

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Processos de purificação/valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel

Raquel Pinto Rocha

Dezembro 2009

Orientador: Doutora Elisa Ramalho

Co-Orientador: Doutora Paula Cristina Silva

Agradecimentos

Este trabalho constituiu o culminar do meu segundo ciclo de formação académica, onde todo um trabalho individual foi exigido, onde são avaliadas as minhas capacidades de síntese e aplicação dos conhecimentos até aqui adquiridos. Todavia, reconheço não ser possível percorrer todo este percurso sem a preciosa cooperação e apoio de um número razoável de pessoas. Por esta razão, desejo expressar os meus francos agradecimentos a todos aqueles que comigo colaboraram, particularmente:

- À Doutora Elisa Ramalho, orientadora deste trabalho, presto a minha gratificação por todo o apoio na superação dos demais obstáculos, pelos sábios conselhos, e sugestões indispensáveis para a concretização desta tarefa. Agradeço igualmente toda a atenção e disponibilidade sempre demonstradas, e o forte encorajamento sempre prestado nos momentos-chave;
- À Doutora Paula Cristina Silva, co-orientadora, por acompanhar todo o trabalho e auxiliar nas diversas dificuldades surgidas;
- À SOCIPOLE, S.A., Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas, direcção e produção, que sempre demonstraram disponibilidade e forte cooperação para que esta parceria tivesse êxito;
- Ao Doutor Alfredo Crispim, por todo interesse sempre demonstrado, pelos preciosos conhecimentos dispensados e ajuda prestada ao longo de todo o trabalho para além das suas obrigações profissionais;
- Às Engenheiras do Laboratório de Tecnologia Química: Paula Capeto, Magda e Engenheira Ana;
- Ao Centro Tecnológico das Indústrias de Couro, CTIC pelo seu contributo na execução dos ensaios realizados;
- Às colegas de laboratório Joana Costa e Idalina Bragança por todo o apoio moral, companheirismo e auxílio na execução de algumas tarefas;
- Às companheiras deste percurso académico que sempre me acompanharam e apoiaram, Sofia Lima, Tânia Valente e Diana Machado;
- E um agradecimento igualmente sincero aos meus pais, irmãos e avós pela confiança depositada e apoio incondicional.

Resumo

A crescente produção mundial de biodiesel tem afectado significativamente todo o mercado de glicerol, originando uma enorme disponibilidade deste produto e conseqüente queda do seu valor comercial. É absolutamente necessário debruçarmo-nos sobre este composto de modo a impedir o seu declínio.

Este trabalho foca-se na purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel, concretamente na purificação do glicerol da SOCIPOLE, S.A, e posterior valorização química.

O glicerol proveniente da SOCIPOLE, S.A foi tratado laboratorialmente com operações de secagem e filtração tendo sido possível obter glicerol com a seguinte composição: $83,6 \pm 0,3\%$ de glicerol, determinado pelo método do periodato, $0,60 \pm 0,01\%$ de água, $7,2 \pm 0,1\%$ de cinzas e $8,6\%$ de MONG.

Ao nível da empresa, foram sugeridas algumas melhorias para a linha de purificação, que, à data de entrega deste trabalho, se encontram em fase de implementação.

Foram efectuados estudos da esterificação do glicerol com ácido acético e ácido oleico, visando a produção do monoacetato de glicerol e trioleato de glicerol, respectivamente. Na primeira reacção, levada a cabo a 60°C com uma razão molar de 1:1 entre o glicerol e o ácido acético, e utilizando a resina Amberlyst 36WET como catalisador foram atingidas conversões de ácido acético de $(63,4 \pm 0,2)\%$ utilizando glicerol p.a. e de $(56,2 \pm 0,2)\%$ utilizando glicerol proveniente da SOCIPOLE S.A., com um grau de pureza de $(81,7 \pm 0,3)\%$. Como produtos desta reacção, extremamente limitada pelo equilíbrio, foi identificada, qualitativamente por cromatografia gasosa, a formação de mono-, di- e tri-acetatos de glicerol. Na esterificação do glicerol com ácido oleico (AO), utilizando uma razão molar de 1:3 e 1% (m/m) de ácido p-toluenossulfónico como catalisador, atingiu-se uma conversão de $(60,8 \pm 0,5)\%$ em AO, operando durante 6h a 120°C , 310mmHg. Os produtos sintetizados pela reacção de esterificação, bem como glicerol p.a e glicerol proveniente da SOCIPOLE S.A purificado a $(83,6 \pm 0,3)\%$ foram aplicados à etapa de engorduramento da produção de curtume confirmando a sua aplicabilidade como agentes de engorduramento, conferindo maciez e elasticidade às peles.

Palavras-Chave: glicerol, purificação, valorização, esterificação, ácido acético, ácido oleico, acetatos de glicerol, trioleato de glicerol

Abstract

The global growing of biodiesel production has significantly affected the glycerol market resulting in a huge availability of the product and subsequent collapse of its commercial value. It is absolutely necessary to assure the future of this compound in order to prevent its decline.

This work focuses on glycerol purification from the biodiesel production, particularly on purification of SOCIPOLE, SA glycerol, and subsequent chemical recovery.

Glycerol from the SOCIPOLE SA was treated in laboratory through simple operations like drying and filtration, and a glycerol was obtained with the following composition: 83.6% glycerol, as determined by the periodate method, 0.6% water, 7.2% ash and 8.6% of MONG (organic matter non glycerol).

At the industry level, some improvements have been suggested to the purification line.

Esterification of glycerol with acetic acid (AA) and with oleic acid were studied, aiming at the production of glycerol monoacetate and glycerol trioleate, respectively. In the first reaction, carried out at 60 °C with a molar ratio of 1:1, between glycerol and acetic acid, and using the Amberlyst catalyst 36WET, (63.4±0.2)% of AA conversion were reached using glycerol p.a. and (56.2±0.2)% using glycerol from the SOCIPOLE S.A, (81.7±0.3)% purity. The products were qualitatively identified by gas chromatography and the formation of mono-, di- and tri-acetates of glycerol was observed. The esterification of glycerol with oleic acid (OA) using a molar ratio of 1:3 and 1% (w / w) of p-toluenesulfonic acid as catalyst resulted in a AO conversion of (60.8±0.5)%, operating for 6h at 120 ° C, at a pressure of 160mmHg. The products synthesized by the esterification reaction, as well as glycerol p.a. and purified glycerol (83.6%) from SOCIPOLE, S.A were applied to the oiling stage of tanning production to in order to confirm their applicability as oiling agents, providing softness and elasticity to the skin.

Keywords: glycerol, purification, valuable, esterification, acetic acid, oleic acid, glycerol acetates, triolein

Índice

	Página
Capítulo 1	
1. Introdução	1
1.1. Breve descrição do glicerol	1
1.2. O Biodiesel	5
1.3. O Glicerol proveniente do Biodiesel	7
Capítulo 2	
2. A Socipole, S. A.	15
Capítulo 3	
3. Purificação do Glicerol proveniente do biodiesel	19
3.1. Métodos de Análise do Glicerol	20
3.2. Trabalho desenvolvido a nível laboratorial	29
3.3. Trabalho desenvolvido ao nível da SOCIPOLE S.A.	36
Capítulo 4	
4. Valorização do Glicerol	41
4.1. Mecanismos e derivados	41
4.2. Esterificação do Glicerol com Ácido Acético	45
4.2.1. Reacção de Esterificação	45
4.2.2. A selecção do Catalisador	45
4.2.3. Descrição Experimental	50
4.2.4. Resultados e Discussão	53
4.3. Esterificação do Glicerol com Ácido Oleico	65
4.3.1. Descrição Experimental	68
4.3.2. Resultados e Discussão	71
Capítulo 5	
5. Aplicação dos Produtos Sintetizados	77
5.1. Enquadramento da Indústria dos Curtumes	77
5.2. Engorduramento	78
5.2.1. Produtos químicos utilizados no engorduramento	78
5.2.2. Parâmetros relevantes no engorduramento	80
5.3. Descrição do procedimento	81
5.4. Resultados e Discussão	84
Conclusões	93
Bibliografia	97

Índice de Figuras

- Figura 1.1 – Síntese das propriedades e aplicações comerciais do glicerol.
- Figura 1.2 – Consumo e produção de glicerol no mercado europeu.
- Figura 1.3 – Origem das 390.000ton de glicerol produzidas na Europa, em 2005.
- Figura 1.4 – Evolução do valor comercial do glicerol refinado na Europa.
- Figura 1.5 – Reacção exemplificativa da formação de biodiesel, utilizando metanol.
- Figura 1.6 – Evolução do crescimento do mercado europeu de biodiesel: produção efectiva e capacidade produtiva instalada.
- Figura 1.7 - Evolução do crescimento do mercado nacional de biodiesel: produção efectiva e capacidade produtiva instalada.
- Figura 1.8 – Ilustração das duas fases formadas pela reacção de transesterificação que origina o biodiesel.
- Figura 1.9 – Glicerina acidificada com ácido fosfórico.
- Figura 1.10 – Diagrama de fluxo simplificado do processo de purificação de glicerol defendido por Jonh E. Aiken.
- Figura 2.1 – Representação esquemática da instalação de purificação do glicerol existente na SOCIPOLE S.A. aquando do início do trabalho.
- Figura 3.1 – Cromatograma exemplificativo da análise do glicerol sem padrão externo.
- Figura 3.2 – CG: dimetilanilina como padrão-externo.
- Figura 3.3 – Curva de calibração para a determinação do glicerol, baseada na razão das áreas do glicerol e da dimetilanilina.
- Figura 3.4 – Representação das divergências encontradas na análise de glicerol SOCIPOLE, ao longo da análise por CG.
- Figura 3.5 – Fluxograma das operações básicas realizados e métodos aplicados.
- Figura 3.6 – Diagrama elucidativa da determinação do metanol por destilação do GS2.
- Figura 3.7 – Fotografias ilustrando a amostra de GS4 (a) e o resultado o teste de cinzas (b).
- Figura 3.8 – Amostras GS6 sujeita a centrifugação, evidenciando a separação em 3 fases: (a) sem sulfato de alumínio; (b) com sulfato de alumínio.
- Figura 3.9 – Amostra GS sujeita a centrifugação, evidenciando a separação em 3 fases: após a adição de sulfato de alumínio.
- Figura 4.1 – Acetilação do Glicerol com Ácido Acético.
- Figura 4.2 – Conversão do AA ao longo das reacções GP.AA.1-3 e GP.AA.B.
- Figura 4.3 – Conversão do AA ao longo das reacções GP.AA.4-5 e GP.AA.B.
- Figura 4.4 – Comparação o efeito da concentração de catalisador.
- Figura 4.5 – Conversão do AA ao longo das reacções GS.AA.j.

Figura 4.6 – Comparação da conversão em função da natureza do glicerol: Glicerol p.a. e Glicerol Socipole.

Figura 4.7 – Cromatograma elucidando os compostos reactivos: glicerol e ácido acético.

Figura 4.8 – GC de uma mistura de acetatos de glicerol numa coluna polar.

Figura 4.9 – GC: ensaio GP.AA.4.

Figura 4.10 – GC: ensaio GS.AA.1.

Figura 4.11 – Reacção de Esterificação do glicerol com ácido oleico.

Figura 4.12 – Estrutura molecular do ácido p-Toluenossulfónico.

Figura 4.13 – Fotografia da instalação montada a nível laboratorial para a esterificação do glicerol com ácido oleico.

Figura 4.14 – Conversão de AO ao longo dos ensaios de reacção O1 a O9.

Figura 4.15 – Mistura reaccional no final do ensaio de reacção O4, ilustrando uma pequena fase mais pesada no fundo da ampola de decantação (a) e ilustração da formação de formação de água pelo embaciamento do todo do balão (b).

Figura 4.16 – Conversão de AO atingida nos ensaios O10, O11 e O12, ao fim de 360min de reacção.

Figura 4.17 – Ilustração do escurecimento da mistura reaccional ao longo do ensaio O9.

Figura 5.1 – Síntese das características técnicas de dois produtos empregues no engorduramento.

Figura 5.2 – Diagrama de Fluxo do Processo de Tinturaria.

Figura 5.3 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios G.i com o padrão P1.

Figura 5.4 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação do glicerol.

Figura 5.5 – Carga de Rotura da Flor: aplicação do glicerol.

Figura 5.6 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios A.i com o padrão P1.

Figura 5.7 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação dos acetatos de glicerol.

Figura 5.8 – Carga de Rotura da Flor: aplicação dos acetatos de glicerol.

Figura 5.9 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios O.i com o padrão P2.

Figura 5.10 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação do tri-oleato de glicerol.

Figura 5.11 – Carga de Rotura da Flor: aplicação do tri-oleato de glicerol.

Figura 5.12 – Comparação dos padrões P1 e P2.

Figura 5.13 – Comparação dos melhores ensaios.

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades Físico-químicas do glicerol a 20°C.

Tabela 3.1 – Caracterização das amostras de glicerol Socipole.

Tabela 3.2 – Alguns métodos analíticos para a determinação quantitativa do glicerol.

Tabela 3.3 – Ilustração das variações ocorridas nas injeções por CG.

Tabela 3.4 – Selecção de padrão-interno para análise do glicerol por CG.

