



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA OBTIDA A PARTIR DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tayanara Menezes Santos¹; Daiane Farias Pereira², Gabriel Francisco da Silva³

RESUMO

A glicerina é uma matéria-prima que pode ser empregada em vários setores industriais, tais como indústrias farmacêuticas, de cosméticos, alimentícias, têxtil, entre outras. A glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel, mesmo com todas as impurezas inerentes ao processo, já se constitui um subproduto vendável. Entretanto, a comercialização da glicerina é mais favorável quando esta se encontra purificada. Recentemente, em janeiro de 2010, entrou em vigor a permissão legal de adicionar 5% de biodiesel no diesel de petróleo (B5), antecipada 3 anos, uma vez que em conformidade com a Lei 11.097/05, esse percentual entraria em vigor somente em 2013. Sabendo-se que, na produção do biodiesel, cerca de 10% da massa total é convertida em glicerina, é indispensável que novas rotas de purificação sejam desenvolvidas, e que essas rotas sejam mais baratas. O objetivo deste trabalho foi estudar a purificação da glicerina bruta obtida na produção de biodiesel, utilizando como adsorvente a casca da semente da *Moringa oleífera* Lam e comparando com o carvão ativado e a argila bentonita. Inicialmente, foi feita uma pré-purificação da glicerina com ácido fosfórico. Esta pré-purificação serviu para separar os ácidos graxos livres da glicerina. Em seguida, foi utilizada casca de semente de moringa, argila bentonita e carvão ativado em diferentes concentrações, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5% (m/v), e variada a temperatura (30, 60 e 90°C) a fim de saber a interferência dessas variáveis no processo.

Palavras-Chave: Purificação da glicerina, *Moringa oleífera*, adsorção.

ABSTRACT

Glycerin is a raw material that can be used in various industries such as pharmaceutical, cosmetic, food, textile, among others. The crude glycerin from biodiesel production coming from, even with all the impurities inherent in the process, since it is a saleable product. However, the marketing of glycerin is most favorable when it is purified. Recently, in January 2010, entered into force the legal permission to add 5% biodiesel to petroleum diesel (B5), three years earlier, since in accordance with the Law 11.097/05, this rate would take effect only in 2013. It is known that for the production of biodiesel, about 10% of the total mass is converted to glycerol, it is essential that new routes are developed for purification, and that these routes are cheaper. The aim of this study was the purification of glycerol, using the seed coat of *Moringa oleífera* Lam, comparing bentonite clay and activated charcoal, the crude glycerin obtained from biodiesel production. Initially, we made a pre-purification of glycerol with phosphoric acid. This pre-purification was used to separate the fatty acids of glycerin, and these phases formed which phase consisting of salt of matches. Then was used bentonite clay, activated charcoal and moringa bark in different concentrations, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5% (m/v), and varied temperature (30, 60 and 90 °C), to know the interference of these variables in the process.

Key-words: glycerin purification, *Moringa oleífera*, adsorption.

¹ Universidade Federal de Sergipe. Avenida Marechal Rondon, sem número, Jardim Rosa Elze, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos - São Cristóvão, SE. CEP: 49.100-000. Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Tecnologias Alternativas. e-mail: tayanaramenezes@yahoo.com.br

² Mestre. Instituto Federal da Bahia

³ Universidade Federal de Sergipe

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes naturais de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas (CONCEIÇÃO *et al.* 2005).

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, mas o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858-1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001 e DEMIRBAS, 2007).

Historicamente, o uso direto de óleos vegetais como combustível foi superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Àquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foram considerados importantes e, assim, o óleo diesel de petróleo tomou conta do mercado (BIODIESELBR, 2012).

No entanto, após a crise do petróleo iniciada em 1973, todos os países

importadores de petróleo foram afetados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou a necessidade de se obter fontes alternativas de energia. Nesse panorama surge como opção o biodiesel (DANTAS, 2006).

De acordo com a definição adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A utilização do biodiesel representa um ganho ambiental significativo no que se refere à redução de emissões. Isso porque boa parte do gás carbônico emitido na queima do combustível é absorvida durante o crescimento da cultura da matéria-prima utilizada na sua produção. O biodiesel promove, ainda, uma redução das principais emissões associadas ao diesel derivado de petróleo, como por exemplo, de óxidos de enxofre e materiais particulados. Segundo Knothe *et al.* (2006), o uso desse combustível também diminui as emissões de hidrocarbonetos

poliaromáticos, que são responsáveis pelo desenvolvimento de vários tipos de câncer.

A cadeia produtiva de biodiesel de 1ª geração (HAMELINCK; FAAIJ, 2006; DEMIRBAS, 2007) pode ser vista compreendendo diversos aspectos desde a produção agrícola e extração de óleos vegetais e/ou o aproveitamento de resíduos agroindustriais para as matérias-primas e insumos, passando pela adequação da reação de esterificação e transesterificação, separação de glicerina, processos de produção e purificação, controle de qualidade, transporte, armazenamento e estocagem, purificação e utilização dos coprodutos, uso e emissões, além de impacto ao meio ambiente decorrente do uso do biodiesel, seus coprodutos e efluentes de processos. Cada um destes aspectos é indispensável para a viabilização do biodiesel, seja econômica, tecnológica, social ou ambientalmente.

