HELLEN SONEGO COSTENARO

**HIDRÓLISE ÁCIDA E RETIRADA DE SAIS DA GLICERINA BRUTA
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

São Paulo

2009

HELLEN SONEGO COSTENARO

**HIDRÓLISE ÁCIDA E RETIRADA DE SAIS DA GLICERINA BRUTA
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de mestre em Engenharia Química

São Paulo

2009

HELLEN SONEGO COSTENARO

**HIDRÓLISE ÁCIDA E RETIRADA DE SAIS DA GLICERINA BRUTA
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia Química
Orientadora: Prof. Dr. Maria Elena Santos
Taqueda
Co-orientador: Prof. Dr. Wilson Miguel
Salvagnini

São Paulo

2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Fundação Universidade Federal de Rio Grande (FURG) que me proporcionou a graduação em engenharia química, me dando condições técnicas de realizar o mestrado.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP), departamento de engenharia química, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos professores Dr. Maria Elena Santos Taqueda e Dr. Wilson Miguel Salvagnini pela orientação e pelo total apoio na execução deste projeto.

Para as colegas Evelyn Edith Gutiérrez Oppe e Sandra Petto, que esse trabalho possa colaborar para a realização dos trabalhos de doutorado e mestrado que estão sendo realizado por vocês.

AGRADECIMENTOS

A professora Dr. Maria Elena Santos Taqueda pela orientação, pela compreensão, pela confiança e pelo estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao professor Dr. Wilson Miguel Salvagnini pela co-orientação, pela ajuda na parte experimental e pela constante alegria transmitida diariamente.

As colegas de laboratório Sandra Petto e Evelyn Edith Gutiérrez Oppe pela companhia e pela disposição em ajudar sempre que necessário. A técnica de laboratório Denise Trigilio pela ajuda na realização dos experimentos e pela ajuda sempre que necessária, e a Lílían Mello pela colaboração na parte escrita.

A todas essas pessoas, além da ajuda na realização do trabalho, agradeço principalmente a amizade e a companhia diária, o que tornou os meus dias muito mais felizes.

Aos meus pais José Luiz Machry Costenaro e Marilda Sonogo Costenaro pelo amor, pela confiança e pela total disponibilidade em me ajudar em tudo que eu precisei, sempre, em todos os sentidos. Se não fosse por vocês, com certeza, não teria chegado até aqui, muito obrigada do fundo do meu coração.

Ao meu namorado Rafael Carlos Guadagnin, que me acompanhou desde o primeiro dia de mestrado, que estava comigo sempre, em todas as horas. Obrigada pela calma, pela confiança em que tudo daria certo e principalmente pelo amor e carinho que sempre me deu.

Ao engenheiro Ricardo Magalhães da empresa BIOCAPITAL, que foi grande colaborador e de fundamental importância na elaboração desse trabalho, pois nos cedeu a glicerina bruta e sempre apoiou e esteve à disposição para o que precisávamos na elaboração do projeto.

Ao CNPq pela bolsa auxílio que possibilitou a realização desse trabalho.

Aos amigos de perto e de longe, vocês são parte fundamental da minha vida. Obrigada pelas palavras de carinho e pela conversas animadoras que tínhamos, ao vivo ou por “chats”, não importa, o importante é saber que vocês estão sempre do meu lado “para o que der e vier”.

E por fim, obrigada a Deus por tudo que conquistei, pois sem fé e confiança nada é possível.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo otimizar as etapas da rota de purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel, sendo elas, hidrólise ácida e retirada de sais através dos processos utilizando o efeito “salting-out” e troca iônica até obter uma solução aquosa de glicerol e etanol.

Foi feito um planejamento fatorial 2^2 com dois pontos centrais tendo como variáveis de processo temperatura e tempo de reação, e como respostas o valor de pH da solução e a massa de glicerina separada, para cada ácido testado (ácido sulfúrico e ácido clorídrico).

Para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico o valor de pH não sofreu influência das variáveis do modelo. Para a massa de glicerina separada, houve efeito significativo positivo da temperatura e negativo do tempo.

Para a hidrólise com ácido clorídrico, na análise do valor de pH há uma leve suspeita da influência negativa para o tempo, sem influência da temperatura. Para a massa há uma suspeita da influência negativa da temperatura, sem influência do tempo. Assim, as condições estabelecidas são de temperatura de 70 °C e tempo de reação de 180 minutos para a hidrólise com ácido sulfúrico e 50 °C e 180 minutos para a hidrólise com ácido clorídrico.

Na segunda etapa, que é a retirada de sais por salting-out, foi feito um planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo. Foram planejados 45 experimentos em um planejamento de mistura em função da composição dos alcoóis - etanol (x_1), isopropanol (x_2), n-butanol (x_3) e das variáveis de processo pH e temperatura, obtendo os seguintes modelos:

$$Massa_retida = 1,44x_1 + 0,99x_2 + 0,77x_3 + 0,13x_1pH + 1,90x_2x_3$$

Analisando a equação, tratando-se dos álcoois puros pode-se observar que o etanol é mais eficiente na retenção de massa, pois apresenta o maior coeficiente (1,44). A melhor interação é entre isopropanol e butanol. Quanto as variáveis de processo, o valor de pH teve uma leve influência quando se tratava da solução de etanol.

Na análise da condutividade da glicerina filtrada foi obtido o seguinte modelo:

$$Condutividade = 159,14x_1 + 255,74x_2 + 588,64x_3 - 668,14x_1x_3 \\ + 44,90x_1pH - 42,57x_1T - 596,79x_2x_3$$

Analisando a equação para soluções de alcoóis puros pode-se verificar que o menor coeficiente é para solução de etanol (159,14). Para misturas, etanol e n-butanol apresentam o menor coeficiente que isopropanol e n-butanol. Para soluções de etanol o pH e a temperatura mostram uma leve influência. Para o efeito “salting-out” definiu-se que seria mais vantajosa a utilização do etanol, pois facilita as etapas posteriores pela facilidade de evaporação e recuperação e baixo custo. Com essas análises ficaram definidas as melhores condições da glicerina em pH 5 e temperatura de 25 °C, na presença de etanol.

A troca iônica foi efetuada obtendo resultados satisfatórios em que a glicerina após passar pela troca iônica estava com condutividade inferior a 10 μ S/cm.

Palavras chaves: Biodiesel. Glicerina. Planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo. Precipitação de sais. Salting-out.

ABSTRACT

This work aims to optimize the stages of raw glycerin purification route from biodiesel production, which are, acid hydrolysis and salts extraction through “salting out” and ion exchange process until to achieve aqueous solution of glycerol and ethanol.

A 2^2 factorial planning with two central points was carried out. Temperature and time reaction were the process variables and pH of solution and glycerin separated mass the answers for each acid tested (sulfuric acid and hydrochloric acid).

The pH was not influenced by process variables for glycerin hydrolyzed with sulfuric acid. For separated glycerin mass the effect was positive for temperature and negative for time.

For hydrolysis with hydrochloric acid, the pH analyses shows that there might be negative influence of time, and no influence of temperature. For separated glycerin mass there might be negative influence of temperature, and no influence of time. According to the experiments, when the glycerin was hydrolyzed with sulfuric acid the better reaction conditions occur at 70 °C and time reaction equal to 180 minutes. In the hydrolyzation with hydrochloric acid the conditions were 50 °C and time reaction 180 minutes.

In the second stage, salt removal by “salting-out” effect, a mixture planning with process variables inclusion was conducted. 45 experiments in function of alcohol composition - ethanol (x_1), isopropanol (x_2), n-butanol (x_3) and process variables pH and temperature were planned, obtaining the following model:

$$\text{Retained}_{\text{mass}} = 1,44x_1 + 0,99x_2 + 0,77x_3 + 0,13x_1pH + 1,90x_2x_3$$

Analyzing the equation, treating only pure alcohols, it is possible to observe that ethanol is the most efficient in retaining mass due to its biggest coefficient (1,44). The best interaction occurs between butanol and isopropanol. When ethanol solution was used the pH influence can not be neglected. The analysis of the conductivity results the model bellow:

$$\begin{aligned} \text{Conductivity} = & 159,14x_1 + 255,74x_2 + 588,64x_3 - 668,14x_1x_3 \\ & + 44,90x_1pH - 42,57x_1T - 596,79x_2x_3 \end{aligned}$$

Observing the equation, for pure alcohols solutions, ethanol has the smallest coefficient (159,14). For mixtures, ethanol and butanol have smaller coefficient than isopropanol and butanol. For ethanol solutions, pH and temperature have little influence. For the salting-out process it was defined that would be more gainful with ethanol utilization, because it favours the next steps by facilitating evaporation and recover and its low cost. After these analyses satisfactory results for raw glycerin purification were obtained at pH 5 and 25°C, using pure ethanol.

The glycerin purification by ion exchange process was carried out obtaining good results. The glycerin conductivity was less than 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Key words: Raw glycerin. Biodiesel. Mixture planning. Acid hydrolyses. Salting-out. Ion exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da reação de transesterificação.....	23
Figura 2 -	Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	26
Figura 3 -	Processo global de produção de glicerina.....	27
Figura 4 -	Estrutura molecular do glicerol.....	31
Figura 5 -	Produção de glicerol através de hidrólise do triglicerídeo.....	32
Figura 6 -	Produção de glicerol através do processo de saponificação.....	33
Figura 7 -	Produção de glicerol através de transesterificação do triglicerídeo.....	33
Figura 8 -	Fluxograma da purificação da glicerina.....	37
Figura 9 -	Fluxograma da purificação da glicerina por troca iônica.....	38
Figura 10 -	Hidrólise ácida do sabão, formando ácido graxo e sal.....	45
Figura 11 -	Hidrólise ácida do glicerato de sódio, formando glicerol e sal.....	46
Figura 12 -	Interações por ponte de hidrogênio entre glicerol, álcool e o sal inorgânico sulfato de sódio.....	48
Figura 13 -	Estrutura de um trocador catiônico que troca íons H^+ por Na^+	50
Figura 14 -	Polimerização do estireno.....	51
Figura 15 -	Estrutura reticular tridimensional de cadeias polistirênicas.....	51
Figura 16 -	Ácido poliestireno 3-sulfônico.....	52
Figura 17 -	Esquema da resina catiônica de ácido forte na forma de hidrogênio trocando o cátion H^+ pelo cátion Na^+ presente na solução.....	53
Figura 18 -	Matriz polimérica de ácido acrílico.....	53
Figura 19 -	Esquema da resina catiônica de ácido fraco trocando o cátion H^+ pelo cátion Na^+ presente na solução.....	54
Figura 20 -	Esquema da troca do cátion Na^+ presente na resina pelo cátion divalente Ca^{2+} presente na solução.....	54
Figura 21 -	Esquema da resina aniônica de base forte trocando o íon OH^- pelo íon Cl^- presente na solução.....	54
Figura 22 -	Esquema da resina aniônica de base forte sendo utilizada para a separação de sais, trocando o íon OH^- da resina pelo íon Cl^- presente na solução.....	55

Figura 23 -	Esquema da resina aniônica de base forte na forma de sal trocando o íon Cl^- pelo íon SO_4^{2-} presente na solução.....	55
Figura 24 -	Esquema da resina trocadora de ânion de base fraca utilizada para a remoção do ânion Cl^- presente na solução pelo ânion OH^- da resina.....	55
Figura 25 -	Esquema da resina de base fraca na forma de sal no qual troca o ânion Cl^- da resina pelo ânion CrO_4^{2-} presente na solução.....	56
Figura 26 -	Coordenada triangular para um sistema com três componentes.....	59
Figura 27 -	Projeto combinado definido como simplex centróide tri-componente incluído nos pontos fatoriais do arranjo 2^2 , consistindo de 28 combinações dos tratamentos. Sete pontos do simplex centróide definido para cada um dos 4 pontos ($2^2 = 4$) do arranjo fatorial.....	62
Figura 28 -	Reações que ocorrem durante a produção de biodiesel.....	66
Figura 29 -	Glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel.....	69
Figura 30 -	Hidrólise ácida dos sabões presentes na glicerina bruta.....	69
Figura 31 -	Separação da glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico. (parte inferior) dos ácidos graxos.....	70
Figura 32 -	Efeito “salting-out” para a solução de glicerina e etanol.....	72
Figura 33 -	Massa retida após a filtração (a) para a glicerina filtrada seguindo o planejamento experimental e (b) para a glicerina filtrada nos experimentos realizados em maior escala.....	74
Figura 34 -	Recipiente com tampa para armazenamento das soluções de glicerina filtrada.....	75
Figura 35-	Três amostras (GB_2 , GB_3 e GL) de solução de glicerina	76
Figura 36-	Resinas de troca catiônica (esquerda) e resina de troca aniônica (direita).....	76
Figura 37 -	Glicerina após passar pelas colunas de troca iônica.....	77
Figura 38 -	Planejamento de mistura.....	80
Figura 39 -	Valor de pH em função do tempo para os três testes preliminares para a hidrólise com ácido sulfúrico.....	83
Figura 40 -	Tempo em função do valor de pH para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico nas seguintes condições: (a) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 180 minutos; (b) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 180 minutos; (c) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 240 minutos; (d) temperatura de 70 °C	

	e tempo de reação de 240 minutos; (e) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos; (f) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos.....	84
Figura 41 -	Tempo em função de pH para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico nas seguintes condições: (a) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 180 minutos; (b) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 180 minutos; (c) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 240 minutos; (d) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 240 minutos; (e) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos; (f) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos.....	88
Figura 42 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol.....	94
Figura 43 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de isopropanol.....	94
Figura 44 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de n-butanol.....	94
Figura 45 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol e isopropanol.....	95
Figura 46 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de isopropanol e n-butanol.....	95
Figura 47 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol e n-butanol.....	95
Figura 48 -	Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol, isopropanol e butanol.....	96
Figura 49 -	Superfície de contorno da quantidade de sal retida em pH 5.....	103
Figura 50 -	Superfície de contorno da quantidade de massa retida em pH 7.....	103
Figura 51 -	Superfície de contorno da quantidade de massa retida em pH 9.....	103
Figura 52 -	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 5 e temperatura de 15°C.....	106
Figura 53 -	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 5 e temperatura de 20°C.....	106

Figura 54-	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 5 e temperatura de 25°C.....	107
Figura 55 -	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 7 e temperatura de 15°C.....	107
Figura 56 -	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 7 e temperatura de 20°C.....	107
Figura 57-	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 7 e temperatura de 25°C.....	107
Figura 58-	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 9 e temperatura de 15°C.....	108
Figura 59-	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 9 e temperatura de 20°C.....	108
Figura 60-	Superfície de contorno da quantidade de sal retido em pH 9 e temperatura de 25°C.....	108
Figura 61 –	Tempo de campanha das resinas de troca iônica.....	114
Figura 62 -	Fluxograma das etapas de purificação para a amostra de glicerina GB ₁	115
Figura 63 -	Fluxograma das etapas de purificação para a amostra GB ₂	117
Figura 64 -	Etapas de purificação para a amostra GB ₃	120
Figura 65 -	Fluxograma das etapas de purificação para a GL.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação das rotas de produção de biodiesel metílico e etílico.....	25
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do glicerol.....	35
Tabela 3 -	Aplicações do glicerol.....	39
Tabela 4 -	Capacidade instalada de glicerol.....	41
Tabela 5 -	Produção e vendas declaradas de glicerol.....	41
Tabela 6 -	Destino aproximado das vendas internas de glicerol.....	41
Tabela 7 -	Importação e exportação de glicerol.....	42
Tabela 8 -	Constante dielétrica para o glicerol, etanol, isopropanol e n-butanol.....	49
Tabela 9 -	Valores reais e codificados de temperatura e tempo para os experimentos realizados na hidrólise com ácido sulfúrico e ácido clorídrico.....	79
Tabela 10 -	Planejamento de mistura com variáveis de processo para os testes usando o efeito “salting-out”.....	81
Tabela 11 -	Planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais com variáveis reais e codificadas e resultados dos experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico	84
Tabela 12 -	Efeitos e coeficientes estimados para pH para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.....	86
Tabela 13 -	Efeitos e coeficientes estimados para massa para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.....	87
Tabela 14 -	Planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais com variáveis reais e codificadas e resultados dos experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico	88
Tabela 15 -	Efeitos estimados e coeficientes para pH para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.....	89
Tabela 16 -	Efeitos e coeficientes estimados para a massa para a glicerina acidificada com ácido clorídrico.....	91
Tabela 17 -	Melhores condições de tratamento para cada ácido utilizado.....	92
Tabela 18 -	Valores de condutividade elétrica para as soluções na diluição em que se obteve os maiores valores de condutividade elétrica.....	93

Tabela 19 -	Codificação e resultado dos experimentos realizados para salting-out, de acordo com a matriz de ensaios da Tabela 10.....	99
Tabela 20 -	Tabela ANOVA de regressão para a quantidade de massa retida na glicerida hidrolisada com ácido sulfúrico.....	100
Tabela 21 -	Parâmetros de regressão para a quantidade de massa retida para a glicerida hidrolisada com ácido sulfúrico.....	101
Tabela 22 -	Tabela ANOVA de regressão para a condutividade.....	104
Tabela 23 -	Parâmetros de regressão para a condutividade.....	104
Tabela 24 -	Comparação das condutividades antes e após o salting-out.....	109
Tabela 25 -	Valores de condutividade elétrica após as soluções GB ₂ , GB ₃ e GL passarem pela primeira vez nas resinas de troca iônica.....	111
Tabela 26 -	Valores de condutividade para as soluções GB ₂ , GB ₃ e GL após a segunda passagem nas resinas.....	112
Tabela 27 -	Condutividade elétrica das soluções GB ₂ , GB ₃ e GL após a última passagem nas resinas.....	112
Tabela 28 -	Melhores condições de tratamento para cada ácido utilizado.....	124
Tabela 29 -	Comparação das condutividades antes e após o salting-out.....	124
Tabela 30 -	Valores de condutividade para soluções de etanol (x ₁).....	131
Tabela 31 -	Valores de condutividade para soluções de isopropanol (x ₂).....	131
Tabela 32 -	Valores de condutividade para soluções de n-butanol (x ₃).....	132
Tabela 33 -	Valores de condutividade para soluções de etanol e isopropanol (x ₁ = x ₂).....	132
Tabela 34 -	Valores de condutividade para soluções de isopropanol e n-butanol (x ₂ = x ₃).....	133
Tabela 35 -	Valores de condutividade para soluções de etanol e n-butanol (x ₁ = x ₃).....	133
Tabela 36 -	Valores de condutividade para soluções de etanol, isopropanol e butanol (x ₁ = x ₂ = x ₃).....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Analysis of variance
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
B ₂	2 % de biodiesel inserido no diesel
B ₅	5 % de biodiesel inserido no diesel
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FDA	Food and Drug Administration
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
GB ₁	Glicerina bruta lote número 1
GB ₂	Glicerina bruta lote número 2
GB ₃	Glicerina bruta lote número 3
GET	Global Energy and Telecommunication
GL	Glicerina loira
GRAS	Generally Regarded as Safe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSTM	Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
USP	<u>United States Pharmacopeia</u>

LISTA DE SÍMBOLOS

pK_a	Potencial da constante de dissociação do ácido
pH	Potencial hidrogeniônico
ϵ	Constante dielétrica
x_i	Proporção dos componentes na mistura
q	Número de componentes na mistura
N	Normalidade (nº eq / g)
k	Condutividade elétrica ($\mu S/cm$)
BV	Volume da resina (cm^3)
W_1	Temperatura para os testes de hidrólise ($^{\circ}C$)
W_2	Tempo (min)
a e b	Valores reais e codificados das variáveis de processo, respectivamente.
x_1	Proporção em volume de etanol
x_2	Proporção em volume de isopropanol
x_3	Proporção em volume de n-butanol
p	Nível de significância
t	Distribuição “t” de Student
s	Desvio padrão da amostra
R^2	Coeficiente de determinação
R^2_{aj}	Coeficiente de determinação ajustado
$\hat{m}_{H_2SO_4}$	Massa separada de glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico (g)
$\hat{pH}_{HCl}$	pH para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico
$\hat{m}_{HCl}$	Massa separada de glicerina hidrolisada com ácido clorídrico (g)
m	Massa retida na filtração (g)
F	Comparação entre as variâncias

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVO.....	22
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 O BIODIESEL.....	23
3.1.1 Rota dos Processos de Produção de Biodiesel.....	25
3.1.1.1 Preparação da matéria prima.....	26
3.1.1.2 Transesterificação.....	27
3.1.1.3 Craqueamento.....	27
3.1.1.4 Separação de fases.....	28
3.1.1.5 Recuperação do álcool e da glicerina.....	28
3.1.1.6 Recuperação do álcool dos ésteres.....	29
3.1.1.7 Desidratação do álcool.....	29
3.1.1.8 Purificação dos ésteres.....	29
3.1.1.9 Destilação da glicerina loira.....	30
3.2 A GLICERINA.....	31
3.2.1 Produção de Glicerina.....	32
3.2.2 Características físico-químicas da glicerina.....	34
3.2.3 Métodos de Purificação da Glicerina.....	35
3.2.3.1 Método Convencional.....	36
3.2.3.2 Método de Troca Iônica.....	37
3.2.3.3 Método Convencional versus Método de Troca Iônica.....	38
3.2.4 Usos da Glicerina.....	39
3.3 HIDRÓLISE ÁCIDA.....	42
3.3.1 Hidrólise utilizando H ₂ SO ₄ ou HCl.....	45
3.4 PRECIPITAÇÃO USANDO O EFEITO “SALTING- OUT”	46
3.5 RESINAS TROCADORAS DE ÍONS.....	49
3.5.1 Grupos funcionais.....	52

3.5.1.1 Resina de troca catiônica.....	52
3.5.1.2 Resina de troca aniônica.....	54
3.5.2 Aplicações da troca iônica.....	56
3.6 PLANEJAMENTO DE MISTURA.....	57
3.6.1 Inclusão de variáveis de processo em experimentos de mistura.....	60
3.6.2 Projetos que consistem de Simplex-Lattices e arranjos fatoriais.....	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
4.1 MATERIAIS.....	64
4.1.1 Equipamentos.....	64
4.1.2 Reagentes.....	65
4.2 MÉTODO DE EXECUÇÃO.....	65
4.2.1 Hidrólise ácida dos sabões presentes na amostra de glicerina bruta.....	67
4.2.1.1 Testes preliminares para a hidrólise ácida	67
4.2.1.2 Hidrólise ácida dos sabões presentes na glicerina bruta conforme o planejamento experimental.....	68
4.2.2 Precipitação de sais usando o efeito “Salting-out”.....	71
4.2.2.1 Testes preliminares para a precipitação de sais usando o efeito “Salting-out”.....	71
4.2.2.2 Preparação das amostras conforme o planejamento de mistura com inclusão de variáveis	72
4.2.2.3 Filtração.....	74
4.2.3 Troca Iônica.....	75
4.2.4 Análise de teor de glicerol.....	77
4.2.5 Etapas de purificação dos diferentes lotes de glicerina bruta proveniente do biodiesel.....	77
4.3 METODO DE PLANEJAMENTO.....	78
4.3.1 Hidrólise ácida seguindo o método de planejamento.....	78
4.3.2 Precipitação de sais usando o efeito “Salting – out” seguindo o método de planejamento	79
4.4 MÉTODO DE ANÁLISE DE RESULTADO.....	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82

