

CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA BRUTO

L. F. dos SANTOS¹, J. F. MEDEIROS¹, V. Y. KAJIHARA¹, N. C. PEREIRA¹ e O. C. M. LIMA¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: lfs.francisco.95@gmail.com

RESUMO – O biodiesel é uma fonte de energia limpa, renovável e vem sendo cada vez mais aplicado como fonte energética. Consequentemente, está ocorrendo um aumento da produção de glicerina, que é o subproduto da produção de biodiesel. Com esse aumento da oferta de glicerina no mercado são necessárias novas formas de purificações a fim de diminuir seu custo de produção. Portanto, para se escolher a melhor forma de purificação é necessário conhecer melhor a glicerina: saber quais as impurezas presentes nela e quais fatores deverão ser corrigidos. Com base nisso, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização da glicerina oriunda da transesterificação etílica do óleo de soja bruto visando o conhecimento das características que necessitam ser melhoradas a fim de atingir um potencial analítico.

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 as fósseis, além de sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes de energias renováveis e ecologicamente corretas (Conceição *et al.*, 2005).

O biodiesel é um biocombustível de grande crescimento no Brasil e no mundo, a forma mais comum de obtenção deste combustível é por meio da reação dos óleos vegetais com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, em processo químico conhecido como transesterificação. Os produtos desta reação são a mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos, que compõe o próprio biodiesel e glicerina, cujo maior constituinte é o glicerol (Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2015).

Devido ao crescimento da produção de biodiesel, de acordo com Costa (2010), cresce um fator preocupante: o destino do glicerol excedente, visto que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados cerca de 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel. Neste contexto, teme-se que o excesso de glicerina produzida, a qual pode provocar um elevado nível de poluição, possa ser descartada de maneira irresponsável no ambiente.

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

O grande obstáculo da utilização deste composto é a sua pureza, porque após a reação de transesterificação alguns resíduos do processo acabam misturados à glicerina, por conseguinte o produto obtido na verdade consiste de uma mistura de glicerol, álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos proveniente dos catalisadores (hidróxido de potássio ou sódio), mono, di e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo e da maneira com que o procedimento foi efetuado (Chun-Hui *et al.*, 2008).

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

Dentre todos os processos de purificação existentes, a escolha do melhor deles deve ser feita, portanto é necessária uma caracterização detalhada da amostra bem como as características que devem estar dentro das normas regulamentadoras para utilização da mesma. Dessa forma o seguinte trabalho tem por objetivo a caracterização da glicerina oriunda da transesterificação etílica do óleo de soja bruto e comparação com uma glicerina PA, para seleção de fatores que devem ser melhorados a fim de atingir-se um potencial analítico.

2. MATERIAS E MÉTODOS

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

As caracterizações do óleo de soja bruto foram: índice de acidez e índice de saponificação segundo o método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), massa específica aferida no densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000 na temperatura de 30°C, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, teor de umidade obtida no equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000, viscosidade feita em um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm na temperatura de 30°C e para a determinação dos ácidos graxos presentes no óleo foi utilizada a cromatografia a gás, a qual, foi utilizada um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para a separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm.

A transesterificação etílica do óleo de soja foi feito de acordo com os melhores resultados do trabalho de Gomes *et al.* (2013), que consiste na reação de óleo de soja com

etanol em excesso à razão molar de 1:7,5 (óleo:álcool), a 30°C, durante uma hora, sob agitação de 350 rpm e com adição de hidróxido de sódio numa proporção de 1% mássico em relação à massa do óleo, a montagem do módulo experimental pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Módulo experimental para produção de biodiesel.



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

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



A fase rica em glicerol e a glicerina PA foram submetidas à análise do teor de glicerol pelo método do periodato de sódio, índice de acidez segundo o método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), massa específica aferida no densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000 na temperatura de 30°C, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, teor de umidade obtida no equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000, viscosidade feita em um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm na temperatura de 30°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização do óleo de soja bruto:

Tabela 1 – Caracterização do óleo de soja bruto

Análise	Resultado	Igreja (2013)	Reda (2010)
Índice de saponificação (mgKOH/g óleo)	189,94 ± 0,35	-	195
Índice de Acidez (mgKOH/g óleo)	2,60 ± 0,03	-	2,9
Acidez (%)	1,31 ± 0,02	1,29	1,5
Viscosidade Cinemática a 30°C (mm²/s)	46,73	24,87	-
Densidade a 30°C (g/cm³)	0,91	0,87	-
Umidade (%)	0,16 ± 0,01	0,12	-

Conforme expresso na Tabela 1, temos os resultados dos índices de saponificação, acidez e umidade, bem próximos aos da literatura, uma diferença na viscosidade cinemática e na densidade quando comparado com Igreja (2013), porém essa referência afirmou ter tido esses dois parâmetros abaixo da literatura a que comparou os resultados, portanto não significa que os resultados encontrados não estão fora do esperado.

