



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE- FURG

Escola de Química e Alimentos

Engenharia Agroindustrial Agroquímica

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Nicolas Guerra Possebon

Santo Antônio da Patrulha

2017



OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Nicolas Guerra Possebon

Projeto de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à graduação em Engenharia Agroindustrial Agroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Cassiano Ranzan

Co-Orientador: Prof. Dr Edson Cordeiro do Valle

Santo Antônio da Patrulha

Junho de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai e minha mãe por sempre fornecerem todo tipo de apoio para realização deste trabalho.

Agradeço aos Eng. Guilherme Moller, pelo incentivo no trabalho e pela ajuda no entendimento do processo. Agradeço a professora Juliana por ter incentivado e me orientado no início do trabalho.

Agradeço ao meu Coorientador Edson e meu orientador Cassiano Ranzan e aos colaboradores pela ajuda em todas as tarefas para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Curso de Engenharia Agroindustrial Agroquímica da Universidade Federal do Rio Grande (Campus Santo Antônio da Patrulha), e aos amigos com quem convivi neste espaço ao longo desses anos, todos contribuíram de alguma forma.

RESUMO

Devido à problemas ambientais gerados pelos gases emitidos pela queima de combustíveis fósseis, buscam-se alternativas em relação ao uso dos mesmos. Nesse contexto, observa-se o crescimento ao incentivo à produção de biodiesel, configurando-se como uma alternativa mitigadora de efeitos ambientais. Entretanto, aliado a grande produção de biodiesel, surge um subproduto do processo, o glicerol. A glicerol em muitas indústrias do setor é caracterizado por conter sal solubilizado, sendo este, causador de grandes problemas no processo de destilação, como entupimento, corrosão e incrustações nos equipamentos, tornando-se, portanto, um grande entrave para o desenvolvimento do setor gliceroquímico. O presente trabalho tem como objetivo propor melhorias nos métodos convencionais para a purificação da glicerina bruta. A metodologia deste trabalho é dividida em duas etapas. Na primeira etapa, são comparados diferentes ácidos para a remoção de sabões da glicerina. Na segunda etapa, são avaliadas técnicas de cristalização para a remoção de sais presentes na amostra. Para isso, inicialmente, é estudada a reação de cisão através de duas rotas, a primeira, com ácido clorídrico 33%(m/m) e, a segunda, com ácido fosfórico 85%(m/m). Ambas as rotas tem como objetivo remover sabões residuais contidos na glicerina, convertendo-os em sais e ácidos graxos. Após esta etapa, são realizados ensaios de cristalização utilizando a amostragem de glicerina já hidrolisada, cedida por uma unidade produtora de biodiesel. Feita a parte experimental, obteve-se as melhores condições para ambas as rotas de cisão. Utilizando-se ácido clorídrico obteve-se que, as condições que proporcionam o maior potencial econômico, foram a uma temperatura de 50°C e um pH de 6 e, em relação a análise estatística, demonstrou-se que o pH afetou significativamente tanto a produção de glicerol quanto a de oleína. Em relação a rota conduzida com ácido fosfórico concluiu-se que o pH foi a variável que impactou tanto na formação de glicerol quanto na massa de oleína formada. Em relação ao potencial econômico, as condições de 60°C e pH de 4 foram as que proporcionaram o maior potencial. Por último, no estudo da cristalização, obteve-se que os parâmetros que geraram a maior massa de sal precipitado foram as condições de excesso de álcool em 300% sendo que, estatisticamente, apenas a variável excesso de álcool impactou de forma relevante o experimento.

Palavras chave: Glicerina, cisão de sabões, cristalização.

ABSTRACT

Due to the environmental problems generated by the gases emitted by the burning of fossil fuels, alternatives are sought in relation to their use. In this context, the growth to the incentive to biodiesel production is observed, being configured as a mitigating alternative of environmental effects. However, in addition to the large production of biodiesel, a by-product, glycerin, appears. Glycerin in many industries in the sector is characterized by solubilized salt, which causes great problems in the distillation process of glycerin, such as clogging, corrosion and incrustations in the equipment, thus becoming a major obstacle to development the glycerochemical sector. In the first step, different acids will be compared for removal of glycerin soaps. In the second step, crystallization techniques will be assessed for removal of the salts present in the sample. In order such goal, initially, the two routes of acid hydrolysis will be explored: first with 33% hydrochloric acid, and second with 85% phosphoric acid. The aim of these tests is to remove residual soap contained glycerin, converting it in salt and fatty acids. After this step, the crystallization will be carried out tests using sampling glycerine hydrolyzed already collected from a production line producing biodiesel unit. Made an experiment, was obtained that the better conditions for the reaction. Using 33% hydrochloric acid it was obtained that the conditions providing the best economic potential was on temperature of 50 ° C and a pH of 6 and, in relation to statistical analysis, it has been shown that pH significantly affects both the production of Glycerol When that of Olein. Regarding the route with 85% phosphoric acid, it was concluded that both pH and temperature impact on the formation of glycerol and considering the variable response the mass of Olein formed, it was concluded that only the pH affects relevantly. Regarding the economic potential, the conditions of 60 ° C and pH of 4 were that provided the greatest potential. Finally, in the crystallization study, it was obtained the parameters that generated the largest mass of precipitated salt were the conditions of excess alcohol in 300% and statistically, only the excess alcohol had an important impact on the salt precipitation.

Keywords: glycerin, acid hydrolysis, crystallization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Fluxograma para produção de biodiesel e glicerina utilizado pela empresa onde o estudo foi realizado | 11 |
| Figura 2 - Transesterificação via rota metílica..... | 12 |
| Figura 3 - Processo global da Transesterificação. | 12 |
| Figura 4- Fórmula estrutural do glicerol..... | 12 |
| Figura 5 – Hidrólise do sabão, formando ácido graxo e sais de NaCl ou Na_3PO_4 | 14 |
| Figura 6 - Hidrólise ácida do glicerato de sódio formando glicerol e sais. | 14 |
| Figura 7 - Esquema do processo de destilação (a) e estágio de equilíbrio líquido-vapor (b). | 16 |
| Figura 8 - Etapas envolvidas pela cristalização..... | 17 |
| Figura 9 - Efeito da supersaturação da cristalização..... | 17 |
| Figura 10 - Representação geral da metodologia abordada | 19 |
| Figura 11 - Sistema utilizado para realização da reação de cisão. | 20 |
| Figura 12 - Reação utilizando ácido clorídrico 33%. | 21 |
| Figura 13 - Reação utilizando ácido fosfórico 85%. | 22 |
| Figura 14 - Cisão utilizando ambos os ácidos. | 23 |
| Figura 15 - Resultados obtidos realizando a cisão por ambas as rotas. | 32 |
| Figura 16 - Contêiner de rejeito salino. | 32 |
| Figura 17 - Incrustação de sal nos Borbulhadores da coluna de pratos de destilação. | 33 |
| Figura 18- Precipitação salina de acordo com o excesso de álcool adicionado. | 34 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 8 |
| 2. OBJETIVOS..... | 9 |
| 2.1 Objetos gerais..... | 9 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 9 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 9 |
| 3.1 Produção de biodiesel..... | 9 |
| 3.2 Transesterificação..... | 11 |
| 3.3 Propriedades do glicerol..... | 13 |
| 3.4 Cisões de sabões..... | 13 |
| 3.5 Destilação..... | 15 |
| 3.6 Cristalização..... | 16 |
| 4. METODOLOGIA..... | 18 |
| 4.1 Materiais utilizados..... | 19 |
| 4.2 Estudos da reação utilizando ácido clorídrico 33%..... | 21 |
| 4.3 Estudo da reação utilizando ácido fosfórico 85%..... | 22 |
| 4.4 Avaliação do experimento promissor..... | 23 |
| 4.5 Purificação da glicerina..... | 24 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 25 |
| 5.1 Reações de cisão utilizando ácido clorídrico 33%..... | 26 |
| 5.2 Reações de cisão utilizando ácido fosfórico 85%..... | 28 |
| 5.3 Variações de temperatura e pH para ambas as rotas de cisão..... | 30 |
| 5.4 Análises econômicas..... | 31 |
| 5.5 Cristalização..... | 33 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 35 |
| REFERÊNCIAS..... | 37 |

1. INTRODUÇÃO

Devido a problemas ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis, buscam-se fontes alternativas e renováveis de combustíveis com potencial de suprimento da demanda atual. Considera-se como fonte renovável aquela que, a curto prazo, possa ser reposta sem danos potenciais ao meio ambiente. Neste âmbito, surgem os biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais, dentre eles o produzido a partir do óleo da soja. O biodiesel apresenta algumas vantagens como a não liberação de enxofre e de ser biodegradável, contribuindo assim para redução de emissões causadas pela queima de derivados de petróleo. Entretanto, com o grande aumento na produção de biodiesel, sendo este formado por uma reação de transesterificação de óleos vegetais, aumentou-se também a produção de glicerina, fazendo com que o preço deste coproduto desvalorizasse consideravelmente. (IEA, 2007).