5.1 RESULTADOS PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA.....	82
5.1.1 Resultado dos Testes Preliminares para a hidrólise ácida	82
5.1.2 Planejamento Fatorial com 2 pontos centrais.....	84
5.1.3 Hidrólise com Ácido Sulfúrico.....	84
5.1.3.1 <i>Análise para o valor de pH obtido após o término do tempo de reação.....</i>	<i>85</i>
5.1.3.2 <i>Análise para Massa de glicerina separada.....</i>	<i>86</i>
5.1.4 Hidrólise com Ácido Clorídrico.....	87
5.1.4.1 <i>Análise para o pH obtido após o término do tempo de reação.....</i>	<i>89</i>
5.1.4.2 <i>Análise para a Massa de glicerina separada.....</i>	<i>90</i>
5.2 RESULTADO DOS EXPERIMENTOS PARA O EFEITO “SALTING-OUT”.....	92
5.2.1 Curvas de condutividade da glicerina antes dos experimentos usando o efeito “salting-out”.....	92
5.2.2 Testes preliminares usando o efeito “Salting-out”.....	96
5.2.2.1 Testes preliminares usando o efeito “salting-out” feitos com glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.....	96
5.2.2.2 Testes preliminares usando o efeito “salting-out” feitos com glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.....	97
5.2.3 Planejamento experimental usando o efeito “Salting-out”.....	98
5.2.3.1 <i>Análise para a massa retida.....</i>	<i>100</i>
5.2.3.2 <i>Análise para a Condutividade Elétrica.....</i>	<i>103</i>
5.2.4 Comparação dos modelos obtidos para a massa retida e para condutividade elétrica da glicerina.....	109
5.3 TROCA IÔNICA.....	110
5.3.1 Troca iônica das amostras GB ₂ , GB ₃ e GL.....	111
5.4 ETAPAS DE PURIFICAÇÃO DOS DIFERENTES LOTES DE GLICERINA BRUTA PROVENIENTE DO BIODIESEL.....	114
5.4.1 Fluxograma das etapas de purificação para a GB ₁	114
5.4.2 Fluxograma das etapas de purificação para a GB ₂	116
5.4.3 Fluxograma das etapas de purificação para a GB ₃	119
5.4.3.1 <i>GB₃ hidrolisada com ácido sulfúrico (H₂SO₄).....</i>	<i>121</i>

5.4.3.2 GB₃ hidrolisada com ácido clorídrico (HCl).....	121
5.4.3.3 Comparação entre as eficiências na separação do glicerol.....	122
5.4.4 Fluxograma das etapas de purificação para a GL.....	122
6 CONCLUSÕES	124
6.1 HIDRÓLISE ÁCIDA.....	124
6.2 EFEITO “SALTING-OUT”	124
6.3 TROCA IÔNICA.....	125
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
8 BIBLIOGRAFIA.....	127
ANEXO A – Valores completos da condutividade para as soluções alcoólicas e para a glicerina com a solução alcoólica em cada porcentagem de diluição.....	131

1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente.

Em 1997, em ação coletiva mundial, muitos países foram signatários do Protocolo de Kyoto, se comprometendo com a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, tendo os países mais industrializados se comprometido com metas. O Brasil, apesar de não estar entre os países que cumprirão metas, buscou repensar políticas que permitissem colaborar com os objetivos mundiais.

Entre as medidas adotadas, o Brasil buscou aprofundar o uso de energias limpas e renováveis. O país detém uma posição de vanguarda na tecnologia e produção do etanol e apresenta vocação natural para agronegócios.

O mundo já despertou para o potencial do nosso país, sendo visível o aumento de investimentos no biodiesel em todo o território nacional, com recursos nacionais e internacionais.¹

No Brasil, o programa do Governo Federal, chamado **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)** é um programa interministerial que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (Lei 11.097/2005).²

A implantação desta lei federal obrigou, em 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum (B₂) e até 2013 esta proporção aumentará para 5% (B₅). Entretanto, ainda em 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) tornou mandatório o uso de 3% de biodiesel a partir de 1º de julho de 2008, o qual gerou um aumento na produção do biodiesel e

¹ Informação retirada do site de pesquisa (http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf) intitulado "Biodiesel". Acessado no dia 10 de junho de 2008.

² Informação retirada do site de pesquisa (<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html#seccaoObjetivos>) intitulado "Objetivos e Diretrizes". Acessado no dia 19 de janeiro de 2008.

conseqüentemente um aumento na oferta nacional de glicerina, já que cerca de 10% do produto formado na reação de obtenção deste biocombustível é glicerina. Em 2006 foram produzidos 70 milhões de litros de biodiesel, em 2007 a produção alcançou 402 milhões de litros e nos primeiros sete meses de 2008 já haviam sido produzidos 558 milhões de litros, segundo os dados na Agência Nacional do Petróleo (ANP) (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008).

A produção dos primeiros sete meses de 2008 acarretou na produção de aproximadamente 55.800 toneladas de glicerina (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008), que deve ser considerada como excedente de produção, visto que o consumo nacional atinge aproximadamente 14.080 toneladas por ano (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006). Estima-se uma oferta de 130 milhões de litros por ano de glicerol no ano de 2009 (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008), neste contexto, torna-se necessário que as indústrias empreguem mais a glicerina com o objetivo de superar a oferta da mesma.

A glicerina é um subproduto cuja venda como glicerina grau USP (United States Pharmacopeia), 99,5% de glicerol, ou até mesmo grau técnico (96% de glicerol) gera importantes ganhos para a indústria do biodiesel. Os créditos obtidos com a venda de glicerina são atualmente importantes na viabilização do biodiesel. Para o futuro acredita-se que esses créditos deverão ser menos importantes como fator de viabilização, pois a tendência é baixar o preço de mercado da glicerina e crescer o preço do petróleo, e em conseqüência, o preço do óleo diesel mineral. A parcela de custo devido aos agentes de transesterificação, bem como as demais parcelas dos custos diretos são plenamente absorvidas pelos créditos obtidos com as receitas de glicerina (PARENTE, 2003).

Buscam-se novas aplicações de grandes volumes para a glicerina no mundo, e isto provavelmente se dará nos intermediários para plásticos, como o propanodiol, contudo, não são soluções de curto prazo (SALVADOR; MACHADO; SANTOS, 2006). Outras alternativas para a glicerina, fora o plástico, é a queima para produção de energia na própria fabricação do biocombustível, e pode ser usada como alternativa menos tóxica que o etilenoglicol em produtos anticongelantes.³

O uso da glicerina proveniente do biodiesel tem outro aspecto que fortalece os estudos e a necessidade de aumentar os seus usos industriais. É a possibilidade de descarte como lixo ou

³ Informação retirada do site de pesquisa (<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3581&bd=1&pg=2&lg=>), intitulado “Petroquímica verde”. Acessado no dia 24 de novembro de 2008.

efluente caso não exista o que fazer com ela. A glicerina proveniente da produção de biodiesel tem aspecto amarelo ou até mesmo marrom escuro, podendo conter 50 % de resíduos. Pela cor é chamada de glicerina loira e não tem um mercado definido, por isso está passível de um descarte inadequado.

A redução de custos na purificação da glicerina bruta justifica a aplicação de novas tecnologias de processamento da glicerina, tornando viável economicamente o processo de purificação, podendo ter seu uso em produtos em que a exigência de uma glicerina pura é fundamental, agregando valor a um produto que provavelmente seria queimado e usado para gerar energia. Com essa produção de glicerina impura oriunda do biodiesel, é de extrema importância uma rota de purificação que seja eficiente e barata, para que a glicerina inserida no mercado seja pura e economicamente viável.

Este trabalho traz uma nova proposta para a rota de purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel. Esta rota visa a retirada de sabões, gorduras, ácidos graxos e sais, para que no final do processo se possa fazer uma destilação azeotrópica à pressão atmosférica de uma solução de glicerol e água.

Foi feita uma revisão bibliográfica (item 3), na qual aborda-se a definição, utilização e produção do biodiesel, as características e aplicações da glicerina pura, bem como a descrição da rota clássica e alternativa de purificação da glicerina bruta, os princípios fundamentais da hidrólise, teoria da precipitação por salting-out e troca iônica. Também é descrita a teoria de planejamento de mistura, em que variáveis de processo são estudadas com inclusão de variáveis de mistura.

No item 4 são descritos os materiais e métodos, mostrando os materiais utilizados nos experimentos, como foram planejados e executados, detalhando a metodologia empregada em cada etapa dos experimentos e qual o método de análise dos resultados.

No item 5 são mostrados e discutidos os resultados obtidos através do planejamento e da análise estatística, previamente mostrado no item metodologia de planejamento, das etapas de hidrólise e salting-out. Também são discutidos os resultados para a troca iônica e para a purificação de diferentes lotes de glicerina bruta.

Finalizando, no item 6 apresentam-se as conclusões obtidas para cada etapa realizada e no item 7 sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVO

Otimizar as etapas da rota de purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel, sendo elas, hidrólise ácida e retirada de sais, através dos processos “salting-out” e troca iônica para obter uma solução aquosa de glicerol e etanol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O BIODIESEL

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, substituto do diesel, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol (PARENTE, 2003), como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Representação da reação de transesterificação (PARENTE, 2003; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU; 2005).

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira é "*Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à 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*".⁴

O biodiesel é utilizado para substituição do óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica. O biodiesel compõe, junto com o etanol, importante oferta para o segmento de combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por serem

⁴ Informação retirada do site de pesquisa (http://www.planalto.gov.br/ccIVIL_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm). Acessado no dia 16 de fevereiro de 2008.

derivados de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada para a produção de energia), menos poluentes e renováveis.

O biodiesel é um co-produto na produção de glicerina. Qualquer fonte de ácidos graxos complexa pode ser usada para produzir biodiesel e glicerina. Os primeiros relatos do uso de óleos vegetais como combustíveis remonta-se a 1900, quando Rudolph Diesel seria quem os utilizaria pela primeira vez. Em seus experimentos, utilizou óleo de amendoim para fazer seu motor de ignição, compressão, prevendo o futuro dos biocombustíveis (PARENTE, 2003).

Atualmente, usa-se óleo de babaçu, soja, mamona, dendê, algodão, girassol ou sebo animal. No início dos anos 90, começou-se a pesquisar também a viabilidade de utilização dos óleos e gorduras residuais como matéria-prima para a produção do biodiesel, por possuírem valor energético considerável após transformação, e também na reciclagem desse material poluente causador de grande pressão nos aterros sanitários e redes de esgotos, gerando altos custos no seu processo de tratamento e manutenção (MIRANDA, 2007).

Pesquisas para a produção de óleo a partir de algas estão sendo estudadas, as quais podem dar rendimentos maiores do que qualquer outra matéria prima conhecida atualmente.⁵

Etanol e metanol são dois outros biocombustíveis. A destilação de grãos ou da cana dá origem ao etanol e da madeira dá origem ao metanol, que também é obtido a partir do gás de síntese (composto de monóxido de carbono e de hidrogênio). O etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é um biocombustível comum em nosso país. O metanol é o preferido na Europa devido à disponibilidade limitada do etanol e o seu alto custo nesse mercado. Além disso, as tecnologias existentes indicam que a reação dos óleos vegetais com metanol é mais reprodutível e fácil. Dados encontrados na literatura afirmam que é possível produzir com alta eficiência o biodiesel com etanol empregando qualquer óleo vegetal, porém, o biodiesel produzido através de reações utilizando como álcool o etanol ainda não é comercializado no Brasil, pois sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol. A Tabela 1 mostra a comparação das rotas metílicas e etílicas:

⁵ Informação retirada do site de pesquisa (<http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v60n2/a03v60n2.pdf>). Acessado no dia 24 de novembro de 2008.

Tabela 1 - Comparação das rotas de produção de biodiesel metílico e etílico (PARENTE, 2003).

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílico	Etílico
Quantidade consumida de álcool por 1.000 L de biodiesel	90 kg	130 kg
Preço médio do álcool, US\$ / kg	190	360
Excesso recomendado de álcool recuperável por destilação após reação	100 %	650 %
Temperatura recomendada de reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação	45 minutos	90 minutos

No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol *versus* abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar na escolha do álcool a ser utilizado. (PARENTE, 2003).

3.1.1 Rota dos Processos de Produção de Biodiesel

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais mostradas no fluxograma exposto na Figura 2 (PARENTE, 2003; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005).

Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel (Adaptação de PARENTE, 2003).

3.1.1.1 Preparação da matéria prima

O procedimento concernente à preparação da matéria prima para a sua conversão em biodiesel visa criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima (PARENTE, 2003).

3.1.1.2 Transesterificação

Na transesterificação de diferentes tipos de óleos, o triglicerídeo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir éster e glicerina. Para tornar isto possível, um catalisador é adicionado na reação.

O processo global 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 o último passo, de monoglicerídeos, glicerina é obtida, como exemplificado na Figura 3. Em todas essas reações ésteres são produzidos. A relação estequiométrica entre o álcool e óleo é de 3:1. Contudo, um excesso de álcool é mais apropriado para melhorar o rendimento da reação e obter o produto desejado (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005).

Figura 3 - Processo global de produção de glicerina (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005).

3.1.1.3 Craqueamento

A rota tecnológica alternativa à transesterificação é a de craqueamento do óleo vegetal ou animal. No Brasil, o processo está sendo desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) em parceria com a Universidade de Brasília. O protótipo comercial desse processo já se encontra em fase de desenvolvimento pela empresa Global Energy and Telecommunication (GET), com apoio da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

No entanto, a rota de transesterificação é a realidade em curso das usinas em funcionamento em todo o país, mesmo apresentando algumas questões técnicas a superar, em especial, para a rota etílica.

3.1.1.4 Separação de fases

Após a reação de transesterificação, que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a mistura reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais e de impurezas.

3.1.1.5 Recuperação do álcool e da glicerina

A fase pesada, contendo glicerina, água e álcool, é submetida primeiramente a um processo de hidrólise ácida para remoção dos sabões. A glicerina após a hidrólise é denominada glicerina loira. Após a remoção dos sabões a glicerina vai para o processo de evaporação, eliminando da glicerina loira esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos em um condensador apropriado.

3.1.1.6 Recuperação do álcool dos ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes os ésteres metílicos ou etílicos.

3.1.1.7 Desidratação do álcool

O excesso residual de álcool, após os processos de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água.

3.1.1.8 Purificação dos ésteres

Os ésteres deverão ser separados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

3.1.1.9 Destilação da glicerina loira

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com as impurezas convencionais, já constitui um subproduto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, pois o seu valor é aumentado.

A purificação da glicerina loira é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada. O produto de calda da destilação da glicerina loira, ajustável na faixa de 10 % a 15 % em massa da glicerina loira, que pode ser denominado de “glicerina residual” ainda encontra possíveis aplicações importantes.

Assim, o biodiesel surge como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas. O biodiesel deve atender às especificações técnicas como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool a ser usado na produção, mas sim um conjunto de propriedades físico-químicas para o produto final que garanta a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel.

A mistura do éster vegetal ao óleo diesel em diferentes proporções (ou a utilização pura do éster) permitirá uma redução do consumo do derivado de petróleo com perspectivas de redução da emissão de poluentes. A introdução do biodiesel no mercado representará uma nova dinâmica para a agroindústria e conseqüente efeito multiplicador nos demais segmentos da economia, como no transporte, distribuição, entre outros, envolvendo óleos vegetais, álcool, óleo diesel e mais os insumos e subprodutos da produção do éster vegetal.

A viabilização do biodiesel requer a implementação de estrutura organizada para produção e distribuição, de forma atingir com competitividade os mercados potenciais. A introdução do biodiesel, portanto, vai exigir investimentos ao longo desta cadeia para assegurar a oferta do produto e a perspectiva de retorno de capital empregado no desenvolvimento e para a sustentabilidade em longo prazo.

3.2 A GLICERINA

Glicerina é o nome do produto comercial que consiste de glicerol e uma pequena quantia de água. Glicerol é um álcool ($C_3H_8O_3$) nomeado 1,2,3 propanotriol. Sua estrutura química está mostrada na Figura 4 (BAILEY; HUI, 2005).

Figura 4 - Estrutura molecular do glicerol.

Glicerol foi descoberto em 1779 por Scheele através da saponificação de óleo de oliva. Em 1813, Chevreul mostrou que gorduras são ésteres de ácidos graxos do glicerol.

O primeiro uso industrial de glicerol foi em 1866 quando Nobel produziu dinamite, no qual trinitrato de glicerol – nitroglicerina- é estabilizado por adsorção em terra diatomácea.

A síntese mais importante de glicerol, o qual usa propeno como material de partida, foi desenvolvido no fim dos anos de 1930 por I.G. Farben na Alemanha e por Shell nos Estados Unidos (ULLMANN'S et al., 1988).

O principal co-produto da produção de biodiesel é a glicerina (10 % da produção), no seu estado bruto, contendo algumas impurezas que devem ser eliminadas para produção de outros produtos, como resinas, sabonetes e sabão para limpeza pesada.

Glicerina é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas para o homem, pois possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas que são utilizadas em muitos produtos. A glicerina tem mais de 1500 usos conhecidos, como em cosméticos, produtos alimentícios, remédios e cuidados pessoais. Além do mais, é altamente estável em condições típicas de armazenamento, é compatível com vários outros materiais químicos, não é tóxico e não é irritante

nos seus vários usos, e não causa efeitos negativos conhecidos na natureza (BONNARDEAUX, 2006).

3.2.1 Produção de Glicerina

Glicerol é obtido como um subproduto na conversão de gorduras e óleos para ácidos graxos ou metil éster de ácido graxo. Este tipo de glicerol é conhecido como glicerol nativo ou natural, em contraste com o glicerol sintético a partir de propeno. Outros métodos de produção, como fermentação de açúcar ou hidrogenação de carboidrato, não são de importância industrial (ULLMANN'S et al., 1988).

Glicerina natural é essencialmente um subproduto de produção de certos processos de gordura animal e vegetal (BAILEY; HUI, 2005).

1 – Hidrólise sob alta pressão e temperatura para obter ácidos graxos e glicerina, como mostra a Figura 5:

Figura 5 - Produção de glicerol através de hidrólise do triglicerídeo.

2 – Saponificação de gorduras com soda cáustica tendo como subproduto resultante glicerol (10 a 25 %), água, sal (NaCl), e outras impurezas (Figura 6). Dependendo do processo de saponificação a concentração de glicerol pode variar grandemente.

Figura 6- Produção de glicerol através do processo de saponificação.

3 – Transesterificação de gorduras, tipicamente feito com metanol, usando metóxido de sódio como catalisador, para produzir metil ésteres e glicerol, representado na Figura 7:

Figura 7 - Produção de glicerol através de transesterificação do triglicerídeo.

A escassez de estudos sobre métodos alternativos e econômicos da purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel indica a necessidade de 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).

As etapas do processo de purificação da glicerina consistem de um tratamento químico, que elimina os resíduos de catalisador e matérias não glicéridas, e um tratamento físico que elimina os resíduos de álcool e água. Para a eliminação da água da glicerina são necessários altos vácuos nas colunas de destilação, devido à decomposição da glicerina a temperaturas superiores a 200 °C, e isso requer grande quantidade de energia (OPPE, 2006).

3.2.2 Características físico-químicas da glicerina

O glicerol é um polialcool de fórmula estrutural apresentada na Figura 4, o qual está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos. No entanto, é difícil encontrarmos o glicerol na forma “livre” nesses organismos, pois geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado, por exemplo, ácidos graxos como os ácidos oléico, palmítico e esteárico. Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, dendê, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo.

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3 propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se ao composto com quantidade maior ou igual a 95 % de glicerol. No caso da utilização do glicerol em humanos para fins terapêuticos, como em remédios, por exemplo, a terminologia encontrada em sua especificação deve ser glicerol grau USP, ou seja, 99,5 % de glicerol.

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe) pelo “FDA” (Food and Drug Administration) dos Estados Unidos, e certamente permitido em alimentos enlatados. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999.

Estudos mostraram que a administração de 5 % de glicerol em animais e humanos não causou toxicidade ou efeitos indesejáveis nestes organismos, relata-se apenas que uma leve irritação da pele pode ocorrer com o contato de glicerol não diluído, devido à desidratação da pele em função de seu forte poder higroscópico.

Dentre as características físico-químicas do glicerol (Tabela 2) destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

O glicerol tem propriedade de solvente, similar à água e aos alcoóis alifáticos simples, devido aos três grupos hidroxila na sua estrutura, o que o faz completamente miscível em água, metanol, etanol, isômeros de propanol, butanol e pentanol. É também completamente miscível em fenol,

glicol, propanodióis, aminas e componentes heterocíclicos que contenham átomos de nitrogênio no anel, como piridina e quinolina. Contudo, sua solubilidade é limitada em acetona, dietiléter e dioxano. Glicerol é quase insolúvel em hidrocarbonetos, alcoóis de cadeia alifática longa, gordura vegetal e solventes halogenados como clorofórmio. Sob condições neutras ou alcalinas, o glicerol pode ser aquecido a 275 °C sem formação de acroleína. Em contraste, na presença de pequenas quantidades de ácido mineral forte, o odor de acroleína é levemente perceptível a 160 °C. A 200 °C a evolução de formação de acroleína é vigorosa. Reações com glicerol são, entretanto, melhor conduzidas em condições neutras ou alcalinas (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007; KIRK; OTHMER, 1996; ULLMANN'S et al., 1988).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007; KIRK; OTHMER, 1996, 1947; ULLMANN'S et. al, 1988).

Peso molecular	92,09
Densidade 20 °C	1,262 g/cm ³
Viscosidade 20 °C	939 cps
Ponto de ebulição (101,3 kPa)	290 °C
Ponto de fusão	18 °C
Ponto de inflamação	177 °C
Tensão superficial 20 °C	63,4 Mn/m
Calor específico (glicerol 99,94%) 26 °C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55 °C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade elétrica específica (20 °C)	0,1 Ms/cm
Condutividade térmica (0°C)	0,29 W/m.K

3.2.3 Métodos de Purificação da Glicerina

A glicerina obtida como subproduto dos três processos citados (hidrólise, saponificação e transesterificação) contém impurezas e deve submeter-se a melhoria no processo para purificar e concentrar. Comercialmente, há dois processos conhecidos em uso:

1. O método convencional de purificação da glicerina obtida como subproduto da saponificação por sulfato de alumínio ou cloreto férrico, seguido de evaporação, destilação, desodorização e branqueamento.
2. Método da troca iônica de purificação seguida por evaporação e remoção de impurezas remanescentes.