Segue na Tabela 2 a composição percentual dos ácidos graxos presente no óleo analisado:

Tabela 2 – Caracterização do óleo de soja bruto

Ácidos graxos	Percentual	Gomes (2013)
Ácido Mirístico (C14:0)	7,7	
Ácido Palmítico (C16:0)	7,8	12,1
Ácido Palmitoléico (C16:1)	8,3	
Ácido Esteárico (C18:0)	3,2	4,2
Ácido Oleico (C18:1n9c)	13,1	25,5
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	26,9	51,0
Ácido Araquídico (C20:0)	4,2	
Ácido cis-11,14-Eicosênóico (C20:1)	3,3	
Ácido Linolênico (C18:3n3)	14,6	6,1
Ácido Behênico (C22:0)	10,7	

Os ácidos graxos encontrados no óleo em maior concentração foram o linoleico e o oleico, como é expresso na Tabela 2, o que era esperado, por se tratarem de ácidos graxos característicos do óleo de soja bem como principais ácidos graxos encontrados por Gomes (2013).

Seguem na Tabela 3 os resultados da caracterização da glicerina produzida e a PA:

Tabela 3 – Caracterização da glicerina produzida e PA

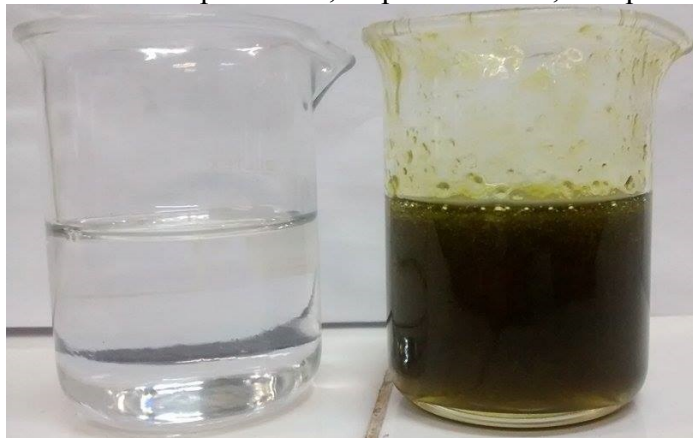
Análise	Glicerina produzida	Glicerina PA
Acidez (%)	$0,00 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,22$
Densidade a 30°C (g/cm³)	1,02	1,26
Umidade (%)	$2,39 \pm 0,10$	$1,32 \pm 0,01$
pH	$10,57 \pm 0,09$	$3,98 \pm 0,03$
Teor de glicerol (%)	$38,5 \pm 0,4$	$96,3 \pm 0,4$

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

Pela Tabela 3 pode-se dizer que a acidez de ambas as glicerinas estão próximas a zero. Já a densidade da glicerina PA está maior que a produzida, muito provavelmente, pois esta ainda possui ésteres, ácidos graxos e umidade que são menos densos que $1,26\text{g/cm}^3$. O pH da glicerina produzida é bem maior, fato de a reação de transesterificação etílica do óleo de soja ter sido feita em meio básico garantindo pH maior que 7. Com relação ao teor de glicerol (38,5 %), principal indicador de pureza da glicerina, está baixo devido às várias impurezas oriundas da reação e da fraca separação dos ésteres produzidos. É preferível que esse teor chegue ao máximo possível, uma vez que para o setor farmacêutico, por exemplo, o requerido é 99,5%.

Outro fator observado é a cor, tendo em vista que a glicerina produzida tem a coloração marrom escura e a PA transparente, tornando, portanto, a cor como outro fator para ser modificado com a purificação. Na Figura 3 são apresentadas fotografias representativas da diferença entre as cores destas duas glicerinas.

Figura 3 – Glicerina PA e produzida, respectivamente, à esquerda e à direita.



4. CONCLUSÃO

Pode-se então concluir que a glicerina oriunda da transesterificação etílica do óleo de soja bruto está longe de estar com potencial analítico, principalmente nos quesitos de teor de glicerol, pH e cor, porém essa glicerina tem potencial para ser purificada afim de adquirir maior valor agregado.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- CHUN-HUI, C. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.; LU, M. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. *Chemical Society Reviews*, n. 37, p. 527-549, 2008.
- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy and Fuels*, v. 19, p. 2185-2188, 2005.
- COSTA, J. B.; *Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel* Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4ª ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. *Journal of Membrane Science*. v. 431, p. 28-36, 2013.
- IGREJA, G. da, *Análise da purificação de biodiesel etílico de óleos de soja por ultrafiltração*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.
- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. DOSSIE BIODIESEL. Disponível em: < <http://sistemas.mda.gov.br/condraf/arquivos/1372414257.pdf> >. Acesso em: 25 fev. 2015
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.
- SALVADOR, Á. F.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P.; *Purificação da Glicerina Bruta Vegetal*. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília.