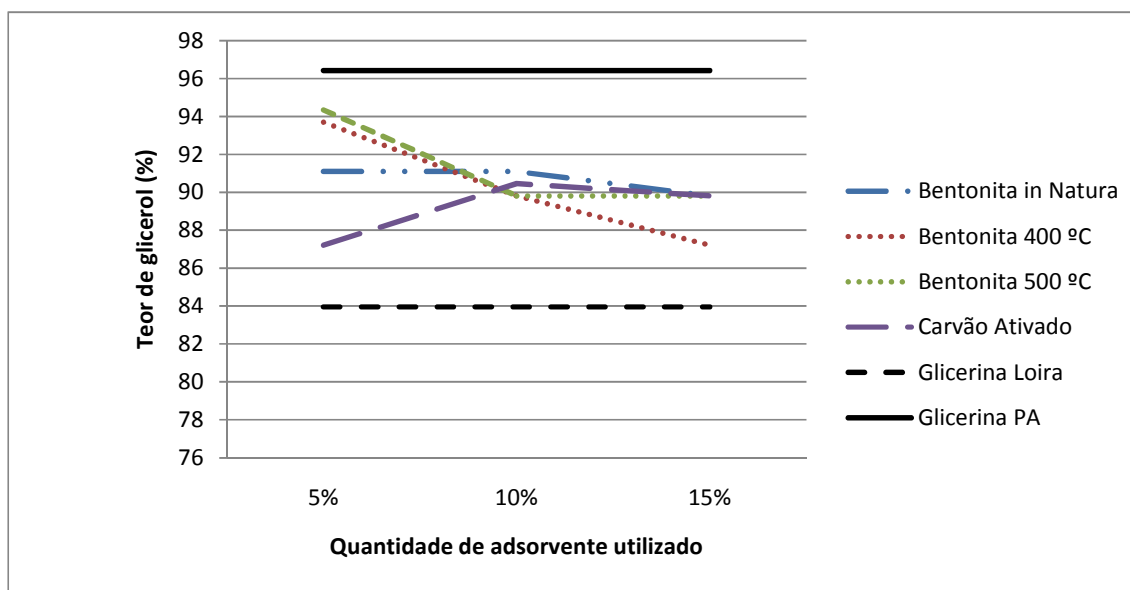


FIGURA 31 - TEORES DE GLICEROL DA AMOSTRA DE GLICERINA MEDIDOS ATRAVÉS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO A 20°C.

O carvão ativado foi o único dos adsorventes testados que teve um comportamento diferente em relação as argilas, pois utilizando 5% em massa adsortiva a concentração de glicerol chegou a 87,21%, subindo para 90,45 % com 10% e variando muito pouco com a elevação para 15% com esse percentual ficando em 89,81%.

Ainda para a determinação deste parâmetro foi utilizado o método titulométrico com periodato de sódio pois foi observado o baixo rendimento com o aumento de adsorvente principalmente nas purificações utilizando-se concentrações de 15% de argila e carvão ativado.

Este comportamento pode ter sido causado por sais ou outras partículas dissolvidas na glicerina interferindo na leitura do índice de refração, demonstrando desta maneira um falso resultado para esta concentração de adsorvente utilizada.

#### 4.2.9 Teor de Glicerol Pelo Método Titulométrico

O teor de glicerol em cada amostra foi determinado pelo método titulométrico (Cocks e Van Rede, 1966) mediante reação de glicerina com periodato de sódio e etilenoglicol, foi utilizado este método, pois se trata de um procedimento simples e relativamente barato que comparado ao método por cromatografia gasosa, outro fator que foi levado em consideração na escolha desta análise foi à quantificação do glicerol por meio químico já que os outros métodos que determinam o glicerol, índice de refração à 20°C e densidade, são físicos e outros interferentes com propriedades físicas semelhantes a do glicerol podem alterar os resultados.

A glicerina loira foi analisada e obteve o menor teor de glicerol com 62,07% a glicerina de padrão analítico obteve 75,78%. Este resultado para a glicerina PA, realizado em triplicata, apresentou uma divergência do valor fornecido pelo fabricante por meio do boletim técnico, que indicava que o reagente para o teor de glicerol tinha uma concentração mínima de 99,78%. Os outros métodos utilizados forneceram resultados da concentração desta amostra de 96,29% utilizando a densidade e 96,46% utilizando a técnica de quantificação pelo índice de refração à 20°C.

Todos os materiais adsorventes apresentaram resultados relativamente próximos à glicerina de padrão analítico de 75% de concentração de glicerol quando

foram usados 5% de concentração em massa. Quando esta concentração foi aumentada para 10% nem todos os adsorventes apresentaram melhorias na purificação, os melhores resultados foram obtidos com bentonita *in natura* e bentonita ativada a 400°C com teores de glicerol de 76,95% e 76,27% respectivamente. Para os outros materiais testados o aumento da concentração não foi tão eficiente já que as concentrações de glicerol praticamente ficaram iguais ou mais baixas que aquelas utilizando 5%. 75,59% na amostra utilizando bentonita ativada à 500°C e 74,62% de concentração na amostra purificada com 10% de carvão ativado.

Segundo a Figura 32, utilizando-se 15% de concentração dos adsorventes o único que ainda apresentou uma melhoria se comparado aos resultados obtidos com 5% foi a bentonita *in natura* com 76,23% de glicerol os outros resultados não obtiveram concentrações maiores que 74,17% obtida pela purificação com carvão ativado. Utilizando bentonita ativada a 500°C a concentração de glicerol foi de 72,55% e 72,44% de glicerol utilizando-se 15% de bentonita ativada à 400°C.