SOCIPOLE, ao longo da análise por CG.

Tabela 3.5 – Volume de metaperiodato de sódio a introduzir de acordo com o teor de glicerol esperado.

Tabela 3.6 – Dimensões aproximadas dos equipamentos existentes na linha de purificação do glicerol na SOCIPOLE S.A.

Tabela 4.1 – Alguns estudos e aplicações do glicerol.

Tabela 4.2 – Alguns catalisadores empregues na esterificação do glicerol com ácido acético.

Tabela 4.3 – Comparação das resinas Amberlyst™ 36WET e Amberlyst™16WET.

Tabela 4.4 – Condições Experimentais.

Tabela 4.5 – Conversões de AA obtidos nos ensaios com glicerol p.a. e Glicerol Socipole.

Tabela 4.2.4.2 – Conversões finais de AA obtidas nos ensaios com glicerol Socipole.

Tabela 4.6 – Catalisadores empregues na esterificação do glicerol com ácido oleico.

Tabela 4.7 – Ensaios de reacção entre o glicerol e o ácido oleico.

Tabela 4.8 – Conversões de AO alcançadas ao longo dos 12 ensaios de reacção.

Tabela 5.1 – Ensaios de engorduramento realizados para testar os produtos sintetizados.

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

AA	Ácido Acético
AO	Ácido Oleico
CG	Cromatografia Gasosa
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
DG	Diacetato de glicerol
G	Glicerol
GEE	Gases Efeito Estufa
GS	Glicerol proveniente da SOCIPOLE S.A
KF	Método Karl Fischer
M	Massa, unidades SI (mg, g)
MM	Massa Molar, g/mol
MG	Monoacetato de glicerol
N	Quantidade de matéria, mol
P	Pressão, mmHg
SOCIPOLE S.A	Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas
T	Temperatura, °C
T	Tempo, unidades SI (s, min, h)
TG	Triacetato de glicerol
TsOH	Ácido p-Toluenossulfónico
V	Volume, unidades SI (mL, L)
X	Conversão (%)
[j]	Concentração com composto j

Capítulo 1

1. Introdução

Nos últimos anos, um pouco por todo o mundo, tem-se realizado um esforço para combater a poluição ambiental e o conseqüente aquecimento global do planeta. Este empenho tem como âmbito novas fontes alternativas de energia e processos sustentáveis, sendo o mercado mundial de combustíveis limpos um sector de forte interesse. O biodiesel representa uma alternativa renovável, porém a sua produção exponencial gera uma quantidade de subprodutos, no qual se inclui em grande volume o glicerol, que deverá merecer particular atenção. Os excessos de glicerol derivado do biodiesel comprometerão a curto prazo todo o mercado do glicerol, originando uma redução brusca do seu preço, devido a uma produção superior à procura.

A rentabilidade do biodiesel passará indubitavelmente por uma reflexão consciente sobre o futuro desse glicerol, reduzindo desde cedo potenciais problemas ambientais por acumulação deste composto. Exige-se, por isso, o estudo de soluções alternativas e promissoras para o glicerol. Este trabalho imerge nesta temática e visa alcançar um destino auspicioso para este produto há tanto conhecido pelo homem.

1.1. Breve descrição do glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um líquido viscoso (a 20°C), incolor, inodoro e com um ligeiro sabor adocicado que deriva de matérias-primas naturais e petroquímicas. É uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas pelo homem tendo sido identificado em 1779 pelo químico sueco Carl W. Scheele.[1] É completamente solúvel em água e álcoois e possui uma combinação exclusiva de propriedades físicas e químicas (Tabela 1.1), que são utilizadas em muitos milhares de produtos, sendo conhecidas mais de 1500 aplicações finais, desde da indústria cosmética, à farmacêutica e alimentar. Para além disso é extremamente estável, compatível com muitos compostos químicos e não são conhecidos efeitos ambientais negativos. O glicerol contém três grupos OH⁻ que são responsáveis pela sua solubilidade em água e pela sua natureza higroscópica.

Tabela 1.1 - Propriedades Físico-químicas do glicerol a 20°C. [1]

Fórmula Química	C₃H₅(OH)₃
Massa Molecular	92,09382g.mol ⁻¹
Massa volúmica	1,261g/mL
Viscosidade	1,5Pa.s
Ponto de fusão	18,2°C
Ponto de ebulição	290°C

Face às suas excepcionais qualidades químicas e físicas o glicerol é empregue em diversas indústrias, desempenhando diferentes funções. Na Figura 1.1 apresenta-se uma síntese dessas utilidades.

O mercado do glicerol

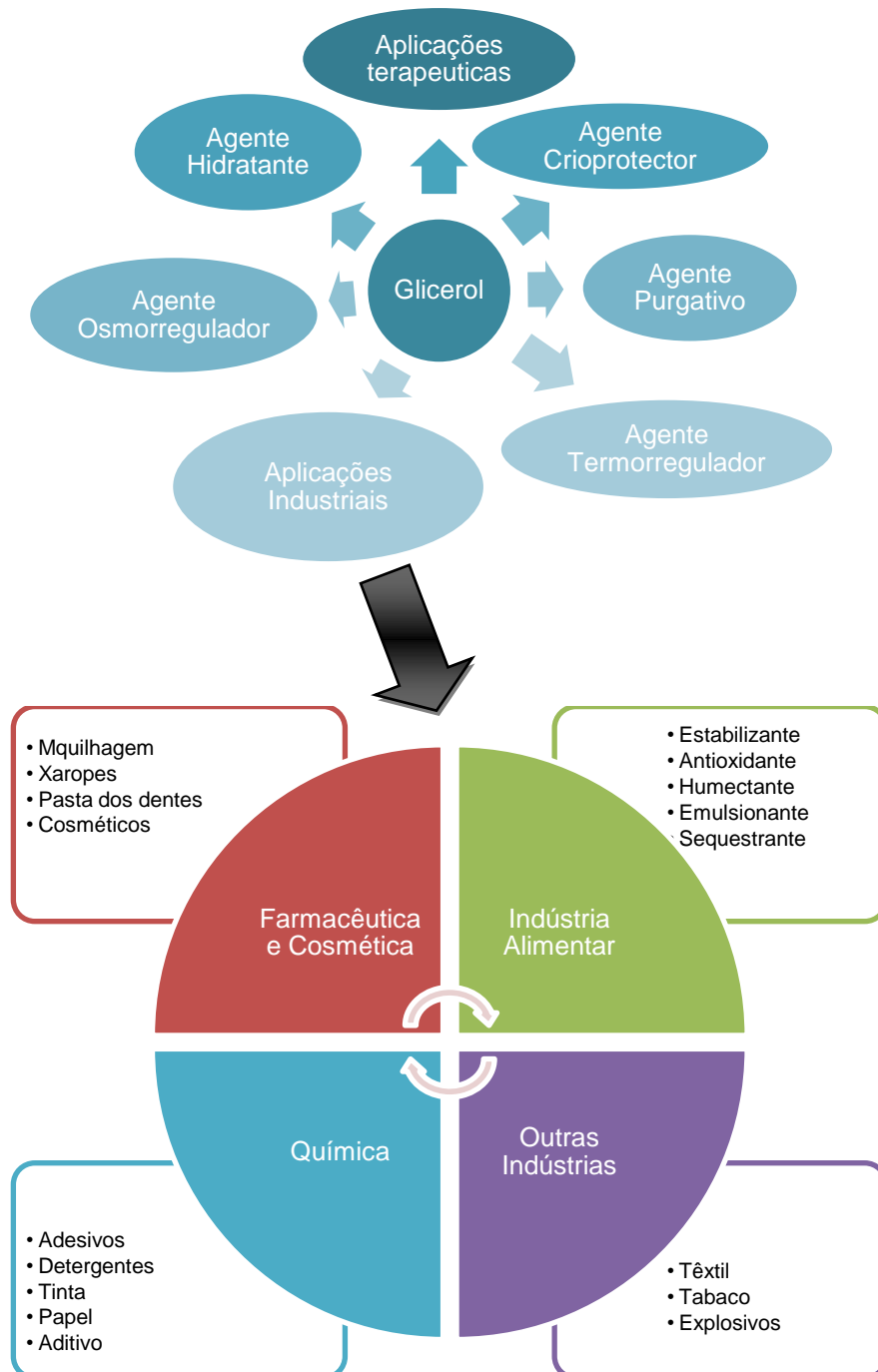


Figura 1.1 – Síntese das propriedades e aplicações comerciais do glicerol.

A produção de glicerol

O glicerol existe naturalmente, sob a forma combinada, em todos os óleos e gorduras animais e vegetais. O seu isolamento, e consequente produção industrial, pode ser obtido por saponificação dessas matérias gordas (como na produção de sabões), por hidrólise e mais recentemente, pela transesterificação de óleos e gorduras (biodiesel), sendo posteriormente purificado por destilação ou troca iónica. A fermentação e hidrogenólise de hidratos de carbonos foram também vias de obtenção deste composto, porém já abandonadas.

Esta diversidade de fontes tem agravado significativamente todo o mercado envolvente do glicerol, constatando-se que nos últimos anos a sua produção é superior à sua demanda (Figura 1.2).

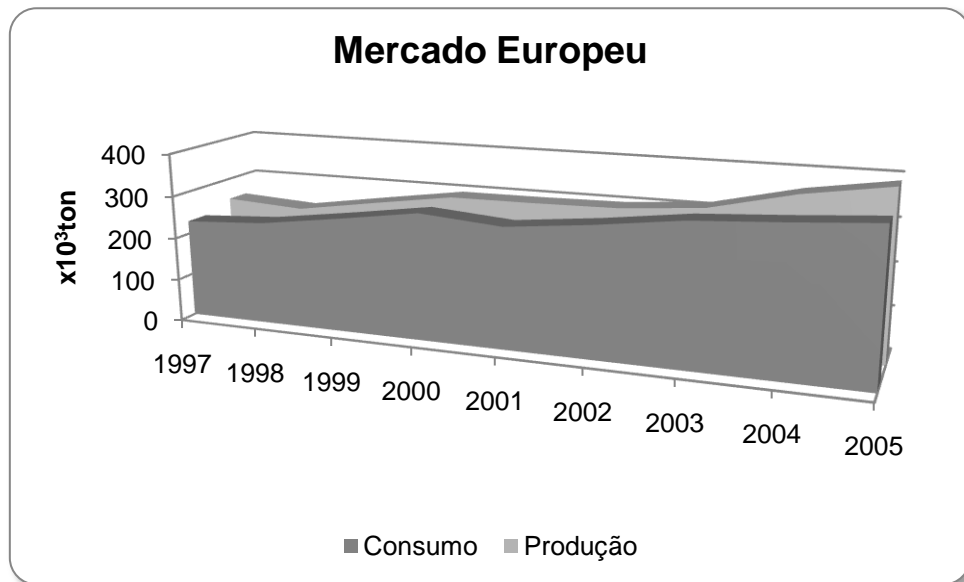


Figura 1.2 – Consumo e produção de glicerol no mercado europeu.

(Fonte: GLYCERINE MARKET REPORT, Oleoline.com, Dezembro 2005)

O declínio de todo o mercado do glicerol, ao qual todo o mundo está a assistir, prende-se em grande parte, com a crescente produção de biodiesel que, hoje constitui mais de 50% da origem do glicerol (Figura 1.3).

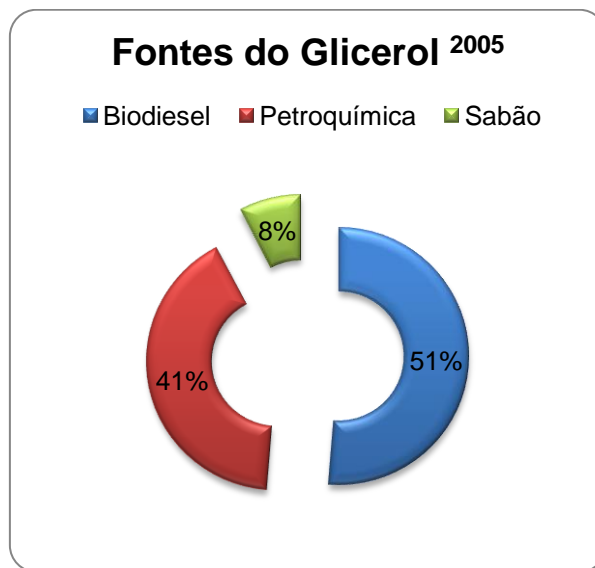


Figura 1.3 – Origem das 390.000ton de glicerol produzidas na Europa, em 2005.

(Fonte: GLYCERINE MARKET REPORT, Oleoline.com, Dezembro 2005)

Com esta maior disponibilidade de glicerol, o seu preço de mercado caiu rapidamente (Figura 1.4). Em 2005, o preço médio de glicerol oriundo do biodiesel, com cerca de 80% de pureza, rondava já o intervalo 100-140€/t, dependendo do produtor. Isto representava, já nessa altura, uma quebra de aproximadamente 650€/t face ao ano de 1995.