Na produção de biodiesel, pela reação de transesterificação de óleo ou gordura, obtêm-se ésteres e glicerol. Nessa reação um catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação e seu rendimento (MA; HANNA, 1999).

Segundo Robra *et al.* (2009), para cada m³ de biodiesel produzido são gerados 100 L de glicerina. Essa glicerina bruta contém quantidades do catalisador utilizado na transesterificação do óleo vegetal, além de outras impurezas, e exige

um tratamento de purificação para servir como matéria-prima da indústria química, cosmética e alimentícia. Embora na forma purificada a glicerina seja um produto de alto valor, muitas vezes não é economicamente viável a sua purificação.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2009), as indústrias de comércio, alimentícia e farmacêutica têm uma demanda anual de 35 a 40 mil toneladas de glicerina. No ano de 2010, a produção brasileira de biodiesel foi de 2,4 bilhões de litros, o que gerou aproximadamente 240 milhões de litros de glicerol, ou seja, sete vezes acima da demanda do mercado de glicerina.

Nota-se, portanto, que para que o biodiesel seja classificado como fonte renovável de energia, é essencial considerar não só o balanço de energia da sua produção, mas também as proporções de energia alocadas aos seus coprodutos e ao seu reaproveitamento (PRADHAN *et al.*, 2008).

Por conseguinte, “a purificação do glicerol é uma chave econômica e tecnológica de interesse no processo industrial do biodiesel” (CHUN-HUI *et al.*, 2008). Na literatura existem alguns estudos sobre a purificação do coproduto, no entanto a maioria das análises realizadas se basearam na glicerina animal, logo estes estudos não abrangem todas as variáveis envolvidas com relação à glicerina oriunda da reação de transesterificação (SALVADOR *et al.*, 2006).

Vários estudos têm sido feitos com o objetivo de desenvolver tecnologias mais acessíveis para a purificação da glicerina. Os métodos atualmente utilizados incluem resinas de troca iônica e tecnologias de separação por membranas, processos não tão economicamente viáveis (FERREIRA, 2009).

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a purificação da glicerina obtida na produção de biodiesel utilizando a casca da *Moringa oleifera* Lam e comparar com os resultados utilizando a argila bentonita e o carvão ativado como adsorventes. A adsorção desponta com uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes. Segundo Scheer (2002) a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia e a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros.

Cleide *et al.* (2010) estudou o potencial de adsorção das sementes de *Moringa oleifera* para descontaminação de Ag em soluções aquosas. Segundo Lédo (2008) os mecanismos com sementes dessa planta indicam ser adsorção e neutralização de cargas. Versiani (2008) caracterizou as propriedades coagulantes e adsorventes de biomateriais derivados da *Moringa oleifera* na remoção de íons Cd (II) em soluções aquosas.

Argilas bentonitas são formadas a partir de rochas ou cinzas vulcânicas que sofreram transformações por milhões de anos gerando partículas cristalinas menores que 2 μm (CALARGE, 2001). Esta argila apresenta um conjunto de características estruturais que a torna atraente para o desenvolvimento de catalisadores e adsorventes tais como área superficial elevada, capacidade de troca catiônica, baixo custo e abundância na natureza (SANTOS, 1975).

O carvão ativado é obtido, normalmente, através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, tais como: madeira, turfa, concha de coco, betuminosos, seguida pela ativação com dióxido de carbono, a elevadas temperaturas (700 – 1100°C) (Ruthven, 1984). Este produto carbonáceo possui uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial interna de, comumente, 600 a 1.200 m^2/g . Sua rede porosa retém as substâncias a serem adsorvidas. (MADECARBO, 2012). É muito conhecido pelo seu alto poder de adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A glicerina bruta foi fornecida gentilmente pelo Prof^o Ednildo Andrade da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, onde é desenvolvida a produção de biodiesel, em uma planta piloto. A

glicerina foi oriunda da produção de biodiesel de mamona. A concentração e purificação da glicerina bruta envolveu quatro etapas, representadas no fluxograma da Figura 1. Antes de serem utilizadas a casca da moringa e a argila bentonita foram beneficiadas. A casca da moringa foi

retirada, triturada em moinho e passada em peneira para obtenção de uma granulometria 20 mesh. A argila bentonita foi ativada com ácido clorídrico 6M e lavada com água destilada até obter pH 6,0, em seguida foi filtrada à vácuo.