Para a glicerina atender as exigências de algumas indústrias que a utilizam como insumo para obtenção de outros produtos, necessita-se atingir um elevado grau de pureza, sendo este, obtido através da destilação. Entre os problemas do refino, está a geração salina, proveniente do processo de purificação, sendo que este sal separa-se da glicerina apenas durante a destilação. Este resíduo, arrastado pela glicerina durante a destilação, ocasiona corrosão, incrustações e paradas para limpeza de equipamentos, gerando altos custos ao processo. Neste contexto, observa-se a necessidade de estudos que aprimorem a metodologia convencional, composta por uma cisão dos sabões utilizando ácido clorídrico, a fim de evitar os problemas citados e assim obter um melhor funcionamento da unidade.

Este estudo encontra-se estruturado em cinco partes. Este configura-se o primeiro capítulo contendo a introdução. No capítulo 2 são apresentados os objetivos do estudo e suas possíveis soluções. Para debater as soluções e objetivos propostos, parte-se de uma revisão bibliográfica, apresentada no capítulo 3, onde são introduzidos os principais processos envolvidos na indústria do biodiesel e da glicerina, desde sua obtenção até a purificação final.

No capítulo 4, é apresentada a metodologia para a purificação da glicerina bruta e a separação da fração salina. Por último, no capítulo 5, são apresentados os resultados e as conclusões obtidas pela metodologia abordada.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetos gerais

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo do processo de purificação da glicerina bruta oriunda do processo de produção de biodiesel, a fim obter melhorias na reação de cisão e na reação de cristalização.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a reação de cisão utilizando ácidos alternativos aos convencionalmente utilizados;
- Encontrar as condições operacionais (Temperatura e pH) da reação de cisão com maior potencial de receita bruta;
- Estudar o processo de separação da glicerina e dos sais solubilizados pelo princípio de cristalização;
- Avaliar os produtos obtidos pelas respectivas reações de cisão e as potenciais aplicações para os mesmos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes renováveis que não possuem compostos sulfurados (não contribuindo para formação de chuva ácida) e compostos aromáticos, apresentando alto número de cetano e a propriedade de ser biodegradável. O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos, variando o tipo de éster formado de acordo

com o álcool utilizado na reação de transesterificação (Costa Neto e cols., 2000). A produção de biodiesel é realizada, comumente, via transesterificação, como demonstrado na Figura 1.

O processo inicia-se pela extração do óleo de soja, que por sua vez parte da laminação da soja em um sistema de rolos compressores com o intuito de aumentar a área superficial do grão e permitir a extração do óleo pelo solvente.

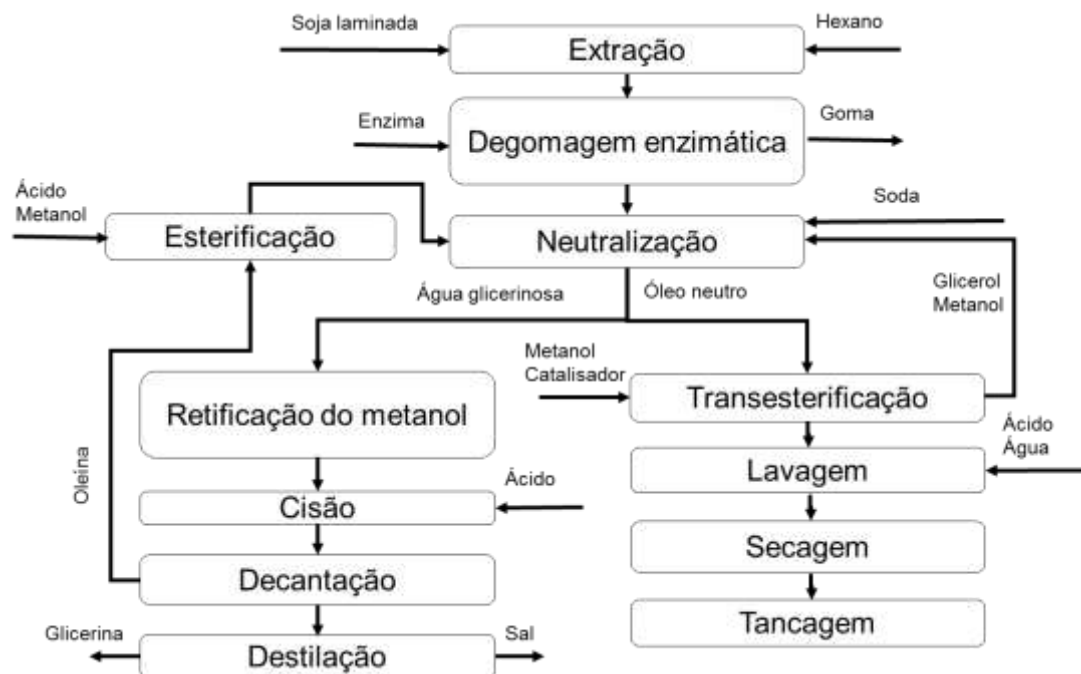
O grão laminado é então embebecido com solvente (hexano), realizando-se assim a extração do óleo bruto solubilizado em hexano. Após a separação do óleo e do solvente, o óleo bruto passa para a etapa de degomagem, onde é realizada a precipitação enzimática dos fosfatídeos presentes, formando a goma do processo (lecitina), seguido por uma neutralização com soda.

No óleo neutro (degomado e neutralizado) adiciona-se metanol e metilato de sódio (catalisador) iniciando assim o processo de transesterificação. Este processo tem como produtos o glicerol, biodiesel e sabões. Esta corrente resultante é centrifugada, onde se retira parte da glicerina e do metanol não reagido, enviando-os para a neutralização alcóolica. O biodiesel formado segue para a etapa de lavagem.

Na etapa de lavagem, o biodiesel é lavado em contracorrente com uma solução de ácido cítrico diluído em água, com a finalidade de reagir o sabão residual. Em seguida a corrente de biodiesel passa por secadores a vácuo, removendo assim, a umidade remanescente da etapa de lavagem.

Paralelamente ocorre o tratamento da glicerina. A água glicerinosa retirada por centrifugação é submetida a uma retificação onde recupera-se o metanol. Em seguida a água glicerinosa passa por uma cisão ácida. Nessa etapa ocorre a quebra dos sabões presentes na glicerina formando ácidos graxos e sais. Essa mistura é submetida à uma decantação onde se separa por densidade o ácido graxo da glicerina salina. A glicerina salina segue para a etapa de destilação e os ácidos graxos são esterificados retornando ao processo.

Figura 1- Fluxograma para produção de biodiesel e glicerina utilizado pela empresa onde o estudo foi realizado



Fonte: Próprio Autor.

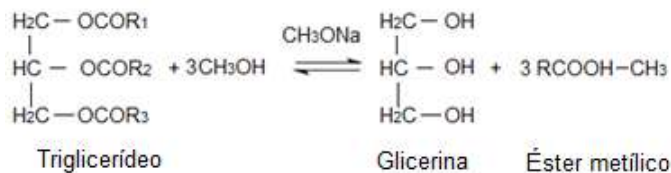
3.2 Transesterificação

O termo transesterificação é usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoila (VOLLHARDT; SCHORE, 2004). Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (MEHER, 2004).

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na transesterificação é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador básico, sendo que a empresa em questão utiliza metilato de sódio, e na presença de metanol, o óleo sofre a transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel, e

liberando uma molécula de glicerol (MOTA et al., 2009). A Figura 2 demonstra o mecanismo descrito.

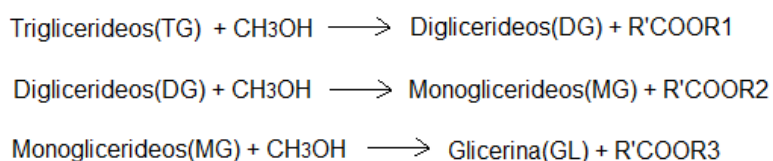
Figura 2 - Transesterificação via rota metílica.



Fonte: Adaptado de Geris e Cols., 2007.

O processo de transesterificação é normalmente uma sequência de três passos consecutivos, os quais são reações reversíveis. No primeiro passo, a partir de triglicerídeos, são obtidos diglicerídeos, de diglicerídeos são produzidos monoglicerídeos, e no último passo, de monoglicerídeos glicerina é produzida (como demonstrado na Figura 3). Em todas as etapas, das reações, biodiesel é formado (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005).

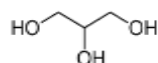
Figura 3 - Processo global da Transesterificação.



Fonte: MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005.

Durante a Transesterificação, além do biodiesel ocorre a formação do glicerol. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (MOTA et al., 2009). A Figura 4 apresenta a molécula de glicerol.

Figura 4- Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Adaptado de Mota, 2009.

3.3 Propriedades do glicerol

O glicerol é classificado como substância atóxica, sendo usada como aditivos em alimentos. É um líquido oleoso, com alta viscosidade, incolor e de sabor doce. Dentre suas características físico-químicas, destaca-se também a propriedade de ser um solvente devido a seus radicais hidroxilas, sendo assim completamente solúvel em água e álcoois de cadeia curta, como o metanol. A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glicerol.

| Parâmetros | Valores |
|--------------------------|------------------------|
| Peso Molecular | 92,02 g/mol |
| Densidade 20°C | 1,26 g/cm ³ |
| Viscosidade 20°C | 939 cps |
| Ponto de ebulição (1atm) | 290°C |
| Ponto de fusão | 18°C |
| Ponto de inflamação | 177°C |
| Calor específico 26°C | 2,43 J/g |
| Calor de dissolução | 5,8 kJ/mol |
| Calor de formação | 667,8 kJ/mol |

Fonte: ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007.