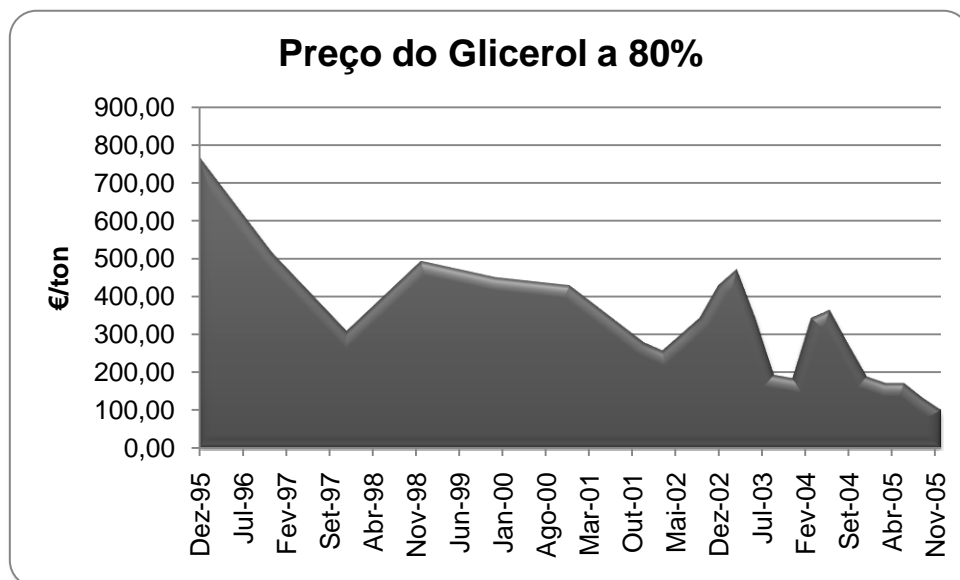


Figura 1.4 – Evolução do valor comercial do glicerol refinado na Europa.

(Conversão de 1€=1,17USD)

(Fonte: GLYCERINE MARKET REPORT, Oleoline.com, Dezembro 2005)

Obviamente, que nos anos mais recentes, uma maior produção de biodiesel foi apurada o que resultou num aumento da produção de glicerol e inevitável redução do seu valor comercial.

1.2. O Biodiesel

O biodiesel é vulgarmente produzido por uma reacção de transesterificação entre óleos e gorduras com um álcool primário, metanol ou etanol (Figura 1.5). Desta reacção resultam ésteres (o biodiesel) e um subproduto, o glicerol. O glicerol formado por esta reacção representa cerca de 10%^{1,2,3} em massa da mistura reaccional, o que torna tão questionável o seu destino.

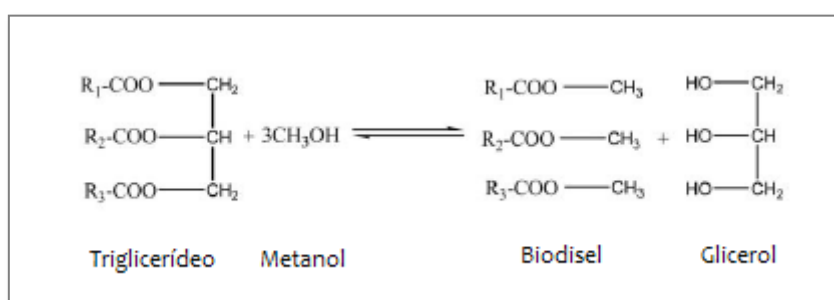


Figura 1.5 – Reacção exemplificativa da formação de biodiesel, utilizando metanol.^[2]

A produção de biodiesel está a crescer a um ritmo acelerado (Figura 1.6) como fruto da preocupação vigente em torno da problemática dos gases que provocam o efeito estufa (GEE). Toda esta inquietação originou um acordo internacional ratificado por 156 países que impõe a redução dessas emissões gasosas – o Protocolo de Quioto. De acordo com esta convenção devem ser realizados esforços para garantir em média uma redução em 5% das emissões, em relação à década de 90, envolvendo acções básicas em diversas áreas: reforma dos sectores de energia e transportes; promoção do uso de fontes de energia renováveis; limitações das emissões de metano; protecção de todo o ambiente florestal fonte de carbono.

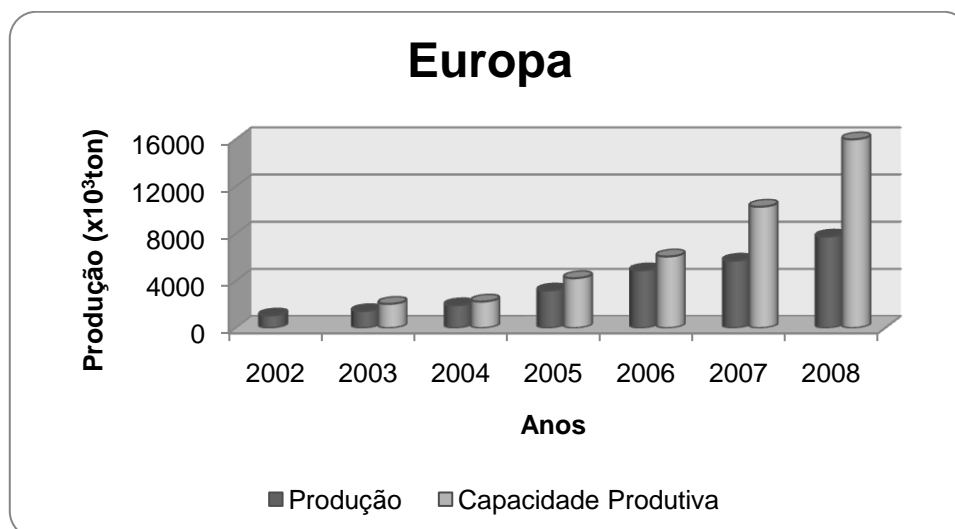


Figura 1.6 – Evolução do crescimento do mercado europeu de biodiesel: produção efectiva e capacidade produtiva instalada. (Fonte: European Biodiesel Board)

Conscientes de que o sector dos transportes é inequivocamente um dos que mais contribui para o balanço nacional dos GEE, começou a tornar-se obrigatória, um pouco por todo o mundo, a incorporação de quotas mínimas de biocombustíveis, como o biodiesel, nos gasóleos.

Em Portugal, essa incorporação tornou-se obrigatória pela promulgação do Decreto-Lei n.º 49/2009, de 26 de Fevereiro. Na sequência desta medida foi instalada a nível nacional uma capacidade de 540.000t^(a) de biocombustível substituto do gasóleo (biodiesel), com metas de incorporação de 6% para o ano de 2009 e de 10% para 2010.

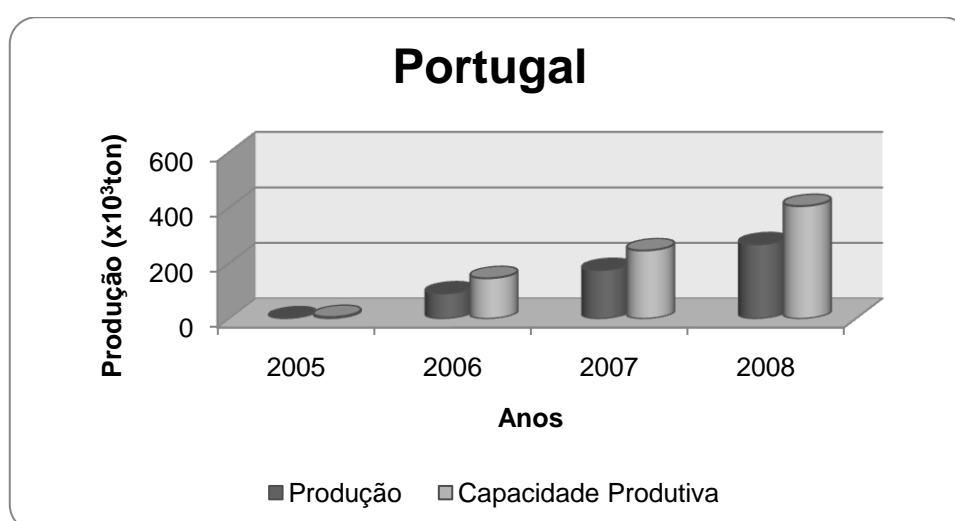


Figura 1.7 - Evolução do crescimento do mercado nacional de biodiesel: produção efectiva e capacidade produtiva instalada. (Fonte: European Biodiesel Board)

(a) Fonte DL 49/2009, de 26 de Fevereiro

Este impulso proporcionará o desenvolvimento dos biocombustíveis em Portugal e o cumprimento das metas estabelecidas pela Estratégia Nacional para a Energia, mas, mais uma vez, acarretará uma controversa discussão acerca dos subprodutos gerados pela produção de biodiesel, particularmente, no que respeita ao glicerol formado.

Devido à limitação do mercado do glicerol, qualquer aumento da produção de biodiesel acentuará o declínio do mercado do glicerol, pelo que é necessário encontrar respostas para o glicerol.

1.3. O Glicerol proveniente do Biodiesel

Para que possa ser possível encontrar soluções é necessária uma caracterização profunda do glicerol proveniente do biodiesel. A maioria das indústrias de biodiesel opera em modo contínuo, utilizando um catalisador homogéneo, geralmente básico. Após a reacção de transesterificação que converte os ácidos gordos em biodiesel, a mistura reaccional final é constituída por duas fases (Figura 1.8), separáveis por decantação ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta por glicerol bruto e contém ainda álcool, sais inorgânicos (catalisador), resíduos de mono-, di- e triglicerídeos não reagidos, ésteres e uma variedade de outros materiais orgânicos, dependendo do processo de produção de biodiesel. Esta fase pode apresentar um teor de glicerol que varia entre 50%[4] (pequenos produtores) a 75/80%[6] (grandes produtores). A fase menos densa é constituída pela mistura de ésteres formados, biodiesel, e também algumas impurezas e excessos reaccionais.



Figura 1.8 – Ilustração das duas fases formadas pela reacção de transesterificação que origina o biodiesel. [5]

O glicerol bruto decorrente do processo contém demasiadas impurezas para que possa ter uma aplicação útil em indústrias químicas ou farmacêuticas, sem qualquer tratamento e como o custo da sua purificação é bastante elevado, a sua utilização em aplicações de alta qualidade é ainda limitada. Consequentemente é cada vez mais frequente o seu aproveitamento na forma bruta:

- ✓ queima deste resíduo com aproveitamento do seu poder calorífico, ou o seu uso para formação de lenha artificial. [5] No entanto, estes processos estão a entrar em desuso devido à libertação de gases poluentes como NOx's. Esta aplicação é empregue em muitas indústrias cimenteiras e em centrais eléctricas a carvão, por exemplo, na China.
- ✓ aplicação do glicerol bruto como sabão para lavagens de automóveis, tanques, camiões, comboios, etc., justificado pelas excelentes propriedades antioxidante e anticorrosiva. Contrariamente à anterior aplicação, uma outra rota para o glicerol em que também não é exigida uma prévia purificação foi sugerida por Jerykiewicz et al.[6]. Nesta investigação constatou-se que para além dos constituintes comuns deste glicerol bruto (glicerol, ésteres, sabões, ácidos gordos não reagidos, glicerídeos) existem outros compostos naturais oriundos dos óleos, por exemplo, os antioxidantes fenólicos, que conferem ao glicerol bruto características antioxidantes de aplicação imediata, sem ser necessário um processo de purificação dispendioso e demorado. Obviamente, o teor em compostos antioxidantes dependerá da natureza dos óleos, do catalisador e condições da reacção de transesterificação. Todavia, apresenta ser também uma alternativa auspiciosa para valorização do glicerol sem tratamentos prévios.

Assim, a problemática actual da glicerina assenta sobre dois pontos: uma refinação bastante dispendiosa e complexa que desqualifica o produto para o uso em aplicações de alta qualidade e um volume desmedido de glicerol a ser comercializado até cerca de 150€/t em aplicações de baixa qualidade e ambientalmente prejudiciais.

De facto, esta situação deveras preocupante foi reconhecida pela União Europeia que reservou, no âmbito do Sétimo Programa-Quadro (2007-2013), um fundo monetário específico para investigação de aplicações úteis do glicerol.[6]

Como consequência, um grande investimento tem sido feito no segmento do biodiesel voltado para o desenvolvimento de rotas de transformação do glicerol. Todavia, poucos têm sido os estudos sobre a purificação do glicerol vegetal. A inexistência desses estudos revela a necessidade de desenvolver mecanismos de purificação em função do tipo de transesterificação, dos parâmetros físicos, da qualidade do glicerol bruto e da qualidade final requerida.

Purificação do glicerol proveniente do biodiesel

O glicerol proveniente do biodiesel contém geralmente impurezas: água, catalisador (ácido ou básico), álcool (não reagido), impurezas provenientes dos reagentes, ácidos gordos, ésteres, propanodióis, monoésteres, oligômero de glicerol e polímeros.[7] Esta diversidade de compostos exige uma combinação de tratamentos que garanta a purificação do glicerol e diferentes técnicas devem ser utilizadas em função do próprio processo de transesterificação e da natureza do óleo vegetal. A título de exemplo: o glicerol proveniente do óleo de mamona apresenta proteínas que dificultam a sua purificação; por outro lado, no caso de se utilizar óleo de soja refinado, essa dificuldade de separação já não existe, o que comprova a relevância da natureza do óleo[7]. Estas variáveis devem, por isso, ser levadas em consideração quando se pretende definir um tratamento de purificação e deve iniciar-se o estudo com uma análise química dos componentes presentes para que possa ser proposta uma rota adequada de purificação.