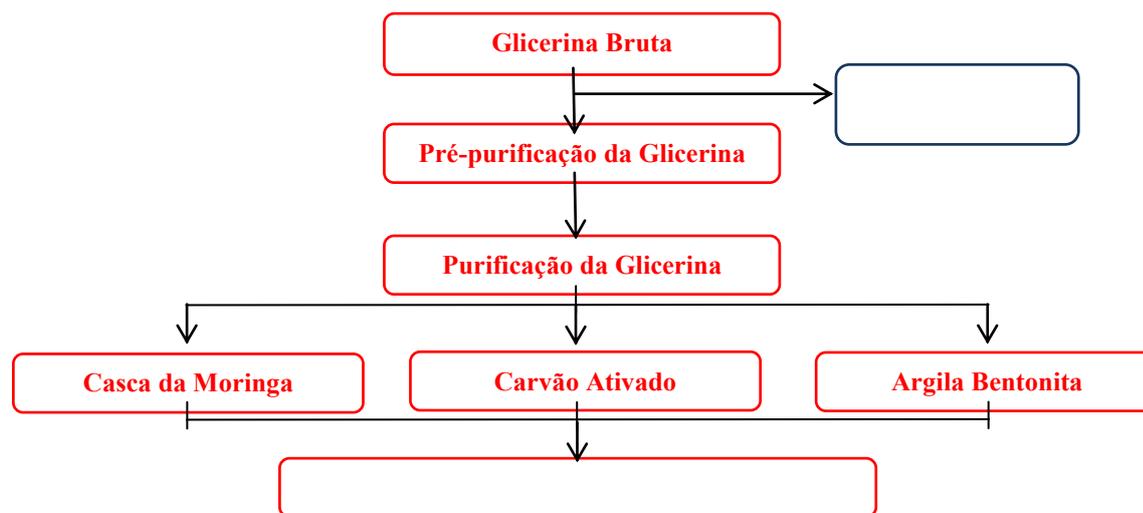


Figura 1 – Etapas da caracterização e purificação da glicerina

Métodos de Caracterização da Glicerina

A determinação da eficiência do processo de adsorção foi aferida analisando o teor de glicerina livre, o teor de cloretos e a cor.

A) Teor de Glicerol Livre

A medida do teor de glicerol foi feita utilizando-se o método do periodato de sódio (AOCS Ea 6-94, 1998). O método consiste na diluição de 5g da amostra de glicerina em água deionizada, num balão volumétrico de 100 mL até o menisco. Em seguida pipeta-se 10 mL dessa solução em

um béquer de 600 mL e adiciona-se 40 mL de água deionizada. Em seguida, adiciona-se de 3 a 5 gotas do indicador azul de bromotimol P.A., com acidificação, se necessário, utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,2 N até obtenção de uma cor verde ou amarela, neutralização com hidróxido de sódio (NaOH) 0,05 N até o ponto definitivo azul, livre de cor verde, e adição de 50 mL de periodato (meta) de sódio P.A. A amostra foi mantida no escuro por 30 minutos, coberta com vidro de relógio para evitar a absorção de CO₂, e foram então adicionados 10 mL de solução de etilenoglicol, diluída 1:1 com água

destilada, e a mesma foi mantida no escuro por mais 20 minutos. Após esse tempo foi adicionado 5mL de solução de formiato de sódio, dissolvido 68 g em 1L de água destilada. Foi então acrescentado ao béquer 300 mL de água deionizada e a titulação realizada com solução de hidróxido de sódio – 0,100 N, com auxílio de pHmetro (BEL, modelo W3B) para determinação do pH final de titulação de $6,5 \pm 0,1$ para o branco e $7,9 \pm 0,1$ para as amostras de glicerina.

O teor de glicerol foi calculado pela Equação 1 abaixo:

$$\text{Teor de glicerol} = \frac{(S-B) \times N \times 9,210}{W} \quad (1)$$

Onde:

S = Volume de NaOH para titular a amostra (mL); B = Volume de NaOH para titular o branco (mL); N = normalidade do NaOH; W = quantidade de amostra, g.

B) Teor de água por Karl-Fischer

A determinação foi realizada em um equipamento Metrom 838. O Reagente de Karl-Fischer antes da análise foi padronizado, pois o excesso de metanol confere certa instabilidade ao reagente. Toda a vidraria usada na transferência dos reagentes foi criteriosamente seca, e a manipulação da glicerina foi célere para evitar contaminação pela umidade do ar. Seguindo o Método ASTM E1064, primeiramente foi feita a titulação do solvente. Em

seguida, uma amostra de glicerina foi transferida para um frasco com tampa. Dali, retirou-se uma alíquota de 0,5g que foi adicionada ao solvente, sendo então feita a análise coulométrica do teor de água.

C) Determinação do Potencial Hidrogeniônico

A medida do pH foi feita segundo a norma ASTM D – 1293-99 (2005). Utilizou-se pHmetro (TECNAL, modelo TEC 3MP). Após calibrar o equipamento com soluções tampão de pH 4 e 7, usou-se uma alíquota da amostra para medir seu pH.