3.2.3.1 Método Convencional

O método convencional é muito popular. Basicamente, as etapas usadas para produzir glicerina com grau de pureza maior que 99% são as mesmas. A glicerina proveniente da produção de sabão é hidrolisada a pH 4,6-5,0 com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico para retirar o sabão dissolvido, o qual pela hidrólise forma ácido graxo que é retido no filtro.

O valor de pH é ajustado em 4,5 e sulfato de alumínio ou cloreto férrico é adicionado como floculante para reter as impurezas. Ar comprimido é borbulhado dentro do tanque e usado para misturar e garantir a oxidação. O conteúdo do primeiro tanque de tratamento é filtrado. O filtrado do primeiro tanque escoar para o segundo tanque de tratamento onde soda cáustica é usada para ajustar o pH a 8,5-9,0 antes de ser alimentado no evaporador. Excesso de cloreto férrico ou sulfato de alumínio é precipitado como hidróxido férrico ou hidróxido de alumínio. A mistura é agitada com ar e então filtrada para reter o precipitado e obter um filtrado limpo. O fluxograma da purificação da glicerina está esquematizado na Figura 8.

O tipo de evaporador, simples ou múltiplo efeito, depende do volume de matéria a ser processada. A glicerina obtida depois da evaporação tem concentração entre 80-88 %. O sal, o qual foi cristalizado durante a evaporação da glicerina tratada, acumula-se em um recipiente apropriado posicionado embaixo do evaporador. O sal é recuperado e reciclado para a seção de saponificação.

A glicerina bruta do evaporador é destilada sob alto vácuo de 660-1330 Pa absoluto.

A glicerina condensada com mais de 99 % de pureza é desodorizada por corrente de ar dentro do vaso de desodorização sob alto vácuo. A glicerina é finalmente branqueada com carbono ativo e

evaporação usando evaporadores de múltiplo efeito para produzir glicerina com pureza maior que 99 % (BAILEY; HUI, 2005).

Figura 9 - Fluxograma da purificação da glicerina por troca iônica (BAILEY; HUI, 2005).

3.2.3.3 Método Convencional versus Método de Troca Iônica

O método convencional oferece grande flexibilidade mas usa mais energia, considerando que muita água deve ser evaporada e que a glicerina é destilada a alto vácuo. O método de troca iônica requer menos energia mas não pode ser usada para glicerina com altos teores de sais, pois saturam rapidamente a resina (BAYLE, HUI, 2005).

3.2.4 Usos da Glicerina

Devido a sua particular combinação de propriedades físicas e químicas, o glicerol é um produto extremamente utilizado e com uma enorme variedade de aplicação. A sua grande utilização deve-se em parte pelas seguintes propriedades (BONNARDEAUX, 2006):

- 1 – É um produto natural, não tóxico e reconhecido como seguro (GRAS) para o consumo humano.
- 2 – É um excelente umectante, emulsificador e plastificante.
- 3 – É compatível com uma grande variedade de materiais e mistura-se bem.
- 4 – Possui propriedades antioxidantes.

As principais utilizações da glicerina e a porcentagem utilizada em cada utilização está descrito na Tabela 3:

Tabela 3 - Aplicações do glicerol (BONNARDEAUX, 2006; KIRK; OTHMER, 1996; ULLMANN'S et al., 1988).

Usos da glicerina	Descrição da utilização	Porcentagem
Farmacêutico, cosméticos	Usada como solvente, umidificante, umectante e como agente de carga em medicamentos. Usada em elixires e xaropes, plastificantes para cápsulas; outros usos incluem supositórios, remédios para infecções nos ouvidos, anestésicos, remédios para tosse, pastilha expectorante, líquidos para gargarejos, antibióticos e anti-sépticos. Usada como emoliente em pasta de dente, cremes para pele e loções, desodorantes, maquiagens, xampus e condicionadores para cabelos e sabonetes.	26
Ésteres	Mono e diglicerídeos são sintetizados pela reação de ácido graxo ou óleos hidrogenados com um excesso de glicerol ou poliglicerol.	17
Resinas	É usado na manufatura de resinas alquídicas; este é um importante componente na superfície de revestimentos.	12

continua

continuação

Usos da glicerina	Descrição da utilização	Porcentagem
Polióis	Os poligliceróis têm muito das propriedades do glicerol. Os poligliceróis oferecem maior flexibilidade e funcionalidade que o glicerol. Eles são solúveis em água, álcool, e outros solventes polares. Eles agem como umectante.	12
Alimentos e bebidas	A glicerina pode ser usada como umectante, solvente, adoçante e preservativo. Quando usado como aditivo de alimentos tem o código E422. Usado em vinhos, licores, base para goma de mascar e doces.	10
Outras aplicações	Têxtil: pode ser usado como agente de condicionamento usado grandemente em lubrificação, amaciamento do fio e do tecido. Elétricos e Eletrônicos: grandemente empregado na produção de condensadores eletrolíticos, os quais são usados em rádios e luzes de neon, e em processos para eletrodeposição e tratamento de metais. Lubrificantes: devido ao seu caráter não tóxico, a glicerina pode ser usada em lubrificantes para máquinas alimentícias e outras maquinarias no qual a pureza do produto é essencial.	
Papel e Impressão	Pode ser usado como plastificante e lubrificante na produção de papel; usado com outro ingrediente em tratamento especiais como em permeabilizantes de gordura. Também é um importante constituinte em muitas tintas para impressão.	5
Nitração	Usado na fabricação de nitroglicerina, o que é utilizado como explosivo em dinamite.	4
Tabaco	A glicerina mantém o cigarro úmido e macio para prevenir a quebra durante o processamento e também garante o frescor nas embalagens de cigarros e outros produtos de tabaco.	4

Recentemente novas aplicações do glicerol vêm sendo descobertas, como seu emprego em substratos para fermentações bacterianas, com a finalidade de se obter produtos de alto valor agregado como polímeros biodegradáveis, raminolipídeos, biosurfactantes, dentre outros (BONNARDEAUX, 2006).

Dados do glicerol no mercado nacional como capacidade instalada estão mostrados na Tabela 4, produção e vendas declaradas na Tabela 5, destino das vendas internas na Tabela 6 e importação e exportação para os anos 2001 até 2005 na Tabela 7 (ABIQUIM, 2006).

Tabela 4 - Capacidade instalada de glicerol.

Empresa	Localização (estado)	Capacidade instalada em 2005 (t / ano).
Braido	São Paulo	1.200
Brasil Maraschin	Rio Grande do Sul	80
Campineira	São Paulo	1.500
Ceralit	São Paulo	2.000
Colgate-Palmolive	São Paulo	3.617
Fontana	Rio Grande do Sul	6.000
Memphis	Rio Grande do Sul	840
Miracema-Nuodex	São Paulo	120
Sim Estearina	Paraná	500
Unilever	São Paulo	16.000
Ypê	São Paulo	Não declarou
Total		31.857

Tabela 5 - Produção e vendas declaradas de glicerol.

Ano	Produção (t / ano)	Vendas internas (t / ano)	Vendas externas (t / ano)
2001	16.824,0	16.530,8	1.350,2
2002	12.620,5	9.612,2	4.768,4
2003	14.080,4	9.116,7	6.105,0
2004	12.226,7	7.607,2	5.758,0
2005	12.858,6	6.369,5	4.621,0

Tabela 6 - Destino aproximado das vendas internas de glicerol.

Aplicações	%
Cosméticos	48,9
Farmacêutico	14,5
Tintas e vernizes	11,9
Alimentício	1,9
Explosivos	1,0
Borrachas	0,4
Outras	21,4
Total	100

Tabela 7 - Importação e exportação de glicerol.

Ano	t/ano	Importação US\$ 1.000 fob	t/ano	Exportação US\$ 1.000 fob
2001	90,0	219,9	160,8	150,6
2002	48,7	42,5	1,7	1,9
2003	60,5	31,8	278,4	287,5
2004	963,0	437,4	0,5	4,1
2005	702,5	306,4	149,6	61,6

3.3 HIDRÓLISE ÁCIDA

A palavra hidrólise significa decomposição pela água, mas são raros os casos em que a água realiza uma hidrólise espontaneamente. Para isso, seria necessário operar a temperaturas e pressões elevadas. Para que a reação seja rápida e completa é indispensável um agente acelerador, qualquer que seja o mecanismo da reação. Os mais importantes são álcalis, ácidos e enzimas.

Na química orgânica, a hidrólise se aplica, entre outras reações, na saponificação de ácidos graxos e outros ésteres, fase final da reação de Grignard, inversão de açúcares, quebra de proteínas (hidrólises enzimáticas). Por conveniência, tem-se considerado como hidrólise a reação onde um álcali é utilizado no lugar da água, obtendo um sal alcalino de um ácido. Também são consideradas reações de hidrólise aquelas onde são colocados ácidos minerais em água, em pequena ou grande quantidade. Esta adição, semelhante ao álcali, invariavelmente ajuda a iniciar ou acelerar o processo de hidrólise.⁶ Processos de hidrólise são realizados em fase líquida ou vapor. A maioria dos processos industriais utiliza o primeiro tipo, entretanto, existe um crescente interesse por reações em fase vapor.⁶

Uma das importantes contribuições da teoria da dissociação de Arrhenius, desenvolvida por S. Arrhenius entre 1880 e 1890, foi explicar por que os ácidos possuem forças diferentes. A atividade química e a condutividade elétrica das soluções de ácidos foram concebidas como

⁶ Informação retirada do site de pesquisa (<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Hidrolise.pdf>) intitulado “Hidrólise”. Acessado no dia 8 de junho de 2008.

sendo devida à dissociação reversível dos mesmos em íons, sendo um deles o íon H^+ (MAHAN; MYERS, 1998):

Assim, a força dos ácidos foi associada com o grau de dissociação dos mesmos: um ácido será tanto mais forte quanto maior for seu grau de dissociação.

Utiliza-se um raciocínio similar para o comportamento das bases, as quais produziram o íon hidroxila em solução:

Em 1923 culminou um conceito de ácidos e bases mais geral denominado definição de Lowry-Bronsted: um ácido é uma espécie que possui tendência de perder ou doar um próton, e uma base é uma espécie que possui tendência de aceitar ou adicionar um próton. Em conformidade com a nova definição, a ionização do HCl em água passou a ser descrita como sendo a doação de um próton (que atua como um ácido) para a água (que age como uma base).

A definição de Lowry-Bronsted de ácidos e bases é mais geral e inclui outras substâncias, além de H^+ e OH^- . Por conseguinte, esta definição apresenta a vantagem de permitir a discussão de um maior número de reações, utilizando-se a mesma linguagem, o mesmo tratamento matemático e os mesmos métodos (MAHAN; MYERS, 1998; RUSSEL, 1982):

Se um dado ácido vai perder um próton em solução aquosa depende do valor de pK_a do ácido e do valor de pH da solução. A relação entre os dois é dada pela eq. (1) de Henderson-Hasselbalch. Esta equação é extremamente útil porque nos diz se uma substância vai existir em sua forma

ácida (com seu próton retido) ou em sua forma básica (com seu próton removido) em determinado valor de pH.

$$pka = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (1)$$

A escala do valor de pH é usada para descrever a acidez de uma solução e o valor de pka é característico de uma substância particular, assim como ponto de fusão ou ebulição, ele indica a tendência da substância em doar seu próton. Quanto mais forte for o ácido, menor é seu pka.

Quando o valor de pH da solução for igual ao valor de pka da substância que passa por dissociação, a concentração da substância em sua forma ácida [HA] vai igualar a concentração da substância em sua forma básica [A⁻] (porque $\log 1 = 0$). Se o pH da solução for menor que o pka da substância, esta existirá primeiro em sua forma ácida. Em outras palavras, substâncias existem primeiro em sua forma ácida em soluções que são mais ácidas que seus valores de pka e em primeiro em suas formas básicas em soluções que são mais básicas que seus valores de pka.

Se soubermos o pH da solução e o pka da substância, a equação de Henderson-Hasselbalch nos permite calcular precisamente o quanto uma substância estará em sua forma ácida, e o quanto estará em sua forma básica. Por exemplo, quando uma substância com pka de 5,2 está em uma solução de pH 5,2, metade da substância estará na forma ácida e a outra metade na forma básica. Se o valor de pH é uma unidade menor que o valor de pka da substância (pH = 4,2), haverá 10 vezes mais substâncias presentes na forma ácida que na forma básica (porque $\log 10 = 1$). Se o valor de pH é duas unidades menor que o valor de pka da substância (pH = 3,2), haverá 100 vezes mais substâncias presentes na forma ácida que na básica (porque $\log 100 = 2$). Se o pH é 6,2 haverá dez vezes mais substâncias presentes na forma básica que na ácida, e em pH = 7,2, haverá 100 vezes mais substância presente na forma básica que na ácida. Ácidos carboxílicos protonados tem valores de pka menor que zero (BRUICE, 2006).

Os ácidos graxos possuem um pka da ordem de 4,8. Isto significa que, em uma solução onde o pH é 4,8, metade da concentração do ácido está ionizada; a um pH maior (7, por exemplo)

praticamente todo o ácido encontra-se ionizado, formando um sal com o seu contra-íon; em um valor de pH menor (3, por exemplo) todo o ácido encontra-se protonado.⁷

3.3.1 Hidrólise utilizando H_2SO_4 ou HCl

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou clorídrico (HCl) reage com os sabões presentes na glicerina formando ácidos graxos. Em temperatura ambiente os ácidos graxos originários de sebo bovino solidificam-se e a glicerina fica líquida. A glicerina deposita-se na parte inferior e os ácidos graxos na parte superior, podendo desta forma separar a glicerina. A reação está mostrada na Figura 10.

Ocorre também a reação do glicerato de sódio presente na glicerina, que reage com o ácido e forma o glicerol e o respectivo sal, como exemplifica a. Figura 11.

Figura 10 - Hidrólise ácida do sabão, formando ácido graxo e sal.

⁷ Informação retirada do site de pesquisa (<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/lipidios/lipidios.html>) intitulado "Lipídios: as biomoléculas hidrofóbicas". Acessado no dia 2 de maio de 2008.

Figura 11 - Hidrólise ácida do glicerato de sódio, formando glicerol e sal.

3.4 PRECIPITAÇÃO USANDO O EFEITO “SALTING- OUT”

Cristalização é uma operação unitária muito importante que envolve a separação de uma fase sólida de seu sistema líquido original.

Industrialmente, o método de cristalização é responsável por mais de 70 % dos sólidos produzidos nos processos químicos e nas indústrias farmacêuticas. Encontra-se também aplicações ambientais como no tratamento de água. O efeito “salting-out”, ou precipitação por anti-solvente, é um método de precipitação amplamente utilizado na indústria farmacêutica devido ao alto rendimento, pureza e por ser uma operação rápida e simples (TÓTH; FODOR; PÉTERFI, 2004).

O efeito “salting-out” é definido pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1997) como sendo: a adição de eletrólitos particulares a uma fase aquosa a fim de aumentar o coeficiente de distribuição, também conhecido como coeficiente de partição de um soluto particular. Por exemplo, se um soluto possui um coeficiente de distribuição baixo entre um solvente orgânico e água, este pode ser alterado pela adição de um sal. Porque a presença de sais pode afetar significativamente as composições de equilíbrio (TOTH; FODOR; PÉTERFI, 2004).

De acordo com Tóth (2004), existem dois métodos de se obter sais por precipitação: a precipitação química e por “salting-out”. A primeira é um método bastante conhecido por

produzir partículas através do processo de solidificação das substâncias solúveis. Comparativamente, no “salting-out”, é necessária a supersaturação, que é atingida através da adição de um anti-solvente ou eletrólito à solução a ser cristalizada. Os cristais produzidos por esse método são menores e aglomerados. Recentemente a precipitação salting-out tem conseguido novas perspectivas. De acordo com os novos descobrimentos experimentais, é possível reduzir ou até eliminar a aglomeração na presença de colóides ou de tensoativos e/ou por controle da cinética de precipitação (TÓTH; FODOR; PÉTERFI, 2004).

Na precipitação química a supersaturação muda com a concentração de reagentes enquanto a concentração de equilíbrio (solubilidade) permanece constante, mas no “salting-out” tanto a supersaturação quanto a solubilidade no equilíbrio mudam com a solução / anti-solvente.

Quando água é o solvente adicionado, o processo é chamado “watering-out”; quando um solvente orgânico é adicionado a uma solução salina aquosa é chamado “salting-out”. Para ambos os casos de adição de solvente, uma rápida cristalização pode ocorrer, resultando em um grande número de pequenos cristais (SEADER, 1998).

Em processos de cristalização “salting-out” um terceiro componente, o qual muda a solubilidade do soluto, é adicionado na solução original. A condição necessária é que o agente “salting-out” deve ser mais solúvel no solvente original que no soluto, fazendo com que o soluto precipite na solução (HASH; OKORAFOR, 2006).

Algumas vantagens do efeito “salting-out” são que soluções iniciais muito concentradas podem ser preparadas, normalmente com grande facilidade, por dissolução da massa cristalina impura em um solvente apropriado. A recuperação de um soluto pode ser feita por esfriamento da solução bem como por efeito “salting-out”. Se o soluto é muito solúvel no solvente inicial, altas temperaturas de dissolução não são necessárias, e a temperatura de batelada durante a operação de cristalização pode ser mantida baixa; isto é vantajoso quando substâncias instáveis ao calor estão sendo processadas. Às vezes, a purificação é grandemente simplificada quando o licor mãe retém impurezas indesejadas devido a sua grande solubilidade na mistura diluente-solvente. Provavelmente a maior desvantagem da cristalização por diluição é a necessidade de uma unidade de recuperação de grandes quantias de licor mãe para separar solvente e diluente, pois um ou ambos podem ser valiosos (MULLIN, 1961).

Há também evidências que cristalização pelo efeito “salting-out” induzida pela adição de um solvente orgânico pode ser usada para a precipitação de substâncias inorgânicas puras, apesar de que diluentes orgânicos são usualmente muito mais caros que os produtos inorgânicos requeridos. A maior parte de estudos realizados com precipitação “salting-out” utiliza como sistema água, sal inorgânico e solvente orgânico. Como exemplo pode-se citar a separação de etanol de um sistema aquoso pela adição de carbonato de potássio. O carbonato de potássio faz com que a água torne-se imiscível em etanol, devido a forças intermoleculares fracas (como ligações por pontes de hidrogênio) entre moléculas orgânicas ou substâncias não eletrolíticas e água que são facilmente quebradas pela hidratação de eletrólitos. Água e etanol, o qual são solúveis em todas as proporções, tornam-se imiscíveis pela adição de carbonato de potássio (SMITH, 1996).

Pela escassez de estudos em precipitação pelo efeito “salting-out” utilizando soluções orgânicas e sais orgânicos e inorgânicos, o efeito “salting-out” nessas soluções pode ser explicado com as mesmas relações de solubilidade entre a solução original e a adição de um terceiro componente o qual muda a solubilidade do soluto na solução original, como exemplificado na Figura 12.

Figura 12 - Interações por ponte de hidrogênio entre glicerol, álcool e o sal inorgânico sulfato de sódio (elaboração própria).

Sais inorgânicos são levemente solúveis no glicerol. A adição de um álcool de cadeia curta, como etanol, isopropanol ou n-butanol faz com que ligações por pontes de hidrogênio ocorram entre os álcoois e a glicerol diminuindo ainda mais a solubilidade dos sais, ocorrendo desta forma a precipitação dos mesmos.

A consequência da diferença de interação de moléculas de sais em água ou em compostos orgânicos é devido ao valor de constante dielétrica (MULLIN, 1996).

A constante dielétrica de um solvente é a medida da facilidade com que o solvente pode isolar cargas opostas umas das outras. As moléculas do solvente isolam cargas ficando em volta de uma carga, com isso os pólos positivos das moléculas dos solventes circundam as cargas negativas enquanto os pólos negativos das moléculas do solvente rodeiam as cargas positivas. A interação entre um solvente e um íon ou uma molécula dissolvida naquele solvente é chamada solvatação. Quando um íon interage com um solvente polar, a carga não é mais localizada somente no íon, mas espalhada através das moléculas do solvente. Espalhando as cargas, as espécies carregadas se estabilizam.

Solventes polares têm altas constantes dielétricas, sendo bons em isolar (solvatar) cargas. Solventes apolares têm baixas constantes dielétricas e são isolantes pobres. A constante dielétrica dos anti-solventes utilizados está listada na Tabela 8 (BRUICE, 2006).

Tabela 8 - Constante dielétrica para o glicerol, etanol, isopropanol e n-butanol.

Solvente	Estrutura	Constante dielétrica (ϵ , em 25°C)
Água	H ₂ O	80,0
Glicerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	47,0
Etanol	C ₂ H ₅ OH	24,3
Isopropanol	C ₃ H ₇ OH	18,3
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH	17,1

3.5 RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

As resinas trocadoras de íons são poliácidos ou polibases de alto peso molecular os quais são insolúveis na maior parte de meios aquosos e não aquosos. Podem ser definidos como estruturas contendo grandes grupos de trocas polares unidos por uma rede de hidrocarbonetos

tridimensionais. Trocadores catiônicos podem conter grupos sulfônicos, fosfônicos, carboxílicos ou fenólicos. Trocadores de ânions podem conter grupos amônio quaternário de aminas primárias, secundárias e terciárias. (NACHOD; SHUBERT, 1965).

A Figura 13 mostra a estrutura parcial de um trocador de cátion; cada íon positivo ou negativo é rodeado por moléculas de água.

Figura 13 - Estrutura de um trocador catiônico que troca íons H^+ por Na^+ (ULLMANN'S et al., 1996).

Troca iônica é a base de um grande número de processos químicos o qual pode ser dividido em três categorias principais: substituição, separação e remoção de íons (ULLMANN'S et al., 1996).

1 – Substituição. O íon de importância pode ser recuperado da solução e trocado por um de menos valor. Similarmente, um íon tóxico, cianeto, por exemplo, pode ser removido da solução e substituído por um íon não tóxico.

2 - Separação. Uma solução contendo um número de diferentes íons passa através de uma coluna contendo grânulos de resina de troca iônica. Os íons são separados em ordem de maior afinidade com a resina.

3 – Remoção . Pelo uso de uma combinação de resinas catiônicas (na forma de H^+) e resina aniônica (na forma de OH^-), todos os íons são removidos e trocados por água (H^+OH^-). A solução é dessa forma desmineralizada.