Processos tradicionais de purificação do glicerol

Existem diferentes processos para a refinação do glicerol bruto. No entanto, quase todos eles envolvem a separação de sabões, seguida por duas etapas principais de separação: eliminação do sal e remoção do álcool (metanol/etanol). Devido à solubilidade do glicerol em água e à sua sensibilidade térmica, algumas destas técnicas abrangem operações sob vácuo. De um modo geral, a purificação do glicerol pode ser levada a cabo pelas seguintes tecnologias: destilação fraccionada, troca iónica, adsorção, precipitação, extracção, cristalização, diálise, embora a via mais comum de purificação englobe uma separação dos sabões, por reacção com um ácido, recuperação do álcool por evaporação e, por fim, uma das três primeiras técnicas citadas. Reconhecidas empresas oferecem já equipamentos para purificação de glicerol bruto baseados em alguns destes processos, como é exemplo da Desmetballestra e da Buss (destilação fraccionada) e da SMS Canzler (troca iónica).

A primeira etapa, acidificação da mistura, visa a conversão de sabões a ácidos gordos e a neutralização do catalisador. Desta operação resulta água, sais e uma fase mais leve insolúvel no glicerol, constituída pelos ácidos gordos. Os sais insolúveis poderão aqui ser removidos por filtração e os ácidos gordos por decantação. Esta etapa serve ainda para remover cor e odor da mistura, utilizando, por exemplo, carvão activado para efeitos de branqueamento. Esta acidificação pode ser feita com uma solução de ácido fosfórico 0,1%, como defende Ramon F. Pera et al (2008).[8] A solução ácida é adicionada ao glicerol bruto, seguindo-se agitação e decantação. A mistura separa-se em três fases distintas: no topo, ácidos gordos livres; no meio uma mistura de glicerol e álcool; e no fundo, sal, fosfato de sódio ou de potássio, dependendo do catalisador empregue na transesterificação. A fase intermédia é depois sujeita a destilação para separação do glicerol e álcool.



Figura 1.9 – Glicerina acidificada com ácido fosfórico.[5]

A etapa seguinte, envolve a remoção do álcool, que pode ser realizada por evaporação flash ou utilizando evaporadores de película descendente. A evaporação flash tem como vantagem manter o tempo de contacto curto e é o mais adequado para o processo em causa, devido à susceptibilidade térmica do glicerol que facilmente se decompõe. Nesta etapa, alguns autores apontam já para uma pureza de glicerol de 85%.[6] Na outra alternativa, evaporação de película descendente, um fluxo de glicerol é distribuído pelas paredes do evaporador e é externamente aquecido. O glicerol aquecido cai para a base do evaporador como se de um resíduo se tratasse, enquanto os componentes mais voláteis, como a água e o álcool, são recolhidos na parte superior.

A purificação do glicerol pode ainda ser alcançada utilizando-se evaporadores sob vácuo com circulação forçada, onde um grau de 95% de pureza pode ser atingido.[6]

Um outro método de purificação do glicerol é por troca iónica. Este método já data de 1928 [9] mas apresenta algumas limitações pois certas impurezas não ionizáveis não são removidas com este processo. No entanto, a combinação deste processo com a exclusão por ião já apresenta algumas vantagens. É exemplo disso a cromatografia de exclusão iónica, baseada na exclusão de Donnan também utilizada para separar os componentes iónicos dos componentes não iónicos. Uma resina fortemente ácida é carregada com uma corrente glicerol, e enquanto as substâncias iónicas são repelidas da superfície da resina e permanecem na mistura, as não-iónicas adsorvem na resina. A posterior separação dos compostos iónicos pode ser levada a cabo por troca iónica, utilizando resinas catiónicas ou aniónicas, trocando catiões por iões hidrogénio e/ou aniões por iões hidróxido.

Entre uma destilação primária e secundária, é possível obter-se um grau de pureza de 99,8 a 99,9% (grau farmacêutico), com um rendimento de 90 a 95%. [7] O produto de cauda da destilação, glicerina ou glicerol residual, apresenta ainda entre 10 a 15% de glicerol também com aplicações possíveis. Porém este rendimento não é consensual. Segundo Boni⁵ (adaptado), o resíduo glicérico pode representar desde 20 a 80% do volume total do glicerol bruto. Este baixo rendimento associado ao elevado consumo energético da destilação põe em causa a eleição deste método. Mais uma vez se salienta que todos estes resultados dependem significativamente das condições de operação e da natureza das matérias-primas.

É também sugerido por Frakenberg et al. [5] a hidrólise e purificação do glicerol para posterior aplicação desta glicerina semi-refinada na própria purificação do biodiesel, substituindo a água, tirando partido da propriedade higroscópica do glicerol e da solubilidade do catalisador neste composto.

Purificação do glicerol, segundo John E. Aiken, US Patent 7126032- Purification of glycerin (adaptado de Hoogendoorn and Adriaans⁶, 2007)

Jonh E. Aiken propôs recentemente uma purificação do glicerol que pode atingir 99,5% de pureza, baseada em cinco etapas de separação que podem ser realizadas em modo “batch” ou contínuo. (Figura 1.10)

O glicerol bruto é primeiramente pré-aquecido e encaminhado para um primeiro reactor onde se realiza a recuperação dos triglicerídeos, por reacção dos ésteres metílicos e glicerol (reacção inversa à formação do biodiesel), entre 120-160°C. Uma corrente de azoto é injectada para garantir agitação no interior do reactor e remover o álcool e água.

À saída do reactor, o fluxo de gás passa por um condensador, onde o metanol e água são condensados, sendo a corrente gasosa reciclada e injectada novamente no reactor.

A corrente líquida que contém o glicerol é depois guiada para um segundo reactor, onde se promove nas mesmas condições a reacção de formação dos triglicéridos. Porém neste reactor é introduzida água recuperada no primeiro reactor, bem como água condensada após este segundo reactor. As condições de operação são ajustadas para que à saída deste reactor a corrente rica em glicerol contenha no máximo 5% de água e 0,5% de álcool.

Esta corrente é alimentada a um decantador que serve como tanque de alimentação para a coluna de destilação e simultaneamente para separar os triglicéridos do glicerol, por acidificação.

A fase de glicerol é depois encaminhada para uma coluna de destilação de leito fixo que opera a 185°C e 5-20mmHg. O produto de cabeça é então direccionado para uma série de dois condensadores, onde o glicerol condensa no primeiro e a água restante no segundo. O produto de cauda da coluna, que contém compostos de glicerol, é, no entanto, recirculado e introduzido novamente no decantador, sendo algumas vezes desprezado para evitar a acumulação de sais e impurezas no decantador.

Finalmente, a última etapa de refinação é feita em colunas de adsorção para remoção da cor e algumas impurezas persistentes. Como adsorventes podem ser utilizados diferentes materiais, como carvão activado, resinas de troca iónica e peneiros moleculares. O glicerol purificado, ou destilado, é então bombeado para um tanque de armazenamento, estando concluído o processo de purificação.

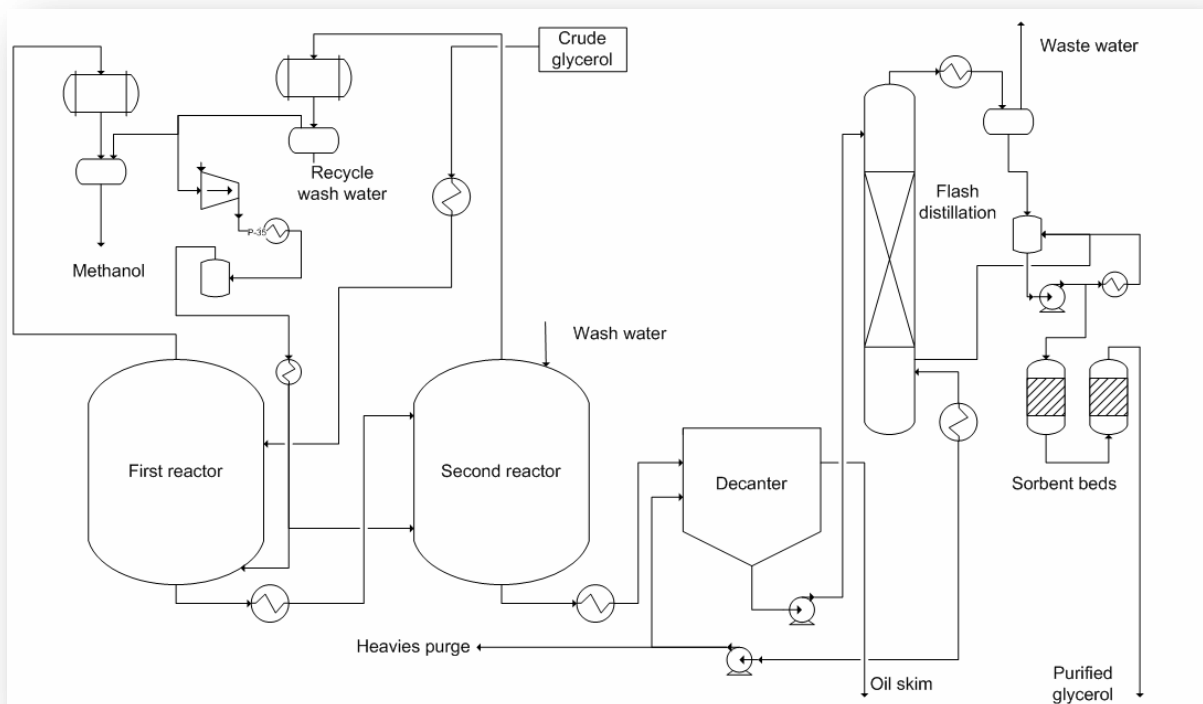


Figura 1.10 – Diagrama de fluxo simplificado do processo de purificação de glicerol defendido por Jonh E. Aiken. [6]

Globalmente, todos os métodos apresentam inconvenientes, sejam eles pela formação de sais solúveis que posteriormente dificultam a purificação do glicerol ou pela geração de efluentes e resíduos glicéricos. A selecção do melhor modelo deve realizar-se com base num estudo sistemático das vantagens de cada um.

Descrito o estado da técnica de purificação do glicerol proveniente do biodiesel apresenta-se no capítulo seguinte a SOCIPOLE S.A., empresa parceira neste trabalho e cuja purificação do glicerol proveniente da sua produção de biodiesel é objecto deste trabalho.

Capítulo 2

2. A SOCIPOLE, S. A.

A SOCIPOLE, S.A., Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas, é uma empresa dedicada à produção de sabões, biodiesel e ainda tratamento e recolha de óleos usados. Sendo conhecida pela produção de sabões, a SOCIPOLE, S. A. iniciou recentemente (1998) a sua actividade na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usados, vendo assim aumentado o seu leque de actuações também na recolha e tratamento de óleos usados (2000). Actualmente mantém o seu estatuto de Gestor de Resíduos e possui autorização para a produção e comercialização de biodiesel até 2010.

São linhas de orientação da empresa a procura sistemática de “uma melhoria contínua da segurança no processo produtivo, da qualidade do produto e uma laboração ambientalmente sustentável”.

Objectivos traçados pela SOCIPOLE para este projecto – expectativas e futuro

A SOCIPOLE, S. A. associou-se a este projecto com o objectivo de implementar no seu processo produtivo medidas de produção mais limpa, no que respeita ao elevado volume de glicerol resultante da produção de biodiesel. Pretendia um processo capaz de purificar o glicerol obtido e ainda avaliar a possibilidade deste poder ser comercializado para rações animais, num futuro próximo.

O glicerol da SOCIPOLE, S. A.

O glicerol SOCIPOLE (GS) resulta da produção de biodiesel a partir de óleos usados e contém por isso impurezas oriundas do próprio processo como catalisador, álcool e ácidos gordos, entre outras impurezas provenientes dos próprios óleos. A caracterização do GS será apresentada no Capítulo 3.

Aplicação do GS – Enquadramento Legal^[1]

A SOCIPOLE, S. A. ambiciona poder comercializar o seu glicerol como suplemento para a alimentação animal. Segundo a classificação constante no Anexo I do Reg. (CE) 1831/2003, de 18.10.2003, o glicerol está autorizado em alimentação animal como aditivo do grupo funcional dos emulsionantes da categoria dos aditivos tecnológicos, estando a sua utilização prevista para todas as espécies e categorias animais, sem limitações de teores mínimos ou máximos de incorporação a prever nos alimentos compostos para animais.

[1] Informações constantes no comunicado enviado pelo Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas à SOCIPOLE, S.A relativo ao enquadramento legal do glicerol para a alimentação animal.

A sua aplicação como matéria-prima que contém fonte de energia glicogénica, quando adicionada como precursor de glucose, em alimentos dietéticos para vacas leiteiras e ovelhas, com o objectivo de reduzir o risco de cetose, encontra-se também aprovada, tal como previsto no anexo do Decreto-Lei nº 114/2003, de 5 de Junho.

Especificações a prever para a glicerina bruta a utilizar como matéria-prima na alimentação animal

Apesar de não estarem previstos padrões comunitários ou nacionais para a qualidade do glicerol a produzir e a colocar no mercado, são recomendadas as seguintes especificações mínimas definidas para o glicerol bruto – Anexo 1:

- a. O processo de fabrico deve garantir “a necessária qualidade e inocuidade, tal como a isenção em impurezas e em substâncias indesejáveis (entre as quais se salientam as micotoxinas, resíduos de pesticidas ou outras substâncias tóxicas como os alcalóides e glucósidos, quando a produção de biodiesel tem em consideração a transesterificação de óleos vegetais, ou a presença de dioxinas e PCB's análogos de dioxinas igualmente quando de gorduras animais) e o teor em água e metanol.”

- b. Teores de referência:

Glicerina: mínimo 80%

Humidade: 10-15%

Cinzas: máximo 10%

Metanol: máximo 0,5%

Diversos: Cloreto de sódio, Potássio, Sódio e Fósforo

Com base em todas as informações disponíveis estudou-se o melhor processo que garanta o completo cumprimento das orientações dadas, apesar desta aplicação do glicerol não ser ter sido tratada no desenvolvimento deste trabalho.

Descrição do equipamento já instalado na SOCIPOLE, S. A.

A SOCIPOLE, S.A. dispõe nas suas instalações de um conjunto de um atomizador e três “evaporadores” em série, com um sistema de vácuo associado, um total de três permutadores, um sistema de filtração tipo prensa, um tanque decantador, e demais acessórios e tubagens para o correcto escoamento do produto.

Estado inicial da instalação

A instalação existente na SOCIPOLE, S.A. sofreu algumas alterações com o desenvolvimento deste trabalho. Por isso, apresenta-se o estado da instalação, aquando do início do trabalho, e posteriormente, serão descritas as alterações efectuadas.

O GS alimentado a esta instalação é previamente tratado com HCl que reage com os sabões produzindo ácidos gordos que não sendo solúveis no glicerol se separam por decantação. De seguida, o HCl excedente é neutralizado com NaOH e a parte do sal formado que precipita é separada por decantação.

O GS, após separação dos ácidos gordos e dos sais precipitados e neutralização, é previamente aquecido num permutador de calor (P1) por meio de vapor e alimentado a uma coluna sob vácuo (C1). Esta coluna tem como função proceder, essencialmente, à extracção/vaporização do metanol. Como o produto é pulverizado no topo da coluna, o metanol vaporizado é transportado para a saída superior por meio de um sistema de vácuo. Entretanto o glicerol no estado líquido vai arrefecendo e escoando pelas paredes da coluna por gravidade. De seguida, é forçado, por meio de uma bomba centrífuga (B1), a deslocar-se para um reservatório (E1) que também se encontra sob vácuo, sendo a mistura alimentada pela base por meio de veio central que ao mesmo tempo que garante a contínua alimentação, serve de mecanismo de agitação. Neste trajecto, a corrente de glicerol sofre uma diminuição de temperatura e apenas uma pequena extracção de álcool deve ocorrer. Saindo deste reservatório, a corrente é novamente aquecida num outro permutador de calor (P2) em contra-corrente com vapor e alimentada a um segundo reservatório (E2), sob as mesmas condições do anterior. Mais uma vez, o sistema de vácuo adaptado permite a extracção do eventual metanol ainda existente e de parte da água da mistura. Novo aquecimento num permutador (P3) e encaminhamento para um terceiro reservatório (E3) é efectuado. À saída deste último, o glicerol é direccionado para um último reservatório (R1) onde é recolhido, terminando aqui a etapa de remoção de água/metanol.

Dispondo de uma bomba centrífuga (B2) à saída do último reservatório, a mistura pode ser encaminhada para um de dois equipamentos: para um filtro tipo prensa (F1), para

promover a separação de sais, ou para um decantador (D1), onde por diferença de densidades se separam as diferentes fases.

É de realçar que em nenhum destes equipamentos se conhece correctamente a temperatura.

Na Figura 2.1 ilustra-se esquematicamente a instalação existente a quando do início desta tese.

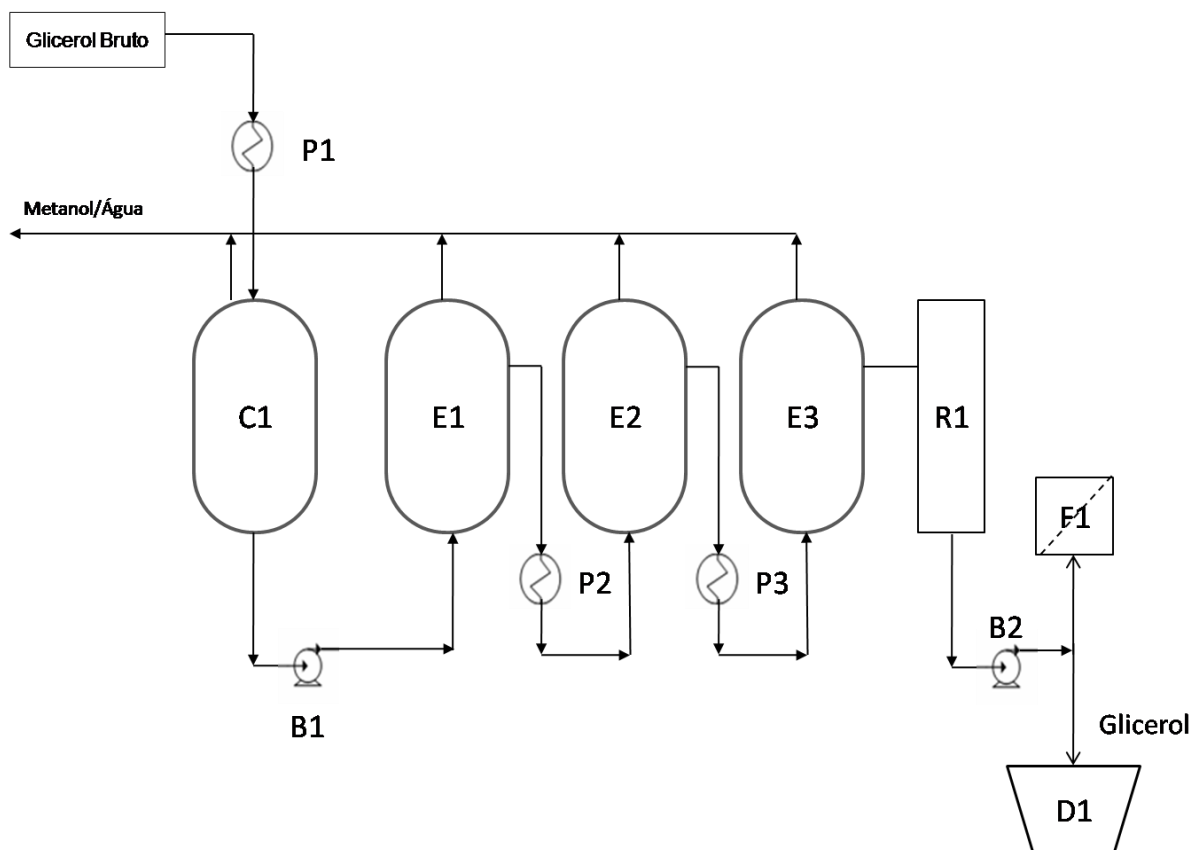


Figura 2.1 – Representação esquemática da instalação de purificação do glicerol existente na SOCIPOLE S.A. aquando do início do trabalho.

Com base em todas as informações disponíveis estudou-se o melhor processo que garanta o completo cumprimento dos objectivos. No Capítulo 3 apresenta-se todo o trabalho desenvolvido para o efeito.

Capítulo 3

3. Purificação do Glicerol proveniente do biodiesel

O glicerol SOCIPOLE (GS) resulta da produção de biodiesel a partir de óleos usados e contém por isso impurezas oriundas do próprio processo como catalisador (NaOH), álcool (metanol) e ácidos gordos, entre outras impurezas provenientes dos próprios óleos.

Amostras do Glicerol SOCIPOLE

Para o estudo da purificação e valorização do GS a SOCIPOLE, S. A. disponibilizou um considerável volume de glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel. Na Tabela 3.1 apresentam-se as amostras cedidas e respectivas características. Todas as amostras de glicerol foram resultado de um prévio tratamento de acidificação com HCl do glicerol proveniente do biodiesel, separado de ácidos gordos e sais que precipitaram durante esse tratamento e neutralizado com NaOH. Designa-se, nesta secção, por glicerol bruto, o glicerol resultante destas actuações.

Tabela 3.1 – Caracterização das amostras de GS.

Amostra	Descrição
GS1	Glicerol bruto, sem metanol
GS2	Glicerol bruto, com metanol
GS3	Glicerol bruto, tratado com sulfato de alumínio
GS4	Glicerol bruto, com metanol
GS5	Glicerol recolhido na parte superior do tanque de depósito, após processo de extracção de água e álcool
GS6	Glicerol recolhido na parte inferior do tanque de depósito, após processo de extracção de água e álcool
GS7	Glicerol tratado com Hexano durante um tempo de contacto de 1 semana após remoção parcial de água

No início do trabalho apenas se encontravam disponíveis as amostras GS1 e GS2 supostamente neutralizadas e sem e com metanol, respectivamente. Ambas as amostras apresentavam tom acastanhado intenso, com partículas suspensas e bastante fluidas. Já a amostra GS3 disponibilizada mais tarde, resultava da adição de sulfato de alumínio ao glicerol. Esta mistura apresentava duas fases uma mais leve de tom claro mel e uma outra mais escura. Já amostra GS4 veio substituir a amostra GS2, apresentando-se mais límpida. As amostras GS5 e GS6 foram entregues já na fase final do trabalho representando o produto de fim de linha que após repouso num tanque de armazenamento se separa em duas fases, representando cada amostra uma dessas fases. Por fim, uma última amostra GS7 foi cedida para avaliação do tratamento do glicerol com hexano, experiência levada a cabo nas instalações da SOCIPOLE, S.A. a nível laboratorial. Outras amostras foram também entregues ao longo das alterações efectuadas na unidade fabril a fim de avaliar as melhorias introduzidas. Estas, por não representarem um conjunto de amostra de base de trabalho em laboratório, não são aqui apresentadas, mas surgirão associadas à discussão e análise da instalação existente na SOCIPOLE, S.A.

3.1. Métodos de Análise do Glicerol

Um considerável período de tempo deste trabalho foi dispendido na exploração de métodos analíticos para a determinação quantitativa de glicerol. Na Tabela 3.2 apresentam-se alguns dos processos encontrados ao longo da pesquisa bibliográfica que poderiam ser realizados a nível laboratorial.

Tabela 3.2 – Alguns métodos analíticos para a determinação quantitativa do glicerol.

Técnica	Descrição
Cromatografia Gasosa	Análise directa do glicerol ou derivativa.
Método do Periodato	O glicerol reage com periodato de sódio/potássio, formando-se ácido fórmico e formaldeído. O ácido fórmico formado é titulado segundo uma reacção ácido-base, determinando-se o glicerol a partir deste.
Espectrofotometria	Análise espectrofotométrica a 410nm do derivado de glicerol 3-5-diacetil-1-4-dihidrolutidina.
Ultra-som	Análise fotométrica do 3-5-diacetil-1-4-dihidrolutidina.
Método do dicromato	O glicerol é oxidado pela presença do dicromato, sendo o excesso de oxidante depois determinado e relacionado com o teor de glicerol.

A cromatografia gasosa (CG) tem sido o método mais amplamente utilizado para a análise do glicerol, muito referenciada na análise do biodiesel, por se tratar de um método de grande precisão na quantificação de componentes minoritários. Contudo, este é um método muito sensível a flutuações da linha de base, oscilações de sinais e envelhecimento das amostras.[11] A derivatização do glicerol seguida de análise por CG é uma alternativa à análise directa do glicerol, pois melhora as propriedades cromatográficas dos materiais derivativos. [12] O método do periodato representa um método alternativo aos métodos instrumentais que pode servir como método independente ou auxiliar à CG. Este método apresenta uma resposta repetível e linear, com um grau de confiança de 99%. [13] Este método é também utilizado como precursor da análise espectrofotométrica a 410nm do 3-5-diacetil-1-4-dihidrolutidina, que resulta da reacção entre o formaldeído, formado pela adição de periodato ao glicerol, com acetilacetona, na presença de acetato de amónia (reacção de Hantzsch's). Esta variante é igualmente simples, rápida e económica, apresentando resultados suficientemente fiáveis. [14] A análise do 3-5-diacetil-1-4-dihidrolutidina pode também ser feita num sistema de ultra-som assistido, apresentado um grau de confiança de 95%, quando comparado com o método por CG da norma EN 14 105. [15] Outro método, industrialmente designado por método do dicromato, pode ser utilizado na determinação do glicerol. [16]

Determinação do Glicerol por Cromatografia Gasosa

No início deste trabalho previa-se a determinação do glicerol por cromatografia gasosa e foi realizado um estudo da viabilidade deste método instrumental de análise na determinação do composto. Todavia, após a observação dos resultados obtidos por esta metodologia conclui-se que nas condições estudadas os resultados não eram reprodutíveis e apenas se utilizou este processo para a análise qualitativa do glicerol e de outros compostos. Não obstante, e uma vez que se despendeu algum tempo na exploração desta possibilidade considerou-se importante incluir o estudo realizado no corpo do relatório. Desta feita, descreve-se de seguida o procedimento realizado e os resultados que revelam este método inexequível.