D) Teor de Cloretos

A determinação de cloretos foi realizada segundo a metodologia de Rump&Krist (1992). O método permite medir a concentração de cloretos na amostra de glicerina bruta ou purificada. Um volume de 10 mL da amostra foi coletada. Em seguida, 1mL do indicador cromato de potássio foi adicionado. E a titulação da solução com nitrato de prata (AgNO_3) padronizado até o ponto de virada vermelho foi realizada. O procedimento foi realizado em triplicata. Posteriormente, foi realizado o ensaio em branco fazendo uso das mesmas condições citadas acima, usando água destilada ao invés da amostra de glicerina.

A concentração de cloreto (mg/L) é determinada pela Equação 2:

$$\text{Concentração de cloreto (mg/L)} = \frac{(B-C) \cdot N \cdot 35450}{D} \quad (2)$$

Onde B = Volume de solução de AgNO₃ (mL) consumido na titulação da amostra; C = Volume de solução de AgNO₃ (mL) consumido na titulação do "branco"; N = Normalidade do AgNO₃ utilizado para titular; D = Volume da amostra (mL).

E) Densidade relativa

Inicialmente pesou-se o picnômetro vazio na balança analítica e anotou-se o resultado. Em seguida, o mesmo picnômetro, cheio de água destilada, foi pesado e teve seu valor também anotado.

Este procedimento foi feito novamente, desta vez cheio com a amostra a ser analisada, a glicerina. Os valores resultantes foram substituídos na equação.

Densidade relativa

$$= \frac{pic_{amostra} + pic_{vazio}}{pic_{\text{água}} + pic_{vazio}}$$

Onde pic_{vazio} = massa do picnômetro vazio; pic_{amostra} = massa do picnômetro cheio com a amostra; pic_{água} = massa do picnômetro cheio com água.

F) Cor

A cor da glicerina foi determinada utilizando o Colorímetro LOVIBOND 15250-3, que tem uma faixa de cores que vai de 0 (neutro) a 8 (marrom escuro). A Faixa de cores está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de cores do colorímetro

Cor	Faixa
Neutro	0,0
Amarelo citrino	0,5 – 2,0
Amarelo claro	2,5 – 3,5
Amarelo escuro	4,0 – 4,5
Marrom	5,0 – 7,0
Marrom escuro	7,5 – 8,0

G) Ensaios de Pré-purificação e Purificação

A pré-purificação consistiu na separação dos ácidos graxos da glicerina utilizando ácido fosfórico (H₃PO₄). Para determinar uma relação ótima ácido/glicerina na separação, foi tomada

como base 200 mL de glicerina e variadas as quantidades do ácido entre 1,5 e 5,5 mL em intervalos de 1 unidade.

A glicerina foi colocada em funis de separação, seguida das respectivas quantidades de ácido. As misturas foram agitadas até completa homogeneização e

deixadas em repouso por 2 horas. Foram coletadas alíquotas da fase intermediária de cada funil, correspondente a glicerina, e colocadas em estufa à 70°C para que os resquícios de álcool fossem evaporados. Em seguida, foi feita a análise de teor de glicerol para determinação da melhor razão ácido:glicerina.

Determinada a melhor razão ácido fosfórico:glicerina, foi preparado um grande volume de glicerina pré-purificada para os ensaios posteriores.

Na purificação, foram estudados a casca da semente de moringa, a argila bentonita e o carvão ativado. A fim de constatar a melhor concentração desses adsorventes na remoção de impurezas da glicerina, foram feitos ensaios de adsorção em “banho-maria” a 30°C com agitação de 600 rpm. A aparelhagem é mostrada na Figura 2. O aparato experimental foi composto de um banho termostático com controle de temperatura e um sistema de agitação mecânico. O agitador possuía um controlador da velocidade de agitação.



Figura 2 – Aparato experimental: Ensaio de adsorção.

Após o ensaio de adsorção, a glicerina foi filtrada à vácuo utilizando bomba PRIMAR, kitassato, funil de

Büchner e papel filtro de porosidade 6,0 µm, conforme mostra Figura 3.



Figura 3 – Filtração à vácuo.

As concentrações estudadas variaram entre 0,5 e 2,5% m/v com intervalos de 0,5. Para examinar a eficácia de cada adsorvente a tais concentrações foi feita a análise de teor de glicerol para cada ensaio. E a partir desses resultados, comparou-se a eficiência da bentonita, da casca da moringa e do carvão ativado.

Para implemento dos testes de adsorção foi estudado também a influência da temperatura neste processo. Sendo a argila bentonita e o carvão ativado adsorventes já estudados e bastante difundidos na literatura, optou-se por fazer este experimento utilizando a casca da moringa. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção, como representados na Figura 2, nas temperaturas 30, 60 e 90°C, recolhendo alíquotas da glicerina a cada 10 min durante 1 h. O teor de glicerol foi medido para cada alíquota.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos das análises físico químicas da glicerina bruta utilizada nos experimentos.