As resinas trocadoras de íons são preparadas mediante introdução de grupos ionizáveis em uma matriz polimérica, por exemplo, uma resina de estireno-divinilbenzeno. A simples polimerização do estireno produz um polímero linear, como mostra a Figura 14:

Figura 14 - Polimerização do estireno (OHLWEILER, 1980).

A adição de um monômero bifuncional, como divinilbenzeno à mistura em processo de polimerização, por sua vez, une entre si as cadeias polistirênicas, originando um material com estrutura reticular tridimensional, mostrado na Figura 15:

Figura 15 - Estrutura reticular tridimensional de cadeias polistirênicas (OHLWEILER, 1980).

O grau de ligações cruzadas pode ser controlado por meio do teor de divinilbenzeno. As resinas costumam ser preparadas para conter 8-12 % de divinilbenzeno ou, conforme é usual dizer, 8-12% de ligações cruzadas (OHLWEILER, 1980).

3.5.1 Grupos funcionais

3.5.1.1 Resina de troca catiônica

Resina de troca catiônica pode ser separada em duas classes de acordo com seus grupos ativos (ULLMANN'S et al., 1996):

- 1) Ácidos fortes (grupos sulfônicos).
- 2) Ácidos fracos (grupos carboxílicos).

Resina de troca catiônica de ácidos fortes

Grânulos de poliestireno quimicamente inertes são tratados com ácido sulfúrico ou clorosulfônico concentrado para formar o ácido poliestireno 3-sulfônico, exemplificado na Figura 16 (ULLMANN'S et al., 1996).

Figura 16 - Ácido poliestireno 3-sulfônico (ULLMANN'S, 1996).

Quando o grupo funcional está na forma de hidrogênio e a resina esta em contato com um líquido contendo outros cátions, os íons de hidrogênio deixam a fase sólida e entram na fase líquida trocando de lugar com cátions da fase líquida, exemplificado na Figura 17:

Figura 17 - Esquema da resina catiônica de ácido forte na forma de hidrogênio trocando o cátion H^+ pelo cátion Na^+ presente na solução.

A fase líquida é livre de Na^+ e os grupos funcionais da resina são convertidos em sais de sódio. Cátions multivalentes são removidos de maneira similar. A neutralidade da carga elétrica deve ser mantida nas fases líquida e sólida (KIRK; OTHMER, 1996).

Resina de troca catiônica de ácido carboxílico fraco

As resinas de ácido fraco são quase sempre obtidas por hidrólise de polimetilacrilato ou poliácridonitrila para dar a matriz polimérica de ácido acrílico, como mostra a Figura 18 (ULLMANN'S et al., 1996).

Figura 18 - Matriz polimérica de ácido acrílico (ULLMANN'S et al., 1996).

Não tão versátil quanto aplicações em processos como as resinas de ácido forte, estas resinas são incluídas em numerosos sistemas onde capacidade alta de operações e grande facilidade na regeneração pode ser usada vantajosamente.

Trocadores de cátion de ácido fraco essencialmente não são hábeis trocadores de sais neutros como cloreto de sódio. Por outro lado, a troca é favorável quando o eletrólito é um sal de uma base forte e um ácido fraco, como mostra a Figura 19 (KIRK; OTHMER, 1996).

Figura 19 - Esquema da resina catiônica de ácido fraco trocando o cátion H^+ pelo cátion Na^+ presente na solução.

A forma de sódio nas resinas de ácidos fracos tem excepcionalmente alta seletividade para cátions divalentes em soluções neutra, básica e levemente ácida (Figura 20).

Figura 20 - Esquema da troca do cátion Na^+ presente na resina pelo cátion divalente Ca^{2+} presente na solução.

3.5.1.2 Resina de troca aniônica

Resina de troca aniônica de base forte

Resina de troca aniônica de base forte tem grupo amônio quaternário, $-\text{NR}_3\text{OH}^+$, onde R é normalmente CH_3 , como os locais da troca funcional. Essas resinas são usadas mais freqüentemente na forma de hidróxido para a redução de acidez, como mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Esquema da resina aniônica de base forte trocando o íon OH^- pelo íon Cl^- presente na solução.

Íons hidróxidos são liberados pela resina como ânions que são dissolvidos na fase líquida. O efeito é a eliminação da acidez no líquido e conversão da resina para a forma de sal. Tipicamente, a resina é restaurada para a forma de OH^- com 4 % de solução de NaOH .

A forma de hidróxido é também usada em aplicações para separação de sais (Figura 22):

Figura 22 - Esquema da resina aniônica de base forte sendo utilizada para a separação de sais, trocando o íon OH^- da resina pelo íon Cl^- presente na solução.

Resinas aniônicas de base forte na forma de sal são usadas para remover outros ânions pelo qual a resina tem maior seletividade, exemplificado na Figura 23 (KIRK; OTHMER, 1996).

Figura 23 - Esquema da resina aniônica de base forte na forma de sal trocando o íon Cl^- pelo íon SO_4^{2-} presente na solução.

Resina de troca aniônica de base fraca

Resinas trocadoras de ânions de base fraca podem ter aminas primárias, secundárias ou terciárias como grupo funcional. A amina terciária $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ é a mais comum. Resinas de base fraca são freqüentemente preferidas para a remoção de ácidos fortes em relação à resina de base forte, devido a sua maior facilidade de regeneração, mostrado na Figura 24:

Figura 24 – Esquema da resina trocadora de ânion de base fraca utilizada para a remoção do ânion Cl^- presente na solução pelo ânion OH^- da resina.

A maioria de trocadores aniônicos de base fraca adsorve ácidos orgânicos fortes como ácido fórmico e ácido acético, mas não removem ácidos orgânicos fracos como ácido carbônico ou ácido silícico.

Resinas de base fraca quando na forma de base fraca não são capazes de separar sais neutros como cloreto de sódio. Resinas de base fraca na forma de sais trocam anions para a fase líquida se outros ânions pelo qual a resina tem grande seletividade estejam presentes, como mostra a Figura 25 (KIRK; OTHMER, 1996):

Figura 25 - Esquema da resina de base fraca na forma de sal no qual troca o ânion Cl^- da resina pelo ânion CrO_4^{2-} presente na solução.

3.5.2 Aplicações da troca iônica

São muitas as aplicações de resinas de troca iônica, os quais incluem (NACHOD; SHUBERT, 1965):

1. Remoção de cátions e ânions indesejáveis de água para beber e de alimentação da caldeira.
2. Produção de água deionizada.
3. Tratamento de efluentes para a purificação de alguns licores e para a recuperação de pequenas quantidades de substâncias inorgânicas e orgânicas.
4. Purificação química de compostos orgânicos e inorgânicos.
5. Aplicação em química analítica.
6. Separação de misturas iônicas.

O princípio fundamental das aplicações de troca iônica é baseado em alguns simples fatos que envolvem as reações de troca:

1. Equivalência de troca.
2. Preferências na seletividade ou afinidade dos íons de troca por um íon relativo a outro, incluindo os casos em que as afinidades dos íons são modificadas pelo uso de agentes complexantes ou quelantes.
3. Exclusão de Donnan, a habilidade, sob a maioria das circunstâncias, das resinas excluírem íons, mas não, em geral, substâncias não dissociadas.
4. Efeito de seleção, a inabilidade de íons muito grandes ou polímeros ser absorvido a uma extensão apreciável (em parte por causa de uma baixa taxa de absorção).
5. Diferenças em taxas de migração das substâncias absorvidas na coluna.

6. Inchamento, área de superfície, e outras propriedades mecânicas.

As numerosas aplicações dos trocadores iônicos são feitas com o conhecimento das propriedades químicas e físicas dos trocadores iônicos e das substâncias químicas presentes na solução.

3.6 PLANEJAMENTO DE MISTURA

Em algumas situações experimentais os fatores não podem variar independentemente uns dos outros. Um exemplo dessa situação é em experimentos de misturas.

Muitos materiais são misturas de vários componentes (ingredientes). As características de alguns materiais, como a qualidade do produto produzido, dependem das proporções dos componentes na mistura. Por exemplo, aço inoxidável é a mistura de ferro, carbono, níquel e cromo, e a qualidade do aço depende das proporções de cada um dos quatro componentes na liga. Outro exemplo é a viscosidade de um detergente líquido, onde a viscosidade depende das proporções dos componentes água, etanol, uréia e xileno sulfonato de sódio (CORNELL, 1990).

Em experimentos fatoriais é estudado o efeito sobre alguma quantidade observada (a resposta) da variação de dois ou mais fatores, tais como temperatura e tempo. A série de valores ou níveis de cada fator escolhido e certas combinações dos níveis dos fatores são testados. Em um projeto fatorial completo todas as combinações dos níveis de todos os fatores são testados. O objetivo de um experimento fatorial é medir a variação na resposta quando se muda o nível de cada fator, enquanto mantêm-se os níveis de outros fatores fixados. Tais mudanças nas respostas são causadas pelos efeitos principais e/ou efeitos de interação entre os fatores (AKHNAZAROVA, KAFAROV, 1982; CORNELL, 1990).

A diferença entre um planejamento fatorial e um planejamento de mistura é que neste último, as variáveis controláveis representam as proporções da mistura (expressas em volume, massa ou fração molar). Logo existe uma restrição imposta por estas proporções.

As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes; elas devem ser não negativas, eq. (2), e se forem expressas como frações da mistura, a soma das proporções deve

ser igual a 1, eq. (3). Assim, se o número de componentes na mistura é denotado por “q” e se a proporção dos componentes na mistura é representado por x_i , então (eq. (2)).

$$x_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (2)$$

Tendo, dessa forma a eq. (3):

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1,0 \quad (3)$$

Na eq. (3) a soma das proporções dos componentes não negativos é um (1), o que mostra que as proporções x_i são variáveis dependentes. Isso significa que se aumentar a proporção de um componente na mistura, a proporção correspondente a pelo menos um dos outros componentes deve diminuir. Dessa forma, em experimentos de mistura a região experimental ou espaço fator de interesse, que é definido pelos valores de x_i , é diferente do espaço fator associado com os experimentos fatoriais. Por exemplo, em um experimento fatorial onde z_i representa as variáveis codificadas ± 1 o espaço fator é um cubóide K-dimensional (quadrado se $K = 2$ e cubo se $K = 3$). Em experimentos de mistura o espaço fator é limitado por um sistema de coordenadas simplex, com (q-1) dimensões.

Além das restrições naturais mostradas nas eq. (2) e (3), podem-se também ter restrições superiores e inferiores dos teores dos componentes na mistura, por motivos tecnológicos ou econômicos, entre outros. Tais restrições são escritas conforme a equação (4).

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1,0 \quad i = 1, \dots, q \quad (4)$$

Onde L_i é o limite inferior e U_i limite superior. Algum L_i pode ser zero e algum U_i pode ser um, indicando que o componente está livre de limitações (CORNELL, 1990).

O sistema coordenado para problemas de mistura é chamado de sistema de coordenadas simplex. Por exemplo, para três componentes, as coordenadas podem ser plotadas em um gráfico triangular. O triângulo é equilátero e as linhas que são paralelas aos três lados do triângulo indicam a variação do componente do vértice correspondente, variando de zero no lado oposto a

1 no referido vértice, como mostra a Figura 26 (AKHNAZAROVA, KAFAROV, 1982; CORNELL, 1990).

Figura 26 - Coordenada triangular para um sistema com três componentes.

Os vértices do triângulo representam a substância pura e são denotadas por $x_i = 1$, $x_j = x_k = 0$ para $i, j, k = 1, 2, 3$ e $i \neq j \neq k$. O centróide do triângulo corresponde as misturas com iguais proporções ($\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$) de cada um dos três componentes. Os pontos no interior do triângulo representam misturas no qual nenhum dos componentes podem ser zero, ou seja, $x_1 > 0$, $x_2 > 0$ e $x_3 > 0$.

Na maioria dos experimentos de mistura o objetivo principal é estudar os efeitos dos ingredientes ou alguma característica mensurável das misturas (ou resposta) na tentativa de encontrar a mistura que produz que apresente melhor desempenho.

Os dados experimentais são definidos em escala quantitativa podendo ser o rendimento ou outra propriedade física de um produto formado por uma mistura.

Como outros experimentos de superfície de resposta, os dados de mistura são gerados usando um projeto experimental, onde um modelo polinomial é ajustado aos dados e os contornos das superfícies de resposta são examinados para encontrar a região de interesse.

O objetivo do projeto experimental é modelar a superfície de mistura com polinômios denominados formas canônicas de Scheffée para misturas. Por meio destes modelos é possível prever para qualquer proporção de ingredientes a resposta de interesse no espaço fator delimitado pelo projeto.

Para apoiar a equação polinomial que pode representar o comportamento da resposta sobre toda a região simplex, uma escolha natural seria uma com pontos que são posicionados uniformemente sobre todo o espaço fator simplex. Tal projeto é denominado de simplex lattice.

Para um sistema com 3 componentes ($q = 3$), o espaço fator para todas as possíveis misturas é um triângulo equilátero. Supondo que cada componente tome as proporções $x_i = 0, 0,5$ e 1 , para $i = 1, 2$ e 3 .

Há casos em que outros fatores (variáveis de processo) além de componentes de mistura, podem ter alguma influência nos efeitos das misturas dos componentes. A maneira de incluir esses fatores no projeto é fazer um planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo.

3.6.1 Inclusão de variáveis de processo em experimentos de mistura

As variáveis de processo são fatores em um experimento que não se constitui de nenhuma porção da mistura, embora quando os níveis são variados podem afetar as propriedades das misturas dos ingredientes.

Em um experimento onde variáveis de processo são estudadas juntamente com variáveis de mistura, o projeto combinado mais simples é o *lattice* em componentes de mistura, posicionado em cada ponto do arranjo fatorial construído para as variáveis de processo, ou seja, cada ponto no experimento de mistura é repetido para todas as combinações possíveis de níveis das variáveis de processo.

3.6.2 Projetos que consistem de Simplex-Lattices e arranjos fatoriais

Supondo que um experimento de mistura consista de “q” componentes e “n” variáveis de processo. O número de variáveis de processo pode ser qualquer número inteiro positivo, porém, na maioria das situações práticas, é razoável manter n pequeno ($n \leq 6$) desde que as propriedades de mistura dos componentes de mistura sejam também investigadas.

Na definição do experimento contendo componentes de misturas e variáveis de processo, tem-se que as regiões de interesse das variáveis de processo e dos componentes de misturas são um hiper cubo K-dimensional e um simplex (q-1) dimensional, respectivamente. A região de interesse combinada pelos componentes de misturas e pelas variáveis de processo tem dimensão $q - 1 + K$.

O projeto combinado pode ser configurado de duas maneiras:

- estabelece-se o projeto fatorial e em cada ponto fatorial superpõe-se o projeto de mistura;
- estabelece-se o projeto de mistura e posiciona-se o arranjo fatorial (das variáveis de processo) em cada ponto do projeto de mistura.

Por exemplo, supondo um projeto simplex centróide para ajuste de um modelo especial cúbico nos componentes de mistura, com 3 ingredientes, isto é, $q=3$, o modelo ajustado seria do tipo apresentado na eq. (5):

$$\eta_{SC} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

Onde x_i representa os componentes de mistura. Sendo o número de variáveis de processo igual a 2, então tem-se $z_1 = \pm 1$ e $z_2 = \pm 1$ em um arranjo fatorial 2^2 , considera-se o ajuste do modelo nas duas variáveis de processo de acordo com a eq. (6):

$$\eta_{PV} = \alpha_0 + \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2 + \alpha_{12} z_1 z_2 \quad (6)$$

Os subscritos SC e PV nas eq. (5) e (6) são denotados para cúbico especial (*special cubic*) e variáveis de processo (*process variables*), respectivamente. O simplex-centróide combinado pelo projeto fatorial 2^2 é mostrado na Figura 27, de acordo com a configuração estabelecida no subitem (a).

Figura 27 - Projeto combinado definido como simplex centróide tri-componente incluído nos pontos fatoriais do arranjo 2^2 , consistindo de 28 combinações dos tratamentos. Sete pontos do simplex centróide definido para cada um dos 4 pontos ($2^2 = 4$) do arranjo fatorial.

O projeto combinado na Figura 27 é usado para coletar dados para ajustar o modelo combinado nos componentes de mistura e as variáveis de processo. Para expressar a forma do modelo combinado correspondente aos modelos das eq. (5) e (6), é escrito $\beta_i(z)$, $\beta_{ij}(z)$, e $\beta_{123}(z)$, $i, j = 1, 2, 3$, $i < j$, para indicar que os parâmetros β_i , β_{ij} , e β_{123} na eq. (4) são funções dos pontos de z_1 e z_2 . Então o modelo combinado é descrito na eq. (7) e (8):

$$\eta(x, z) = \beta_1(z)x_1 + \beta_2(z)x_2 + \beta_3(z)x_3 + \beta_{12}(z)x_1x_2 + \beta_{13}(z)x_1x_3 + \beta_{23}(z)x_2x_3 + \beta_{123}(z)x_1x_2x_3 \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
\eta(x, z) = & \sum_{i=1}^3 \gamma_i^0 x_i + \sum_{i<j}^3 \gamma_{ij}^0 x_i x_j + \gamma_{123}^0 x_1 x_2 x_3 \\
& + \sum_{i=1}^2 \left[\sum_{i=1}^3 \gamma_i^l x_i + \sum_{i<j}^3 \gamma_{ij}^l x_i x_j + \gamma_{123}^l x_1 x_2 x_3 \right] z_i \\
& + \left[\sum_{i=1}^3 \gamma_i^{12} x_i + \sum_{i<j}^3 \gamma_{ij}^{12} x_i x_j + \gamma_{123}^{12} x_1 x_2 x_3 \right] z_1 z_2
\end{aligned} \tag{8}$$

Em que na eq. (8), γ_i^0 substitui $\alpha_0 \beta_i$, γ_i^l substitui $\alpha_l \beta_i, \dots$, γ_{Sr}^λ substitui $\alpha_\lambda \beta_{Sr}$ e assim por diante; $\lambda \in \{0,1,2,12\}$ e indica os coeficientes do projeto fatorial e $Sr \in \{1,2,3,12,13,23,123\}$ e indica os coeficientes de mistura.

Como exemplo, com $q = 3$ e $K = 2$, a eq. (8) tem os seguintes coeficientes mostrados na eq.(9).

$$\begin{aligned}
\eta(x, z) = & \gamma_1^0 x_1 + \gamma_2^0 x_2 + \gamma_3^0 x_3 + \gamma_{12}^0 x_1 x_2 + \gamma_{13}^0 x_1 x_3 + \gamma_{23}^0 x_2 x_3 + \gamma_1^1 x_1 z_1 \\
& + \gamma_2^1 x_2 z_1 + \gamma_3^1 x_3 z_1 + \gamma_{12}^1 x_1 x_2 z_1 + \gamma_{13}^1 x_1 x_3 z_1 + \gamma_{23}^1 x_2 x_3 z_1 \\
& + \gamma_1^2 x_1 z_2 + \gamma_2^2 x_2 z_2 + \gamma_3^2 x_3 z_2 + \gamma_{12}^2 x_1 x_2 z_2 + \gamma_{13}^2 x_1 x_3 z_2 \\
& + \gamma_{23}^2 x_2 x_3 z_2 + \gamma_1^{12} x_1 z_1 z_2 + \gamma_2^{12} x_2 z_1 z_2 + \gamma_3^{12} x_3 z_1 z_2 \\
& + \gamma_{12}^{12} x_1 x_2 z_1 z_2 + \gamma_{13}^{12} x_1 x_3 z_1 z_2 + \gamma_{23}^{12} x_2 x_3 z_1 z_2 + \varepsilon
\end{aligned} \tag{9}$$

Nota-se que para um projeto especial cúbico incluído em um fatorial 2^2 , geram-se 24 coeficientes γ .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nas instalações do Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM) localizado no departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo. Neste capítulo são descritos equipamentos e reagentes utilizados nos experimentos, assim como o método de planejamento, realização e análise dos resultados.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

- balança analítica (Ohaus, precisão 0,0001 g);
- estufa (FABBE, modelo 119, 1800 W);
- placa de agitação e aquecimento (Quimis, modelo 261-2, 300 W);
- pHmetro (Quimis, modelo 400 A, 50 W);
- bomba de vácuo (Marconi, modelo MA053);
- condutivímetro (Marte, modelo MB-11);
- sistema para manter a amostra em temperatura controlada;
- termômetro;
- colunas de troca iônica. (2 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento).

4.1.2 Reagentes

- glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel, fornecida pela empresa BIOCAPITAL;
- solução de ácido sulfúrico 6 N (Dinâmica);
- solução de ácido clorídrico 6 N (F. Maia);
- solução de hidróxido de sódio 6 N (Synth);
- etanol (Synth, 99,5 %)
- n-butanol (Synth, 99,4 %)
- isopropanol (Synth, 99,5 %)
- glicerina previamente hidrolisada com ácido sulfúrico 6 N;
- glicerina previamente hidrolisada com ácido clorídrico 6 N;
- glicerina loira (BIOCAPITAL);
- terra diatomácea (perfiltra, Synth, código 00D1015.08.AG);
- papel filtro qualitativo (J. Prolab, gramatura 80 g/m², espessura 205 µm)
- água destilada. ($k < 10 \mu\text{S/cm}$);
- resina catiônica macroporosa fortemente ácida (C160, grupo funcional ácido sulfônico, fornecido pela empresa Purolite);
- resina aniônica macroporosa de base fraca (A133S, grupo funcional amina terciária, fornecido pela empresa Purolite)
- solução de ácido clorídrico 5 % (Synth);
- solução de hidróxido de sódio 6 % (Synth).

4.2 MÉTODO DE EXECUÇÃO

A reação de um triglicerídeo com o metanol, utilizando como catalisador básico o metóxido de sódio, comercialmente conhecido como alcoolato de sódio, produz o biodiesel (éster metílico) e a

glicerina. Juntamente com a glicerina, co-produto da reação, estão frações de reagentes e outros compostos provenientes de reações paralelas, como sabão, glicerato de sódio, água, metanol, triglicerídeos e metóxido de sódio. A Figura 28 mostra as etapas de reação.

Figura 28 - Reações que ocorrem durante a produção de biodiesel (elaboração própria).

A rota de purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel proposta neste trabalho inclui as seguintes etapas:

- Hidrólise ácida: reação do sabão presente na amostra de glicerina bruta em ácido graxo e transformar glicerato de sódio em glicerol;
- Processo utilizando o efeito "salting-out": retirar sais e gorduras;
- Resina de troca iônica: retirar traços de sal e substâncias responsáveis pela coloração escura da glicerina.

Após passar pela resina de troca iônica, a glicerina estará em solução (10%) e seguirá para a etapa de evaporação que é estudada em nosso grupo de pesquisa pela aluna de doutorado Evelyn Gutierrez Oppe e pela aluna de mestrado Sandra Petto.