I. Eleição de padrão interno para maior controlo da quantidade injectada de amostra

A cromatografia gasosa (CG) é um método instrumental de análise que recorre a volumes da ordem dos 10^{-6} L e por isso, quando a injeção é manual, é bastante difícil de controlar o volume de amostra injectado devido à falta de sensibilidade nesta gama de operação. Veja-

se, a título elucidativo, a oscilação de valores apresentados na Tabela 3.3, resultantes da injeção de 0,4 μ L de uma solução de glicerol em metanol, usando uma seringa de 0,5 μ L. Para ultrapassar esta dificuldade pode introduzir-se um padrão interno (pi), um composto inerte, perfeitamente solúvel na solução a analisar, a partir do qual será possível efectuar com maior rigor a análise quantitativa.

Tabela 3.3 – Ilustração das variações ocorridas no resultado de três injeções de glicerol.

Injecção N.º	V amostra (μ L)	T _{res} (min)	Área (mV.s)
1	0,4	12,300	673,922
2	0,4	12,273	886,275
3	0,4	12,260	973,030

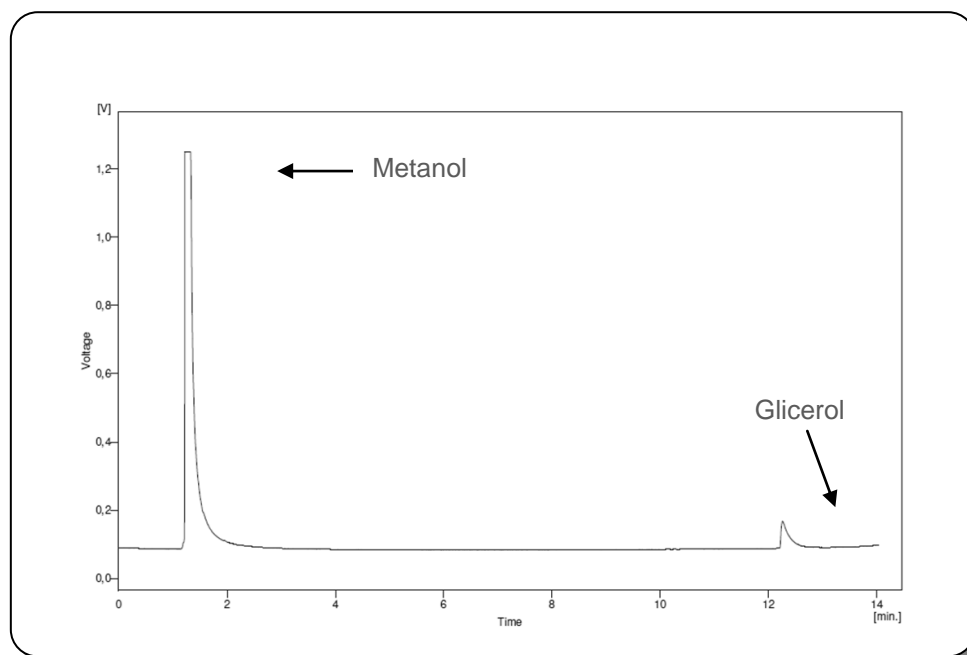
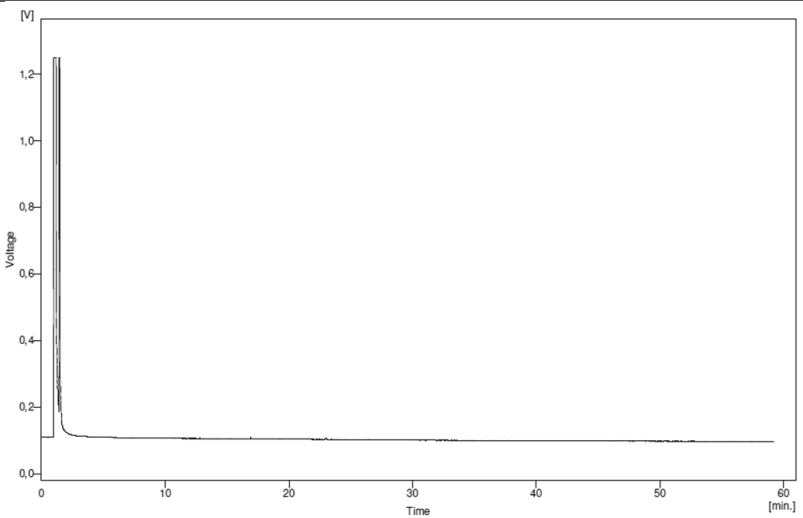
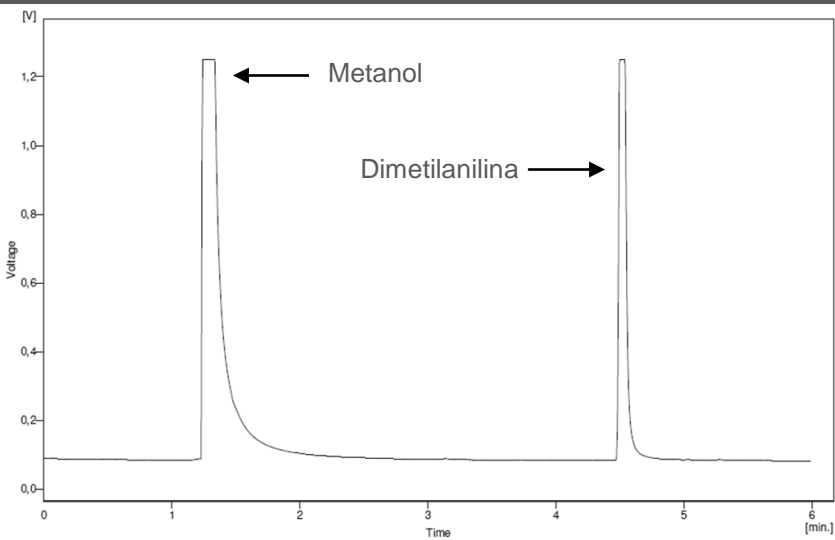


Figura 3.1 – Cromatograma exemplificativo da análise do glicerol sem padrão interno.

No caso da CG o padrão interno para além de ser perfeitamente solúvel deve apresentar um tempo de residência diferente quer do solvente quer do(s) composto(s) a analisar. Na Tabela 3.4 indicam-se os compostos testados e os resultados obtidos para a aceitação/rejeição do composto como padrão interno para a análise do glicerol. O solvente eleito para a preparação de todas as soluções foi o metanol. Os testes foram realizados numa coluna capilar polar, TRB-WAX, de 30m, injectando 0,4 μ L de amostra. O caudal de gás de arraste (hélio) foi de 1ml/min (0,9bar) e as temperaturas do forno, injector e detector foram 220, 290 e 290°C, respectivamente.

Tabela 3.4 – Seleção de padrão interno para análise do glicerol por CG.

Composto	Cromatograma
<p>Fenol</p> <p>O fenol sai sobreposto com o metanol não sendo possível quantificar correctamente a sua área, o que inviabiliza a sua utilização como P.E.</p> <p>$C=4,888\pm 0,006\text{mg/mL}$</p>	
<p>Dietilamina</p> <p>$C=5,640\pm 0,007\text{mg/mL}$</p>	<p>De igual forma, esta solução apresentou um tempo de residência muito curto, saindo sobreposta com o metanol.</p>
<p>N,N-dimetilfenildiamina</p> <p>$C=4,300\pm 0,005\text{mg/mL}$</p>	<p>O aspecto acastanhado da solução preparada suscitou algumas dúvidas em relação ao estado de conservação da solução mãe, não chegando sequer a ser testada.</p>
<p>Dimetilanilina</p> <p>$C=47,45\pm 0,03\text{mg/mL}$</p> <p>Apresenta um tempo de retenção diferente do metanol, prevendo-se por isso a sua possibilidade de incorporação como P.I.</p>	

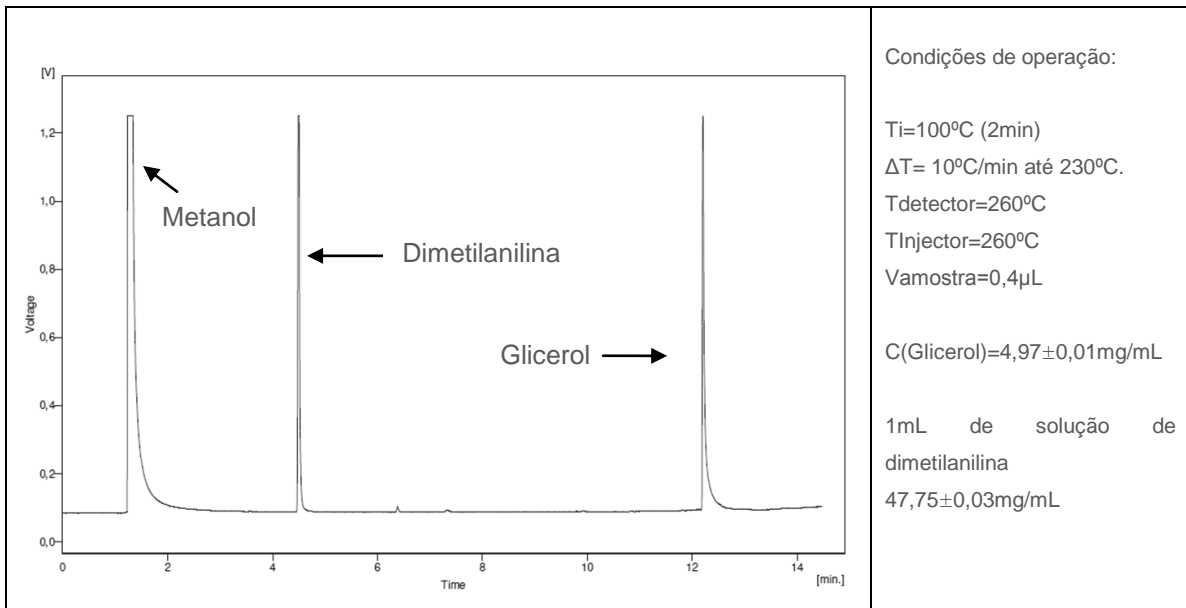


Figura 3.2 – CG: dimetilaniлина como padrão interno.

Uma vez reunidas as condições, procedeu-se à diluição da solução de dimetilaniлина para 23,88±0,03mg/mL e também à diminuição do volume de injeção para 0,3μL. Uma curva de calibração foi construída com este padrão interno, através da razão das áreas (glicerol/dimetilaniлина), ilustrada na Figura 3.3.

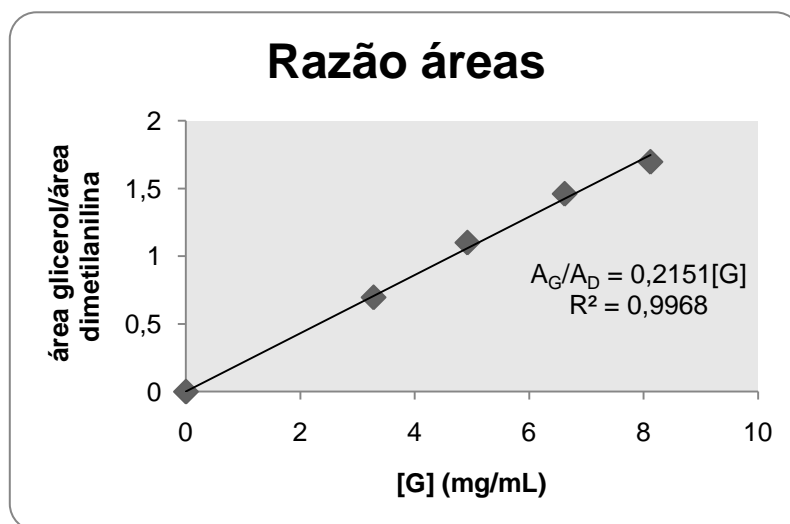


Figura 3.3 – Curva de calibração para a determinação do glicerol, baseada na razão das áreas do glicerol e da dimetilaniлина.

Apesar da construção da curva de calibração, a posterior determinação do teor de glicerol em amostras apresentou oscilações muito significativas, como se pode ver na Figura 3.4, concluindo-se que não seria possível realizar esta análise com fiabilidade.