Como esperado, a glicerina bruta apresentou pH alcalino, o que pode ser explicado pela presença de NaOH residual, utilizado como catalisador na produção do biodiesel. A cor extremamente escura explica-se pelo fato de que a glicerina bruta utilizada é oriunda de uma planta piloto de biodiesel de mamona, onde a conversão é baixa, o óleo do processo é escuro e não há uma limpeza constante dos equipamentos da planta, dada a dificuldade que é.

O baixo teor de glicerol ratifica a baixa conversão no processo e indica que para uma utilização futura é necessário a purificação e concentração do glicerol, além de sua clarificação dada a grande quantidade de impurezas. De acordo com a norma americana o teor de glicerol para a

utilização industrial da glicerina deve ser no mínimo 99,5%, o que difere destoantemente do teor da glicerina estudada. No entanto, esse valor mínimo

pode ser menor quando a glicerina for utilizada para alguns fins específicos como produção de detergentes, por exemplo.

Tabela 2 – Caracterização físico química da glicerina bruta

Teor de Glicerol (%)	35,90
Teor de Cloreto (ppm)	78,7
Teor de água (%)	32,84
Cor	8 (marrom escuro)
Densidade relativa	1,01
pH	8,4

O teor de cloretos é justificado pela utilização de HCl como neutralizante do catalisador, seus derivados são considerados impurezas.

Através da pré-purificação com o H_3PO_4 já foi possível observar uma nítida mudança na aparência da glicerina. Foram formadas 3 distintas fases, onde segundo

consta na literatura a intermediária é a glicerina, a fase mais leve são os ácidos graxos e a mais densa são os sais de fósforos formados, conforme destaca a Figura 4.

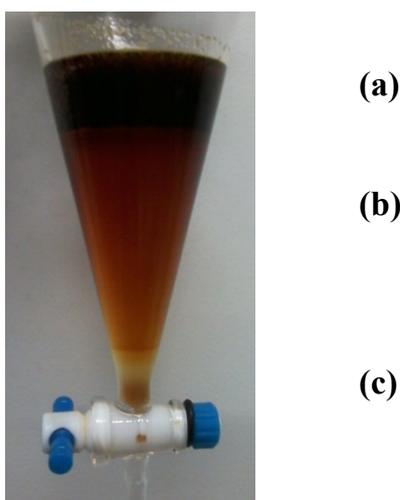


Figura 4 – Glicerina Pré-purificada. (a) Ácidos graxos, (b) Glicerina e (c) Sais de fósforos.

A partir dos testes feitos com as diferentes concentrações de ácido fosfórico na glicerina foi possível determinar uma quantidade ótima desse ácido para cada 100 mL da amostra. Utilizando 1,5 mL de H_3PO_4 o teor de glicerol passou de 35,90 para 47,88%, no entanto, quando foi utilizado 2,5 mL do ácido esse teor subiu para 55,57% e manteve-se em torno disso à medida que aumentamos a quantidade até 5,5 mL. Baseado nesses dados escolhemos como relação para a pré-purificação 2,5 mL de H_3PO_4 para cada 200 mL de glicerina. Após a pré-purificação a glicerina foi colocada em estufa para se evaporar possíveis resquícios de álcool. Após a pré-purificação, a cor da glicerina passou de marrom escuro para marrom, um ganho considerável visualmente. Mesmo com a adição do ácido fosfórico, não foi necessária a neutralização da glicerina,

visto que seu pH ficou em torno de 6,03, um valor próximo do neutro.

Purificação

Como dito anteriormente, para avaliar a purificação da glicerina pelos adsorventes foram utilizadas diferentes dosagens do mesmo, variando entre 0,5 e 2,5% (m/v).

Conforme a Figura 5, o carvão ativado foi o melhor adsorvente estudado na purificação da glicerina, alcançando uma remoção de impurezas de 51,02%, com um teor final de glicerina de 78,3%. Quanto maior a dosagem de carvão ativado utilizado maior foi a remoção de impurezas, sendo necessário um estudo mais completo para saber até que ponto isto é verdadeiro. A diferença de cor antes e após a adsorção com carvão ativado foi bem nítida, a glicerina que antes era marrom passou a ser amarelo citrino.