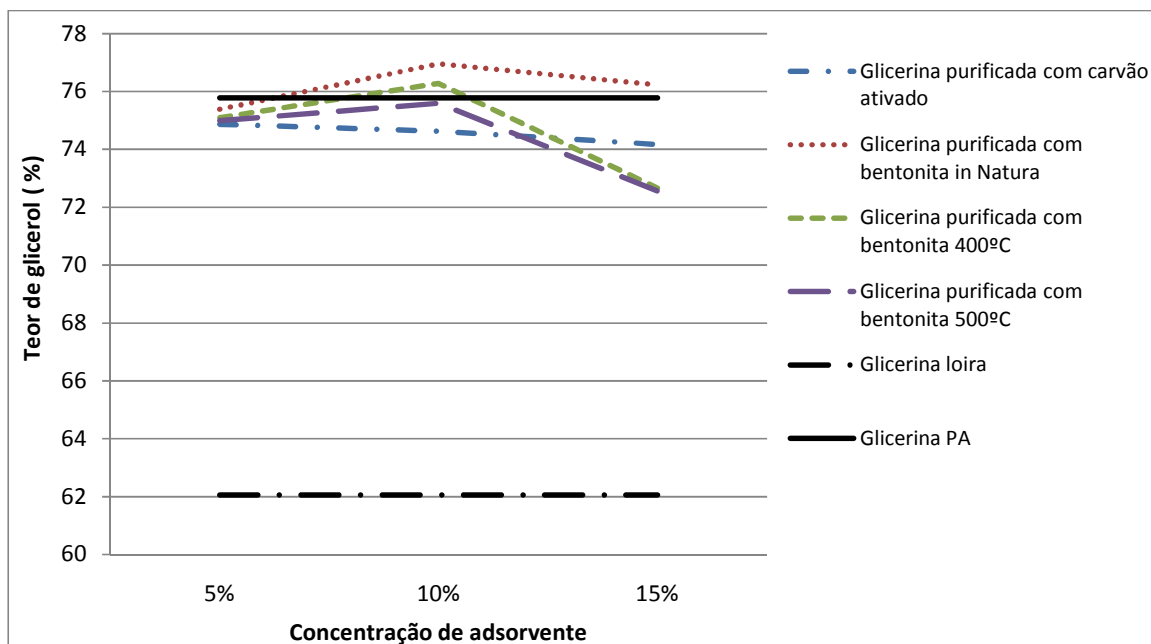


FIGURA 32 - TEORES DE GLICEROL NAS AMOSTRAS DE GLICERINA MEDIDOS PELO MÉTODO TITULOMÉTRICO.

Os resultados obtidos por este método revelaram uma divergência muito grande referente aos valores das concentrações de glicerol observadas nas análises de densidade e de índice de refração à 20°C. Motivado por este fato, recorreu-se a outro método de quantificação de glicerol por via química alternativa aos dois métodos físicos já apresentados, e desta forma identificar qual o melhor método para este parâmetro.

#### 4.2.10 Teor de Glicerol Pelo Método de Espectrofotometria

Utilizando o método de quantificação do glicerol por espectrofotometria UV/VIS (BONDIOLI; BELLA, 2005), observou-se que houve uma discrepância muito grande nos resultados obtidos. A menor concentração de glicerol obtida com esta análise foi para a glicerina de padrão analítico com um percentual de 56,17 %. A glicerina loira obteve uma concentração de 86,42% de glicerol o que está dentro dos parâmetros comercializável para este produto (70% à 90%), logo a glicerina purificada com bentonita ativada à 400°C com 5% em massa de argila teve o seu percentual de glicerol 3,97% menor que a glicerina loira, 8,93% menor para a amostra purificada com 10% de argila e 6,40% para a glicerina purificada com 15% de bentonita em questão.

A amostra purificada com a bentonita *in natura* obteve resultados regulares, pois utilizando a menor concentração de adsorvente a quantidade de glicerol observada foi de 91,97%, subindo para 97,57% quando se utilizou 10% e 98,47% de teor de glicerol quando purificada com 15% desta bentonita como demonstrado na Figura 33.



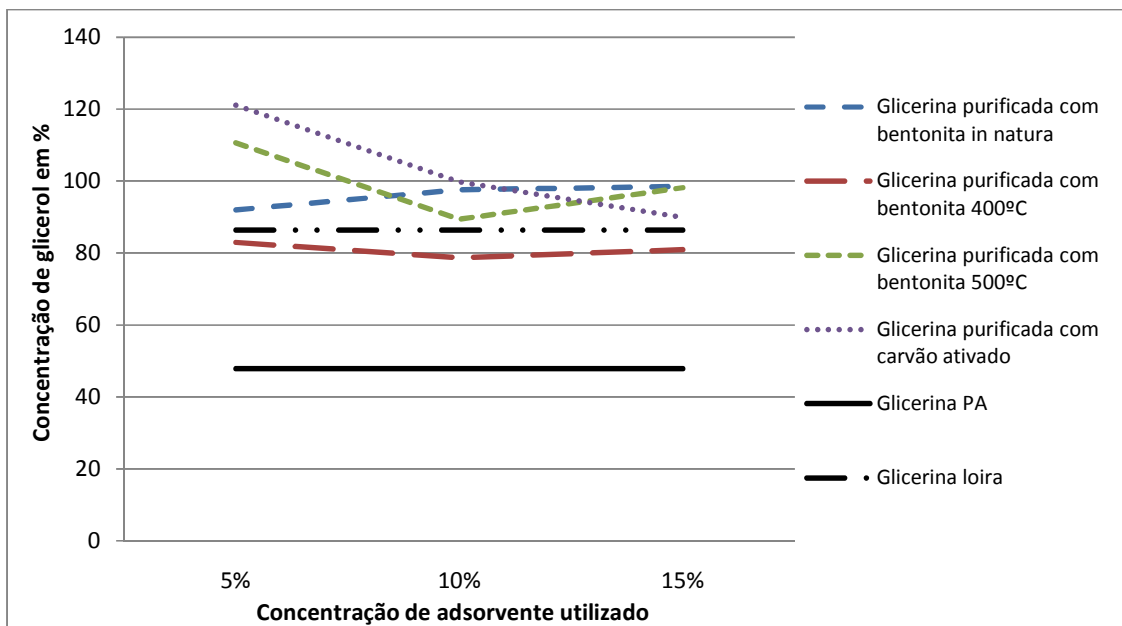


FIGURA 33 - TEORES DE GLICEROL NAS AMOSTRAS DE GLICERINA MEDIDOS PELO MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA.

Observou-se nas amostras que utilizaram 5% de argila ativada a 500°C e carvão ativado uma concentração maior que 100%, 110,61% e 121,03% respectivamente. Estes valores não condizem com resultados esperados, pode-se tentar explicar tal divergência com o fato que em determinadas condições químicas, como por exemplo, a adsorção com adsorvente com caráter ácido a 80°C (ZATTA *et al*, 2012) os adsorventes possam atuar como catalisadores em reações paralelas, facilitando a oxidação do glicerol ou outros compostos orgânicos presentes na glicerina, gerando agentes cromóforos que interferem na leitura de absorvância da análise.

Outro fato que deve ser levado em consideração e posteriormente investigado, foi à condição térmica para o início da reação de síntese do 3,5 diacetil – 1,4 dihidrolutidina. Durante a adição dos reagentes aos 72 tubos de reação deste cromóforo a temperatura ambiente do laboratório estava aproximadamente em 30°C. Como o pipetador automático utilizado era dotado de apenas uma ponteira houve uma demora na adição dos reagentes em todos os tubos, logo nos primeiros tubos a reação de oxidação do glicerol e síntese do agente cromóforo já se iniciava e não foi interrompida no tempo ideal, contudo pode ter havido um aumento significativo desta substância pela oxidação de mais de um sítio ativo da molécula de glicerol devido a

temperatura inicial estar muito elevada, mas ainda é necessário realizar testes com os tubos resfriados a temperaturas mais baixas que a 30°C para se ter certeza que esta temperatura pode ter influenciado nos resultados.

Utilizando a bentonita ativada a 500°C com concentração de 10% e 15% deste adsorvente foi obtidos, segundo esta análise, as concentrações de teor de glicerol de 89,36% e 98,17% respectivamente. Em concentração de 10% de carvão ativado para a purificação da glicerina observou-se um ótimo resultado de 99,75% de teor de glicerol. Aumentando para 15% de carvão o resultado diminuiu para 89,85%.