4.2.1 Hidrólise ácida dos sabões presentes na amostra de glicerina bruta

4.2.1.1 Testes preliminares para a hidrólise ácida

Foram feitos três testes preliminares a fim de observar o comportamento da amostra com a hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4), quanto ao volume necessário de ácido a ser adicionado para obter o valor de pH entre 4,0 - 4,6 e o tempo de reação necessário para que ocorresse a maior conversão dos sabões em ácidos graxos. Obter a condição de valor do pH entre 4,0-4,6 é importante porque esta é a faixa de pH descrito na literatura onde ocorre a conversão de sabões presentes na amostra em ácidos graxos. A verificação do tempo de reação é importante porque, neste caso, a amostra de glicerina bruta é bem heterogênea e isso poderia dificultar a reação de hidrólise. Portanto, alguns cuidados especiais foram tomados, como tempo de agitação e temperatura ideais para a reação ser completa.

O procedimento adotado para a realização dos teste foi: aqueceu-se a glicerina bruta à 60 °C em estufa até liquefazê-la totalmente para manipulá-la de maneira mais eficiente. A glicerina bruta proveniente do biodiesel, neste caso, é sólida devido às cadeias presentes na estrutura do triglicerídeo utilizada na produção do biodiesel, que é proveniente de sebo bovino. Como durante a produção do biodiesel forma sabão e ácido graxo, essas substâncias ficam misturadas com a glicerina fazendo com que ela solidifique a temperatura ambiente. Essas cadeias são formadas principalmente por ácido oleico (39-50 %), ácido esteárico (14-29 %) e ácido palmítico (24-33 %) que tem ponto de fusão, respectivamente, 13,4 °C, 69,6 °C e 62,9 °C, tornando a glicerina bruta sólida à temperatura ambiente (ULLMANN'S et al.,1988).

Em um béquer pesaram-se 50 g no primeiro teste e 100 g de glicerina bruta nos outros dois testes. O béquer com a glicerina foi colocado em uma placa de agitação e aquecimento entre 55-60 °C, então adicionou-se lentamente com uma bureta H_2SO_4 6 N (vazão cerca de 1 mL/minuto), até o valor de pH próximo a 4, medido com a ajuda do pHmetro (Quimis, modelo 400A). Após obter o valor de pH próximo a 4, a cada 10 minutos verificou-se o valor de pH durante 150 minutos para o primeiro teste e 210 minutos para os outros dois testes. O tempo para a verificação do valor de

pH nos testes preliminares não foi previamente estipulado, pois a intenção foi verificar quanto tempo de reação era necessário, após a adição de ácido, para atingir valores constantes de pH.

Com estes testes preliminares foi possível ter a idéia do comportamento do valor pH da amostra com relação ao tempo de reação, e a partir deles foi estipulado o planejamento experimental para esta etapa, onde foi feito um estudo para avaliar se a temperatura e o tempo de reação influenciavam nas respostas de pH e na massa de glicerina separada. Definiu-se que seria testado, além da hidrólise com ácido sulfúrico, a hidrólise com ácido clorídrico (6 N), a fim de verificar qual o ácido era o mais apropriado para o nosso estudo. Observou-se, pelos testes preliminares, que os volumes de ácido adicionado em cada amostra não são sempre os mesmos. Isto ocorre devido às amostras de glicerina bruta serem bastante heterogêneas e diferentes nas quantidades dos compostos presentes, o que inviabilizou obter uma relação volume de ácido adicionado/quantidade de glicerina bruta. Como a obtenção do valor de pH entre 4 - 4,6 é um fator importante nesta reação de hidrólise ácida para a conversão de sabões em ácidos graxos, definiu-se que a quantidade de ácido não seria previamente estipulada, e sim adicionado conforme o necessário para a obtenção do pH 4,0 ($\pm 0,5$). Também definiu-se que o pH seria uma resposta do andamento da reação.

Com base nos testes preliminares foi feito um planejamento experimental variando o tempo de reação após a adição do ácido e obter o valor de pH desejado, que ficou estipulado em 4,0 com erro experimental de $\pm 0,5$ e a temperatura de reação para os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl), ambos 6 N. Então realizou-se um planejamento fatorial com 2 pontos centrais, como descrito no item 5.1.2.

4.2.1.2 Hidrólise ácida dos sabões presentes na glicerina bruta conforme o planejamento experimental

Aqueceu-se a glicerina bruta a 60 °C na estufa, pois à temperatura ambiente a amostra é sólida, como pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 - Glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel.

Depois da glicerina bruta estar completamente líquida, em um béquer pesou-se cerca de 100 g de glicerina bruta, anotou-se a massa exata, e então colocou-se o béquer com a glicerina em uma placa de agitação magnética e aquecimento.

A temperatura de reação foi especificada para cada teste mostrado no item 4.3.1 do planejamento experimental. Adicionou-se lentamente com ajuda de uma bureta (vazão de aproximadamente 1 mL/minuto), H_2SO_4 ou HCl , ambos 6 N (Figura 30), seguindo o planejamento experimental do item 4.3.1. Durante a reação o valor de pH da amostra foi verificado até atingir valor de pH próximo de 4,0, com faixa de pH variável de $\pm 0,5$, determinado pela leitura no pHmetro (Quimis, modelo 400A) que foi feito conforme a norma ASTM D 1293–99 (2005).⁸

Figura 30 - Hidrólise ácida dos sabões presentes na glicerina bruta.

⁸ Informação retirada do site de pesquisa (http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=38397) intitulado “Standard Test Methods for pH of Water”. Acessado no dia 10 de março de 2008.

Após obter o valor de pH próximo de 4,0 ($\pm 0,5$), interrompeu-se a adição do ácido e a amostra seguiu sob agitação e aquecimento na temperatura e no tempo estipulado pelo planejamento experimental (item 4.3.1). A cada 10 minutos o valor de pH foi verificado com a ajuda do pHmetro para acompanhar a variação do pH com o tempo. Anotou-se o valor de pH da amostra ao final do tempo estipulado para cada reação, verificando se ocorria variações significativas no valor do pH no momento da última adição do ácido até o momento do fim da reação (hidrólise ácida) estipulada para cada teste.

Após este procedimento, a amostra hidrolisada foi colocada em funil de separação onde ficou decantando por cerca de 5 horas para a hidrólise com ácido sulfúrico e por 2 horas para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico. Notou-se que para a glicerina hidrolisada com H_2SO_4 , foram obtidos melhores resultados na separação da glicerina dos ácidos graxos quando a amostra hidrolisada era aquecida a 50 °C. As separações da glicerina dos ácidos graxos foram realizadas em aproximadamente 4 etapas. O ácido graxo é a fase leve, ficando como sobrenadante, enquanto que a glicerina depositou-se na parte inferior (Figura 31) onde foi retirada e armazenada em um béquer. A glicerina retirada teve o pH ajustado com NaOH 6N para a próxima etapa, em que o pH da glicerina varia conforme mostra o planejamento experimental para o salting-out (item 4.3.2).

Figura 31 - Separação da glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico. (parte inferior)
dos ácidos graxos.

4.2.2 Precipitação de sais usando o efeito “Salting-out”

4.2.2.1 Testes preliminares para a precipitação de sais usando o efeito “Salting-out”

Os testes preliminares para a precipitação de sais usando o efeito “salting-out” foram feitos para identificar a melhor proporção de álcool e glicerina que favorecesse a precipitação dos sais presente na glicerina, e o tempo necessário para que esses sais precipitassem. O álcool testado nos testes preliminares foi o isopropanol pelo fato deste álcool ter sido utilizado nos testes anteriores realizados no laboratório de separações térmicas e mecânicas no trabalho de mestrado da aluna Evelyn Edith Gutiérrez Oppe. A glicerina utilizada foi a separada após a reação de hidrólise com ácido sulfúrico no qual o valor de pH estava entre 4,5-5,5. O isopropanol foi testado nas proporções 1:1 (25 mL: 25 mL) e 2:1 (50 mL: 25 mL) em relação à glicerina na temperatura de 20 °C.

A partir dos testes experimentais definiu-se a proporção de álcool:glicerina e o tempo de precipitação. Para o estudo do efeito “salting-out” estabeleceu-se que outros alcoóis seriam testados, sendo eles, etanol, isopropanol e n-butanol, em diferentes proporções especificados no planejamento de mistura mostrado no item 4.3.2. Também definiu-se que seriam estudados a precipitação desses sais em condições diferentes de temperatura (15 °C, 20 °C e 25 °C) e valores de pH da glicerina nas condições de 5,0, que é o valor de pH que a amostra sai da etapa de hidrólise ácida, condição neutra (pH = 7,0) e condição básica (pH = 9,0). O estudo da variação da temperatura e pH foi feito para avaliar se havia uma temperatura e pH em que favorecesse a precipitação dos sais.

Os testes foram planejados para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Para esse estudo foi feito um planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo explicadas no item 4.3.2.

Após a realização dos testes com a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico seguindo o planejamento experimental, e já tendo especificado os alcoóis e suas devidas proporções, foram feitos testes preliminares com a solução hidrolisada com ácido clorídrico testando as sete

proporções de álcool, com a glicerina em pH 7 e temperatura de 20°C seguindo a preparação das amostras explicado no item 4.2.2.2 e a filtração no item 4.2.2.3.

4.2.2.2 Preparação das amostras conforme o planejamento de mistura com inclusão de variáveis.

Primeiramente, 25 mL de glicerina separada após a hidrólise foram inseridas em um erlenmeyer previamente tarado na balança analítica (Ohaus) e anotada a massa. O valor pH da glicerina era de 5,0, 7,0 ou 9,0, de acordo com o planejamento experimental (Tabela 10). Com auxílio de uma proveta de 50 mL adicionou-se 50 mL da solução alcoólica (nas proporções especificadas na Tabela 10) no erlenmeyer em que estava a glicerina anteriormente adicionada, pesando novamente o erlenmeyer em que estavam a glicerina e a solução alcoólica adicionada, tendo dessa forma a massa da solução glicerina e solução alcoólica. Agitou-se a solução e esta permaneceu em repouso por 24 horas à temperatura de 15, 20 ou 25 °C, segundo planejamento experimental. A Figura 32 exibe a amostra de glicerina e solução alcoólica (neste caso etanol) em repouso. Esta foto mostrada na Figura 32 foi capturada durante os testes realizados em maior escala que estão mostrados no item 5.4. Na Figura 32 fica claramente visível a separação das fases, onde os sais precipitam juntamente com gorduras presentes na glicerina.

Figura 32 - Efeito “salting-out” para a solução de glicerina e etanol

Para manter as amostras na temperatura especificada para cada teste, adotou-se o seguinte procedimento: para a temperatura de 15 °C, primeiramente foi feita uma calibração utilizando gelo. A variação de temperatura foi acompanhada para avaliar qual a quantidade e a frequência de adição de gelo para manter a 15 °C, controlada por um termômetro dentro da caixa. Para garantir que a temperatura era a mesma no interior da caixa foi inserido um ventilador.

Após essa observação visual foi estabelecida a adição de gelo em um intervalo de duas horas e, como a amostra permanecia em repouso por 24 horas, na parte da noite foi colocada uma quantidade maior de gelo, para que o sistema não tivesse a temperatura superior a 15 °C, porém houve uma variação maior de temperatura, pois a temperatura atingia 10 °C inicialmente.

Para a execução dos testes na temperatura de 25 °C uma lâmpada foi inserida dentro da caixa, e ligada em um temporizador, que permitia que a lâmpada fosse ligada e desligada dentro da caixa, permitindo também estipular o intervalo de tempo para que a lâmpada ligasse e o tempo em que ela permanecia acesa. Foi feita uma calibração inicial para testar qual o intervalo de tempo para ligar e o tempo que era necessário que a lâmpada ficasse acesa, o qual ficou estabelecido que a lâmpada ligava-se e desligava-se em um intervalo de 15 segundos e ficava acesa por 10 segundos. Com esse intervalo de tempo foi possível manter a temperatura de 25 °C dentro da caixa, com variação de temperatura de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Os testes em que a amostra ficava em temperatura de 20 °C foram feitos sem a necessidade de um equipamento para controlar a temperatura, pois 20 °C é a temperatura usual do laboratório, portanto a amostra permaneceu descansando as vinte e quatro horas na bancada do laboratório.

4.2.2.3 Filtração

Após 24 horas de repouso da amostra de álcool e glicerina deu-se início à segunda parte do procedimento experimental: pesou-se 0,2 gramas de terra diatomácea e adicionou-se à solução de glicerina e álcool preparada previamente, agitando a solução manualmente por cerca de 1 minuto. Optou-se pela terra diatomácea por esta ser um auxiliar de filtração e ser amplamente utilizada nas mais diversas filtrações de partículas sólidas. Pesou-se o papel filtro e anotou-se a massa

antes de filtrar a solução. Utilizando um funil de Buchner filtrou-se a solução com a ajuda de uma bomba de vácuo (Marconi, modelo MA053). O papel filtro juntamente com a massa de sólido retida durante a filtração foi levada à estufa onde permaneceu por uma hora a 80 °C. Após esse tempo, pesou-se o papel filtro e a massa retida, descontando o valor de massa total contida no papel filtro da massa adicionada de terra diatomácea (0,2 g) e também a massa do papel filtro, obtendo, assim, a massa total de sólidos retidos, mostrados na Figura 33(a). A Figura 33(b) mostra o sólido retido para os experimentos realizados em maior escala, explicados no item 5.4.

(a)

(b)

Figura 33 - Massa retida após a filtração (a) para a glicerina filtrada seguindo o planejamento experimental e (b) para a glicerina filtrada nos experimentos realizados em maior escala.

O filtrado foi colocado em um recipiente com tampa (Figura 34), adicionou-se água na proporção adequada (70 %, melhor explicado no item 5.2.1) e mediu-se a condutividade elétrica para saber o quanto restou de sais na solução. O valor de condutividade elétrica é muito importante nesse estudo, pois ele é o parâmetro principal da eficiência do processo, quanto menor o valor da condutividade elétrica após o efeito “salting-out” melhor foi a retirada de sais da glicerina. A condutividade elétrica foi medida conforme a norma American Society for Testing and Materials (ASTM D1125-95 (2005)).⁹

⁹ Informação retirada do site de pesquisa (http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=40096) intitulado “Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water”. Acessado no dia 10 de março de 2008.

Figura 34 - Recipiente com tampa para armazenamento das soluções de glicerina filtrada

4.2.3 Troca Iônica

Três amostras de glicerina de diferentes lotes, sendo GB₂ a glicerina bruta lote número 2, GB₃ a glicerina bruta lote número 3 e GL a glicerina loira (Figura 35), após o processo usando o efeito “salting-out” foram diluídas com 70 % de água e então percoladas, primeiramente, na resina de troca catiônica de ácido forte (C160, grupo funcional ácido sulfônico, fornecido pela empresa Purolite) para a remoção do cátion Na⁺ presente na solução, e na sequência pela resina aniônica macroporosa de base fraca (A133S, grupo funcional amina terciária, fornecido pela empresa Purolite) para a remoção do ânion SO₄⁻ presente na solução. As resinas podem ser visualizadas na Figura 36.

Figura 35 - Três amostras (GB₂, GB₃ e GL) de solução de glicerina .

Figura 36 - Resinas de troca catiônica (esquerda) e resina de troca aniônica (direita).

A velocidade de passagem da solução especificada pelo fornecedor, a empresa Purolite, é de 5 BV/h, porém a velocidade de passagem nos experimentos foi de 2,73 BV/h para a GB₂, 3,47 BV/h para a GB₃ e 3,18 BV/h para a GL. Utilizou-se um litro de cada uma das soluções e o volume utilizado de cada resina foi de 157,08 cm³, pois o diâmetro da coluna é de 2 cm e a altura que foi preenchida de resina foi de 50 cm.

A condutividade elétrica da solução glicerina-etanol-água foi medida antes da solução percolar a resina. Durante a percolação a condutividade elétrica foi medida a cada 10 minutos para o controle de tempo de campanha e para saber quando era necessária a regeneração das colunas, utilizando solução de ácido clorídrico (5 %) para a regeneração da resina de troca catiônica e solução de hidróxido de sódio (6 %) para a resina de troca aniônica. A condutividade elétrica foi medida conforme a norma ASTM D1125-95 (2005).⁹

As três soluções foram passadas em sequência para saber o tempo de campanha das resinas, escrito mais detalhadamente no item 5.3.1.

O objetivo desta etapa foi remover os sais remanescentes do processo salting-out até a obtenção de condutividade menor que 10 µS/cm. Esta etapa, além da remoção dos sais Na₂SO₄ presentes na glicerina, também remove as substâncias responsáveis pela coloração escura da glicerina, obtendo uma solução incolor no fim do processo de troca iônica, mostrados na Figura 35.

Figura 37 – Glicerina após passar pelas colunas de troca iônica.

4.2.4 Análise de teor de glicerol

As análises de teor de glicerol foram feitas no Laboratório de Petrofluid, localizado no departamento de engenharia química, segundo o método da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) descrito no “Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives”¹⁰. O método seguido foi o III.A.1 que é determinação do conteúdo de glicerol.

4.2.5 Etapas de purificação dos diferentes lotes de glicerina bruta proveniente do biodiesel

A purificação dos diferentes lotes de glicerina bruta foi feita seguindo as condições estabelecidas como ótimas para a etapa de hidrólise ácida e para o efeito “salting-out”, seguindo a metodologia

¹⁰ Informação retirada do site de pesquisa “<http://www.iupac.org/publications/pac/1982/pdf/5406x1257.pdf>”, intitulado Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Acessado no dia 15 de novembro de 2008.

descrita nos itens 4.2.1.2 e 4.2.2.2, respectivamente. A troca iônica foi feita seguindo o método descrito no item 4.2.3 e o teor de glicerol foi feito seguindo o método do “Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives”¹⁰.

4.3 MÉTODO DE PLANEJAMENTO

4.3.1 Hidrólise ácida seguindo o método de planejamento

Para a realização dos ensaios empregando a metodologia anteriormente descrita para a hidrólise ácida (item 4.2.1.2) e acompanhar o desempenho dos testes, foi montado um planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais, tendo como variáveis de processo a temperatura e o tempo de reação, e como respostas o pH da solução e a massa de glicerina separada.

Os valores de temperatura da reação estudados foram 60 °C, que é o valor de temperatura realizada a reação de hidrólise para a glicerina bruta encontrada na literatura (BAILEY, 2005), e valores acima e a baixo da temperatura de referência, ou seja, 70 °C e 50 °C. Estes valores de temperatura foram estudados para avaliar a influência da temperatura na reação de hidrólise na glicerina bruta e encontrar a temperatura em que tivesse uma maior conversão de sabões em ácido graxo. Outra variável estudada foi o tempo de reação. A intenção foi estudar se o tempo de reação influenciava na maior conversão de sabões em ácidos graxos, pois a amostra de glicerina bruta é bastante heterogênea e isso poderia influenciar na reação. Os valores de tempo de reação estipulados foram determinados com base nos testes preliminares em que foram medidos os valores de pH em 150 e 210 minutos. Tomou-se o valor de referência como 210 minutos e então estudou-se tempo de reação inferior (180 minutos) e superior (240 minutos) ao valor de referência.

A reação foi acompanhada através da medida do valor de pH realizada a cada 10 minutos após a ultima adição de ácido. O objetivo era que chegasse um ponto em que o valor de pH se tornasse constante, indicando que a reação estava completa. A variação do valor de pH é uma indicação

do andamento da reação, pois segundo a literatura a reação seria completa quando a solução estivesse em pH entre 4 - 4,6 (KIRK, 1947; MINER 1953). Para isso, o valor de pH da solução no fim do tempo de reação estipulado pelo planejamento foi uma resposta pela importância de se obter o valor de pH desejado para a conversão de sabões em ácido graxo. A quantidade de ácido adicionada não pode ser fixada para todos os experimentos pelo fato das amostras serem levemente diferente umas das outras quanto a quantidade de sabões presentes, sendo difícil obter o valor de pH desejado para todas as amostras com o mesmo volume de ácido adicionado.

Estes testes foram realizados para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico e ácido clorídrico, resultando em 12 experimentos. Os valores reais e os codificados de temperatura e tempo estão descritos na Tabela 9, conforme mostra o planejamento fatorial.

Tabela 9 - Valores reais e codificados de temperatura e tempo para os experimentos realizados na hidrólise com ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

Ensaio n°	Variáveis de processo			
	(W ₁)Temp. (°C)		(W ₂)Tempo (min)	
1	50 ^a	(-1) ^b	180	(-1)
2	70	(+1)	180	(-1)
3	50	(-1)	240	(+1)
4	70	(+1)	240	(+1)
5	60	(0)	210	(0)
6	60	(0)	210	(0)

a e b ⇒ refere-se aos valores reais e codificados das variáveis de processo, respectivamente.

4.3.2 Precipitação de sais usando o efeito “Salting – out”

Para estudar os efeitos da temperatura, do pH e de soluções alcoólicas na separação de sais da glicerina, foi feito um planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo. Para isso, foram planejados 45 experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico e mais 45 experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico, em um planejamento de mistura em função da composição dos alcoóis - etanol (x_1), isopropanol (x_2), n-butanol (x_3) - e das

variáveis de processo: valor de pH e temperatura. Trinta e cinco experimentos são resultados do planejamento de mistura com inclusão de variáveis de processo realizados para cada condição de processo, em que são variadas as proporções de álcool. Na Tabela 10 mostra os sete ensaios realizados para os alcoóis em diferentes proporções, sendo três substâncias puras que são os vértices do triângulo, mais três pontos sobre as arestas que são misturas binárias. Nestas, cada componente participa com 50% das proporções ($1/2$ de x_1 , $1/2$ de x_2 e $1/2$ de x_3) e o sétimo ponto formado por uma mistura ternária no centro do triângulo ($1/3$ de x_1 , $1/3$ de x_2 e $1/3$ de x_3), como mostrado na Figura 38.

Figura 38 - Planejamento de mistura.

Os sete ensaios foram realizados em cada condição do processo, ou seja, para pH 5 e temperatura de 15 °C, para pH 9 e temperatura de 15 °C, para pH 5 e temperatura de 25 °C, para pH 9 e temperatura de 25 °C e para pH 7 e temperatura de 20 °C. As 10 repetições do ponto central foram feitas nas condições de pH 7 e temperatura de 20 °C, utilizando os sete ensaios para as diferentes proporções dos alcoóis com mais 3 repetições no ponto central do projeto de mistura, compondo assim, 45 experimentos. O esquema do planejamento de mistura com variáveis de processo está mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Planejamento de mistura com variáveis de processo para os testes usando o efeito “salting-out”.