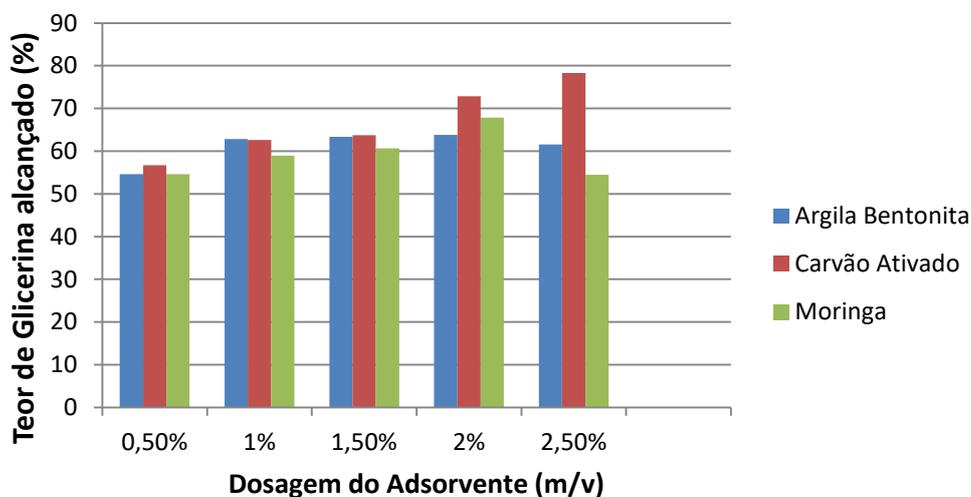


Figura 5 – Teor de glicerina alcançado *versus* dosagem do adsorvente

A argila bentonita comportou-se de forma tênue, conforme era aumentada sua dosagem a remoção de impurezas não variava muito. A sua maior remoção de impurezas foi de 18,35%, valor bem inferior ao obtido com o carvão ativado. O teor de glicerol alcançado com esta remoção foi de 63,68%, numa dosagem de 2,0% (m/v), que não diferenciou muito das dosagens de 1,0 e 1,5% (m/v) com teores de glicerina de 62,84 e 63,35% respectivamente. Nesta diferença é considerado o erro analítico e, portanto, a melhor dosagem na utilização da argila bentonita para a purificação da glicerina é 1,0% (m/v). Esta glicerina deixou de ser marrom para ser amarelo escuro.

Com relação a casca da semente de moringa, a remoção de impurezas foi maior quanto maior a dosagem do adsorvente. No entanto, com uma dosagem acima de 2,0% (m/v) esta remoção diminuiu, indicando uma possível adsorção

do glicerol pela casca da semente de moringa, o que não é desejado. A concentração de 2,0% (m/v) foi a mais eficiente de todas estudadas, alterando o teor da glicerina pré-purificada (55,57%) para 67,85%, uma remoção considerável de impurezas. A cor da glicerina passou de marrom para amarelo claro.

A Figura 6 compara as cores da glicerina bruta e pré-purificada com a glicerina tratada com carvão ativado, argila bentonita e casca da semente de moringa.

Sendo os processos de adsorção com argila bentonita e carvão ativado já difundidos, as análises finais foram feitas levando em consideração somente a casca da semente de moringa, utilizando sua melhor concentração na remoção de impurezas, 2g para 100mL de glicerina. A Tabela 3 mostra a caracterização físico química pós-purificação.

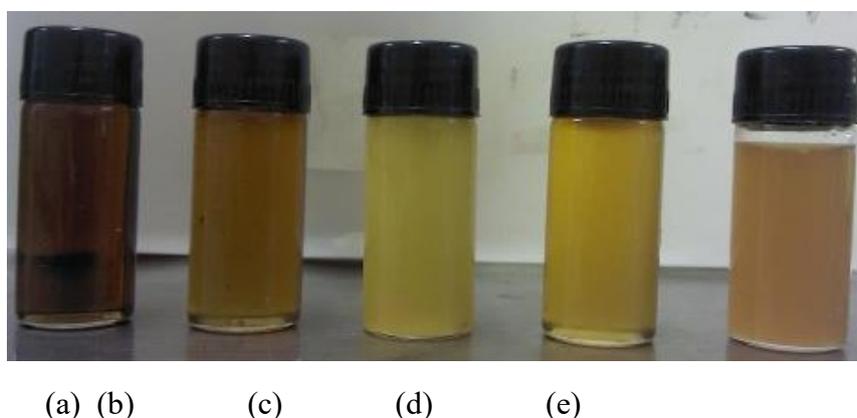


Figura 6 – Cor: (a) Glicerina bruta, (b) Glicerina Pré-purificada, (c) Carvão ativado, (d) Casca da semente de moringa, (e) Argila bentonita.

Tabela 3 – Caracterização física química da glicerina purificada com casca da semente de moringa

Teor de Glicerol (%)	67,85
Teor de Cloreto (ppm)	60,31
Teor de água (%)	14,61
Cor	3 (amarelo claro)
pH	6,03

O teor de glicerol aumentou consideravelmente utilizando a casca da moringa, no entanto, não alcançou o limite mínimo estabelecido pela Norma Americana (USP), que é de 99,5%. No entanto, não se pode desvalorizar a atividade da casca neste quesito, que foi superior a argila bentonita.

O teor de cloretos também não atendeu a Norma Americana, que exige um valor máximo de 10 ppm. Esse ajuste poderia ser feito utilizando alguma outra operação, tal como resina de troca iônica. O teor de água, ainda grande, poderia ser corrigido através de um processo de evaporação eficaz.

A Figura 7 apresenta a diferença visual entre a glicerina bruta, a glicerina pré-purificada com ácido fosfórico e a glicerina tratada com 2,0% (m/v) de casca de semente de moringa.

É possível observar a nítida diferença das cores entre os diferentes estágios do processo de purificação da glicerina. Esta imagem prova a eficiência da casca da

semente de moringa no clareamento e purificação da glicerina bruta.