#### 4.2.11 Comparativo Entre os Métodos de Quantificação do Glicerol

Após quantificar o teor de glicerol por diferentes métodos nas amostras de glicerina, pode-se observar uma grande diferença entre os resultados obtidos para uma mesma amostra. Esta grande variação pode ser exemplificada pela amostra de glicerina purificada com bentonita ativada a 500°C na concentração de 15% de argila como mostra a TABELA 7.

Observando o resultado obtido pelo método do índice de refração a glicerina a concentração de glicerol foi de 89,81%, pelo método titulométrico a concentração foi de 72,55% e pela análise espectrofotométrica foi de 98,17% de teor de glicerol. Uma variação de 25,62% entre a análise que obteve o resultado com a menor concentração comparado com a análise que mostrou o maior teor de glicerol para a mesma amostra de glicerina.

A glicerina obtida na purificação com 5% de bentonita ativada a 500°C é outro exemplo de amostra que teve resultados com grande variação entre os métodos de quantificação do teor de glicerol, apresentando até valor acima de 100% para o método de espectrofotométrico.

TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DO GLICEROL EM PORCENTAGEM DETERMINADA POR DIFERENTES MÉTODOS.

	Índice de refração	titulométrico	espectrofotométrico
Glicerina Loira	83,90	62,05	86,42
Glicerina PA	96,43	75,78	56,17
Glicerina purif. com bentonita in natura 5%	91,10	75,38	91,97
Glicerina purif. com bentonita in natura 10%	91,10	76,95	91,57
Glicerina purif. com bentonita in natura 15%	89,81	76,23	98,47
Glicerina purif. com bentonita ativada 400°C 5%	93,70	75,09	82,99
Glicerina purif. com bentonita ativada 400°C 10%	89,81	76,27	78,70
Glicerina purif. com bentonita ativada 400°C 15%	87,21	72,66	80,98
Glicerina purif. com bentonita ativada 500°C 5%	94,35	74,98	110,61
Glicerina purif. com bentonita ativada 500°C 10%	89,81	75,59	89,36
Glicerina purif. com bentonita ativada 500°C 15%	89,81	72,55	98,17
Glicerina purif. com carvão ativado 5%	87,21	74,86	121,03
Glicerina purif. com carvão ativado 10%	90,45	74,62	99,75
Glicerina purif. com carvão ativado 15%	89,81	74,17	89,85

Diante destes resultados com grandes variações é necessário verificar as condições analíticas de cada método, principalmente a quantificação por espectrofotometria, pois esta apresentou uma maior variação com valores até inexistentes como aqueles acima de 100%. O método titulométrico obteve resultados muito baixos para a concentração de glicerol, principalmente para a glicerina PA em que o fornecedor apresentava concentração de glicerol acima dos 99%. Pode-se afirmar que a quantificação do glicerol pelo índice de refração neste caso é a mais confiável, pois não depende de reações químicas, de baixo custo e facilmente replicável.

#### 4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DAS ARGILAS BENTONITAS

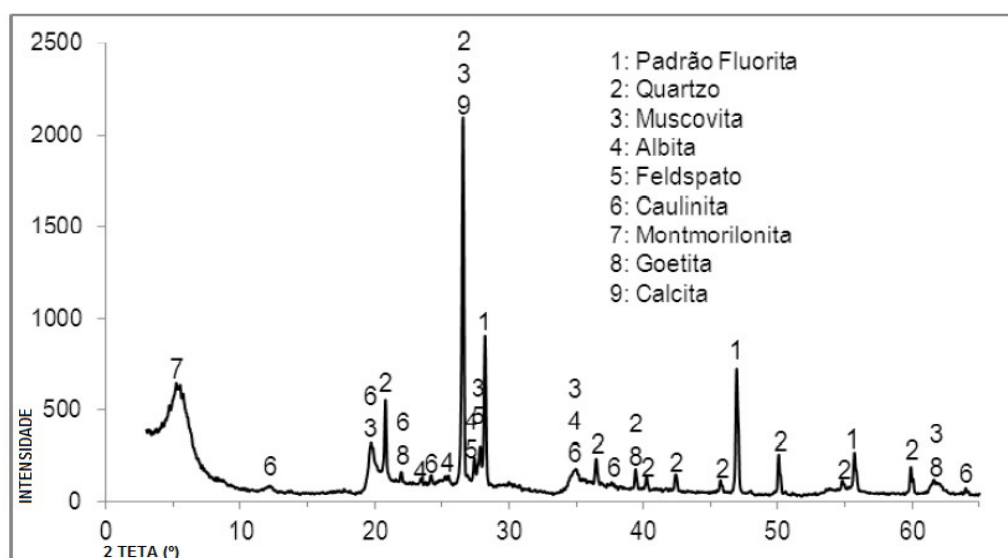
A Bentonita é um composto sólido com gramatura de 200 mesh e coloração variando do bege claro ao amarelo, possui sua área superficial específica de 94,05 m<sup>2</sup>/g. As características físico-químicas da bentonita utilizada neste estudo são apresentadas na Tabela 9. A argila utilizada neste estudo basicamente é constituída pelo mineral montmorilonita com 65,41 % de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e 17,46% de aluminato (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Segundo informações do fabricante, ainda possui umidade máxima de 10% e quantidade de resíduos não específicos menor que 10%. Tabela 8.

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA BENTONITA *IN NATURA*.

CARACTERÍSTICA TÉCNICAS		COMPOSIÇÃO QUÍMICA	
resíduos (%)	<10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	17,46
umidade máxima (%)	10	SiO <sub>3</sub> (%)	65,41
CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS		Na <sub>2</sub> O (%)	0,52
Inchamento em água (ml/2g)	6,5	K <sub>2</sub> O (%)	2,1
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	94,05	CaO (%)	0,71
		MgO (%)	1,99
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,1
		impurezas (%)	6,71

#### 4.3.1 Determinação da Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

Com o objetivo de avaliar a pureza e identificar cada mineral e seus teores a composição mineralógica da bentonita foi determinada por difração de raios-X, esta análise pode mostrar a composição das fases conforme o difratograma mostrado na Figura 34.

FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DA BENTONITA *IN NATURA*.

Segundo o difratograma a bentonita *in natura* possui 55 % de montmorilonita identificada pelo pico de número 7 na região até  $10^\circ 2\Theta$ , 20% de quartzo correspondente à área dos picos de número 2. Ainda podemos identificar os minerais; muscovita, albita, feldespato, caulinita e goethita apresentando teores de 8,0%, 7,0%, 5,0%, 3,0% e 1,0% respectivamente. Por fim foi identificado o mineral calcita com teores menores que 1,0% identificado pelo pico de número 9 apresentado na faixa entre 25 a  $30^\circ 2\Theta$ .

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada juntamente com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) assim podem-se notar as alterações da massa da amostra e o comportamento calorimétrico da argila.