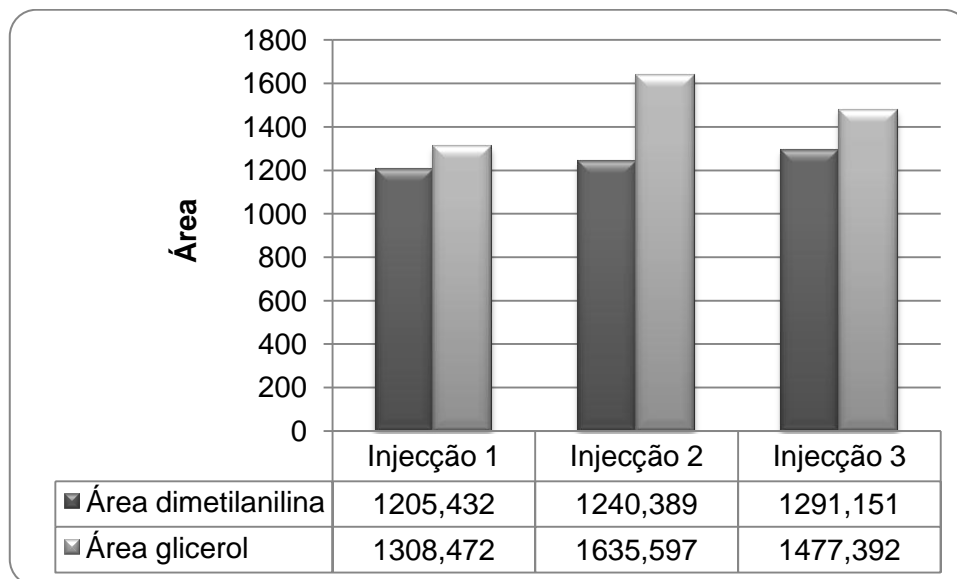


Figura 3.4 – Representação das divergências encontradas na análise de GS, ao longo da análise por CG.

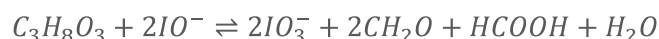
De facto, a injeção sucessiva de amostras foi acompanhada na generalidade com uma pequena oscilação da área da dimetilanilina. Porém, uma flutuação significativa da área do glicerol com variações desde 1308,5 a 1477,4 inviabilizou a aplicação desta técnica. Uma possível razão para este comportamento pode ter sido uma alteração verificada na razão de split, que se deveria ter mantido constante em 1:60, sempre que o tempo de utilização do cromatógrafo era longo.

Outras soluções foram ainda analisadas, como a utilização de uma rampa de temperatura de 10°C/min, de 100 a 230°C. Nova construção de curva de calibração foi conseguida satisfatoriamente, porém a análise posterior revelou-se mais uma vez inviável face à discrepância de resultados obtidos.

A determinação do glicerol pelo método do periodato foi a escolha seguinte. Apresenta-se, de seguida, uma descrição do método e procedimentos necessários para a sua execução.

Determinação do teor do glicerol pelo método do periodato [15]

O glicerol na presença de periodato é oxidado a ácido fórmico segundo a reacção química apresentada:



O ácido fórmico formado, que é equivalente ao glicerol existente na amostra, pode ser determinado por titulação ácido-base, utilizando um indicador e/ou medidor de pH para detectar o ponto final da titulação.

Pode utilizar-se metaperiodato de sódio ou potássio, porém uma vez que a solubilidade do metaperiodato de potássio é menor, aconselha-se a utilização do primeiro. Este foi também um parâmetro avaliado experimentalmente.

Reagentes: Ácido clorídrico, Etilenoglicol, Glicerol padrão (para calibração), Metaperiodato de sódio, Hidróxido de sódio e indicador fenolftaleína.

Procedimento: uma pequena quantidade de amostra (<0,5g) é diluída em 25mL de água destilada e neutralizada a mistura com NaOH/HCl 0,1N, com o auxílio de um medidor de pH. Seguidamente adiciona-se um volume adequado de uma solução de metaperiodato de sódio 10% (m/m) e agita-se vigorosamente no escuro durante 1 minuto. Acrescentam-se 10mL de uma solução de etilenoglicol 50% (m/m) e mantém-se o sistema no escuro sob agitação forte durante mais 5 minutos. No fim, titula-se a solução com NaOH utilizando fenolftaleína como indicador e um medidor de pH para um melhor controlo do ponto de viragem.

Cálculo

A percentagem mássica de glicerol da amostra pode ser calculada por:

$$\% (m/m) = \frac{[NaOH] \cdot V(NaOH) \cdot MM(G)}{m_{amostra}} \times 100$$

[NaOH] – concentração da solução de NaOH utilizada como titulante, mol/L

V(NaOH) – volume de titulante gasto, L

MM(G) – massa molar do glicerol, 92,09g.mol⁻¹

Nota: a quantidade de metaperiodato de sódio a introduzir deve ser adequadas à quantidade de amostra introduzida, ou seja, deve garantir-se que se introduz metaperiodato suficiente para reagir com a totalidade de glicerol presente na amostra. Veja-se na Tabela 3.5 alguns limites de operacionalidade.

Tabela 3.5 – Volume de metaperiodato de sódio a introduzir de acordo com o teor de glicerol esperado.

% Glicerol Esperada	V NaIO₄ (mL)	Titular com NaOH
0-50	10,00	0,05M
50-100	25,00	0,1 M

Admitindo uma toma de amostra de 0,4g.

Outros métodos para a caracterização do GS

1. O teor de água em amostras de glicerol foi determinado pelo método de Karl Fischer e algumas vezes, quando a percentagem de água era grande, por diferença de massa, secando as amostras na estufa.
2. Densidade: utilização de densímetros de várias gamas de operação, consoante a massa específica da amostra.
3. Viscosidade: utilização de um viscosímetro Viscometer Model DV-II +, Brookfield (método SP21)
4. pH: Diluem-se 20g de glicerina em 100mL de água destilada e mede-se com um medidor de pH. [19]
5. Sabões: uma amostra de 1,0g de glicerol é dissolvida em 50mL de água destilada e algumas gotas do indicador azul de bromofenol (0,04% W/v em água) são introduzidas. A solução é titulada com HCl 0,1N até ao aparecimento de uma cor amarela fluorescente. [19]
6. Cinzas: uma massa conhecida de amostra é colocada numa mufla a 800°C durante cerca de 4h. As cinzas são determinadas pelo resíduo inorgânico resultante da completa oxidação da matéria orgânica.
7. MONG (Matéria Orgânica não Glicerol): de acordo com a norma ISO 2464-1973, a percentagem de MONG é definida como: 100 - (% glicerol + % água + % cinzas). [19]
8. NaCl: determinação de cloretos Método de Charpentier-Volhard e por pesagem dos sais formados.
9. Metanol: apenas determinado na amostra com metanol; determinado por diferença de massa após destilação, a temperatura controlada.

3.2. Trabalho desenvolvido a nível laboratorial

Antes de qualquer análise exigia-se uma prévia filtração a vácuo a fim de remover as partículas em suspensão. Uma série de ensaios foram feitos a ambas as amostra a fim de as caracterizar previamente. Na Figura 3.5 apresenta-se um fluxograma elucidativo dos parâmetros caracterizados.

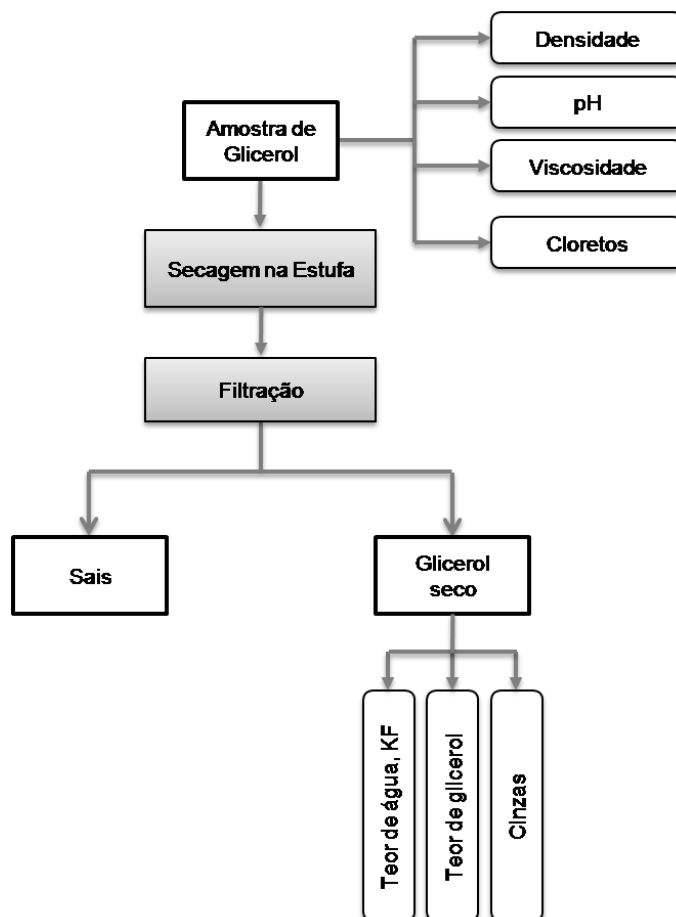


Figura 3.5 – Fluxograma das operações básicas realizadas e métodos aplicados.

Todas metodologias aplicadas a nível laboratorial tiveram em consideração a aplicabilidade do processo à linha de purificação do glicerol na SOCIPOLE S.A, e por isso, não foram exploradas técnicas mais expeditas para a purificação do glicerol. Os objectivos traçados envolviam a remoção do álcool, da água e a separação de sais precipitados.

Amostra GS1

Numa fase inicial sucessivas amostras de GS1 ($\rho=1,210\pm 0,005\text{g/mL}$) foram colocadas numa estufa a cerca de 105°C , por períodos entre 24h a 48h. Esta operação resultou sempre na perda de massa das amostras por evaporação de compostos (como água, metanol e possivelmente outros compostos voláteis), na formação de sais, no aparecimento de “cinzas”, num escurecimento das amostras e num aumento significativo da viscosidade de 1216 para $2668\text{cP}(\pm 1\text{cP})$. Com esta operação cerca de 33,8% da massa inicial foi perdida, com teores finais de água entre 3,9 a $0,4\%(\pm 0,1\%)$, dependendo do tempo de secagem, 24h a 48h, respectivamente. A filtração das amostras após estes períodos permitiu a recuperação dos sais formados que representavam entre 4,5 a $5,3(\pm 0,1)\%$ da massa da mistura inicial. O teor de glicerol posteriormente analisado apontou para uma média de $81,7\pm 0,3\%$ (m/m), com um teor de água de $(2,91\pm 0,01)\%$ e cinzas avaliadas em $6,0\pm 0,1\%$, resultando uma percentagem de 9,4% de MONG.

Uma alteração do pH das amostras foi provocada pela adição de NaOH, operando com diferentes valores de pH, desde 2,10 (amostras brutas) a 7,00. O aumento de pH provocou uma ligeira separação de fases nas amostras, ficando, umas vezes, à superfície uma fase “gelatinosa”, semelhante a uma “goma”, outrora um depósito com uma consistência semelhante. No entanto, a formação dessas fases não agrega alterações à pureza do glicerol, posteriormente analisado.

Esta ocorrência foi também verificada a nível laboratorial na SOCPIOLE S.A não tendo sido possível identificar a composição da fase “gelatinosa”.

Diferentes massas da amostra GS1 foram sujeitas a aquecimento para averiguar a massa mais adequada, pois a estufa não permitia agitação nem tinha renovação da atmosfera.

Ainda em relação à amostra GS1 realizou-se uma secagem a 150°C , porém desaconselha-se completamente a exposição do glicerol a esta temperatura, pois se a amostra tiver um pH baixo, vapores de acroléina podem ser libertados, sendo nocivos para a saúde e adulterando o resultado da análise. Para além disso, a esta temperatura algumas propriedades do glicerol podem ser deterioradas. No ensaio realizado a esta temperatura, a mistura apresentava-se bastante mais espessa do que nas restantes realizadas a 105°C , o que pode antecipar possíveis reacções de polimerização do glicerol.

Também se tentou uma remoção de cor da mistura com carvão activado. Uma amostra de GS1 foi colocada em agitação durante cerca de 1h com carvão activado ($7\% \text{g.c.a./}100\text{g}_{\text{amostra}}$) de granulometria fina. Após este período centrifugou-se a mistura a 3000rpm, durante 10 min e praticamente nenhuma separação ocorreu. Durante um longo período, cerca de uma semana, manteve-se a mistura em repouso e nenhuma melhoria na

separação foi alcançada. Em termos de cor, um ténue branqueamento pode ter ocorrido, porém não se evidenciou uma metodologia eficiente devido à enorme dificuldade de separação.

Amostra GS2

A amostra GS2, disponibilizada no início do trabalho, continha metanol e devido à prejudicial inalação dos seus vapores poucas análises foram realizadas. No entanto, representava a única amostra onde era possível determinar o teor de metanol da mistura de glicerol, e por esse, motivo, simulou-se uma destilação para recuperação do metanol e posterior quantificação. Na Figura 3.6 apresenta-se sob a forma de diagrama como essa determinação foi feita.