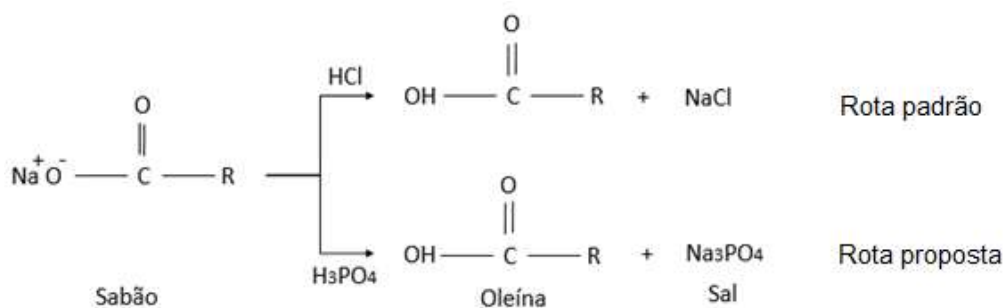
A escassez de estudos sobre métodos alternativos e econômicos da purificação do glicerol, proveniente da produção de biodiesel, motiva o desenvolvimento de rotas de purificação em função do tipo de transesterificação, dos parâmetros físicos e da qualidade da glicerina bruta gerada (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006). Dentre as etapas de purificação destacam-se a cisão e a destilação.

3.4 Cisões de sabões

A fase glicerol que deixa a transesterificação geralmente contém um teor de 78 % em glicerol. Esta fase também contém metanol excedente e a maior parte do catalisador e sabões formados no processo, atribuindo ao glicerol um baixo valor de mercado e dificuldades de disposição, pois seu conteúdo em metanol o classifica como um efluente tóxico e perigoso. Sendo assim, em

processos industriais de purificação de glicerol, realiza-se inicialmente uma hidrólise ácida (cisão). Na hidrólise ácida, o ácido reage com os sabões presentes no glicerol, formando ácidos graxos e sais inorgânicos (PERUZO; CANTO, 2003) A Figura 5 demonstra as duas rotas para a reação, utilizando ácido clorídrico, ou ácido fosfórico.

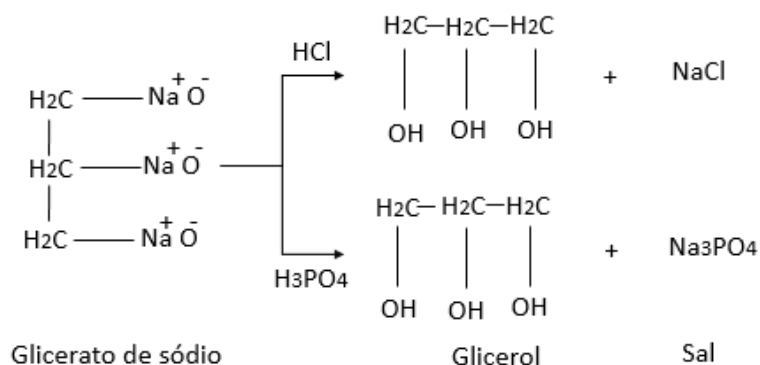
Figura 5 – Hidrólise do sabão, formando ácido graxo e sais de NaCl ou Na₃PO₄.



Fonte: Adaptado de Bailey e Hui (2006).

Paralelamente as duas rotas acima, se processa a reação do glicerato de sódio presente na glicerina, que reage com o ácido e forma o glicerol e os respectivos sais (COSTENARO, 2009). A Figura 6 demonstra o mecanismo de reação utilizando as duas rotas de cisão.

Figura 6 - Hidrólise ácida do glicerato de sódio formando glicerol e sais.



Fonte: Adaptado de Costenaro, 2009.

Outra opção padrão de catalisador para o processo é a utilização de hidróxido de potássio na reação de transesterificação e ácido fosfórico como reagente para a reação de cisão, de modo que o sal formado seja o fosfato de potássio, que pode ser utilizado como fertilizante (KNOTHE et al, 2006),

reduzindo o uso de rocha fosfatada como matéria prima, além de contribuir para preservação de reservas naturais de fosfato.

3.5 Destilação

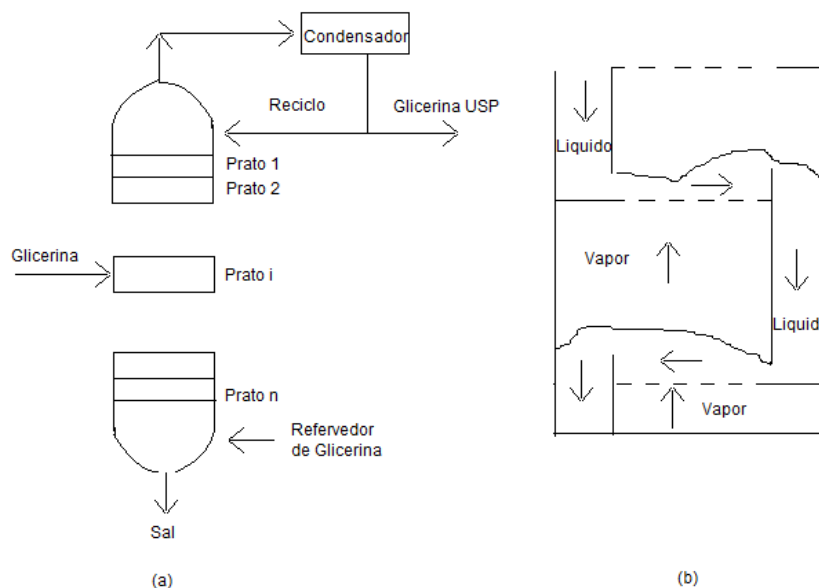
Após a reação de cisão e a separação das fases, a glicerina bruta apresenta um teor de glicerol em torno de 78%, 14 % de umidade e 8 % de sal o que não lhe confere um bom valor comercial. Após a destilação, esta glicerina pode apresentar valores de pureza que se assemelham a da glicerina refinada, vendida como pura, que apresenta um teor de glicerol de até 99,5%, sendo que esta possui varias aplicações nas indústrias de cosméticos, medicamentos e como aditivo alimentar.

Existem diversas modalidades de destilação, e para o processo em questão, aplica-se a destilação fracionada. A destilação fracionada utiliza um refeedor, uma coluna de destilação, um condensador e um receptor, conforme a Figura 7. A mistura a ser purificada é aquecida no refeedor, o vapor quente sobe pela coluna, vai resfriando ao longo da mesma, sendo finalmente condensado no topo. A fração da corrente de condensado que é retornada para a coluna é denominada de refluxo. Parte da corrente de topo, condensada, é removida como produto. O refluxo, desce pela coluna em direção a fonte de calor (refeedor no fundo da coluna). Vapores sobem continuamente e acabam entrando em contato com o líquido descendente. Parte deste líquido descendente retira calor do vapor e acaba vaporizando-se e o vapor resfriado condensa-se parcialmente.

Este ciclo ocorre repetidas vezes ao longo da coluna. Este contato pode ser em estágios discretos (colunas de bandejas), ou contínuos (Colunas recheadas), ou uma mistura de ambos. O recheio da coluna promove o contato líquido-vapor. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área superficial de contato entre líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e maior é o grau de purificação do produto final (HENLEY; SEADER, 1998).

A Figura 7 demonstra um sistema de destilação de glicerina, onde no topo são retirados os vapores de glicerina e no fundo o rejeito salino.

Figura 7 - Esquema do processo de destilação (a) e estágio de equilíbrio líquido-vapor (b).



Fonte: Autor, adaptado de HENLEY; SEADER, 1998.

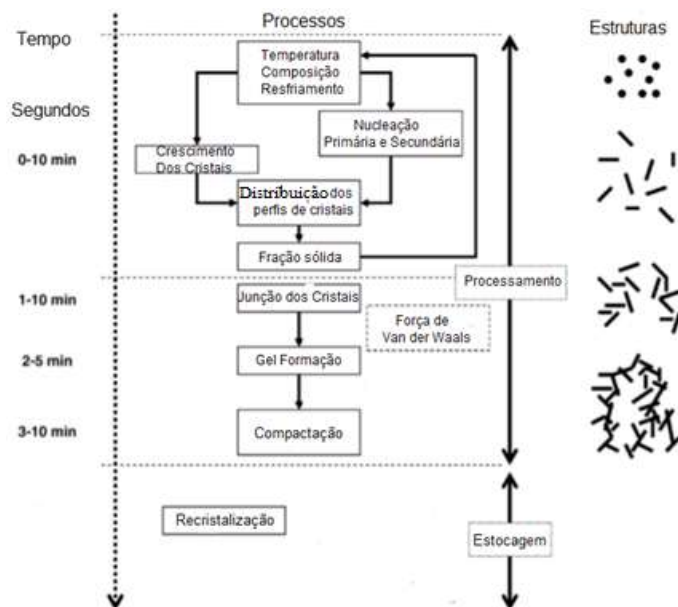
Essa modalidade de separação de glicerina e sal, onde o sal precipita no fundo da coluna, configura-se um grande problema para indústrias do setor. As consequências dessa forma de retirada de sal por precipitação englobam paradas para manutenção de equipamentos, devido ao caráter corrosivo dos sais de cloro e da sua abrasividade, além de paradas rotineiras para limpeza e desincrustação de sal. Portanto observa-se a necessidade em estudar-se uma operação para a remoção de sais antes da destilação. Dentre as possíveis tecnologias para remoção de sais, encontra-se a cristalização (NÝVPL, 2001).

3.6 Cristalização

A cristalização é um dos processos de purificação final de produtos utilizada em indústrias químicas de forma geral. É utilizada em alguns casos como uma forma energeticamente favorável para separação de espécies químicas (quando comparado, por exemplo, com destilação) de uma mistura de substâncias, sendo assim, um processo que tem se desenvolvido significativamente durante os últimos anos. Comumente, a cristalização, é

caracterizada como um processo complexo, devido à sua eficiência ser dependente de inúmeros fatores, tais como: o número, o tamanho e a distribuição de cristais na suspensão (NÝVPL, 2001). A Figura 8 demonstra as etapas da cristalização.

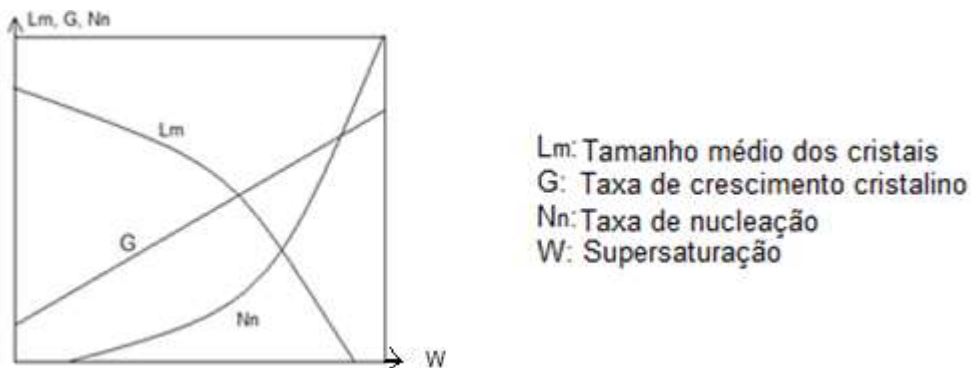
Figura 8 - Etapas envolvidas pela cristalização.



Fonte: Adaptado de WALSTRA, 2001.

A Figura 9 demonstra os parâmetros de processo críticos da cristalização, em função da supersaturação. Dentre os parâmetros envolvidos na cristalização estão velocidade e taxa de crescimento de cristais, nível de supersaturação, dentre outros.

Figura 9 - Efeito da supersaturação da cristalização.



Fonte: NÝVLP, 2001.

De acordo com a Figura 9, observa-se que com o aumento da supersaturação W , a velocidade ou taxa de crescimento cristalino G aumenta quase linearmente e a velocidade ou taxa de nucleação N_n , inicialmente desprezível, cresce rapidamente em supersaturações maiores. Essa dependência influencia o tamanho médio dos cristais L_m , de forma que, para supersaturações maiores, o tamanho médio dos cristais diminui significativamente (NÝVPL, 2001).

Dentre as formas de cristalização destaca-se o *salting-out*. Para este, é necessário induzir uma determinada característica de supersaturação, sendo esta obtida através da adição de um solvente (metanol) à solução a ser cristalizada. Os cristais produzidos por este método são menores, sendo que a solubilidade e a supersaturação variam (TÓTH, 2004). Comumente, sais como cloreto de sódio ou fosfato de sódio são solúveis em glicerol, mas em pequenas quantidades. A adição de um álcool de cadeia curta faz com que se formem pontes de hidrogênio entre o álcool e o glicerol diminuindo significativamente a solubilidade do sal e promovendo sua precipitação (MULLIN, 1961).

Segundo (Costenaro, 2009), obteve-se sucesso ao realizar-se o *salting-out* utilizando etanol a 25°C e pH 5. O mesmo indica a utilização de misturas ternárias de etanol, isopropanol e butanol como alternativa a ser estudada futuramente, otimizando assim as proporções de cada solvente para formar uma mistura com maior poder e maior universalidade de cristalização para diferentes sais.

4. METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho compreende as seguintes etapas:

- Realização da reação de cisão utilizando ácido clorídrico 33% (m/m) (padrão da empresa);
- Realização da reação de cisão utilizando ácido fosfórico 85% (m/m);

- Análise de substituição ácida com base em um balanço econômico dos produtos formados;
- Estudo do processo de cristalização dos sais formados pelo fenômeno de *salting-out*;

A metodologia apresenta duas ramificações de estudo. Com a primeira ramificação, composta pela amostra 1, coletada logo após a transesterificação, realizou-se os experimentos relativos a rota 1 (padrão usado pela empresa) e relativos a rota 2 (alternativa). Já com a amostra 2, coletada antes da destilação (na entrada do destilador), realizou-se os experimentos de cristalização representados pela rota 3. A Figura 10 apresenta uma ilustração gráfica, na forma de fluxograma da metodologia descrita.

Figura 10 - Representação geral da metodologia abordada



Fonte: Próprio Autor.

4.1 Materiais utilizados

Para os experimentos foram utilizadas amostras de glicerina cedida por uma empresa do setor de biodiesel. A amostra 1, de glicerina bruta, foi coletada logo após a etapa de transesterificação (saida do reator) contendo sabão e glicerol, e a segunda amostra, contendo glicerol e sal, foi coletada antes da destilação (entrada do destilador). Inicialmente, para cada experimento foram utilizados 100g de glicerina bruta, e esta, foi aquecida a 60 °C, com o intuito de diminuir a viscosidade dinâmica da amostra e aumentar a reatividade, uma vez que à temperatura ambiente a amostra 2 é altamente viscosa, tornando a

reação lenta. Utilizou-se como reagentes o ácido clorídrico 33% (m/m), fosfórico 85% (m/m) e metanol, todos cedidos pela Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Utilizou-se ácido clorídrico, pois a indústria já o utiliza na cisão e usou-se ácido fosfórico, pois a indústria em questão já possui este insumo disponível utilizando-o em outra etapa do processo.

O sistema utilizado para a realização das reações pode ser observado na Figura 11. O sistema foi composto por um Becker encamisado sem circulação de água, sendo esta, aquecida por uma chapa de aquecimento com agitação magnética. O Becker onde a reação prosseguiu foi isolado com papel alumínio inserindo-se posteriormente um termopar (haste preta) e um PHmetro (haste branca). Dentro do reator isolado, adicionou-se os reagentes, glicerina bruta e ácido clorídrico para a rota 1. Em seguida, realizou-se a rota 2 utilizando os mesmos reagentes descritos, porém com ácido fosfórico. Para ambas as reações usou-se um agitador magnético com duração de 1 hora. Para os experimentos descritos nos itens 4.2 e 4.3 utilizou-se as faixas de pH variando de 2 a 6 e temperatura de 50 a 70°C. Estas faixas de valores das variáveis foram adotadas de acordo com as faixas de pH e temperatura utilizadas na linha de produção da empresa, sendo que estas faixas são um pH de 3 e temperatura de 60°C.

Figura 11 - Sistema utilizado para realização da reação de cisão.



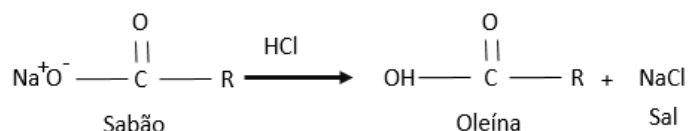
Fonte: Próprio Autor

Após o término dos experimentos, os resultados experimentais foram analisados com auxílio do software STATISTICA 8. Os itens 5.1 e 5.2 apresentam os dados experimentais e os resultados estatísticos obtidos com a utilização de ácido clorídrico e de ácido fosfórico, respectivamente

4.2 Estudos da reação utilizando ácido clorídrico 33%

Para reação de cisão foi utilizado ácido clorídrico 33% e uma amostra de glicerina bruta da transesterificação previamente aquecida à 60°C. A glicerina bruta já acidificada foi submetida a variações de temperaturas e pH durante um período de uma hora (tempo usualmente utilizado para essa etapa do processo na indústria). A Figura 12 demonstra a estequiometria da reação.

Figura 12 - Reação utilizando ácido clorídrico 33%.



Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 2 observa-se o planejamento experimental estrela com triplicata no ponto central, considerando como fatores a temperatura e o pH.

Tabela 2 – Matriz de experimentos para a rota 1 de cisão.

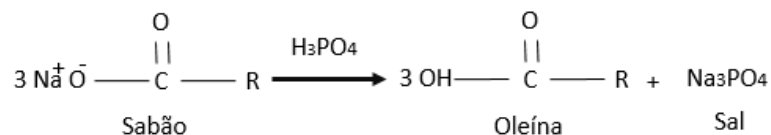
| Ensaio | Temperatura (°C) | | pH | |
|--------|------------------|------|-------|------|
| 1 | -1 | 50 | -1 | 2 |
| 2 | +1 | 70 | -1 | 2 |
| 3 | -1 | 50 | +1 | 6 |
| 4 | +1 | 70 | +1 | 6 |
| 5 | -1,41 | 45,9 | 0 | 4 |
| 6 | +1,41 | 74,1 | 0 | 4 |
| 7 | 0 | 60 | -1,41 | 1,18 |
| 8 | 0 | 60 | 1,41 | 6,82 |
| 9 | 0 | 60 | 0 | 4 |
| 10 | 0 | 60 | 0 | 4 |
| 11 | 0 | 60 | 0 | 4 |

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Estudo da reação utilizando ácido fosfórico 85%

Para reação de cisão utilizou-se ácido fosfórico 85% e uma amostra de glicerina bruta da transesterificação já aquecida à 60°C. A glicerina acidificada foi submetida a variações de temperaturas e pH por 1 hora conforme o planejamento experimental. A Figura 13 demonstra a estequiometria da reação.