O primeiro evento ocorrido durante o aquecimento foi à perda de umidade que teve o seu pico máximo em  $107,2^\circ\text{C}$  houve uma perda de aproximadamente 2,2% da massa inicial referente à umidade contida na amostra. O fabricante cita que a umidade máxima é de 10% o que comprova que este valor esta bem acima do que a amostra realmente continha. Em  $200^\circ\text{C}$  ocorreu outro evento de pouca expressão que provavelmente pode ser a contaminação da argila com alguma matéria orgânica, mas que não representou mudanças muito significativas na massa da amostra não passando de 1% de variação.

Na faixa de  $500^\circ\text{C}$  de temperatura provavelmente ocorreu a desidroxilação da estrutura da argila com uma perda de 7,01% da massa. Esta perda da hidroxila fez com que as lamelas ficassem mais próximas mudando as características plásticas da argila, não havendo mais o inchamento interlamelar em contato com líquidos e desta forma a argila ficou mais estável.

A estrutura da argila começou a ser quebrada a partir da temperatura de  $680^\circ\text{C}$  quando foi observado um pico endotérmico aos  $805,3^\circ\text{C}$ , nesta temperatura a estrutura lamelar da bentonita como ela é conhecida foi quebrada ocorrendo uma provável fusão de alguns minerais presentes. Estas atividades térmicas podem ser observadas na Figura 35.

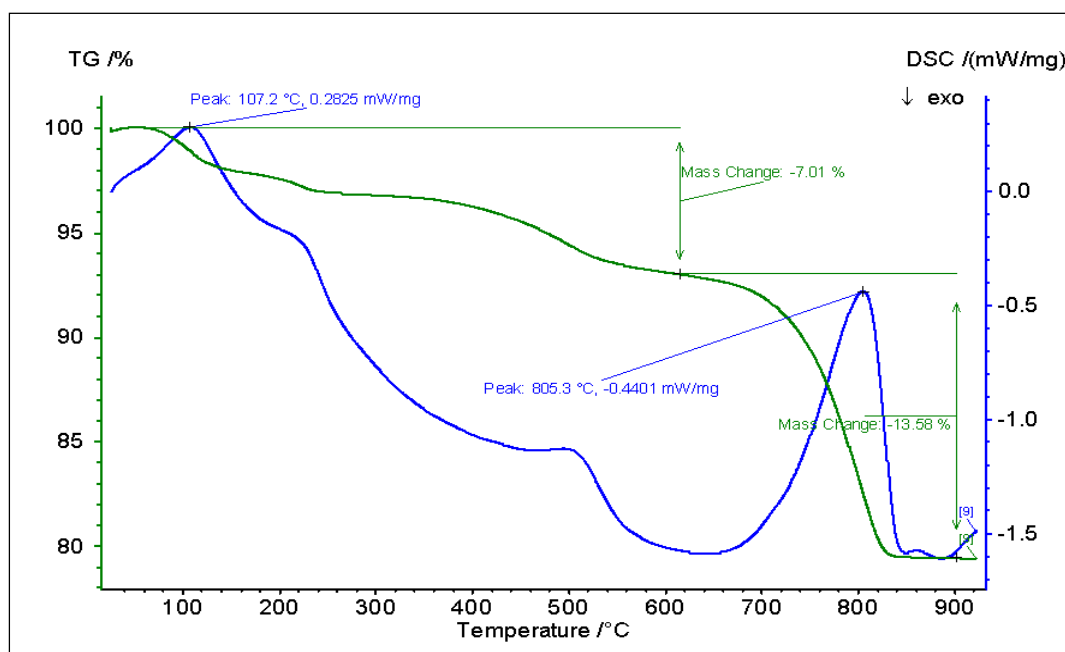


FIGURA 35 - TERMOGRAMA DA BENTONITA.

#### 4.3.3 Materiais Voláteis a 900°C

As análises de materiais voláteis a 900°C mostraram de forma simplificada o que aconteceu na análise de termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Houve uma perda de 21,66% em massa para a argila Bentonita *in natura*, 16,53% para a argila ativada a 400°C e 13,77% para a bentonita ativada a 500°C.

As perdas foram menores para as argilas ativadas termicamente, pois durante o processo de ativação já ocorre essas perdas e na análise esses valores não são considerados.

A redução da massa das argilas deve-se ao processo de desidratação que ocorre em temperaturas próximas de 100°C, outro evento que acontece e que contribui para a perda de massa é a desidroxilação a temperatura de 500°C como já citado na análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

#### 4.3.4 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores dos potenciais hidrogeniônicos obtidos para as diferentes bentonitas são apresentados na Figura 36. Observa-se que a argila *in natura* obteve um pH de 8,4, sendo este o mais alcalino entre as amostras estudadas, enquanto que a argila ativada termicamente à 400°C apresentou um potencial hidrogeniônico de 8,0, mas ainda manteve o caráter básico. Já para a argila ativada termicamente a temperatura de 500°C o pH caiu drasticamente para 4,1 passando a ser ácida. Esta mudança de pH deve-se à perda da hidroxila que faz parte da estrutura lamelar da argila *in natura*. E sugere ainda uma alteração no mecanismo de adsorção, justificando os resultados obtidos nos ensaios de purificação de glicerina com as diferentes bentonitas.

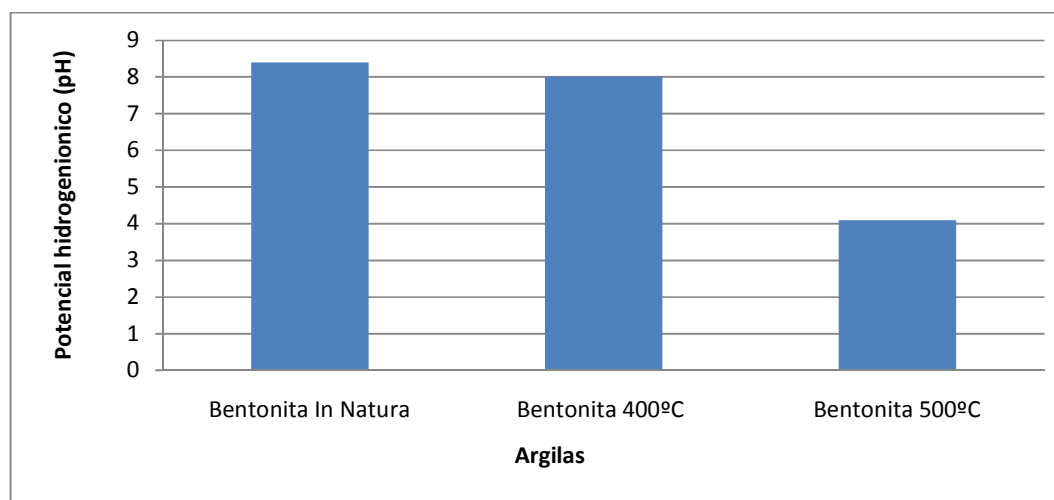


FIGURA 36 - POTENCIAL HIDROGENIÔNICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DAS ARGILAS.