Efeito da Temperatura

A Figura 8 mostra a interferência da temperatura na remoção das impurezas da glicerina, utilizando uma concentração constante de casca de semente de moringa 2% m/v. As temperaturas estudadas foram 30, 60 e 90°C.

Da Figura 8 pode-se concluir que quanto maior a temperatura menor a remoção de impurezas da glicerina. Isto porque, quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e consequentemente maior mobilidade, o que dificulta a formação do complexo adsorvido.

O efeito da temperatura está diretamente vinculado às propriedades termodinâmicas da interação adsorvato/adsorvente. Dependendo da impureza e do adsorvato envolvidos no

processo adsorptivo, o mesmo pode se caracterizar como endotérmico ou exotérmico. Por exemplo, a adsorção de chumbo, mediante interações eletrostáticas apresenta-se como um processo endotérmico quando a argila é empregada como adsorvente. No entanto, quando a adsorvente for akaolinita ou a montmorilonita o processo é caracterizado como exotérmico (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2006).

Neste estudo, o efeito negativo observado para a temperatura sugere ser o processo adsorptivo exotérmico, apresentando um aumento da capacidade adsorptiva com a diminuição da temperatura. O aumento da temperatura pode ter favorecido a solubilidade do soluto, aumentando sua solvatação e limitando sua atração para a superfície do adsorvente.

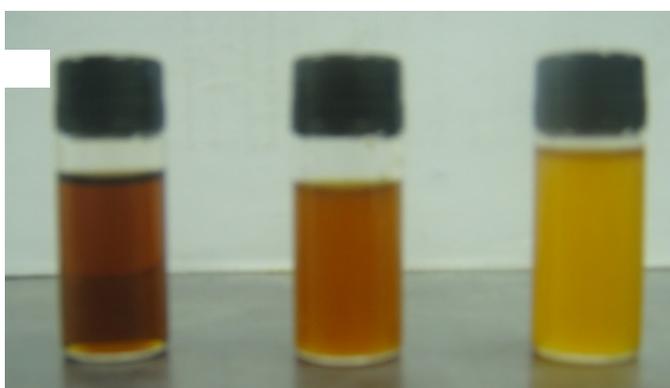


Figura 7 – Cor da glicerina: (a) Bruta, (b) Pré-purificada e (c) Pré-purificada tratada com casca de semente de moringa

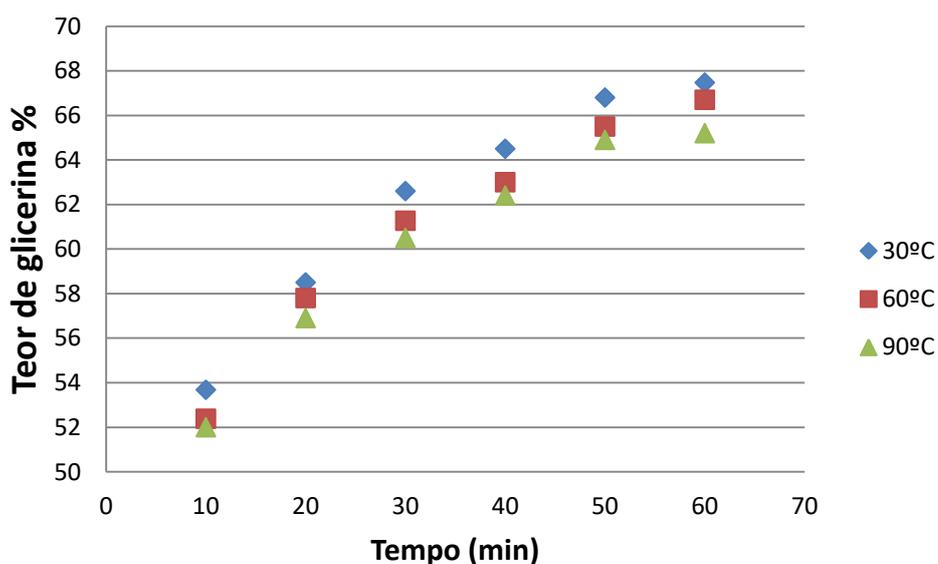


Figura 8 – Efeito da temperatura

4. CONCLUSÕES

O processo de pré-purificação utilizando o ácido fosfórico foi eficiente, separando os ácidos graxos da fase glicerina e fazendo com que a glicerina bruta passasse de um teor de glicerina de 35,90% para 55,57%, o que já indica uma remoção considerável de impurezas. A glicerina que era marrom escuro passou a ser marrom.

Além disso, a purificação e clarificação da glicerina bruta foi possível utilizando os adsorventes estudados, numa maior ou menor proporção. Empregando os mesmos parâmetros nos ensaios, tal como rotação e tempo de agitação, foi possível obter teores de glicerina de 63,83% com a argila bentonita, 67,85% com a casca da semente de moringa e 78,3% com o carvão ativado. Nenhum dos adsorventes alcançou o teor mínimo exigido pela norma americana (99,5%), mas o processo de adsorção talvez possa ser aprimorado alterando algumas variáveis.