Figura 13 - Reação utilizando ácido fosfórico 85%.



Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 3 observa-se o planejamento experimental estrela com triplicata no ponto central, considerando como fatores temperatura e pH com os valores reais e codificados.

Tabela 3 – Matriz de experimentos para a rota 2 de cisão.

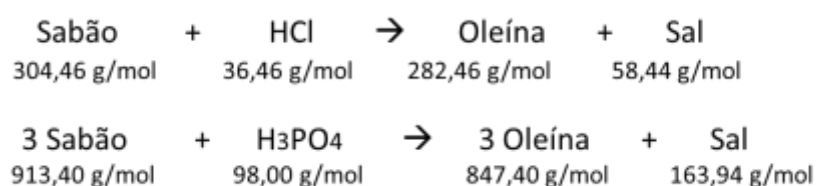
| Ensaio | Temperatura (°C) | | pH | |
|--------|------------------|------|-------|------|
| 1 | -1 | 50 | -1 | 2 |
| 2 | +1 | 70 | -1 | 2 |
| 3 | -1 | 50 | +1 | 6 |
| 4 | +1 | 70 | +1 | 6 |
| 5 | -1,41 | 45,9 | 0 | 4 |
| 6 | +1,41 | 74,1 | 0 | 4 |
| 7 | 0 | 60 | -1,41 | 1,18 |
| 8 | 0 | 60 | 1,41 | 6,82 |
| 9 | 0 | 60 | 0 | 4 |
| 10 | 0 | 60 | 0 | 4 |
| 11 | 0 | 60 | 0 | 4 |

Fonte: Próprio Autor.

4.4 Avaliação do experimento promissor.

Após a realização das reações de cisão para ambos os ácidos, obteve-se a massa de oleína formada. A verificação da quantidade de oleína foi realizada por pesagem da mesma em uma balança analítica. Com a massa de oleína obtida, através da pesagem, calculou-se, estequiometricamente, a massa de sal formado, de acordo com as relações representada pela Figura 14 e Equações 1 e 2.

Figura 14 - Cisão utilizando ambos os ácidos.



Fonte: Próprio Autor.

$$M_{\text{sal NaCl}} (\text{g}) = \frac{(\text{Massa Oleína obtida após a decantação}) * 58,44 \text{ g/mol}}{282,46 \text{ g/mol}} \quad (1)$$

$$M_{\text{sal Na}_3\text{PO}_4} (\text{g}) = \frac{(\text{Massa Oleína obtida após a decantação}) * 163,9 \text{ g/mol}}{847,40 \text{ g/mol}} \quad (2)$$

Com os valores das quantidades de Na_3PO_4 e NaCl calculados em cada um dos 22 experimentos de cisão, foi feito o cálculo da receita bruta estimada, sendo esta variável utilizada para a escolha das condições operacionais (fatores pH e temperatura) com maior potencial de viabilidade econômica.

A Equação 3 e os dados apresentados no Quadro 1 foram utilizados para realização do cálculo da receita bruta para cada uma das condições operacionais avaliadas.

$$\text{Margem bruta (US\$)} = \text{Valor}_{\text{Produtos}} - \text{Custo}_{\text{Insumos}} \quad (3)$$

Quadro 1 – Valores de custo para os compostos utilizados.

| Materiais ou produtos | Preços unitários (US\$/t) |
|--|---------------------------|
| Glicerol Puro ^a | 900 |
| Na ₃ PO ₄ ^b | 1200 |
| Glicerol Bruto ^a | 200 |
| H ₃ PO ₄ ^a | 700 |
| HCl ^a | 250 |
| NaCl ^a | 110 |
| Oleína ^a | 500 |

^a fornecidos pela empresa; ^b Synth.

4.5 Purificação da glicerina

Para a purificação do glicerol estudou-se a linha de investigação com base na amostra de glicerol já hidrolisada, coletada na linha de produção na base do destilador. Para isso foi adicionado solvente (metanol), com o intuito de retirar o sal solubilizado pela glicerina.

Com o objetivo de descobrir o ponto ótimo de cristalização, o estudo analisou faixas diferentes de pH, variando-se de 2 a 8 com excesso de metanol variando de 100 a 300% e temperatura fixa de 60°C, verificando-se a quantidade de sal obtido na forma de cristais para cada condição. A Tabela 4 demonstra o planejamento de experimentos realizados.

Na Tabela 4 observa-se o planejamento experimental com triplicata no ponto central, considerando como fatores pH e quantidade de álcool em excesso.

Tabela 4 - Matriz de experimentos para a reação de cristalização.

| Ensaio | Excesso de álcool | | pH | |
|--------|-------------------|------|----|---|
| 1 | -1 | 100% | -1 | 2 |
| 2 | +1 | 300% | -1 | 2 |
| 3 | -1 | 100% | +1 | 8 |
| 4 | +1 | 300% | +1 | 8 |
| 5 | 0 | 200% | 0 | 5 |
| 6 | 0 | 200% | 0 | 5 |
| 7 | 0 | 200% | 0 | 5 |

Fonte: Próprio Autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente a parte experimental constituiu-se no estudo da reação de cisão com base na amostra de glicerina bruta coletada na indústria. A glicerina bruta coletada e o biodiesel produzido na mesma batelada foram caracterizados em umidade de teor de sabão de acordo com métricas analíticas de Karl Fischer e por titulação ácido-base respectivamente, realizadas pela própria empresa cedente das amostras. Os resultados oriundos dessas análises são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores das análises iniciais feitas na amostra 1.

| Análises | Glicerina | Biodiesel |
|---------------|------------|-----------|
| Umidade | 2,39 % | 0,16 % |
| Sabão Formado | 254015 ppm | 735 ppm |

Fonte: Próprio Autor.

Verificou-se que a corrente de glicerina possuía cerca de 25,4 % de sabão e apresentava também uma umidade superior quando comparada ao biodiesel. A alta porcentagem de sabão observada no glicerol ocorre, pois, as densidades do glicerol e sabão são similares, fazendo que ambos fiquem juntos após o término da decantação. Já a alta umidade ocorre, pois a

molécula de glicerina possui três radicais hidroxilas que atraem a umidade residual do meio, umidade esta, decorrente da própria matéria prima.

5.1 Reações de cisão utilizando ácido clorídrico 33%

Na Tabela 6 são apresentados os resultados experimentais do planejamento estrela com triplicata no ponto central, considerando como fatores temperatura e pH e variáveis resposta massa de glicerol e de oleína.

Tabela 6 – Resultados experimentais relativos à rota 1.

| Ensaio | Temperatura (°C) | pH | Massa de oleína formada (g) | Massa de glicerol e sal formada (g) |
|--------|---------------------|------|-----------------------------------|---|
| 1 | 50 | 2 | 18,25 | 75,67 |
| 2 | 70 | 2 | 19 | 70,54 |
| 3 | 50 | 6 | 11,43 | 83,31 |
| 4 | 70 | 6 | 12,3 | 77,95 |
| 5 | 45,9 | 4 | 12,1 | 80,94 |
| 6 | 74,1 | 4 | 13,6 | 79,63 |
| 7 | 60 | 1,18 | 18,67 | 75,47 |
| 8 | 60 | 6,82 | 9,56 | 80,36 |
| 9 | 60 | 4 | 13,2 | 75,93 |
| 10 | 60 | 4 | 12,5 | 74,34 |
| 11 | 60 | 4 | 12,78 | 79,87 |

Fonte: Próprio Autor

Os resultados apresentados na Tabela 6, mostram que quando combinadas altas temperaturas e baixos valores de pH, menores quantidades de glicerol são formadas. Esse comportamento é observado pois a glicerina bruta possui um percentual de 25,4% de sabão, ou seja, ao adicionar-se ácido ao meio, este realiza a quebra do sabão contido pela glicerina, em oleína e sal, sendo o sal, solubilizado pela glicerina. Por outro lado, uma alta temperatura

aumenta a reatividade da reação contribuindo também para um aumento na quantidade de oleína e sal formado.

De posse dos resultados experimentais oriundos da matriz de experimentos realizou-se a análise estatística de sensibilidade da temperatura e pH na formação de glicerol e oleína. Utilizando o software STATISTICA 8, foram determinados os efeitos de cada variável, considerando o erro puro do modelo e interações lineares, quadráticas e entre os modelos. Na Tabela 7 apresenta os valores estatísticos obtidos.