#### 4.3.5 Densidade Absoluta

Os resultados de densidade absoluta são apresentados na Figura 37. Pode-se verificar que a amostra de bentonita *in natura* tem a maior densidade frente às

outras argilas com  $2,507 \text{ g/cm}^3$ . Segundo a Figura 37 as amostras de argila bentonita foram ativadas termicamente a  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  apresentaram densidades similares com valores de  $2,021 \text{ g/cm}^3$  e  $2,000 \text{ g/cm}^3$  respectivamente.

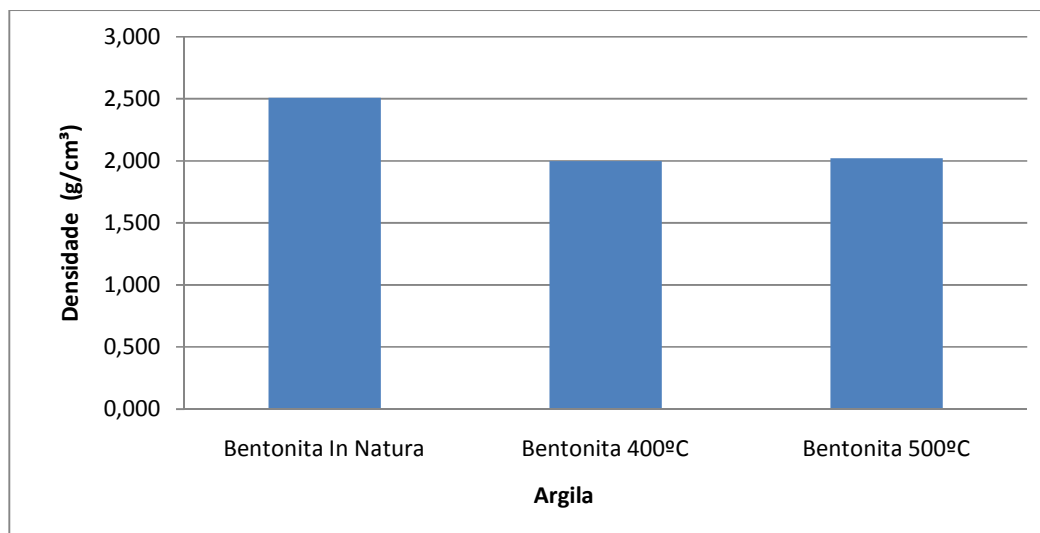


FIGURA 37 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE ARGILA BENTONITA.

Comparando-se as argilas ativadas termicamente notou-se que o fato de extrair a hidroxila da estrutura não alterou significativamente a densidade, pois os valores para esta propriedade são muito próximos.

#### 4.3.6 Ativação por Calcinação

As amostras de argilas bentonitas foram ativadas termicamente em mufla por um período de 24 horas nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  e resfriadas até a temperatura ambiente em dessecador, este processo também é chamado de calcinação, realizado a pressão atmosférica.

A calcinação da argila nestas condições leva à desidratação e desidroxilação provocando modificações em sua estrutura e tornando-a adequada ao estudo em meio líquido-aquoso, visto que não ocorre expansão em água, minimizando o desfolhamento de suas lâminas e aumentando com isto a estabilidade da argila. (Rozenon; Heller-Kallai, 1980; Bojemueller *et al.*, 2001).



Diante desta característica a amostra de argila bentonita também foi aquecida durante 24 horas na mufla a uma temperatura de 400°C para evitar a perda da hidroxila assim pode-se estudar o efeito da ativação térmica sem alteração da estrutura.

Após o processo de ativação as amostras de argilas tiveram seus aspectos visuais alterados tornando-se um pouco mais escuras do que a in natura, mas a principal mudança de aspecto foi referente à textura, verificando-se que as partículas apresentaram-se soltas, e quando comprimida não havia a formação de aglomerados. Figura 38.

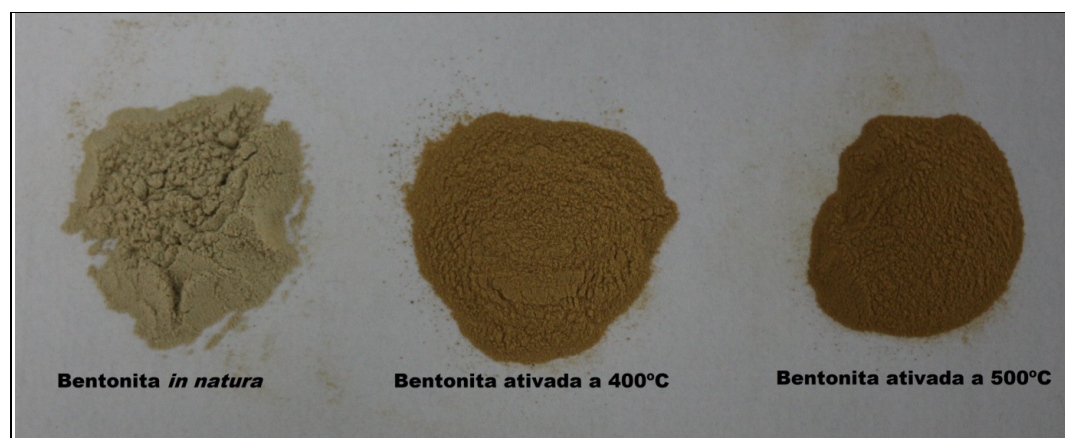


FIGURA 38 - FOTO DAS AMOSTRAS DE ARGILAS BENTONITAS EM DIVERSAS CONDIÇÕES.

## 5 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o processo de pré-purificação da glicerina para remoção dos ácidos graxos, álcool excedente e catalisador é de extrema importância.

O estudo realizado mostrou que a utilização de argila bentonita é eficiente para remoção dos contaminantes da glicerina. Os dados obtidos indicaram que o uso de uma concentração de 5% resulta nos melhores resultados de remoção. Já para valores acima desta concentração, os resultados foram insatisfatórios para a maioria dos parâmetros avaliados, salvo a purificação com bentonita ativada a 400°C. Verificou-se ainda que a glicerina sujeita aos diferentes tratamentos não teve grandes variações no valor do seu ponto de fulgor.

Verificou-se que a densidade não variou significativamente com os diversos tratamentos aplicados.

Para o parâmetro de cinzas sulfatadas todos os resultados obtidos com a purificação com adsorventes foram insatisfatório, pois estes materiais contaminaram a glicerina.

A quantificação do teor de glicerol determinada pela densidade e pelo índice de refração a 20°C mostrou resultados muito próximos e também observou-se que com o aumento da concentração do material adsorvente o teor de glicerol reduziu, provavelmente pela adsorção de glicerol pelo excedente do adsorvente. O único adsorvente que não seguiu esta tendência foi o carvão ativado que em concentrações superiores a 5%, aumentou aproximadamente 3% para as concentrações de 10% e 15%.