Variáveis de processo	Ensaio do projeto fatorial 2^2 com 1 ponto central									
	A		B		C		D		E	
pH	5 ^a	(-1) ^b	9	(+1)	5	(-1)	9	(+1)	7	(0)
Temperatura (°C)	15	(-1)	15	(-1)	25	(+1)	25	(+1)	20	(0)
Projeto de mistura realizado em cada condição (A, B, C, D e E) do projeto fatorial					Esquema do projeto de mistura com inclusão de variáveis de processo (pH e temp.)					
Ensaio n°	Etanol		Isoprop		Butanol					
	x ₁	x ₂	x ₂	x ₃	x ₃					
1	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00					
3	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00					
4	0,50	0,50	0,00	0,00	0,00					
5	0,00	0,50	0,50	0,50	0,50					
6	0,50	0,00	0,00	0,50	0,50					
7	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33					

A, B, C D e E $\Rightarrow$ diferentes condições correspondentes ao planejamento fatorial 2^2 com um ponto central

a e b $\Rightarrow$ refere-se aos valores reais e codificados das variáveis de processo, respectivamente.

x₁, x₂, x₃ $\Rightarrow$ proporções em volume de etanol, isopropanol, e n-butanol, respectivamente.

4.4 MÉTODO DE ANÁLISE DE RESULTADO

Após os ensaios realizados, seguindo o planejamento experimental para cada teste, os resultados foram analisados estatisticamente, empregando um software estatístico como Statistica ou o Design Expert, sempre que possível interpretando os resultados com o método de superfície de resposta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são mostrados e discutidos os resultados obtidos através do planejamento e da análise estatística para a hidrólise ácida e para o efeito “salting-out”, previamente mostrados no item método de planejamento (item 4.3) e também os resultados obtidos com a troca iônica da solução de glicerina e as etapas de purificação para GB₁, GB₂, GB₃ e GL.

5.1 RESULTADOS PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA

A hidrólise ácida foi a primeira etapa estudada, no qual o objetivo foi estabelecer as melhores condições de temperatura e tempo de reação para se obter o maior rendimento na separação da glicerina dos ácidos graxos. Inicialmente, foram feitos testes preliminares para testar o procedimento e estabelecer as faixas das variáveis de processo.

5.1.1 Resultado dos Testes Preliminares para a hidrólise ácida

Três testes preliminares foram realizados para verificar o volume necessário de ácido a ser adicionado e o tempo de reação para a reação de hidrólise utilizando o ácido sulfúrico. A Figura 39 mostra o comportamento do pH com relação ao tempo para os três testes realizados.

Figura 39 – Valor de pH em função do tempo para os três testes preliminares para a hidrólise com ácido sulfúrico.

Como pode-se observar pela Figura 39, o valor pH para o primeiro teste teve pouca variação, sendo que as últimas 3 medições permaneceram constantes. A adição de ácido sulfúrico foi interrompida quando o valor de pH atingiu 3,9. Neste momento começou-se a contar o tempo de reação. Após 140 minutos de reação indicou o valor de pH igual a 4,83, tendo uma variação no valor de pH, portanto, de 0,93. O volume adicionado de ácido foi de 4,5 mL.

O segundo e o terceiro testes foram feitos com 100 g de amostra de glicerina bruta, sendo possível observar o comportamento diferenciado do primeiro teste feito com 50 g de amostra. No segundo teste interrompeu-se a adição de ácido sulfúrico em pH 3,50 e no terceiro em pH 3,45, utilizando nos dois testes 9,4 mL de ácido. Pode-se observar que após 150 minutos de reação o valor de pH dos dois testes atingiram praticamente o mesmo valor, 3,59 para o segundo teste e 3,63 para o terceiro teste, e permanecem com valores próximos até 180 minutos de reação. De 180 a 210 minutos os testes 2 e 3 apresentaram resultados diferentes. A variação de pH da primeira e última medição foi de 0,32 para o segundo teste e 0,45 para o terceiro teste.

Com os testes preliminares foi possível ter a idéia do comportamento do pH com relação ao tempo, e a partir deles foi feito um planejamento experimental para avaliar se a temperatura e o tempo de reação influenciam nas respostas de pH e na massa de glicerina separada.

Esta etapa da purificação da glicerina bruta é de fundamental importância, pois nesta etapa o sabão presente na amostra é hidrolisado para formar o respectivo ácido graxo, sendo desta maneira possível de separar a glicerina do ácido graxo por decantação e evitar futuros problemas nas etapas seguintes da purificação.

5.1.2 Planejamento Fatorial com 2 pontos centrais

Foram realizados 6 reações de hidrólise com ácido sulfúrico e 6 com ácido clorídrico, assim distribuídos: 4 pontos fatoriais e 2 pontos centrais para a hidrólise com cada um desses ácidos.

5.1.3 Hidrólise com Ácido Sulfúrico

A codificação e os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais com variáveis reais e codificadas e resultados dos experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.

Ordem* Padrão	Variáveis		Respostas	
	(W ₁)Temp. (°C)	(W ₂)Tempo (min)	pH	Massa de glicerina (g)
1	- (50)	- (180)	3,80	34,05
2	+ (70)	- (180)	3,97	40,88
3	- (50)	+ (240)	3,71	28,70
4	+ (70)	+ (240)	3,83	34,26
5	0 (60)	0 (210)	4,20	34,57
6	0 (60)	0 (210)	4,28	35,17

* Ordem de realização dos experimentos: 2,5,4,1,3 e 6.

Foram construídos gráficos dos 6 experimentos realizados mostrados na Tabela 10 variando o pH com o tempo de reação, como mostra a Figura 40:

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 40: Tempo em função do valor de pH para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico nas seguintes condições: (a) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 180 minutos; (b) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 180 minutos; (c) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 240 minutos; (d) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 240 minutos; (e) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos; (f) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos.

5.1.3.1 Análise do valor de pH obtido após o término do tempo de reação

Estimativa dos efeitos e dos coeficientes para o ajuste do planejamento fatorial com 2 pontos centrais.

A análise para o valor de pH foi feito baseado nos dados de efeitos e coeficientes para o pH para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico, mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Efeitos e coeficientes estimados para o valor de pH para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	“t”	“p”
Constante		3,82750	0,02828	135,32	0,005
Temperatura	0,145	0,07250	0,02828	2,56	0,237
Tempo	-0,115	-0,05750	0,02828	-2,03	0,291
Temperatura*Tempo	-0,025	-0,01250	0,02828	-0,44	0,735
Ct Pt		0,41250	0,04899	8,42	0,075

$s = 0,0565685$ $R^2 = 98,79\%$ $R^2_{aj} = 93,96\%$

Para valores de “p” igual ou menor que 0,05 o termo é significativo, e para valores entre 0,05 e 0,20 o termo é suspeito de apresentar alguma influência (BOX; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., 2005). Para as análises de resultados foram levados em consideração valores de “p” menor ou igual a 0,15.

Como pode ser observado na Tabela 12 há uma suspeita de não linearidade para o modelo de pH ($p = 0,075$). A um nível de significância de 5% não houve efeitos significativos para as variáveis do modelo. Esta suspeita está sendo enfatizada devido ao número limitado de repetições do ponto central e também pela amostra de glicerina bruta não apresentar sempre a mesma composição.

5.1.3.2 Análise para Massa de glicerina separada

Estimativa dos efeitos e dos coeficientes para o ajuste do planejamento fatorial com 2 pontos centrais.

A análise para a massa foi feita com base nos efeitos e coeficientes estimados para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Efeitos e coeficientes estimados para massa para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	“t”	“p”
Constante		34,473	0,212	162,500	0,004
Temperatura	6,195	3,098	0,212	14,600	0,044
Tempo	-5,985	-2,993	0,212	-14,110	0,045
Temperatura*Tempo	-0,635	-0,318	0,212	-1,500	0,375
Ct Pt		0,398	0,367	1,080	

$s = 0,424264$ $R^2 = 99,76\%$ $R^2_{aj} = 98,80\%$

Como pode ser observado na Tabela 13, a um nível de significância de 5 %, houve efeito significativo positivo da temperatura e negativo do tempo. Logo, a melhor condição de separação da glicerina é no maior valor de temperatura (70 °C) e menor valor de tempo (180 minutos). Podem-se observar as respostas desta melhor condição pela Tabela 11 e pela Figura 38 (b).

O modelo proposto para a massa separada é o mostrado na eq (10):

$$\hat{m}_{H_2SO_4} = 34,473 + 3,098W_1 - 2,993W_2 \quad (10)$$

em que W_1 e W_2 são as variáveis temperatura e tempo codificados, respectivamente como (+1) e (-1) para a condição de maior recuperação de massa (eq. (11)).

$$\hat{m}_{H_2SO_4} = 34,473 + 3,098(+1) - 2,993(-1) \quad (11)$$

Pelo modelo, a massa de glicerina gerada nas melhores condições esta mostrada na eq. (12).

$$\hat{m}_{H_2SO_4} = 40,564g \quad (12)$$

A resposta obtida para estas condições experimentalmente foi de 40,880 g. Como mostra o coeficiente de determinação de 98,80 % os pontos se ajustam ao modelo proposto.

5.1.4 Hidrólise com Ácido Clorídrico

A codificação e os resultados deste experimento estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Planejamento fatorial 2^2 com 2 pontos centrais com variáveis reais e codificadas e resultados dos experimentos para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

Ordem* Padrão	Variáveis		Respostas	
	W_1 (Temp.) (°C)	W_2 (Tempo) (min)	pH	Massa de glicerina (g)
1	- (50)	- (180)	4,14	63,15
2	+ (70)	- (180)	4,12	62,59
3	- (50)	+ (240)	4,06	63,96
4	+ (70)	+ (240)	3,88	60,05
5	0 (60)	0 (210)	4,06	61,88
6	0 (60)	0 (210)	4,02	61,28

Ordem de realização dos experimentos: 1,4,3,5,2 e 6.

Foram construídos gráficos dos 6 experimentos realizados mostrados na Tabela 14 variando o valor de pH com o tempo de reação, como mostra a Figura 41:

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 41 - Tempo em função do valor de pH para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico nas seguintes condições: (a) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 180 minutos; (b) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 180 minutos; (c) temperatura de 50 °C e tempo de reação de 240 minutos; (d) temperatura de 70 °C e tempo de reação de 240 minutos; (e) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos; (f) temperatura de 60 °C e tempo de reação de 240 minutos.

5.1.4.1 Análise para o pH obtido após o término do tempo de reação

Estimativa dos efeitos e dos coeficientes para o ajuste do planejamento fatorial com 2 pontos centrais.

A análise para o valor de pH foi feita baseando-se nos efeitos estimados e coeficientes para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico, mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Efeitos e coeficientes estimados para o pH para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	"t"	"p"
Constante		4,050	0,0141	286,380	0,002
Temperatura	-0,100	-0,050	0,0141	-3,540	0,175
Tempo	-0,160	-0,080	0,0141	-5,660	0,111
Temperatura*Tempo	-0,080	-0,040	0,0141	-2,830	0,216
Ct Pt		-0,010	0,0245	-0,410	0,753

s = 0,0282843 $R^2 = 98,14\%$ $R^2_{aj} = 90,68\%$

Conforme mostra a Tabela 15, há uma leve suspeita da influência negativa para o tempo. Como já especificado anteriormente são adotados valores de “p” menor ou igual a 0,15. Para o tempo obteve-se o valor de “p” igual a 0,111, o que pode ser considerado como uma suspeita de significância, pois como estes experimentos foram feitos para um grau de liberdade, pode ser que repetindo os experimentos este termo ficasse dentro de um nível de significância de 0,05.

Para esta suspeita de significância do tempo foi feito o modelo proposto para o pH, mostrado na eq. (13).

$$\hat{pH}_{HCl} = 4,050 - 0,080W_2 \quad (13)$$

Como a melhor condição para o pH é um menor tempo, $W_2 = -1$, escrito na eq. (14)

$$\hat{pH}_{HCl} = 4,13 \quad (14)$$

O valor de pH obtido experimentalmente foi de 4,14, como indica o coeficiente de determinação de 90,68%, os pontos se ajustam ao modelo.

Como a temperatura não influencia nesta resposta usa-se a menor temperatura (50 °C). Pode-se observar o comportamento para estas condições na Tabela 14 e na Figura 41 (a).

5.1.4.2 Análise para a Massa de glicerina separada

Estimativa dos efeitos e dos coeficientes para o ajuste do planejamento fatorial com 2 pontos centrais.

A análise para a massa foi feita com base nos resultados dos efeitos e coeficientes estimados para a massa para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico, mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Efeitos e coeficientes estimados para a massa para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	“t”	“p”
Constante		62,438	0,2121	294,33	0,002
Temperatura	-2,235	-1,118	0,2121	-5,27	0,119
Tempo	-0,865	-0,433	0,2121	-2,04	0,290
Temperatura*Tempo	-1,675	-0,838	0,2121	-3,95	0,158
Ct Pt		-0,857	0,3674	-2,33	0,258

$$s = 0,424264 \quad R^2 = 98,15\% \quad R^2_{aj} = 90,73\%$$

Conforme mostra a Tabela 16, há uma leve suspeita da influência negativa da temperatura.

Modelo proposto para a massa conforme mostra a eq. (15):

$$\hat{m}_{HCl} = 62,438 - 1,118W_1 \quad 15$$

Para a maior recuperação de massa, $W_1 = -1$. Obtendo o valor de massa mostrado na eq. (16):

$$\hat{m}_{HCl} = 63,556g \quad 16$$

A massa de glicerina obtida experimentalmente para estas condições foi de 63,15 g. Como indica o coeficiente de determinação de 90,73 %, os pontos se ajustam ao modelo proposto. Como o tempo não tem influência sobre a massa usa-se o menor tempo.

O fato de não ter acesso, naquele momento, à norma para determinação de glicerol na amostra de glicerina hidrolisada fez com que não fosse possível estimar a eficiência na separação da glicerina dos ácidos graxos.

Um outro fato importante a ser ressaltado é que apenas amostras hidrolisadas com H_2SO_4 foram propícias à realização de retirada de sais pelo efeito “salting-out”, o que está descrito no item 5.2.2.2. Nas amostras tratadas com HCl os sais não precipitaram. Devido a esse comportamento citado foi imperativo a necessidade de realização da estimativa da eficiência de separação. Para os ensaios seguintes já se dispunha do método de análise de glicerol descrito no item 4.2.4.

Esses testes de hidrólise realizados serviram para obter as condições ótimas para a realização da primeira etapa de purificação da glicerina bruta (Tabela 17).

Tabela 17 - Melhores condições de tratamento para cada ácido utilizado

Melhores condições	Temperatura (°C)	Tempo (min)
H ₂ SO ₄	70	180
HCl	50	180

5.2 RESULTADO DOS EXPERIMENTOS PARA O EFEITO “SALTING-OUT”

5.2.1 Curvas de condutividade da glicerina antes dos experimentos usando o efeito “salting-out”

Para a análise da condutividade elétrica da solução antes de passar pelo processo “salting-out” foram plotados gráficos de condutividade elétrica em função da porcentagem de diluição com água destilada para todos os alcoóis e misturas dos álcoois. Os mesmo gráficos foram construídos para a glicerina com a solução alcoólica, variando o pH da glicerina em 5, 7 e 9, que foi utilizada nos experimentos de “salting-out” mostrados no item 4.3.2. Estes testes de condutividade elétrica em função da porcentagem de água de diluição foram feitos para saber com que porcentagem de água os sais presentes na solução estariam totalmente dissolvidos, que é o ponto máximo no valor da condutividade elétrica mostrados nos gráficos. Após o ponto máximo significa que a água adicionada está diluindo os sais presentes na solução de glicerina, álcool e água, por isso o valor da condutividade elétrica diminui. Os valores de condutividade elétrica foram medidos adicionando água cuja proporção é 2 volumes de solução alcoólica para 1 volume de glicerina, por ter sido estas as condições que estava a solução após ser realizada o efeito “salting-out”. Com isso não foi necessário evaporar o álcool para medir a condutividade. Com esses dados da quantidade certa de água adicionada para obter o maior valor de condutividade elétrica foi possível a comparação da quantidade de sal antes e após a realização do efeito “salting-out”.

Os valores completos da condutividade para as soluções alcoólicas e para a glicerina com a solução alcoólica em cada porcentagem de diluição estão mostrados no Anexo A.

A Tabela 18 mostra os valores de condutividade elétrica na diluição em que se obteve o maior valor de condutividade elétrica para todas as amostras testadas. Na sequência da Tabela 18 estão os gráficos (Figuras 42 a 48) plotados com os valores de condutividade elétrica das soluções para cada percentagem de diluição.

Tabela 18 - Valores de condutividade elétrica para as soluções na diluição em que se obteve os maiores valores de condutividade elétrica

	% água (v/v)	k elét. (μ S/cm) sol. alcoól. ^a + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	% água (v/v)	k elét. (μ S/cm) sol. alcoól. ^a + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	% água (v/v)	k elét. (μ S/cm) sol. alcoól. ^a + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
Etanol	70	940,8	70	945,2	70	997,2
Isopropanol	70	1013	70	994,7	80	1061
n-Butanol	40	1985	50	1979	50	1957
Etanol e isopropanol	70	1226,0	70	1245	70	1106
Isopropanol e n- butanol	60	870,6	60	1072	60	997,6
Etanol e n-butanol	70	952	70	978	70	1021
Etanol, isopropanol e n-butanol	70	953,7	70	999,8	70	1006

a – Quantidade fixa de solução alcoólica = 20 mL.

b - Quantidade fixa de glicerina após a hidrólise ácida = 10 mL

Figura 42 - Condutividade em função da porcentagem de água para solução de etanol.

Figura 43 - Condutividade em função da porcentagem de água para a solução de isopropanol.

Figura 44 - Condutividade em função da porcentagem de água para a solução de n-butanol

Figura 45 - Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol e isopropanol.

Figura 46 - Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de isopropanol e n-butanol.

Figura 47 - Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol e n-butanol.

Figura 48 - Condutividade em função da porcentagem de água para soluções de etanol, isopropanol e butanol.

5.2.2 Testes preliminares usando o efeito “Salting-out”

5.2.2.1 Testes preliminares usando o efeito “salting-out” feitos com glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico

Os testes preliminares para o efeito “salting-out” foram feitos para identificar a melhor proporção de álcool e glicerina que favorecesse a remoção dos sais presente na glicerina, e o tempo necessário para que esses sais precipitassem.

Foi testado o álcool isopropanol na proporção 1:1 e 2:1 em relação à glicerina. Com isso foi possível observar que quando adicionado à mesma proporção de álcool e glicerina (1:1) não ocorria precipitação de sais e gorduras presentes na glicerina, que precipitam juntamente com os sais. Já na adição do dobro de isopropanol ocorria a precipitação de sais e gorduras, formando duas fases bem nítidas. Com esses testes também foi possível verificar que o tempo de precipitação é lento, por isso estipulou-se vinte e quatro horas de repouso para uma melhor precipitação dos sais e gorduras presentes na amostra de glicerina. Os testes foram realizados à

temperatura ambiente e a amostra de glicerina estava em pH 7.

5.2.2.2 Testes preliminares usando o efeito “salting-out” feitos com glicerina hidrolisada com ácido clorídrico

Foram feitos testes preliminares com a solução hidrolisada com ácido clorídrico testando as sete proporções de álcool, com a glicerina em pH 7 e temperatura de 20°C, seguindo a preparação das amostras explicado no item 4.2.2.2 e a filtração no item 4.2.2.3.

Estes testes foram feitos após a realização de todos os experimentos do planejamento experimental para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.

A primeira diferença foi percebida logo após as primeiras horas da adição da solução alcoólica, pois não formou a separação das fases como ocorreu para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico. Nem mesmo após as vinte e quatro horas de repouso da solução precipitou as fases, ficando uma solução bem homogênea. As soluções foram filtradas e a massa retida variou de 0,5 g a 1,0g. A condutividade elétrica das amostras antes e após o efeito “salting-out” estourou a escala, não sendo possível mensurar o quanto de sal foi removido, já que a condutividade elétrica é o parâmetro mais confiável de análise da eficiência do efeito “salting-out”. Dessa forma, não seguiu-se os 45 experimentos do planejamento experimental para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

O fato de não ocorrer a precipitação dos sais na glicerina hidrolisada com ácido clorídrico é um estudo que deve ser levado em consideração em futuros trabalhos, pois a separação da glicerina hidrolisada com ácido clorídrico é mais fácil e com maior rendimento do que a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico, porém, para a rota proposta de purificação da glicerina não é possível realizar o efeito “salting-out” para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico. A suspeita para não ocorrer a precipitação dos sais NaCl é quanto a solubilidade desse sal na solução glicerina-solução alcoólica. O sal NaCl é mais solúvel na solução glicerina-solução alcoólica do que o sal NaSO₄, não ocorrendo dessa forma a precipitação e, consequentemente, não sendo possível a remoção deste por filtração.

5.2.3 Planejamento experimental usando o efeito “Salting-out”

Os experimentos foram feitos como descrito no método de planejamento para o salting-out, detalhado no item 4.3.2, com as variáveis de processo temperatura e valor de pH, variando as composições dos alcoóis, resultando em 45 experimentos, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 - Codificação e resultados dos experimentos realizados para salting-out, de acordo com a matriz de ensaios da Tabela 10.

Variáveis de processo	Ensaios do projeto fatorial 2 ² com 1 ponto central														
	A		B		C		D		E e E'						
Ph	5 ^a	(-1) ^b	9	(+1)	5	(-1)	9	(+1)	7	(0)					
Temperatura (°C)	15	(-1)	15	(-1)	25	(+1)	25	(+1)	20	(0)					
Projeto de mistura realizado em cada condição (A, B, C, D e E) do projeto fatorial			Resultados dos experimentos												
Ensaio n ^o	Etanol	Isoprop	Butanol	A		B		C		D		E		E'	
	x ₁	X ₂	x ₃	M (g)	k (µS/cm)	m (g)	k (µS/cm)	m (g)	k (µS/cm)	M (g)	k (µS/cm)	m (g)	k (µS/cm)	m (g)	k (µS/cm)
1	1,00	0,00	0,00	1,250	131,9	1,513	270,9	1,407	95,5	1,663	134,4	1,380	151,0	1,374	202,1
2	0,00	1,00	0,00	1,030	314,3	0,750	268,2	0,684	232,7	1,022	226,4	0,895	307,3	1,591	216,5
3	0,00	0,00	1,00	0,795	609,0	0,740	525,3	0,848	525,1	0,699	530,0	0,68	726,6	0,813	646,8
4	0,50	0,50	0,00	1,194	173,1	1,180	179,9	1,236	140,8	1,653	184,5	1,212	184,2	1,327	192,7
5	0,00	0,50	0,50	1,499	259,9	1,456	283,9	1,292	247,9	1,356	236,8	1,305	245,8	1,301	239,9
6	0,50	0,00	0,50	1,124 ^c	159,6	1,236	208,8	1,147	168,8	1,240	164,9	1,245	190,8	1,184	224,5
7	0,33	0,33	0,33	1,248	207,8	1,086	206,5	1,251 ^c	172,7	1,233	191,6	1,089	196,4	0,961	218,2
8	0,33	0,33	0,33											0,736 ^c	686,6 ^d
9	0,33	0,33	0,33											1,297	250,8
10	0,33	0,33	0,33											1,270	222,9

A, B, C D e E ⇒ diferentes condições correspondentes ao planejamento fatorial 2² com um ponto central

a e b ⇒ refere-se aos valores reais e codificados das variáveis de processo, respectivamente.

E' ⇒ Repetições realizadas em pH 7 e temperatura de 20°C, com 4 repetições do ponto central

x₁, x₂, x₃ ⇒ proporções em volume de etanol, isopropanol, e n-butanol, respectivamente

c ⇒ ponto retirado para a análise da massa

d ⇒ ponto retirado para a análise da condutividade

Na análise estatística dos resultados da Tabela 19 para obtenção do modelo que relaciona a dependência da massa retida e da condutividade elétrica em relação às proporções de alcoóis utilizados, do valor de pH e da temperatura, foram tirados quatro pontos destacados na Tabela 19 (c e d), pois não estavam coerentes e a retirada destes pontos deixava o modelo mais ajustado. A intenção era repetir esses testes para verificar se houve desvio significativo entre os valores antigos e os novos, porém, a matéria prima utilizada nos testes “salting-out” seguindo o planejamento experimental terminaram e a outra matéria prima recebida não era igual em termos de quantidade dos compostos presentes na glicerina bruta. Isso foi constatado pelo aspecto físico, no qual a coloração da glicerina era bem mais escura e também pela dificuldade encontrada na separação da glicerina dos ácidos graxos após a hidrólise. Tentou-se fazer os testes de “salting-out” com essa outra matéria prima, porém os valores de condutividade elétrica dessa nova matéria prima, antes e após o salting-out, diferiam muito dos valores encontrados anteriormente, não sendo possível comparar os valores de condutividade elétrica das diferentes matérias primas.

5.2.3.1 Análise para a massa retida

Através do Software Design Expert obteve-se a tabela ANOVA de regressão para a quantidade de massa retida na glicerida hidrolisada com ácido sulfúrico, conforme a Tabela 20. Foi feito o modelo quadrático, desta forma não foi contemplada a interação das variáveis de processo valor de pH *versus* temperatura.

Tabela 20 - Tabela ANOVA de regressão para a quantidade de massa retida na glicerida hidrolisada com ácido sulfúrico.

	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Variância estimada	F	“p”
Modelo	2,180	17	0,130	7,630	< 0,0001
Mist.	0,990	2	0,490	29,490	< 0,0001
x ₁	0,021	1	0,021	1,260	0,2735
x ₁ *x ₃	0,030	1	0,030	1,780	0,1954
x ₁ *pH	0,071	1	0,071	4,210	0,0517
x ₁ *T	0,025	1	0,025	1,520	0,2301
x ₂ *x ₃	0,910	1	0,910	54,310	< 0,0001

continua

continuação

	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Variância estimada	F	“p”
$x_2 \cdot \text{pH}$	0,200	1	0,020	1,170	0,2901
$x_2 \cdot T$	0,020	1	0,020	1,160	0,2917
$x_3 \cdot \text{pH}$	$9,274 \times 10^{-3}$	1	$9,274 \times 10^{-3}$	0,550	0,4647
$x_3 \cdot T$	$1,417 \times 10^{-4}$	1	$1,417 \times 10^{-4}$	$8,444 \times 10^{-3}$	0,9276
$x_1 \cdot x_2 \cdot \text{pH}$	0,018	1	0,018	1,060	0,3130
$x_1 \cdot x_2 \cdot T$	0,034	1	0,034	2,020	0,1689
$x_1 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	$2,290 \times 10^{-5}$	1	$2,290 \times 10^{-5}$	$1,365 \times 10^{-3}$	0,9709
$x_1 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	$6,513 \times 10^{-3}$	1	$6,513 \times 10^{-3}$	0,390	0,5394
$x_2 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	0,019	1	0,019	1,110	0,3039
$x_2 \cdot x_3 \cdot T$	$9,615 \times 10^{-3}$	1	$9,615 \times 10^{-3}$	0,570	0,4567
Residual	0,390	23	0,017		
Lack of fit	0,210	15	0,014	0,660	0,7686
Pure Error	0,170	8	0,022		
Cor Total	2,560	40			

A significância dos efeitos das variáveis estudadas e de suas interações foi observada a um nível de significância de 0,15, assim, todos os efeitos contemplados no modelo devem apresentar um valor de “p” inferior a 0,15. Os coeficientes estão mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros de regressão para a quantidade de massa retida para a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico.

Componente	Coefficiente estimado	Erro Padrão
x_1	1,44	0,053
x_2	0,99	0,074
x_3	0,77	0,053
$x_1 \cdot x_2$	0,29	0,260
$x_1 \cdot x_3$	0,32	0,240
$x_1 \cdot \text{pH}$	0,13	0,065
$x_1 \cdot T$	0,08	0,065
$x_2 \cdot x_3$	1,90	0,260
$x_2 \cdot \text{pH}$	0,57	0,530
$x_2 \cdot T$	-0,57	0,530
$x_3 \cdot \text{pH}$	-0,05	0,065
$x_3 \cdot T$	$5,94 \times 10^{-3}$	0,065
$x_1 \cdot x_2 \cdot \text{pH}$	-1,05	1,020

continua

continuação

Componente	Coefficiente estimado	Erro Padrão
$x_1 \cdot x_2 \cdot T$	1,44	1,020
$x_1 \cdot x_3 \cdot pH$	-0,01	0,310
$x_1 \cdot x_3 \cdot T$	-0,19	0,310
$x_2 \cdot x_3 \cdot pH$	-1,07	1,020
$x_2 \cdot x_3 \cdot T$	0,77	1,020
$R^2 = 0,8494 \quad R^2_{Adj} = 0,7381$		

Dessa forma, de acordo com a interpretação da ANOVA de regressão feita anteriormente o comportamento da massa retida em função das variáveis de processo e de mistura mais significativas está apresentado na eq. (17).

$$Massa_retida = 1,44x_1 + 0,99x_2 + 0,77x_3 + 0,13x_1pH + 1,90x_2x_3 \quad 17$$

Analisando a eq. (12), tratando-se dos álcoois puros pode-se observar que o etanol é mais eficiente na retenção de massa, pois apresenta o maior coeficiente entre os álcoois puros (1,44). Valores compatíveis para a retirada de massa é obtida com a mistura binária isopropanol e n-butanol. Para soluções em que não há a fração de etanol, ou seja, $x_1 = 0$, a equação é escrita da seguinte forma, como mostra a eq. (18).

$$Massa_retida = 0,99x_2 + 0,77x_3 + 1,90x_2x_3 \quad 18$$

Neste caso, a interação do valor de pH não existe, pois só interfere em soluções de etanol, e a eq (18) mostra que quando houver maior proporção na mistura de isopropanol (x_2) que de butanol (x_3) a retirada de massa será mais eficiente.

Porém, sabe-se que é mais conveniente usar etanol, pela facilidade de manuseio, por ser uma solução pouco tóxica, pelo baixo custo e também pela facilidade de recuperação na etapa de evaporação.

Essa discussão pode ser confirmada observando as Figuras (47, 48, 49) de superfície de contorno. Como na eq. (12) do modelo observa-se que a única variável de processo com efeito significativo foi o valor de pH, o comportamento das variáveis de mistura estão apresentados nas Figuras (49, 50, 51) nos 3 níveis de valor de pH estudados (5, 7 e 9).

As Figuras (49, 50, 51) confirmam graficamente o que foi mostrado no modelo. Com esses gráficos de superfície foi possível constatar que o maior valor de massa retirada é para a glicerina em pH 9 em solução de etanol.

Figura 49 - Superfície de contorno da massa retida em pH 5

Figura 50 - Superfície de contorno da massa retida em pH 7.

Figura 51 - Superfície de contorno da massa retida em pH 9.

5.2.3.2 Análise para a Condutividade Elétrica

Para a análise da condutividade elétrica apenas o ponto central destacado na Tabela 19 foi retirado. Os resultados da ANOVA de regressão para a condutividade estão na Tabela 22. Foi

feito o modelo quadrático, desta forma não foi contemplada a interação das variáveis de processo valor de pH *versus* temperatura.

Tabela 22 - Tabela ANOVA de regressão para a condutividade.

	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Variância estimada	F	“p”
Modelo	$8,170 \times 10^5$	17	48057,83	16,67	< 0,0001
Mistura	$5,598 \times 10^5$	2	$2,799 \times 10^5$	97,09	< 0,0001
$x_1 \cdot x_2$	563,540	1	563,54	0,20	0,6621
$x_1 \cdot x_3$	$1,312 \times 10^5$	1	$1,312,10^5$	45,49	< 0,0001
$x_1 \cdot \text{pH}$	8124,890	1	8124,89	2,82	0,1052
$x_1 \cdot T$	7304,290	1	7304,29	2,53	0,1235
$x_2 \cdot x_3$	$1,047 \times 10^5$	1	$1,047 \times 10^5$	36,30	< 0,0001
$x_2 \cdot \text{pH}$	647,930	1	647,93	0,22	0,6394
$x_2 \cdot T$	3675,290	1	3675,29	1,27	0,2692
$x_3 \cdot \text{pH}$	1497,870	1	1497,87	0,52	0,4775
$x_3 \cdot T$	1477,460	1	1477,46	0,51	0,4804
$x_1 \cdot x_2 \cdot \text{pH}$	81,690	1	81,69	0,028	0,8676
$x_1 \cdot x_2 \cdot T$	2199,060	1	2199,06	0,76	0,3905
$x_1 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	30,650	1	30,65	0,011	0,9187
$x_1 \cdot x_3 \cdot T$	1168,980	1	1168,98	0,41	0,5298
$x_2 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	936,010	1	936,01	0,32	0,5737
$x_2 \cdot x_3 \cdot T$	161,660	1	161,66	0,056	0,8147
Residual	74957,270	26	2882,97		
Lack of fit	59879,10	17	3522,30	2,10	0,1287
Pure Error	15078,17	9	1675,35		
Cor Total	$8,919 \times 10^5$	43			

Os coeficientes para cada componente estão mostrados na Tabela 23:

Tabela 23 - Parâmetros de regressão para a condutividade.

Componente	Coefficiente estimado	Erro Padrão
x_1	159,14	21,82
x_2	255,74	21,82
x_3	588,64	21,82
$x_1 \cdot x_2$	-43,79	99,05
$x_1 \cdot x_3$	-668,14	99,06
$x_1 \cdot \text{pH}$	44,90	26,74
$x_1 \cdot T$	-42,57	26,74
$x_2 \cdot x_3$	-596,79	99,05

continua

continuação		
Componente	Coefficiente estimado	Erro Padrão
$x_2 \cdot \text{pH}$	-12,68	26,74
$x_2 \cdot T$	-30,20	26,74
$x_3 \cdot \text{pH}$	-19,28	26,74
$x_3 \cdot T$	-19,15	26,74
$x_1 \cdot x_2 \cdot \text{pH}$	-20,69	122,94
$x_1 \cdot x_2 \cdot T$	107,37	122,94
$x_1 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	-12,68	122,94
$x_1 \cdot x_3 \cdot T$	78,29	122,94
$x_2 \cdot x_3 \cdot \text{pH}$	70,05	122,93
$x_2 \cdot x_3 \cdot T$	29,11	122,93
$R^2 = 0,9160 \quad R^2_{\text{Adj}} = 0,8610$		

De acordo com a interpretação da ANOVA de regressão feita anteriormente o comportamento da condutividade elétrica em função das variáveis de processo e de mistura mais significativas está apresentado na eq. (19).

$$\begin{aligned} \text{Condutividade elétrica} = & 159,14x_1 + 255,74x_2 + 588,64x_3 - 668,14x_1x_3 \\ & + 44,90x_1\text{pH} - 42,57x_1T - 596,79x_2x_3 \end{aligned} \quad 19$$

No caso da condutividade da solução filtrada, quanto maior esse valor, menos sal foi retirado da solução. Portanto, para os casos de maior retenção de sal, as soluções que apresentaram menor condutividade são as de maior importância.

Analisando a eq. (19) para soluções de alcoóis puros pode-se verificar que o menor coeficiente é para solução de etanol (159,14), novamente, mostrando ser a melhor opção para alcoóis puros.

A mistura binária etanol e n-butanol apresentaram um melhor desempenho na retirada de sais do que a mistura isopropanol e n-butanol.

Em soluções contendo apenas etanol e n-butanol, ou seja, $x_2 = 0$, o modelo é mostrado na eq. (20).

$$\text{Condutividade elétrica} = 159,14x_1 + 588,64x_3 - 668,14x_1x_3 + 44,90x_1\text{pH} - 42,57x_1T \quad 20$$

A eq. (20) mostra que quando houver maior proporção na mistura de etanol (x_1) que de butanol (x_3) a retirada de sais será mais eficiente.

O modelo mostrado na eq. (20) para a condutividade elétrica confirma a utilização de etanol como melhor opção de solução para retirada de sais da glicerina, por todos os benefícios já citados. A melhor remoção de sais com etanol já era esperado, confirmando o que foi escrito na revisão bibliográfica (ítem 3.4) onde mostra que o etanol é bom em isolar cargas devido ao seu valor de constante dielétrica ser o maior entre os três alcóois utilizados nos testes salting-out.

Como, para a retirada de sais, as variáveis de processo valor de pH e temperatura tiveram efeito significativo, foram feitos gráficos de superfície de contorno para os três níveis de pH (5, 7 e 9) e temperatura (15 °C, 20 °C e 25 °C) mostrados nas Figuras 52 a 60.

As Figuras (52 a 60) confirmam graficamente o que foi mostrado no modelo para a condutividade elétrica, mostrando que para pH 5 e temperatura de 25 °C há uma melhor retirada de sais, obtendo-se o menor valor de condutividade.

Figura 52 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 5 e temperatura de 15 °C.

Figura 53 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 5 e temperatura de 20 °C.

Figura 54 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 5 e temperatura de 25 °C.

Figura 55 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 7 e temperatura de 15 °C.

Figura 56 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 7 e temperatura de 20 °C.

Figura 57 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 7 e temperatura de 25 °C.

Figura 58 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 9 e temperatura de 15 °C.

Figura 59 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 9 e temperatura de 20 °C.

Figura 60 - Superfície de contorno para a condutividade elétrica da solução em pH 9 e temperatura de 25 °C.

5.2.4 Comparação dos modelos obtidos para a massa retida e para condutividade elétrica da glicerina

O esperado era que os modelos para a massa retida e para a condutividade elétrica fossem similares, pois a condutividade elétrica é uma indicativa da medida de sais retirados da solução, ou seja, para uma maior retirada de massa, menor a condutividade elétrica. No entanto, houve ligeiras diferenças entre os dois comportamentos, mas, de maneira geral, os resultados estão compatíveis. Acredita-se que o modelo da condutividade elétrica é mais confiável na indicação de retirada de sais do que o da massa retida, pois o álcool pode reter, além dos sais presentes na glicerina, gorduras remanescentes do processo de produção do biodiesel, que são contados, erroneamente, como sais. Com isso, ficou estabelecido que seriam utilizados os valores de pH 5 e temperatura de 25 °C para a remoção de sais pelo efeito “salting-out”. O pH 5 é muito vantajoso para o processo, pois após a hidrólise a glicerina tem pH em torno de 5,0, o que significa que não é necessário ajustar o pH utilizando NaOH 6 N, podendo partir para a etapa de “salting-out” direto. Como a temperatura em que se remove mais sal é 25 °C, próxima a temperatura ambiente, dependendo da temperatura do momento da condução dos experimentos, não há a necessidade de aquecimento da amostra. Em dias frios a amostra deve ser levemente aquecida. Como descrito anteriormente, o álcool utilizado foi o etanol, pela facilidade na evaporação, baixo custo e fácil manuseio. A remoção de sais para as condições encontradas como ótimas é mostrada na Tabela 24 em que mostra a comparação da condutividade elétrica antes do “salting-out”, que pode ser visualizado na Tabela 18 e na Figura 42, e após o “salting-out”, que pode ser visualizado na Tabela 24.

Tabela 24 - Comparação das condutividades antes e após o salting-out.

	Etanol pH 5
k antes salting-out ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	940,8
k depois salting-out ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	95,5

Concluída a etapa de salting out a etapa seguinte era de troca iônica. Nesta etapa do processo teve um limitante que foi a quantidade de solução ser insuficiente para realizar a campanha na resina

de troca iônica, pois os testes utilizando o efeito “salting-out” foram feitos em pequenas quantidades de solução e foram realizados muitos experimentos, o que acarretou no término da matéria prima que foram realizados os testes de hidrólise e “salting-out”. A empresa Biocapital, que foi nossa grande parceira na realização desse projeto, nos enviou mais amostras para a continuação desse trabalho, porém as amostras enviadas de glicerina bruta não são iguais em termos de teor de glicerol, o que impossibilitou a comparação dos testes realizados com as novas matérias primas com os testes feitos anteriormente. Este fato não impossibilitou a purificação da glicerina bruta, mostrando que o processo sugerido é eficiente. O item 5.4 mostra cada etapa do processo de purificação da glicerina bruta feita para as três amostras de matérias primas recebidas durante a execução desse projeto de mestrado.

5.3 TROCA IÔNICA

A solução de um litro de glicerina e etanol (2:1) diluída com 70 % de água, ou seja, 100 mL de glicerina, 200 mL de etanol e 700 mL de água percolou a resina de troca catiônica e aniônica. Essa troca iônica da glicerina foi feita para três diferentes condições de matérias primas. As amostras de glicerina bruta no qual realizou-se a troca iônica foram chamadas de GB₂, GB₃ e GL, o que significa:

GB₂: Lote número 2 de glicerina bruta recebida no LSTM pela Biocapital;

GB₃: Lote número 3 de glicerina bruta recebida no LSTM pela Biocapital;

GL: Glicerina loira fornecida pela Biocapital

A GB₁ (lote número 1 de glicerina bruta fornecida pela Biocapital) foi a amostra de glicerina bruta no qual foram feitos os testes de hidrólise ácida e “salting-out”, mas não foi possível realizar a troca iônica pela insuficiência de amostra para passar nas resinas.

5.3.1 Troca iônica das amostras GB₂, GB₃ e GL

A amostra GB₂ tinha condutividade elétrica inicial de 789,7 $\mu\text{S/cm}$, a GB₃ de 763,1 $\mu\text{S/cm}$ e a GL 1024,0 $\mu\text{S/cm}$. A Tabela 25 mostra os valores de condutividade elétrica medidos após as amostras passarem pela primeira vez na resina de troca catiônica e aniônica. As velocidades de passagem das soluções variaram de 2,7 a 3,18 BV/h.

Tabela 25 – Valores de condutividade elétrica após as soluções GB₂, GB₃ e GL passarem pela primeira vez nas resinas de troca iônica.

	GB₂ k_i = 789,77 $\mu\text{S/cm}$	GB₃ k_i 763,1 $\mu\text{S/cm}$	GL k_i = 1024,0 $\mu\text{S/cm}$
Tempo (minutos)	k _{GB2} ($\mu\text{S/cm}$)	K _{GB3} ($\mu\text{S/cm}$)	K _{GL} ($\mu\text{S/cm}$)
0	117,4	21,2	24,8
10	116,1	25,2	43,2
20	56,9	41,3	45,9
30	33,0	35,2	44,2
40	28,0	56,0	44,9
50	23,9	31,4	44,8
60	22,8	27,8	80,3
70	21,5	27,5	71,7
80	21,2	31,8	62,0
90	20,8	31,1	49,0
100	19,5	29,0	45,5
110	19,8	31,2	43,0
120	20,1	-----	43,1
130	20,3	-----	-----
140	20,3	-----	-----

Após essa primeira passagem a solução de glicerina teve o valor da condutividade elétrica diminuída, mas ainda não foi possível atingir o valor de condutividade requerido que é menor que 10 $\mu\text{S/cm}$. A Tabela 26 mostra a segunda percolação das soluções de glicerina pelas resinas catiônica e aniônica.

Tabela 26 – Valores de condutividade para as soluções GB₂, GB₃ e GL após a segunda passagem nas resinas.

Tempo (minutos)	k _{GB2} ($\mu\text{S/cm}$)	k _{GB3} ($\mu\text{S/cm}$)	k _{GL} ($\mu\text{S/cm}$)
0	5,70	27,4	26,6
10	4,55	30,2	27,9
20	5,46	-----	-----
30	7,30	-----	-----
40	7,42	-----	-----
50	8,31	-----	-----

Na segunda passagem, para cada uma das soluções, o valor da condutividade elétrica começou a subir, o que é um indício de que a resina saturou e necessitou ser regenerada. Portanto, nesta etapa ocorreu a regeneração das resinas utilizando solução de 5 % de ácido clorídrico para a resina catiônica e solução 6 % de hidróxido de sódio para a resina aniônica, conforme as especificações do fabricante (Purolite). Nesta etapa não foi percolada a solução completa, pois observou-se inicialmente que não ia ser possível atingir a condutividade esperada. Após a regeneração passou-se novamente a solução de glicerina nas resinas, e então chegou-se ao valor de condutividade esperado ($k < 10 \mu\text{S/cm}$) como mostra a Tabela 27.

Tabela 27 – Condutividade elétrica das soluções GB₂, GB₃ e GL após a última passagem nas resinas.

Tempo (minutos)	k _{GB2} ($\mu\text{S/cm}$)	k _{GB3} ($\mu\text{S/cm}$)	k _{GL} ($\mu\text{S/cm}$)
0	3,43	3,54	2,73
10	3,65	2,56	5,07
20	3,96	2,43	4,13

continua

continuação			
Tempo (minutos)	$k_{GB2}(\mu S/cm)$	$k_{GB3}(\mu S/cm)$	$k_{GL}(\mu S/cm)$
30	4,83	2,25	2,02
40	3,70	2,69	2,01
50	6,88	2,39	1,40
60	5,70	3,09	2,40
70	4,10	2,51	2,85
80	2,87	2,82	2,85
90	2,37	2,33	3,74
100	2,02	2,10	2,54
110	2,44	2,02	2,89
120	3,08	2,19	3,17
130	2,73	-----	-----

A execução destes testes foi feita em sequência para verificar qual o tempo necessário de regeneração das resinas para as condições da glicerina. Para construir o gráfico mostrado na Figura 59, foram colocados os valores de condutividade elétrica na sequência dos experimentos realizados em um intervalo de tempo de 10 minutos. Primeiramente percolou-se a amostra de GB₂ no qual as resinas foram regeneradas uma vez. Após passar a GB₂ nas resinas e atingir o valor de condutividade elétrica menor que 10 $\mu S/cm$ na sequência, sem regenerar a resina, passou-se a GB₃ uma vez, regenerou-se a resina e passou-se mais uma vez a solução de glicerina nas resinas para conseguir obter o valor de condutividade menor que 10 $\mu S/cm$. Novamente, na sequência, sem outra regeneração, passou-se a GL uma vez nas resinas. As resinas também tiveram que ser regenerada para passar a GL e atingir a condutividade elétrica menor que 10 $\mu S/cm$. O tempo de campanha e os valores da condutividade estão mostrados na Figura 61:

Figura 61 – Tempo de campanha das resinas de troca iônica

Para as três amostras de solução de glicerina (3 L) atingirem o valor de condutividade menor que $10 \mu\text{S/cm}$ foram necessárias três regenerações das resinas.