Tabela 7 – Análise estatística usando quantidade de glicerol formada como resposta.

| | Efeito | P | 95% Cnf.Limit | 95 % Cnf.Limit |
|---------------------------|--------|------|---------------|----------------|
| Significância | 76,72 | 0,05 | 72,33 | 81,11 |
| Temperatura (L) | -3,09 | 0,20 | -8,48 | 2,29 |
| Temperatura (Q) | 2,45 | 0,37 | -3,97 | 8,88 |
| pH (L) | 5,50 | 0,05 | 0,12 | 10,89 |
| pH (Q) | 0,07 | 0,98 | -6,35 | 6,49 |
| Temperatura (L) vs pH (L) | -0,12 | 0,97 | -7,72 | 7,49 |

Fonte: Próprio Autor

Através da Tabela 7, observa-se que o termo linear e quadrático da temperatura não apresentam efeito significativo sobre o sistema, considerando uma significância de 0,05. A interação entre pH e temperatura a um nível de significância de 0,05 também não se mostrou ser significativa. Entretanto, o termo linear do pH apresentou índice significativo dentro dos parâmetros estabelecidos, afetando assim a reação de cisão de forma considerável. Na Tabela 8 observa-se os resultados tendo a massa de oleína como resposta.

Tabela 8 – Análise estatística usando quantidade de oleína formada como resposta.

| | Efeito | P | 95% Cnf.Limit | 95 % Cnf.Limit |
|---------------------------|--------|-------|---------------|----------------|
| Significância | 12,91 | 0,004 | 9,27 | 16,55 |
| Temperatura (L) | 0,93 | 0,46 | -3,52 | 5,39 |
| Temperatura (Q) | 0,81 | 0,57 | -4,50 | 6,14 |
| pH (L) | -6,61 | 0,02 | -11,07 | -2,14 |
| pH (Q) | 2,09 | 0,23 | -3,23 | 7,41 |
| Temperatura (L) vs pH (L) | 0,06 | 0,97 | -6,24 | 6,36 |

Fonte: Próprio Autor

Pela Tabela 8, observa-se que o parâmetro que influencia a produção de oleína é o termo linear pH, com nível de significância de 0,05. Observando-se os valores quadráticos e lineares dos demais termos verifica-se que ambos não possuem significância. Observando-se o efeito negativo do termo linear do pH sobre a massa de oleína, verifica-se que este impacta de forma inversa sobre a variável resposta, ou seja, diminuindo o pH obtemos uma massa maior de oleína.

5.2 Reações de cisão utilizando ácido fosfórico 85%

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos pelo planejamento experimental estrela com triplicata no ponto central, considerando como fatores a temperatura e o pH e tendo como variáveis resposta, as massas de glicerol e oleína formadas.

Tabela 9 – Resultados experimentais para a rota 2.

| Ensaio | Temperatura (°C) | pH | Massa oleína formada (g) | Massa Glicerol e sal formada (g) |
|--------|---------------------|------|--------------------------------|--|
| 1 | 50 | 2 | 12,3 | 79,80 |
| 2 | 70 | 2 | 15,67 | 78,09 |
| 3 | 50 | 6 | 7,55 | 86,42 |
| 4 | 70 | 6 | 7,53 | 85,21 |
| 5 | 45,9 | 4 | 12,56 | 80,96 |
| 6 | 74,1 | 4 | 15,67 | 76,31 |
| 7 | 60 | 1,18 | 18,67 | 77,10 |
| 8 | 60 | 6,82 | 7,45 | 84,11 |
| 9 | 60 | 4 | 8,13 | 87,23 |
| 10 | 60 | 4 | 10,15 | 86,82 |
| 11 | 60 | 4 | 10,23 | 83,33 |

Fonte: Próprio Autor

Com os dados experimentais apresentados na Tabela 9, calcularam-se os efeitos dos fatores sobre as variáveis respostas. A Tabela 10 demonstra os valores obtidos pela análise estatística considerando uma significância de 0,05.

Tabela 10 – Análise estatística tendo massa de glicerol como resposta.

| | Efeito | P | 95% Cnf.Limit | 95 % Cnf.Limit |
|---------------------------|--------|------|---------------|----------------|
| Significância | 85,78 | 0,02 | 80,45 | 91,10 |
| Temperatura (L) | -2,37 | 0,25 | -8,90 | 4,15 |
| Temperatura (Q) | -5,78 | 0,08 | -13,57 | 2,00 |
| pH (L) | 5,92 | 0,05 | -0,60 | 12,45 |
| pH (Q) | -3,80 | 0,17 | -11,59 | 3,99 |
| Temperatura (L) vs pH (L) | 0,25 | 0,91 | -8,97 | 9,47 |

Fonte: Próprio Autor

Os resultados contidos na Tabela 10 mostram que os termos lineares e quadráticos da temperatura não apresentaram efeito significativo sobre o sistema (considerando grau de significância de 0,05). A interação entre pH e temperatura a um nível de significância de 0,05 também não se mostrou relevante.

Entretanto o termo linear do pH apresentou índice estatisticamente significativo. Pode-se considerar também o termo quadrático da temperatura como limítrofe, ou seja, embora estatisticamente não significativo, na prática, este fator afeta o processo de forma relevante, pois esta muito próximo no grau de significância.

Vale ressaltar que a como o termo linear do pH é positivo, este, apresenta um impacto direto sobre a variável resposta, ou seja, aumentando o pH aumenta-se a massa de glicerol formado. Entretanto ao aumentar-se o pH é produzido um glicerol de menor qualidade pois este contém maiores quantidades de sabão. A Tabela 11 apresenta os valores estatísticos tendo como base a massa de oleína formada.

Tabela 11 – Análise estatística tendo massa de oleína formada como resposta.

| | Efeito | P | 95% Cnf.Limit | 95 % Cnf.Limit |
|---------------------------|--------|-------|---------------|----------------|
| Significância | 9,51 | 0,005 | 6,55 | 12,47 |
| Temperatura (L) | 1,93 | 0,147 | -1,68 | 5,56 |
| Temperatura (Q) | 3,19 | 0,086 | -1,13 | 7,52 |
| pH (L) | -7,19 | 0,013 | -10,82 | -3,57 |
| pH (Q) | 2,13 | 0,167 | -2,19 | 6,46 |
| Temperatura (L) vs pH (L) | -1,69 | 0,290 | -6,81 | 3,42 |

Fonte: Próprio Autor

Os resultados apresentados na Tabela 11 demonstram que o parâmetro que influenciou a produção de oleína é o termo linear do pH com um nível de significância de 0,05. Isto era esperado, pois a geração de oleína está intimamente ligada com a quantidade de sabão hidrolisada durante a cisão com ácido. Quanto mais ácido estiver presente, mais facilmente a cisão procederá.

5.3 Variações de temperatura e pH para ambas as rotas de cisão.

Os gráficos apresentados no apêndice A, demonstram que a temperatura em ambos os casos sofre decréscimo. Analisando o gráfico para faixas de 50°C e 70°C a queda no valor da temperatura é menor quando comparado com a queda observada para a faixa de 60°C. Isso ocorre devido a evaporação no metanol. Para temperatura de 50°C o metanol não evapora e para temperatura de 70°C o metanol tem sua evaporação completa (ponto ebulição em torno 60°C).

Para os experimentos conduzidos a 60°C observa-se uma queda de temperatura maior devido ao metanol ser evaporado à medida que a reação procede. No início da reação, ao ser adicionado ácido a temperatura do meio diminui, e à medida que o metanol evapora, a massa no sistema diminui. Uma vez que a taxa de adição de calor é constante no sistema, observa-se um aumento na temperatura do meio reacional. Ambos os gráficos podem ser vistos no apêndice A.

Analisando o comportamento do pH ao longo das reações de cisão, observou-se um padrão reacional. Nos experimentos com pH 6 e 6.82, a medida que a reação prosseguia o pH do meio caía gradativamente. O comportamento é justificado pois a medida que a oleína é formada no meio, tendo esta um pH de 4,27, faz com que o pH da reação tenda a diminuir. Nos experimentos com pH de 2 e 4, observou-se o comportamento inverso, a medida que a reação prosseguia o pH do meio aumentava gradativamente. Tanto o crescimento quanto o decréscimo do pH foi proporcional a formação de oleína . Pode-se observar esse comportamento no Apêndice B.

5.4 Análises econômicas

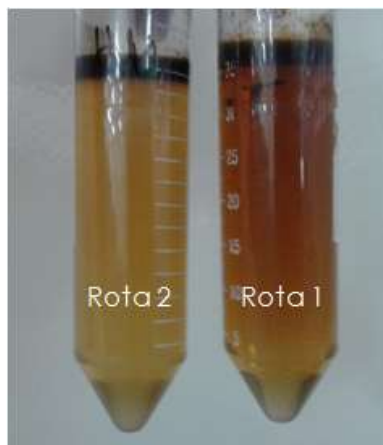
Analisando a Tabela no Apêndice C, percebe-se que para os experimentos conduzidos com ácido clorídrico as faixas operacionais que proporcionam um maior retorno econômico são aquelas com temperatura de 50°C e um pH de 6.

Com relação ao uso de ácido fosfórico, analisando a Tabela no apêndice C, nota-se que o experimento que apresenta a maior receita bruta é aquele que possui parâmetros operacionais de 60°C e pH de 4. Comparando as receitas brutas oriundas de ambas as rotas percebe-se que a rota conduzida com ácido fosfórico possui uma receita maior, configurando-se como o experimento com maior potencial econômico. Vale ressaltar a análise da receita bruta tomou como fatores as massas e custos dos reagentes e produtos obtidos pelas reação de cisão. Nesta análise não considerou-se os demais fatores como o gasto de energia para se aquecer a reação ou demais fatores.