O método de quantificação de glicerol por espectrofotometria UV/VIS não gerou bons resultados e requer estudos futuros a fim de torná-lo uma opção analítica precisa e com baixo custo. De forma similar o método titulométrico com periodato de sódio não mostrou resultados coesos com os observados nas análises de densidade e índice de refração à 20°C, já que a glicerina com padrão analítico, quando analisada por este método apresentou uma concentração abaixo de 76% de glicerol.

O uso da bentonita ativada a 500°C mostrou-se uma ótima alternativa para melhorar o desempenho na adsorção das impurezas presentes na glicerina originada da produção de biodiesel, pois apresentou os melhores resultados exceto para o índice de acidez.

## 6 REFERENCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. **New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification**. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 80, p. 601-604, 2003.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais Por Aluminossilicatos**. Química Nova, v 25, nº 6B, p 1145 – 1154, 2002.

ARGAWAL, G.P. **Perspectives in Mycological Research**. Edited by S.K. Hasija & K.S. Bilgrami. 2 vols., p. 307, 345, 1990.

ARROYO, P.A.; BARROS, M.A.S.D.; QUERINO, M.V.; FERREIRA, Jr.; I.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; **Troca multicomponente dinâmica em sistemas zeolíticos**, Revista Tecnológica, Ed especial, 31-38, 2008.

AMON, B.; TH AMON, J. **Boxberger and Ch. Alt. Emission of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from dairy cows housed in a farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading.)** Nut. Cycl. Agroecosyst. 60, 103-113, 2001.

ANP – AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. Disponível em: <[www.anp.gov.br/?dw=8739](http://www.anp.gov.br/?dw=8739)>. Acesso em: 19/04/2014.

ANP – AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. Boletim mensal do biodiesel. Brasília, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg¼77873&m¼&t1¼&t2¼&t3¼&t4¼&ar¼&ps¼&1446740571726>>. Acesso em 12/12/2014.

AUTHAYANUN S, ARPORNWICHANOP A, PAENGJUNTUEK W, ASSABUMRUNGRAT S. **Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol auto-thermal reforming for fuel cell applications**. Int J Hydrogen Energy 2010; 35: 6617–23.

ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A.S.; SANTOS, E.P. **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/co-produtos/purificacao4.pdf>. Acesso em 04 de novembro de 2014.

BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. **Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation**. Chemical Engineering, novembro p. 39 – 43, 1994.

BARROS, T. D. AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA. Glicerol. *Árvore do conhecimento - Agroenergia*. 22/10/2012. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 23/12/2014.

BOOCOCK D. G. B., KONAR S. K., MAO V, LEE C., BULIGAN S. **Fast formation of high purity methyl esters from vegetable oils**. *Journal of the American Oil Chemist' s Society* , v.75, p. 1167 - 1172, 1988.

BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. **Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites**. *Applied Clay Science*, v. 18, p. 277-284, 2001.

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.

BONNARDEAUX, Y., BRUNDRETT, M.C., BATTY, A.L., DIXON, K.W. and SIVASITHAPARAM, K., **Mycorrhizal endophytes associated with *Disa bracteata* (Orchidaceae)**. *New Phytologist* (In Press), 2006.

BRASIL, AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências**. Brasília: Diário Oficial da União 14 de janeiro de 2005.

BRINDLEY, G.W.; **Structural Mineralogy of Clays, Clays and Clays Technology Bulletin** 169, 53 (1955).

BRISSON, D.; VOHL, M.C.; ST-PIERRE, J.; HUDSON, T.J.; GAUDET, D. Glycerol: a neglected variable in metabolic process in; **BioEssays** v.23, pp. 534-542, 2001.

BLAKE, E. S., **US patent** 2932670, 1960.

BOCKEY, D. (2005) **“Has Germany’s booming Biodiesel market reached its peak?”** *F. O. Licht’s World Ethanol and Biofuels Report*, 4(7). Disponível em: <[http://www.ufop.de/downloads/Biodiesel\\_Market.pdf](http://www.ufop.de/downloads/Biodiesel_Market.pdf)>. Acesso em: 22/04/2014.

CÉSAR A.G.Q.; CHRISTIAN J.R.C.; JOÃO A.C. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion** Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 27, p 475-493, 2013.

COKS, L.V. e VAN REDE, C., in; **Laboratory handbook for oils and fats analysis**, 1<sup>st</sup> Ed., Academy Press, London, 1966.

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

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 3, p 573 – 576, 606 – 610, 1982.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 744 – 756, 2002.

FREDDMAN B., BUTTERFIELDS R. O., PRYDE E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil**. Journal of the American Oil Chemist' s Society, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

DARLEY, H.C.H. & GRAY, G.R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DEMIRBAS A. POLITICAL, **Economic and environmental impacts of biofuels: A Review**. Applied Energy 2009; 86: 108–17.

ENCIMAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ J.J.; TEJEDOR, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol**. Energy & Fuels, v. 16, p. 443-450, jan. 2002.

ESTEVES W., GONÇALVES L.A.G., ARELLANO D.B., **Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gordura e outros Lipídios – Tradução para o português da versão inglesa. Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung Von fetten fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (DGF. Einheitsmethoden)**, Seções A, B, C e E, Editora; Grafica Vieira, Campinas 1995.

FELIZARDO, P.M.; BERKEMEIER R.; BORDADO, J. C.; CORREIA M. J. N., **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de estágio. Lisboa; IST, 2003.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SACBIO, A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Quim. Nova, Vol.28 nº1, 19-23, 2005.

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

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 744 – 756, 2002.

FOLLMANN H.D.M. **Utilização de Derivados da Glicerina na Produção de Plastificantes.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná-UFPR Curitiba, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C; AMARAL, B. A; MAIA, I. S; CASTRO, V. D; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova [online], v.30, n.5, p. 1369-1373, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>>. Acesso em: 28/12/2014.

GERVAJIO, G. C. **Fatty acids and derivatives from coconut oil.** In; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <[http://media.wiley.com/product\\_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf](http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf)>. Acesso em: 19/04/2014.

GOMIDE R., **Operações Unitárias.** Volume IV, São Paulo, 1980.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., v. 4, p. 311 – 315, 1988.

HESTER, A. **Microbial glycerol.** In: *Indústria Bioprocess* v. 22(4), p.3-5, 2000.

HKET. Hong Kong Economic Times. **Twenty Minibuses will Try Biodiesel** in October. 1999. Disponível em: <[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_bk.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html)>. Acesso em: 02/03/2014.

HOFMANN, P., **DE patent** 85-3512497, 1986.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** 3<sup>a</sup> edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 533, 1985.

JACKOBSON, G.; KATHAGEN, F.W.; KLATT, M. Glycerol. In: **Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: VCH, p. 477-489, 1989.