5.4 ETAPAS DE PURIFICAÇÃO DOS DIFERENTES LOTES DE GLICERINA BRUTA PROVENIENTE DO BIODIESEL

Foram feitos os processos de purificação para as quatro amostras (GB₁, GB₂, GB₃ e GL) de diferentes lotes de glicerina bruta proveniente do biodiesel fornecida pela empresa Biocapital.

5.4.1 Fluxograma das etapas de purificação para a GB₁

Primeiramente é mostrado o fluxograma de purificação para a glicerina nomeada GB₁, mostrado na Figura 62. Este fluxograma é a forma ilustrativa do experimento obtido através da análise estatística realizado nas melhores condições para a hidrólise e para o salting-out descritos nos itens 5.1 e 5.2.

Figura 62 - Fluxograma das etapas de purificação para a amostra de glicerina GB₁

A amostra nomeada GB₁ é a glicerina bruta no qual foram realizados os testes do planejamento experimental para a hidrólise ácida e para o efeito “salting-out”. Infelizmente não foi realizado o teor de glicerol na amostra de glicerina bruta, pelo motivo desses testes terem sido feitos no final do trabalho e não ter sido guardado uma amostra da GB₁. Os testes de teor de glicerol foram feitos para a glicerina separada após a hidrólise seguindo a técnica da IUPAC descrito no “Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives”¹⁰. Obteve-se o teor de glicerol para a glicerina hidrolisada com H₂SO₄ de 92,65 % em massa, sendo a massa de glicerina separada de 40,88 g, obtendo assim 37,88 g de glicerol.

Para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico o teor de glicerol encontrado foi de 91,43 % em massa. A massa de glicerina separada foi de 63,15 g, obtendo 57,74 g de glicerol.

O teste de teor de glicerol mostrou que a separação realizada para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico é melhor do que a hidrolisada com ácido sulfúrico, pois o teor de glicerol é muito próximo para os dois métodos, mas com a hidrolise com ácido clorídrico é possível separar mais massa, e conseqüentemente, mais glicerol.

Mesmo com a vantagem de obtenção de maior quantidade de glicerol com a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico, a etapa seguinte de “salting-out” não é possível a remoção de sais, como descrito no item 5.2.2 de teste experimental para a realização do efeito “salting-out”.

Após o efeito “salting-out” a solução de glicerina ficou com o valor da condutividade de 95,5 µS/cm e devido a pouca quantidade de solução não foi possível percolar na resina de troca iônica, mas com base nos outros testes de troca iônica realizados para as outras amostras de glicerina, pode-se ter idéia de que com essa condutividade elétrica seria facilmente removido os sais presentes na solução de glicerina

5.4.2 Fluxograma das etapas de purificação para a GB₂

No término dos experimentos de hidrólise ácida e efeito “salting-out” houve a necessidade de realizar a purificação da glicerina bruta para obter mais amostras para as repetições necessárias

dos experimentos de salting-out e para passar a solução na resina de troca iônica. Como a amostra GB₁ terminou, utilizou-se a GB₂. A reação de hidrólise foi realizada apenas com ácido sulfúrico nas condições estabelecidas como ótima, ou seja, temperatura de 70 °C e 180 minutos de reação. O efeito “salting-out” foi realizado a temperatura de 25 °C e solução de glicerina em pH 5, utilizando etanol como anti-solvente. As etapas de purificação podem ser observadas no fluxograma mostrado na Figura 63.

Figura 63 - Fluxograma das etapas de purificação para a amostra GB₂

A primeira diferença observada na GB₂ foi a quantidade de ácido sulfúrico adicionado, que para a amostra GB₁ ficava em torno de 100 mL para esta quantidade de glicerina bruta, e para esta

hidrólise foi de 162 mL. Esse aumento no volume de ácido sulfúrico adicionado é um indício de que na GB₂ havia maior quantidade de sabões dissolvidos na glicerina do que na GB₁, por isso a necessidade de mais ácido para a hidrólise dos sabões em ácidos graxos. Foram feitos os teores de glicerol na amostra bruta e na amostra de glicerina separada após a hidrólise. Para a amostra de glicerina bruta o teor de glicerol foi de 38,49 %, como a massa total de glicerina bruta foi de 1026,20 g, a massa de glicerol encontrada na glicerina bruta foi de 394,98 g.

A segunda diferença foi na separação da glicerina após a hidrólise. Foi muito difícil detectar a separação das fases entre a glicerina e os ácidos graxos, pois a glicerina, mesmo após a hidrólise, estava com uma coloração muito escura, quase da mesma cor dos ácidos graxos. Além da coloração muito escura, a glicerina separada estava muito viscosa, bem diferente da viscosidade da glicerina separada na GB₁. Foi necessária fazer extrações em várias etapas e após essa separação foi preciso colocar a glicerina separada novamente no funil de extração e então realizar uma segunda extração.

A terceira diferença foi no teor de glicerol. A glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico na GB₁ teve teor de glicerol de 92,65 %, já a glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico na GB₂ teve o teor de glicerol de 68,85 %. A massa total de glicerina separada foi de 403,2 g, sendo 277,3 g de glicerol. A eficiência na separação foi de 70,21 %.

Após a separação da glicerina, foi realizado o “salting-out”. Inicialmente a condutividade elétrica da glicerina foi muito elevada estourando a escala. A condutividade elétrica da glicerina após o salting-out foi de 789,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta foi outra diferença encontrada em relação a GB₁, já que a condutividade após o efeito “salting-out” para a amostra GB₁ foi de 95,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Então a solução glicerina-etanol-água percolou as resinas de troca catiônica e aniônica obtendo assim a solução com condutividade menor que 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e com aspecto incolor.

5.4.3 Fluxograma das etapas de purificação para a GB₃

Como a qualidade da GB₂ não foi igual a GB₁ e ainda havia a intenção de tentar realizar as repetições dos testes “salting-out”, foi pedida mais amostra para a Biocapital, que gentilmente nos cedeu a amostra nomeada de GB₃. Os experimentos foram realizados em temperatura de 70 °C e 180 minutos de reação. O efeito “salting-out” foi realizado a temperatura de 25 °C e solução de glicerina em pH 5, utilizando etanol como anti-solvente. Com a GB₃ foram realizados a hidrólise com ácido sulfúrico e com ácido clorídrico. As etapas de purificação podem ser observadas no fluxograma mostrado na Figura 64.

Figura 64 - Etapas de purificação para a amostra GB₃

5.4.3.1 GB₃ hidrolisada com ácido sulfúrico (H₂SO₄)

Para realizar as etapas de purificação da GB₃ utilizou-se 989,8 g de glicerina bruta. O teor de glicerol encontrado na GB₃ foi de 52,28 %, resultando em 517,47 g de glicerol contido na glicerina bruta. A massa de glicerina separada após a hidrólise com ácido clorídrico foi de 272 g, das quais 76,16 % é composto de glicerol, o que em massa equivale a 207,64 g. A eficiência na separação com relação à massa de glicerol foi de 40,12 %.

Para a realização do efeito “salting-out” pegou-se uma alíquota de 100 mL de glicerina separada e adicionou-se 200 mL de etanol. A condutividade inicial da solução de glicerina foi alta e estourou a escala. Após o salting-out e a filtração a solução de glicerina estava com condutividade elétrica igual a 763,1 µS/cm.

Novamente a separação da glicerina após a hidrólise com ácido sulfúrico foi muito complicada. A glicerina não separou facilmente e foi necessário, após a primeira separação, colocar novamente no funil de separação e realizar uma segunda extração. Nesta segunda extração a separação foi mais fácil e a glicerina separada tinha aspecto mais amarelado e com a viscosidade menor, e não extremamente viscosa como a separada pela primeira vez.

5.4.3.2 GB₃ hidrolisada com ácido clorídrico (HCl)

A massa de glicerina bruta utilizada na hidrólise foi de 959,7 g, sendo 501,73 g de glicerol. Após a hidrólise a massa separada foi de 519,30 g e o teor de glicerol encontrado nessa glicerina foi de 74,32 %, portanto a massa de glicerol contida na amostra de glicerina foi de 385,94 g. A eficiência na separação do glicerol foi de 76,92 %.

A etapa de salting-out, mais uma vez confirma a não eficácia para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

A separação da glicerina hidrolisada com ácido clorídrico foi mais fácil do que a com ácido sulfúrico, havendo separações de fases logo na primeira extração.

5.4.3.3 Comparação entre as eficiências na separação do glicerol

A eficiência na separação da glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico foi de 40,12 % e a eficiência na hidrólise com ácido clorídrico foi de 76,92 %, mostrando que a hidrólise com ácido clorídrico é melhor e recupera mais glicerol, além da separação ser mais fácil e rápida do que a hidrólise com ácido clorídrico. O limitante nesse processo foi a dificuldade encontrada para remoção de sais na glicerina hidrolisada com HCl, pois não foi possível quantificar essa remoção, optando assim pela realização da hidrólise com H_2SO_4 .

5.4.4 Fluxograma das etapas de purificação para a GL

A glicerina loira também foi fornecida pela empresa Biocapital. Glicerina loira é o nome dado para a glicerina separada após a etapa de hidrólise, por isso essa etapa não foi realizada no laboratório de separações térmicas e mecânicas, como pode ser observado na Figura 65.

Figura 65 - Fluxograma das etapas de purificação para a GL.

O pH da glicerina loira teve que ser ajustado para 5 pois estava muito ácido (pH=1,9). Após foi realizado o teste de teor de glicerol, o qual resultou em 75,8 %.

Realizou-se o salting-out com 100 mL de glicerina loira e 200 mL de etanol. A condutividade elétrica inicial da solução foi muito alta estourando a escala. Realizado o efeito “salting-out” a condutividade ficou em 1024,00 μS/cm. A solução de glicerina percolou as resinas de troca iônica saindo com condutividade menor que 10 μS/cm.

6 CONCLUSÕES

6.1 HIDRÓLISE ÁCIDA

Como não foi possível obter resultados satisfatórios com a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico, definiu-se que o ácido a ser utilizado é o ácido sulfúrico nas seguintes condições de processo mostrados na Tabela 28.

Tabela 28 - Melhores condições de tratamento para cada ácido utilizado.

Melhores condições	Temperatura (°C)	Tempo (min)
H ₂ SO ₄	70	180
HCl	50	180

6.2 EFEITO “SALTING-OUT”

O etanol é o álcool estabelecido como o melhor na remoção de sais da glicerina na proporção de 2:1 (etanol:glicerina). O pH e a temperatura encontrados como mais eficientes na remoção de sais com base na análise de condutividade elétrica é pH 5 e temperatura de 25 °C. A Tabela 29 mostra os valores da condutividade para a glicerina antes e após o efeito “salting-out” nas melhores condições do processo.

Tabela 29 - Comparação das condutividades antes e após o salting-out.

	Etanol pH 5
k antes “salting-out” (μS/cm)	940,8
k depois “salting-out” (μS/cm)	95,5

6.3 TROCA IÔNICA

Para a troca iônica foi realizada apenas uma regeneração das resinas por amostra de solução de glicerina percolada, mostrando que a remoção de sais foi realizada de forma fácil e sem a necessidade de várias regenerações, obtendo uma solução incolor nas condições requeridas de condutividade elétrica menor que 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento do trabalho pelo menos duas questões causaram dúvidas quanto ao porquê dos diferentes comportamentos quando se usavam os diferentes ácidos:

- a) a dificuldade na separação da glicerina hidrolisada com ácido sulfúrico;
- b) a não viabilidade da precipitação pelo efeito “salting-out” para a glicerina hidrolisada com ácido clorídrico.

As duas questões merecem uma atenção especial quanto aos mecanismos envolvidos em cada um dos processos. Por isso recomenda-se um prosseguimento do trabalho com ênfase nestes dois mecanismos. O estudo dos mecanismos envolvidos nos dois processos daria um enfoque mais científico ao trabalho, colaborando para a otimização do processo de purificação da glicerina..

8 BIBLIOGRAFIA

AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiments Optimization in Chemistry and Chemical Engineering**. Mir Publisher. Moscow, 1982.

ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, ABIQUIM, 2006.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L.B.; FELIPE, M. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**. Escola de engenharia de Lorena- EEL/UP, 2007.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 2005. v. 5, 275-308 p.

Biodiesel. Disponível em: (http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf). Acesso em: 10 de junho de 2008.

BONNARDEAUX, J. **Glicerol Overview**. Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**. 2^a ed. New York: John Wiley, 2005. 672 p.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4^a ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2006. v. 1, 384-385 p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures. Designs, Models and the Analysis of Mixture data**. 2^o ed. University of Florida. John Wiley, 1990

CORNELL, J. A. **How to run mixture experiments for product quality**. American Society for Quality Control – Statistics Division – Vol. 5

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses**. 3º ed. São Paulo.2006. 103 p. Disponível em: (<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html#seccaoObjetivos>). Acesso em: 19 de janeiro de 2008.

GOLDEMBERG, J; NIGRO, F.E.B.; COELHO, S.T. **Bioenergia no Estado de São Paulo**. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008. 32 e 85 p.

HASH, J.; OKORAFOR, O. C. **Crystal size distribution (CSD) of batch salting-out crystallization process for sodium sulfate**. Department of Chemical Engineering. The Cooper Union, 51 Astor Place, New York, United States, 2006.

Hidrólise. Disponível em: (<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Hidrolise.pdf>). Acesso em: 8 de junho de 2008.

KIRK, R.E & OTHMER, D.F. **Encyclopedia of Chemical Technology**.4 th ed., 1947. v. 12, 681-693 p.

Lipídios: as biomoléculas hidrofóbicas. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/lipidios/lipidios.html>. Acesso em: 2 de maio de 2008.

MAHAN,B.M.; MYERS, R.J. **Química: um curso universitário**. 4º ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1998. 110-115 p.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U.,ERRAZU, A.F. **Possible Methods for Biodiesel Production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. 1300–1311 p.

MINER, C.; DALTON, N. N. **Glycerol**. American Chemical Society, Monograph series; nº 117. 1st ed. New York: Reinhold Pub. Corp., 1953. 460 p.

MIRANDA, R. A. **Biodiesel: obtenção a partir de óleos residuais utilizados na cocção de alimentos**. Faculdade de Ciências Biológicas - Universidade de Itaúna . Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/desenvolvimento/9.pdf>. Acesso em: 24 de novembro de 2008.

MULLIN, J. M. **Crystallization**. Department of Chemical Engineering, University College, London, 1961.

NACHOD, F.C.; SHUBERT, J. **Ion Exchange Technology**. Academic Press inc. New York, USA, 1965. 5-12 p.

OPPE, E.E.G. **Desidratação da glicerina obtida a partir de biodiesel por destilação azeotrópica com tolueno**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química-EPUSP. Relatório de atividades do aluno, agosto, 2006.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1980. v.1. 298-299 p.

PARENTE, E.J. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza, 2003.

Petroquímica verde. Disponível em:

(<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3581&bd=1&pg=2&lg=>). Acesso em : 24 de novembro de 2008

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 8^o ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1982. cap. 16.

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, J.D. **Separations Process Principles**. New York: Wiley, 1998.

SMITH, E. T. **The Salting Out of Ethanol and Water: A Colorful Illustration of Intermolecular Forces**. Department of Chemistry Florida Institute of Technology Melbourne, USA, 1996.

SPITZ, L. **Soap technology for the 1990's**. American Oil Chemists' Society; Cincinnati, Ohio, 1990.

Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/pac/1982/pdf/5406x1257.pdf>. Acesso em: 15 de novembro de 2008.

Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. Disponível em: http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=40096. Acesso em: 10 de março de 2008.

Standard Test Methods for pH of Water. Disponível em: http://standards.astmpubs.com/Standards_Detail.aspx?id=38397. Acesso em: 10 de março de 2008.

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.

ULLMANN, F. et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, completely rev. 5^{ed}. 1988. 477-489 p.

ANEXO A – Valores completos da condutividade para as soluções alcoólicas e para a glicerina com a solução alcoólica em cada porcentagem de diluição.

Tabela 30 - Valores de condutividade para soluções de etanol (x_1).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) etanol ^a + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) etanol ^a + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) etanol ^a + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) etanol ^a + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	1,357	52,200	59,300	66,900
10	2,300	94,000	116,600	126,600
20	2,560	231,500	278,800	294,500
30	2,710	482,600	500,700	512,400
40	2,810	628,800	648,500	669,300
50	2,080	762,200	798,200	819,400
60	2,040	880,900	903,200	933,300
70	2,920	940,800	945,200	997,200
80	3,250	906,200	898,600	943,300
90	3,200	671,700	648,700	708,500
100	4,650	5,540	5,350	5,230

a – Quantidade fixa de etanol= 20 mL (etanol é codificado como x_1).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Tabela 31 - Valores de condutividade para soluções de isopropanol (x_2).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) isopropanol + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) isopropanol ^c + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) isopropanol ^c + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S/cm}$) isopropanol ^c + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	3,090	44,400	46,200	46,600
10	3,430	117,400	120,700	126,600
20	3,350	281,400	287,800	258,200
30	3,750	435,800	449,500	404,600
40	3,860	597,900	614,900	590,600
50	3,800	774,100	775,900	772,600
60	3,710	914,200	903,800	922,300
70	3,620	1013,00	994,700	1048,000
80	3,710	995,400	979,200	1061,000
90	3,420	756,400	732,600	815,300
100	3,260	2,890	3,630	3,600

c -Quantidade fixa de isopropanol= 20 mL (isopropanol é codificado como x_2).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Tabela 32 - Valores de condutividade para soluções de n-butanol (x_3).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) butanol ^d + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) butanol ^d + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) butanol ^d + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) butanol ^d + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	1,241	20,500	15,690	26,900
10	1,713	34,900	28,900	36,300
20	1,544	50,100	43,700	55,200
30	2,020	1578,000	1460,000	1856,000
40	2,650	1985,000	1948,000	1850,000
50	2,700	1951,000	1979,000	1957,000
60	2,860	1710,000	1727,000	1698,000
70	3,130	1391,000	1326,000	1325,000
80	3,210	1032,000	946,200	1031,000
90	3,020	683,500	657,300	666,200
100	2,500	4,210	2,940	4,150

d -Quantidade fixa de butanol= 20 mL (butanol é codificado como x_3).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Para blends compostas de dois alcoóis, como mostram as Tabelas (21, 22 e 23).

Tabela 33 - Valores de condutividade para soluções de etanol e isopropanol ($x_1=x_2$).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^e _{50%} + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^e _{50%} + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^e _{50%} + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^e _{50%} + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	8,610	64,000	80,100	70,400
10	8,400	145,000	248,800	160,700
20	8,310	372,400	464,700	372,900
30	8,440	602,600	651,800	575,800
40	8,370	820,600	854,400	756,500
50	7,930	989,600	1032,000	922,600
60	7,470	1153,000	1191,000	1049,000
70	6,810	1226,000	1245,000	1106,000
80	6,180	1161,000	1181,000	1053,000
90	5,090	845,200	848,600	769,100
100	4,640	5,090	5,570	3,370

e -Quantidade fixa de blenda _{50%} (50 % x_1 e 50 % x_2)= 20 mL (etanol é codificado como x_1 e isopropanol é codificado como x_2).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Tabela 34 - Valores de condutividade para soluções de isopropanol e n-butanol ($x_2 = x_3$).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^f _{50%} + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^f _{50%} + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^f _{50%} + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^f _{50%} + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	1,187	23,600	25,900	22,700
10	1,577	81,700	90,100	71,300
20	1,766	213,500	222,600	194,200
30	2,180	368,100	363,100	312,100
40	2,200	540,300	551,500	477,100
50	2,640	868,500	966,600	663,000
60	2,870	870,600	1072,00	997,600
70	3,210	776,400	994,900	960,900
80	3,150	728,200	923,900	856,500
90	3,600	528,100	678,00	654,300
100	2,680	2,790	3,050	2,830

f -Quantidade fixa de blenda _{50 %} (50 % x_2 e 50 % x_3)= 20 mL (isopropanol é codificado como x_2 e butanol é codificado como x_3).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Tabela 35 - Valores de condutividade para soluções de etanol e n-butanol ($x_1 = x_3$).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^g _{50%} + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^g _{50%} + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^g _{50%} + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^g _{50%} + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	1,563	35,800	44,500	54,400
10	2,010	88,500	97,900	134,600
20	2,090	254,400	267,500	318,800
30	2,290	410,400	420,600	484,700
40	2,550	594,800	597,700	661,400
50	2,420	763,300	667,800	839,200
60	2,640	897,400	917,300	989,200
70	2,970	952,000	978,000	1021,000
80	2,930	892,500	921,900	989,300
90	3,510	661,400	699,700	710,500
100	2,850	4,960	4,720	3,600

g -Quantidade fixa de blenda _{50 %} (50 % x_1 e 50 % x_3)= 20 mL (etanol é codificado como x_1 e butanol é codificado como x_3).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL

Os valores de condutividade para a solução alcoólica ternária está mostrado na Tabela 24.

Tabela 36 - Valores de condutividade para soluções de etanol, isopropanol e butanol ($x_1 = x_2 = x_3$).

Água de diluição (% v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^h _{33,33%} + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^h _{33,33%} + glicerina ^b pH 5 + % de água (v/v)	k elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^h _{33,33%} + glicerina ^b pH 7 + % de água (v/v)	K elét. ($\mu\text{S}/\text{cm}$) blenda ^h _{33,33%} + glicerina ^b pH 9 + % de água (v/v)
0	4,740	65,800	56,800	65,600
10	4,780	194,700	165,100	183,900
20	5,440	331,100	347,600	349,600
30	5,630	510,900	509,400	504,700
40	5,550	672,700	690,100	683,900
50	5,440	825,500	840,200	847,800
60	5,480	930,600	963,000	969,800
70	4,850	953,700	999,800	1006,000
80	4,440	878,500	917,700	949,000
90	4,340	634,500	667,900	660,100
100	3,500	3,730	3,970	3,070

g -Quantidade fixa de blenda _{33,33%} (50 % x_1 , 50 % x_2 e 50 % x_3)= 20 mL (etanol é codificado como x_1 , isopropanol é codificado como x_2 e butanol é codificado como x_3).

b - Quantidade fixa de glicerina = 10 mL