Entretando, além do fator econômico, existem outras vantagens ao realizar-se a substituição ácida. Primeiramente, observou-se que o glicerol formado pela rota 2 possuiu menor viscosidade e menor concentração de sólidos suspensos (maior limpidez) quando comparado com a rota 1, proporcionando um glicerol de melhor qualidade facilitando o processo de destilação subsequente. A figura 15 demonstra esta diferença. Observa-se na

parte superior a fase mais leve contendo oleína bruta, e na fase inferior o glicerol com sal dissolvido.

Figura 15 - Resultados obtidos realizando a cisão por ambas as rotas.



Fonte: Próprio Autor

Atualmente para o setor gliceroquímico não é economicamente atrativo purificar o cloreto de sódio, proveniente da rota 1, devido à grande oferta existente deste no mercado, sendo que para a indústria em estudo, estima-se uma produção de 5 ton./dia de resíduo de NaCl que é enviada para aterros sanitários. A Figura 16 demonstra o rejeito salino de NaCl. Na parte branca pode-se observar o cloreto de sódio formado, e na parte escura, observa-se a glicerina que por problemas de engenharia não retorna ao processo.

Figura 16 - Contêiner de rejeito salino.



Fonte: Próprio Autor

Além dos problemas de geração salina, existem outros inconvenientes operacionais observados no destilador causados pelos sais de NaCl. A Figura

17 demonstra as bandejas com borbulhadores, no interior do destilador. Estes componentes possuem a função de neutralizar os ácidos graxos presentes na glicerina. A glicerina, ácidos graxos residuais e o sal formado na cisão entram no fundo do destilador e são bombeados a um refeedor que tem a finalidade de evaporar a glicerina e conter o sal no fundo da coluna. O problema gerado pelo sal é que este, ao ser arrastado pelo vapor da glicerina, deposita-se nos borbulhadores, promovendo a redução da eficiência deste equipamento.

Figura 17 - Incrustação de sal nos Borbulhadores da coluna de pratos de destilação.



Fonte: Próprio Autor.

Desta forma, verifica-se que a rota 2, permite a produção de um sal com processo de tratamento economicamente atrativo. O sal tratado de fosfato de potássio possui amplo mercado consumidor, seja na indústria de fertilizantes, como insumo agrícola ou em indústria alimentícias, como aditivo alimentar. Além disso, o investimento em uma linha de tratamento dispensaria gastos com disposição em aterros sanitários e passivos ambientais.

5.5 Cristalização

O objetivo do estudo para o processo de cristalização constituiu-se em determinar a porcentagem de sal solubilizado pelo glicerol. Para isso realizou-se o planejamento experimental descrito no item 4.5 da metodologia. A Tabela 12 demonstra os resultados experimentais para massa de sal precipitada, obtidos após a realização da matriz de planejamento experimental proposta para a investigação dessa etapa do processo.

Tabela 12 – Massa de sal precipitada através do fenômeno de *Salting-Out*.

| Ensaio | Excesso de álcool(%) | pH | Massa sal precipitada (g) |
|--------|----------------------|----|---------------------------|
| 1 | 100 | 2 | 0 |
| 2 | 300 | 2 | 3,45 |
| 3 | 100 | 8 | 0 |
| 4 | 300 | 8 | 3,11 |
| 5 | 200 | 5 | 2,56 |
| 6 | 200 | 5 | 2,67 |
| 7 | 200 | 5 | 2,61 |

Fonte: Próprio Autor

Os resultados mostram que para 100% de excesso de álcool não se observou precipitação, em massa, de sal cristalizado. Observa-se que para um excesso de 100% não obteve-se efeito relevante ao processo. Utilizando-se excesso de 200% de metanol foi possível observar-se o início da precipitação salina e ao utilizar-se 300%, visualizou-se a precipitação salina. A Figura 18 demonstra a coloração de acordo com quantidade de álcool em excesso.

Figura 18- Precipitação salina de acordo com o excesso de álcool adicionado.



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise estatística oriunda do planejamento de experimentos para o estudo da etapa de cristalização.

Tabela 13 – Análise estatística para o planejamento de experimentos de cristalização.

| | Efeito | P | 95% Cnf.Limit | 95 % Cnf.Limit |
|-----------------------------|--------|-------|---------------|----------------|
| Significância | 2,05 | 0,051 | 1,17 | 2,94 |
| Excesso de Álcool (L) | 3,28 | 0,021 | 0,93 | 5,62 |
| pH(L) | -0,17 | 0,832 | -2,51 | 2,17 |
| pH (L) vs Excesso de Álcool | -0,17 | 0,832 | -2,51 | 2,17 |

Fonte: Próprio Autor

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que, considerando um grau de significância de 0,05, apenas o excesso de álcool pode ser considerado um parâmetro com impacto relevante ao processo, pois apresenta valor p de $0,021 < 0,05$. Esta característica pode ser oriunda do fato dos sais inorgânicos com NaCl serem pouco solúveis pela molécula de Glicerol, e ao adicionar-se um álcool, como o metanol, faz com que ligações por pontes de hidrogênio ocorram entre os álcoois e o glicerol ocasionando assim a precipitação salina (MULLIN, 1961). Estima-se que a corrente de glicerol que é destilada possui um teor de 8% (m/m) de sais, ou seja, na melhor situação obteve-se uma precipitação de 3,45 gramas, em outras palavras, obteve-se uma eficiência de remoção de 43,12%. Vale ressaltar que o estudo teve limitações, pois não pode-se operar a cristalização a baixas temperaturas (o que proporcionariam uma melhor remoção).

6. CONCLUSÃO

Em relação à rota 1 avaliou-se o impacto do pH e da temperatura na reação. Observou-se que apenas o pH demonstrou-se estatisticamente relevante. Já na rota 2, avaliou-se os mesmos fatores e verificou-se que temperatura é limítrofe para ambas as rotas, sendo que, apenas o pH afetou o processo dentro da significância. Em relação aos experimentos de cristalização verificou-se que para excesso de 300 % de metanol obteve-se a maior massa de sal precipitado.

No intuito de melhorar a eficiência global do processo, observa-se que, a implementação de um cristalizador na pré-destilação impactaria em melhorias

econômicas, oriundas da diminuição de sal na corrente de glicerina, evitando, por exemplo, paradas não programadas. Os resultados do estudo do processo de cristalização da corrente de glicerina mostram que o excesso de álcool é a variável de processo com maior impacto na eficiência da cristalização. No intuito de melhorar o processo, pode-se realizar em um trabalho futuro o planejamento de um cristalizador considerando seu custo de projeto e gastos de energia para operar a reação em determinada temperatura.

REFERÊNCIAS

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** Rev. Analítica, n. 26, p. 56-62, 2007. Disponível em: <<https://periodicos.ufpel.edu.br>>. Acesso em 4 maio 2016

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Bailey's industrial oil and fat products. 5. ed. p. 275-308, New York: John Wiley v. 5, 2006.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F. e RAMOS, L.P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

COSTENARO, H. S. Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel. 2009. 134 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

IEA-International Energy Agency. World Energy Statistics, 2007.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D. e CARVALHO, J.R.M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Química Nova, v. 30, n. 5, 2007

KNOTHE, Gerhard. et al. Manual de Biodiesel. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340p.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. **Possible Methods for Biodiesel Production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005.1300-1311p.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; **Renew. Sustain. Energy** Rev. V. 10, 248 p, 2004.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.; HUBELE, Norma F. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 234 p.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade**. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2004. 513p.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel**. Química nova, v. 32, n. 3, p 639-648. Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://scholar.googleusercontent.com/>>. Acesso em: 05 abril. 2017.

MULLIN, J. M. **Crystallization**. 4 ed . University College, London: Butterworth, 1961. 268p.

NÝVLP, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. 1 ed. Brasil: EDUFSCAR, 2001.

PERUZO, Francisco M.; CANTO, Eduardo L. do. **Sabões e Detergentes. Química na abordagem do cotidiano**. 2003. Acesso em: 21 Mai. 2010.

SALVADOR, A.F. ,MACHADO,A.S., SANTOS, E.P. **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. Biodiesel: O novo combustível do país**. SENAI-CETIND, 2006. 20-23 p.