JORDANOV, D. I.; PETKOV, P. S.; DIMITROV, Y. K. et al. **Methanol Transesterification of Different Vegetable Oils**. *Petroleum & Coal*, v. 49, n. 2, p. 21-23. 2007.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N.O.V. **Glycerine: a keycosmetic ingredient** New York; Marcel Dekker, 460 p. (Cosmetic science and technology series, 11), 1991.

KIRK-OTHMER, E.T., Glycerol. In: **American Society of Chemistry. Encyclopedia of chemical technology**, 5 ed.. New York; John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 04/04/2014.

KNOTHE G. **The Biodiesel Handbook**. Tradução: Luiz Pereira Ramos. 1 ed. São Paulo/SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 2006.

LIDE, David R.; TAYLOR and FRANCIS. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 87 ed (Internet version 2007). Boca Raton, FL Disponível em: <HBCpnetbase>. Acesso em: 03/03/2014.

LIMA D.O.; SOGABE V.P.; CALARGE T.C.C. **UMA ANÁLISE SOBRE O MERCADO MUNDIAL DO BIODIESEL** – XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Campo Grande – MS, 2008.

LÔBO I. P., FERREIRA S. L. C., CRUZ R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596 - 1608, 2009.

LOPES, F.D.; REVILLA, J.L. G.; MUNILLA, M.H. Glicerol. In: **Manual dos derivados da cana-de-açúcar; diversificação, matéria primas, derivados do bagaço de melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília; ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J., **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**, Penn-Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MA, F.; HANNA, M. A.; **Biodiesel production: a review**, *Bioresource Technology*, 1999.



McCABE, E.R. **Disorders of glycerol metabolism.** In: The metabolic bases of inherited disease, 7a ed. New York; McGraw-Hill book Co. p. 1631-1652, 1995.

MONYEM A., VAN GERPEN J. H. **The Effect of biodiesel oxidation on engine performance and emission.** Biomass and Bioenergy, v. 20, p. 317 - 325, 2001.

MORETTO, E.; ALVES R. **Óleos e gorduras vegetais.** Editora da UFSC; Florianópolis; 1986.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises.** 2ª edição; Editora da UFSC; Florianópolis; 1989.

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

MOTA, C.; CAJAIBA, J.; CALDEIRA, A.; **Seminário co-produtos,** Rio de Janeiro, 2005 Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>>. Acesso em: 28/01/2014.

NAKAYAMA M., TSUTO K. **Method of producing fatty acid alkyl ester for diesel fuel oil.** European Patent EP 1477549, 2004.

NEVOIGT, E.; STAHL, U. **Osmoregulation and glycerol metabolism in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*,** FEMS Microbiology Reviews, v.21, p. 231-241,1997.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications.** Applied Clay Science, 2007.

PARAIZO, A.; JUNIOR, E.; PARAIZO, J. **Produção de biodiesel,** Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2005.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: **Uma Aventura Tecnológica num país engraçado.** Ceará, 2003.

PAULA, A.J.A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J.P.; ROSSI, L.F.S.; NETO, P.R.C. **Utilização de Argilas Para Purificação de Biodiesel.** Química Nova, Volume 34, nº 01, pag. 91-95, 2011.

REHN, H. **Microbial production of glycerol and other polyols.** In: Biotechnology vol. 6B. Special Microbial process. Weinheim: VCH, p. 52-64, 1988.

REP, M.; ALBERTYN, J.; THEVELEIN, J.M; PRIOR, B.A.; HOHMANN, S. **Different signaling pathways contribute to the control of GPD1 gene expression by osmotic in *Saccharomyces cerevisiae*,** In: Microbiology, v 145, p. 715-727,1999.

Ross, C.S. & Shannon, E.V., **Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties,** Journal of American Ceramic Society 9, 77, 1926.

ROZENSON, I.; HELLER-KALLAI, L. **Order-disorder phenomena accompanying the dehydration of dioctahedral phyllosilicates.** *Clay and Clay Minerals*, v. 28, p. 391-392, 1980.

RUCH, E.A.; **Us Patent** 654,023, 1997.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 –270, 1984.

SAAD, E. B. Etanólise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos. Universidade Federal do Paraná. Dissertação, p.115, 2005.

SAN JOSÉ, C.; MONGE, R.A.; PEREZ-DIAS, R.; PLA, J.; NOMBELA, C. **The mitogen-activated protein kinase homolog HOG1 gene controls glycerol accumulation in the *Candida albicans*.** In: *Journal Bacteriology*, v. 178, p. 2850-2852, 1996.

SDRULA N. **A study using classical or membrane separation in the biodiesel process.** *Desalination*, v. 250, p. 1070 - 1072, 2010.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Campinas, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.

SCHUCHARDT U. F., SERCHELI R., VARGAS M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199 - 210, 1998.

SILVA, T.H.C, BENTONITA. Disponível em: <[www.dnprm.gov.br](http://www.dnprm.gov.br)>. Acesso em: 01/12/2014.

SILVA, E. B.; TANURE, L. P. P.; SANTOS, S. R. **Sintomas visuais de deficiências nutricionais em pinhão-mansão**. *Pesq. agropec. bras.*, v. 44, n. 4, p. 392-397, 2009.  
SPITZ, P.; FRIES, J. **The Hierarchy of Patient out Comes**. In: B. Spilker Edt. *Quality of Life Assessments in Clinical Trials*. pp. 25-35. New York: Raven Press. 1990.

TAGUCHI, Y.; OISHI, A.; IKEDA, Y.; FUJITA, K.; MASUDA, T. **JP Patent 298099 20000929**, 2000.

TAHERZADEH, J.M.; ADLER, L.; LIDEN, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol – a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v 31,p 53-66, 2002.

TAQUEDA, M.E.S; OPPE, E.E.G.;SALVAGNINI, W.M. **Desidratação da Glicerina Obtida a partir do Biodiesel por Destilação Azeotrópica com Tolueno**. In: 4<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Plantas Oleoginosas, 2007, Varginha. CD do Congresso, 2007.

ULLMANN'S **Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol**, vol. 12, p. 477-489, 2001.

UFOP (2007). **“Union zur Forderung von Oel und Proteinpflanzen”**. Disponível em: <<http://www.ufop.de>>. Acesso em: 21/03/2014.

US Energy Information Administration. Monthly Biodiesel production report. Washington DC; Julho 2014.

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.

WANG, Z. X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A.; **Glycerol production by microbial fermentation: A review**. In: **Biotechnology Advances** v.19 p. 201-223, 2001.

WESSENDORF, R.; ERDOEL & KOHLE, ERDGAS, **Petrochemie**, 48, 13, 1995.

ZATTA, L. ;NEPEL, A. ;BARISON, A. ; WYPYCH, F. **Montmorilonita Modificada Como Catalisador Heterogêneo em Reações de Esterificação (M)etílica do ácido Láurico**. Química Nova (Impresso), v. 35, p. 1711-1718, 2012.