O carvão ativado foi o adsorvente que melhor obteve resultado, utilizando 2,5% m/v, passando da cor marrom para amarelo citrino. A casca da semente da moringa, por sua vez, teve um desempenho maior com relação a argila bentonita, conhecida por sua propriedade de bom adsorvente. Enquanto a casca da semente de moringa obteve um teor de glicerina de

67,15%, passando da cor marrom para amarelo claro, a argila bentonita obteve um teor de glicerina de 63,83%, indicando a tonalidade amarelo escuro no colorímetro. Ambos tiveram uma melhor eficiência utilizando 2,0% m/v.

Quanto ao efeito da temperatura, foi possível observar através dos ensaios de adsorção que quanto maior a temperatura menor a remoção das impurezas da glicerina, indicando ser essa adsorção um processo exotérmico. Isto aconteceu porque quando a temperatura da solução foi aumentada, as moléculas adquiriram maior energia e conseqüentemente maior mobilidade, o que provavelmente dificultou a formação do complexo adsorvido, de tal modo que a remoção das impurezas diminuiu.

Conforme o resultado das análises pode-se concluir que a casca da semente de moringa, a argila e o carvão ativado foram eficientes para o tratamento da glicerina, com elevada retenção de compostos indesejáveis e aumento no teor da glicerina. No entanto, não foram suficientes para atingir o teor da glicerina técnica (99,5%).

O processo de purificação da glicerina há ainda muito para ser estudado. Desse modo, fica como sugestão para trabalhos futuros:

Estudar a interferência de outras variáveis no processo, tais como pH e pressão.

1. Aprimoramento do tempo de agitação.
2. Avaliar o desempenho de adsorventes que aqui não foram estudados.
3. Analisar a influência de temperaturas menores das que foram avaliadas neste trabalho.
4. Realizar experimentos com resinas de troca iônica, a fim de comparar com os adsorventes deste estudo.
5. Estudar isotermas de adsorção no complexo casca de moringa/glicerina.

6. REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal de Biodiesel**, Relatório Técnico que objetiva difundir as informações relacionadas à atividade de produção de biodiesel no País, Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural, 2011.
- BIODIESEL BR 2012. **O verdadeiro PORTAL do Biodiesel**. Acesso em: maio de 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com.br>>.
- CALARGE, L.M. **Estudo mineralógico e geoquímico de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo Uruguai)**. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2001.
- CHUN-HUI, C. Z. *et al.* **Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals**. Chemical Society Reviews, n. 37, p. 527-549. 2008.
- CLEIDE S. T. *et al.* **Moringaoleifera Lam: seeds as a natural solid adsorbent for removal of Ag^I in aqueous solutions**. Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 21, n. 9, São Paulo, 2010.
- CONCEIÇÃO, M. M. *et al.* **Rheological behavior of castor oil biodiesel**. Energy & Fuels, vol. 19, p. 2185-2188, 2005.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. Dissertação – Mestrado em Química. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DEMIRBAS, A.; **Importance of biodiesel as transportation fuel**. *Energy Policy*, v. 4661, p 35. USA, 2007.
- FERREIRA, M. de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. 127f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FREUNDLICH, H.M.F. **Über die adsorption in lösungen**. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1907.
- HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C. **Outlook for advanced biofuels**. *Energy Policy*, v. 34, n. 17, p. 3268-3283. USA, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1ª Edição. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- LÉDO, P. G. da S. **Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de moringa oleifera como coagulantes**. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*, 1999.
- MADECARBO, 2012. Em <http://www.madecarbo.com>.

- br/carvao.php.Acessadoem 30 de julho de 2012.
- PRADHAN, A. *et. al.* **The Energy Balance of Soybean Oil Biodiesel Production: A Review of Past Studies.** *TransactionsoftheAsae*, v. 51, n. 1, p. 185-194. USA, 2008.
- QUINTELLA, C. M.; CASTRO, M. **Glicerina Bruta (GB) oriunda da produção de biodiesel: transformando este subproduto em coproduto com alto valor agregado e baixo custo preparativo, uma oportunidade de negócio.** Bahia Análise & Dados, v.18, n.4, p 635-646. Salvador, 2009.
- RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.** Dissertação – Mestrado em Tecnologia. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2001.
- ROBRA, S. *et. al.* **Tecnologia e potencial de produção de energia a partir da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos na Bahia.** Bahia Análise & Dados, v.18, n.4, p.621-633. Salvador, 2009.
- RUMP, H. H; KRIST, H. **Laboratory manual for the examination of water, wastewater, and soil.** Weinheim: VCH, p. 190, 1992.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALVADOR, A., MACHADO, A. S., SANTOS, E. P. **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006.
- SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas - Fundamentos**, Vol. 1, Ed. Edgard BlücherLtda, 1975.
- SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- VERSIANI, L. S. F. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd (II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da Moringa Oleífera.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.