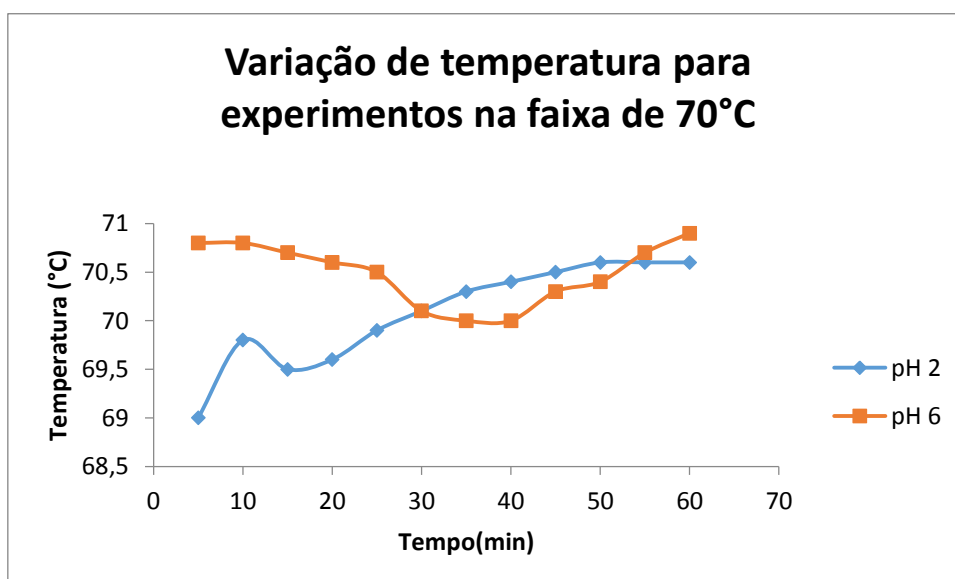
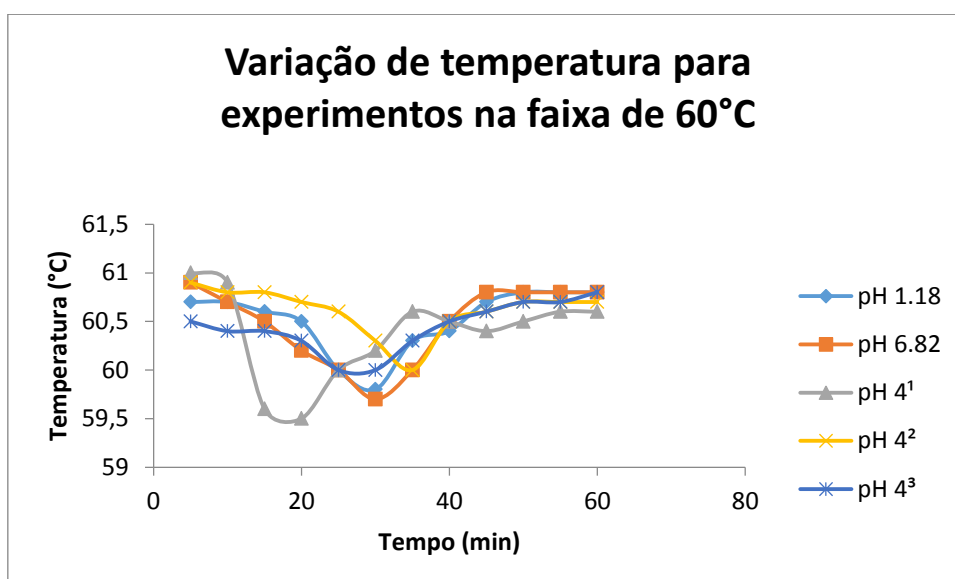
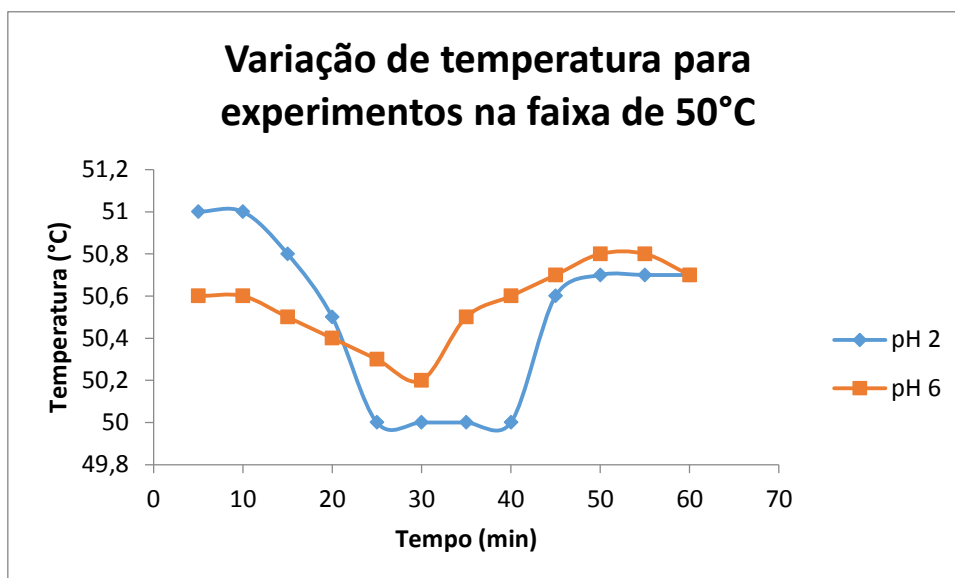
SEADER & HENLEY: **“Separation Process Principles”**. 2 ed. University of Houston: John Wiley & Sons Inc, 1998, 821p.

TÓTH, J.; FODOR, A.; PÉTERFI, S. **The formation of fine particles by salting-out precipitation**. Research Institute of Chemical and Process Engineering, University of Veszprém, P.O. Box 125, 8201 Veszprém, Hungary, 2004.

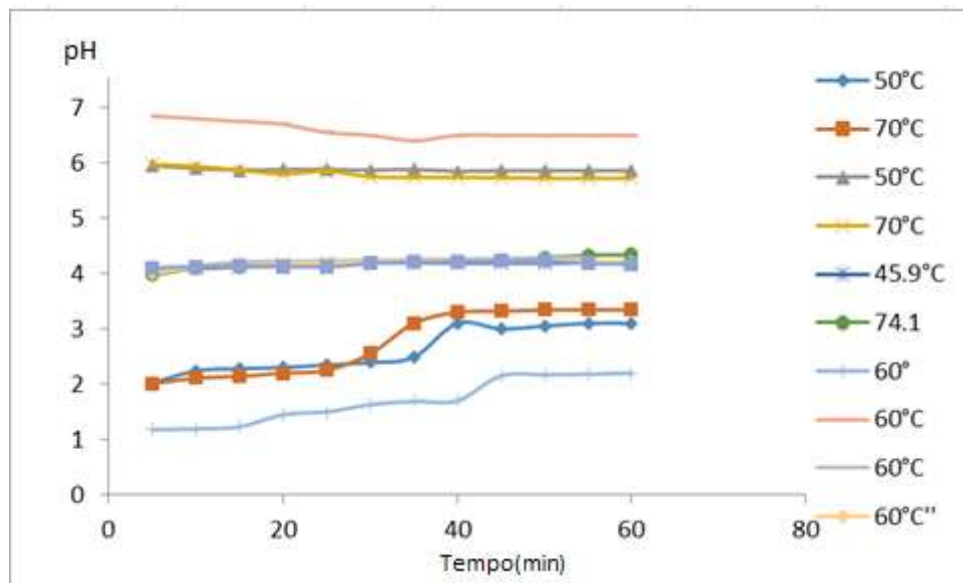
VOLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; **Química Orgânica: Estrutura e Função**, Bookman: Porto Alegre, 2004.

WALSTRA P, Kloek W, van Vliet T. In: Sato K, Garti N, editors. **Crystallization processes in fats and lipid systems**. New York: Marcel Dekker; 2001. 289p.

APÊNDICE A – Variações de temperatura para as rotas de Cisão.



APÊNDICE B – Variações de pH para as rotas de Cisão.



APÊNDICE C – Resultados da análise econômica.

| Ensaio | pH | Temperatura (°C) | Massa Glicerol (g) ¹ | Massa de Glicerol (g) ² | Massa Oleína (g) ¹ | Massa Oleína (g) ² | Massa Sal (g) ¹ | Massa Sal (g) ² | HCl Consumido (g) | H ₃ PO ₄ consumido (g) | Receita bruta (US\$/g) ¹ | Receita bruta (US\$/g) ² |
|----------|----------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 2 | 50 | 75.67 | 79.79 | 18.25 | 12.33 | 3.78 | 2.54 | 8.83 | 8.59 | 0.055436 | 0.05501 |
| 2 | 6 | 50 | 83.31 | 86.42 | 11.43 | 7.50 | 2.36 | 1.55 | 5.18 | 5.56 | 0.059659 | 0.05949 |
| 3 | 1.1 | 60 | 75.47 | 77.1 | 18.67 | 18.67 | 3.86 | 3.86 | 11.5 | 13.24 | 0.054808 | 0.054089 |
| 4 | 4 | 60 | 77.80* | 86.8* | 12.92* | 10.23* | 2.73 | 2.11 | 7.72 | 8 | 0.05485 | 0.060167 |
| 5 | 4 | 45.9 | 80.95 | 76.31 | 12.1 | 15.67 | 2.5 | 3.24 | 7.98 | 7.89 | 0.057182 | 0.054879 |
| 6 | 6.8 | 60 | 80.36 | 84.11 | 9.56 | 7.50 | 1.97 | 1.55 | 4.85 | 4.57 | 0.05611 | 0.05811 |
| 7 | 2 | 70 | 70.54 | 79.08 | 19 | 15.67 | 3.95 | 3.24 | 8.56 | 8.86 | 0.051281 | 0.056693 |
| 8 | 4 | 74.1 | 79.63 | 76.31 | 13.6 | 14.57 | 2.81 | 3.01 | 7.56 | 7.3 | 0.056886 | 0.054466 |
| 9 | 6 | 70 | 77.95 | 85.21 | 12.3 | 7.94 | 2.54 | 1.64 | 5.38 | 5.8 | 0.055239 | 0.058567 |

1: Experimentos de cisão com ácido clorídrico 33%; 2: experimentos com ácido fosfórico 85%.* Valor medio relativo aos experimento com pontos centrais.

Fonte: Próprio Autor