**APÊNDICES**

APÊNDICE 1 – VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL SEGUNDO A DENSIDADE EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	99
--	----

APÊNDICE 1 - VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL SEGUNDO A DENSIDADE EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Glycerol (%)	Density at					Glycerol (%)	Density at				
	15°C	15.5°C	20°C	25°C	30°C		15°C	15.5°C	20°C	25°C	30°C
100	1.26415	1.26381	1.26108	1.25802	1.25495	50	1.12870	1.12845	1.12630	1.12375	1.12110
99	1.26160	1.26125	1.25850	1.25545	1.25235	49	1.12600	1.12575	1.12360	1.12110	1.11845
98	1.25900	1.25865	1.25590	1.25290	1.24975	48	1.12325	1.12305	1.12090	1.11840	1.11580
97	1.25645	1.25610	1.25335	1.25030	1.24710	47	1.12055	1.12030	1.11820	1.11575	1.11320
96	1.25385	1.25350	1.25080	1.24770	1.24450	46	1.11780	1.11760	1.11550	1.11310	1.11055
95	1.25130	1.25095	1.24825	1.24515	1.24190	45	1.11510	1.11490	1.11280	1.11040	1.10795
94	1.24865	1.24830	1.24560	1.24250	1.23930	44	1.11235	1.11215	1.11010	1.10775	1.10530
93	1.24600	1.24565	1.24300	1.23985	1.23670	43	1.10960	1.10945	1.10740	1.10510	1.10265
92	1.24340	1.24305	1.24035	1.23725	1.23410	42	1.10690	1.10670	1.10470	1.10240	1.10005
91	1.24075	1.24040	1.23770	1.23460	1.23150	41	1.10415	1.10400	1.10200	1.09975	1.09740
90	1.23810	1.23775	1.23510	1.23200	1.22890	40	1.10145	1.10130	1.09930	1.09710	1.09475
89	1.23545	1.23510	1.23245	1.22935	1.22625	39	1.09875	1.09860	1.09665	1.09445	1.09215
88	1.23280	1.23245	1.22975	1.22665	1.22360	38	1.09605	1.09590	1.09400	1.09180	1.08955
87	1.23015	1.22980	1.22710	1.22400	1.22095	37	1.09340	1.09320	1.09135	1.08915	1.08690
86	1.22750	1.22710	1.22445	1.22135	1.21830	36	1.09070	1.09050	1.08865	1.08655	1.08430
85	1.22485	1.22445	1.22180	1.21870	1.21565	35	1.08800	1.08780	1.08600	1.08390	1.08165
84	1.22220	1.22180	1.21915	1.21605	1.21300	34	1.08530	1.08515	1.08335	1.08125	1.07905
83	1.21955	1.21915	1.21650	1.21340	1.21035	33	1.08265	1.08245	1.08070	1.07860	1.07645
82	1.21690	1.21650	1.21380	1.21075	1.20770	32	1.07995	1.07975	1.07800	1.07600	1.07380
81	1.21425	1.21385	1.21115	1.20810	1.20505	31	1.07725	1.07705	1.07535	1.07335	1.07120
80	1.21160	1.21120	1.20850	1.20545	1.20240	30	1.07455	1.07435	1.07270	1.07070	1.06855
79	1.20885	1.20845	1.20575	1.20275	1.19970	29	1.07195	1.07175	1.07010	1.06815	1.06605
78	1.20610	1.20570	1.20305	1.20005	1.19705	28	1.06935	1.06915	1.06755	1.06560	1.06355
77	1.20335	1.20300	1.20030	1.19735	1.19435	27	1.06670	1.06655	1.06495	1.06305	1.06105
76	1.20060	1.20025	1.19760	1.19465	1.19170	26	1.06410	1.06390	1.06240	1.06055	1.05855
75	1.19785	1.19750	1.19485	1.19195	1.18900	25	1.06150	1.06130	1.05980	1.05800	1.05605
74	1.19510	1.19480	1.19215	1.18925	1.18635	24	1.05885	1.05870	1.05720	1.05545	1.05350
73	1.19235	1.19205	1.18940	1.18650	1.18365	23	1.05625	1.05610	1.05465	1.05290	1.05100
72	1.18965	1.18930	1.18670	1.18380	1.18100	22	1.05365	1.05350	1.05205	1.05035	1.04850
71	1.18890	1.18855	1.18595	1.18310	1.18030	21	1.05100	1.05090	1.04950	1.04780	1.04600
70	1.18415	1.18385	1.18125	1.17840	1.17565	20	1.04840	1.04825	1.04690	1.04525	1.04350
69	1.18135	1.18105	1.17850	1.17565	1.17290	19	1.04590	1.04575	1.04440	1.04280	1.04105
68	1.17860	1.17830	1.17575	1.17295	1.17020	18	1.04335	1.04325	1.04195	1.04035	1.03860
67	1.17585	1.17555	1.17300	1.17020	1.16745	17	1.04085	1.04075	1.03945	1.03790	1.03615
66	1.17305	1.17275	1.17025	1.16745	1.16470	16	1.03835	1.03825	1.03695	1.03545	1.03370
65	1.17030	1.17000	1.16750	1.16475	1.16195	15	1.03580	1.03570	1.03450	1.03300	1.03130
64	1.16755	1.16725	1.16475	1.16200	1.15925	14	1.03330	1.03320	1.03200	1.03055	1.02885
63	1.16480	1.16445	1.16205	1.15925	1.15650	13	1.03080	1.03070	1.02955	1.02805	1.02640
62	1.16200	1.16170	1.15930	1.15655	1.15375	12	1.02830	1.02820	1.02705	1.02560	1.02395
61	1.15925	1.15895	1.15655	1.15380	1.15100	11	1.02575	1.02565	1.02455	1.02315	1.02150
60	1.15650	1.15615	1.15380	1.15105	1.14830	10	1.02325	1.02315	1.02210	1.02070	1.01905
59	1.15370	1.15340	1.15105	1.14835	1.14555	9	1.02085	1.02075	1.01970	1.01835	1.01670
58	1.15095	1.15065	1.14830	1.14560	1.14285	8	1.01840	1.01835	1.01730	1.01600	1.01440
57	1.14815	1.14785	1.14555	1.14285	1.14010	7	1.01600	1.01590	1.01495	1.01360	1.01205
56	1.14535	1.14510	1.14280	1.14015	1.13740	6	1.01360	1.01350	1.01255	1.01125	1.00970
55	1.14260	1.14230	1.14005	1.13740	1.13470	5	1.01120	1.01110	1.01015	1.00890	1.00735
54	1.13980	1.13955	1.13730	1.13465	1.13195	4	1.00875	1.00870	1.00780	1.00655	1.00505
53	1.13705	1.13680	1.13455	1.13195	1.12925	3	1.00635	1.00630	1.00540	1.00415	1.00270
52	1.13425	1.13400	1.13180	1.12920	1.12650	2	1.00395	1.00385	1.00300	1.00180	1.00035
51	1.13150	1.13125	1.12905	1.12650	1.12380	1	1.00155	1.00145	1.00060	0.99945	0.99800
						0	0.99913	0.99905	0.99823	0.99708	0.99568