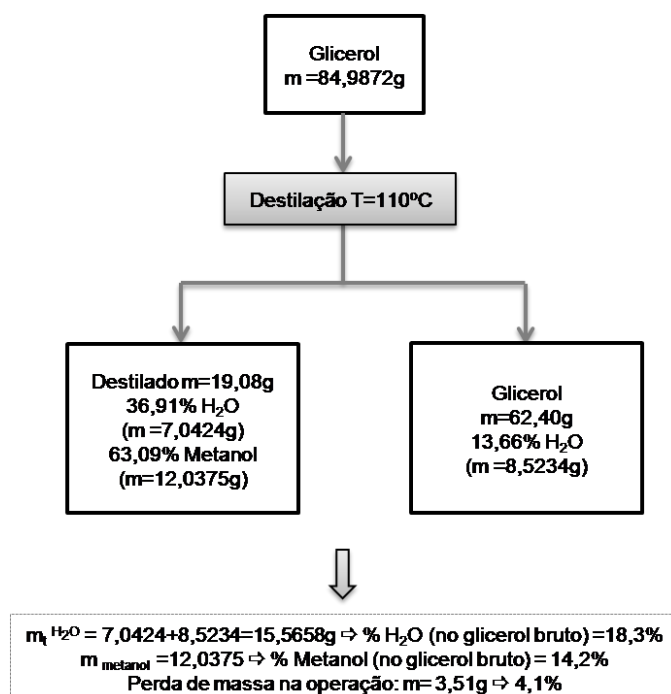


Figura 3.6 – Diagrama elucidativo da determinação do metanol por destilação do GS2.

Com estes resultados, 22% de matéria foi removida durante a destilação. Uma vez que a amostra continha ainda (13,66±0,01)% de água após a destilação, foi sujeita a secagem na estufa reduzindo o teor de água para (1,21±0,01)% e com um teor de glicerol de (81,3±0,3)% no final da secagem. Após filtração da mistura seca, foi possível a recuperação de (5,7±0,1)% de sais em relação à massa exposta a secagem na estufa.

Amostra GS3

Entretanto a disponibilização da amostra GS3 permitiu avaliar a influência da adição de sulfato de alumínio, que actuaria como floculante promovendo a decantação das impurezas presentes no glicerol. Como já referido, esta amostra era constituída por duas fases líquidas, uma mais leve visivelmente límpida e com um tom de mel claro, e outra a mais pesada, mais escura com um aglomerado de partículas. Foi analisado o teor de glicerol em cada uma das fases e conclui-se que a fase mais leve apresentava $(82,3 \pm 0,3)\%$ de glicerol, enquanto a fase menor $(80,1 \pm 0,3)\%$. Apesar deste valor não ser muito superior ao atingido com as amostras GS1, tentou avaliar-se laboratorialmente a actuação do sulfato de alumínio.

Sabendo que quando se usa sulfato de alumínio para a coagulação o valor de pH óptimo fica em geral na faixa de 5 a 6, ajustou-se o pH a diferentes tomas de 100mL de GS1 introduzindo-se diferentes quantidades (desde 1 a 3g/100mL_{glicerol}) de sulfato de alumínio. Após agitação e decantação nenhuma separação efectiva foi verificada, descartando este estudo do trabalho. Para além disso, uma vez que o teor de glicerol pouco foi melhorado, não pareceu benéfico a introdução de mais um composto que posteriormente exige a sua separação, para não falar da introdução de um novo custo ao processo.

Amostra GS4

Uma nova amostra GS4 foi disponibilizada e sobre ela foram obtidos resultados bastante satisfatórios em termos de glicerol. Esta amostra apresentava um tom ligeiramente mais claro do que amostras GS1 e GS2 e bastante mais límpida (Figura 3.7.a). Como esta amostra continha metanol, primeiramente foi aquecida numa hotte, a cerca de 100°C para evaporação do metanol e depois colocada na estufa para remoção da água restante. Analisando o teor de glicerol este fixou-se nos $(83,6 \pm 0,3)\%$, constituindo assim os melhores resultados obtidos, com um teor de água de $0,60 \pm 0,01\%$ e cinzas avaliadas em $7,2 \pm 0,1\%$, restando um total de 8,6% de composição desconhecida, podendo ser designada por MONG.



Figura 3.7 – Fotografias ilustrando a amostra de GS4 (a) e o resultado o teste de cinzas (b).

Em relação às cinzas, ilustra-se na Figura 3.7.b uma fotografia do final do ensaio onde um tom de ferrugem sugere a presença de compostos ferrosos no glicerol (p.e. óxidos de ferro), possivelmente provenientes dos tanques e tubagens da instalação da SOCIPOLE S.A.

Neste ensaio realizou-se ainda uma análise ao teor sabões, tendo sido averiguado um teor inferior a 0,01%, o que sustenta uma eficiente remoção de ácidos gordos pela SOCIPOLE S.A.

Em suma, a nível laboratorial, com operações simples, como evaporação e filtração obtiveram-se resultados bastante satisfatórios, cumprindo os requisitos mínimos expostos no Capítulo 2.

Amostras GS5, GS6 e GS7

Já na fase final deste trabalho, a SOCIPOLE S.A disponibilizou novas amostras de glicerol, GS5 e GS6, recolhidas após o processo de extracção de água e metanol. As amostras apresentavam uma coloração negra com partículas em suspensão, sendo a amostra GS5 ligeiramente menos turva do que a amostra GS6, recolhida na parte inferior do depósito. Ambas as amostras foram colocadas em ampolas de decantação, tendo-se verificado uma ligeira separação de duas fases, mais evidente na amostra GS6.

Em face da fraca separação das fases por gravidade, as amostras foram centrifugadas a 4000rpm, durante 15min. Na amostra GS6 constatou-se uma separação nítida em três fases: uma fase mais leve negra, com aspecto de alcatrão, uma fase intermédia límpida de coloração castanha, rica em glicerol, e uma fase sólida constituída por sais precipitados. (Figura 3.8.a) A uma amostra de GS6 adicionaram-se ainda algumas gotas de sulfato de

alumínio 100g/L e sujeitou-se a mistura a centrifugação a 4000rpm, durante 15min. A mesma separação de fases foi verificada, porém neste caso, a fase intermédia era ligeiramente mais clara. Visualmente, a introdução do coagulante promove a remoção de compostos corados, tornando o glicerol mais límpido. Na Figura 3.8.b apresenta-se o resultado da centrifugação após a remoção da fase sólida.

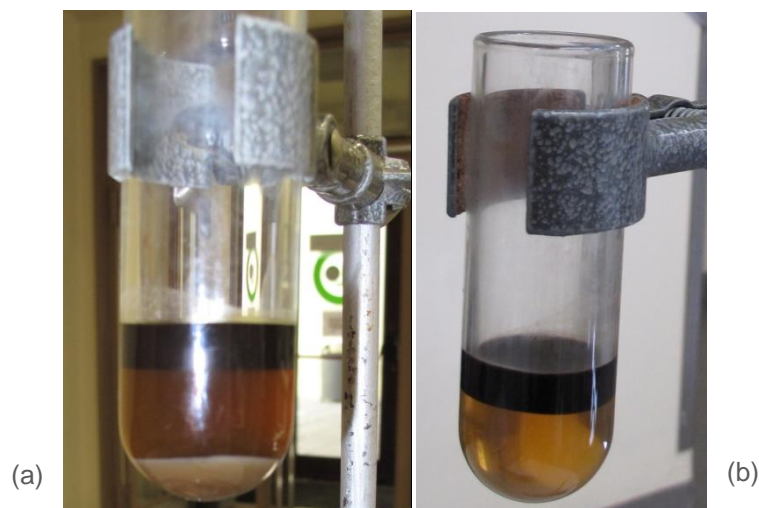


Figura 3.8 – Amostras GS6 sujeitas a centrifugação, evidenciando a separação em 3 fases: (a) sem sulfato de alumínio; (b) com sulfato de alumínio.

Ocorrência similar foi verificada com a amostra de GS5, porém obteve-se uma fase intermédia mais límpida e à superfície residia uma fase menos viscosa e com uma coloração clara. A adição de algumas gotas de sulfato de alumínio e centrifugação permitiu obter as fases apresentadas na Figura 3.9.



Figura 3.9 – Amostra GS5 sujeita a centrifugação, evidenciando a separação em 3 fases: após a adição de sulfato de alumínio.

O teor de glicerol nas fases intermédias das amostras GS6 com e sem sulfato de alumínio foi determinado e contrariamente à expectativa, a amostra mais límpida (com sulfato de alumínio) apresentou apenas $71,2\pm 0,3\%$ de glicerol, enquanto que a amostra sem sulfato manifestou $79,2\pm 0,3\%$ de glicerol, ambas com um teor de água de aproximadamente 10%. Com estes resultados apenas se pode inferir que a introdução do sulfato de alumínio contribui para uma melhoria na cor do glicerol.

Uma outra pequena amostra de glicerol tratada com hexano (complemente imiscível no glicerol) durante um tempo de estágio de 1 semana, ensaio realizado pela SOCIPOLE, S.A, foi analisada quanto ao teor de glicerol e água. Esta amostra, GS7, apresentava um tom de mel translúcido, sem quaisquer partículas em suspensão, um teor de água de 10% e $75,8\pm 0,3\%$ de concentração em glicerol.

Estes resultados não suportam de forma alguma os resultados qualitativos observados, sendo necessário um estudo mais aprofundado para determinar a causa da diminuição da concentração de glicerol no produto tratado.

3.3. Trabalho desenvolvido ao nível da SOCIPOLE S.A.

No início deste trabalho, a SOCIPOLE S.A. apresentou algumas das dificuldades encontradas no processamento do glicerol, das quais se destacaram:

- ✓ Baixo volume de mistura glicérica foi encontrada à saída do reservatório R1;
- ✓ Teor de água da mistura à saída do reservatório R1 bastante elevado;
- ✓ Formação de sais pouco visível;
- ✓ Dificuldades na passagem do glicerol nos permutadores P2 e P3.

Com base nestas informações foi estudado o melhor processo para garantir a purificação do glicerol até pelo menos 80% de concentração.

Uma optimização do processo passaria obrigatoriamente por uma recolha rigorosa de vários parâmetros, como caudais de glicerol, de vapor, controlo de temperatura, pressões, conhecimento específico das dimensões dos equipamentos, da natureza dos materiais e de uma análise das propriedades químicas, físicas e térmicas do glicerol bruto.

Na verdade, o desconhecimento de muitos destes dados, e nalguns deles a dificuldade associada à sua determinação acarretaram algumas dificuldades à inicial intenção de tentar realizar, por meio de um conjunto de balanços de matéria e entalpicos associados ao processo de purificação do glicerol, uma optimização analítica do processo. Na prática, numerosas considerações teriam que ser feitas o que associaria um erro bastante elevado a essa optimização.

Baseado nas características determinadas para o glicerol bruto a nível laboratorial foram feitas sugestões à SOCIPOLE S.A para que implementasse melhorias no seu processo.

No campo foram apenas recolhidas as dimensões médias dos equipamentos para vaporização do metanol e da água e registadas as temperaturas dos produtos em diferentes pontos do processo. Na Tabela 3.6 apresenta-se o registo das dimensões dos equipamentos.

Tabela 3.6 – Dimensões aproximadas dos equipamentos existentes na linha de purificação do glicerol na SOCIPOLE S.A. (Fluxograma apresentado na Figura 2.1)

Equipamento	Volume interno (m ³)	Dimensões
C1	1,13	Prisma Quadrangular Altura=1m Largura da Base=1,30m
E1		Altura=1m
E2	<1,08	Perímetro externo=3,90m
E3		Diâmetro externo=1,24m Diâmetro interno=1,17m
P1, P2, P3		Comprimento=1,50m (8 passagens do produto)

Analisando o equipamento disponível e após os ensaios realizados a nível laboratorial para o tratamento do glicerol traçaram-se alguns objectivos enunciados de seguida:

- Utilização do sistema de vácuo acoplado à instalação como meio de auxiliar a evaporação dos componentes mais voláteis, pelo abaixamento da temperatura de evaporação e pela remoção da atmosfera saturada. Mas a pressão deveria ser controlada para não haver arrastamento de glicerol;
- Pré-aquecimento do glicerol em P1 até uma temperatura controlada para que na coluna C1 apenas o metanol fosse removido;
- Separação da linha de saída da coluna de recuperação de metanol;
- Recuperação da água nos evaporadores E2 e E3;

O componente menos volátil nesta mistura de glicerol bruto é sem dúvida o álcool, metanol, que apresenta um ponto de ebulição de 64,7°C, à pressão normal, quando puro. Contudo, por não se encontrar nesse estado, praticamente nenhum metanol é removido a essa temperatura, verificando-se um aumento do ponto de ebulição (APE) que após a determinação experimental se estimou em 85°C, à pressão atmosférica. Por sua vez a água, também apresenta um APE, evaporando a cerca de 110°C. Desta forma, estipulou-se que a coluna C1 deveria ser alimentada com glicerol pré-aquecido em P1 entre 85 a 100°C, e que o metanol vaporizado e potencialmente alguma água seriam removidos pela corrente gerada pelo sistema de vácuo, que deveria ser controlado e não tão forte como até então a SOCIPOLE S.A operava. Com esta medida, esperava-se evitar a sucção da mistura global.

Posteriormente, quando atingida cerca de 2/3 da capacidade da coluna, a mistura líquida de glicerol seria encaminhada para o evaporador E1, onde nenhum aquecimento seria realizado. Este reservatório, na prática, não funcionaria como um evaporador, mas sim como uma passagem simples do produto por um reservatório sob vácuo, onde vapores de metanol e água poderiam ainda ser extraídos.

O segundo aquecimento seria realizado no permutador P2, a uma temperatura superior, entre 110°C a 120°C para promover a evaporação da água existente na mistura. A elevação a temperaturas superiores não é recomendada, pois existe perigo de formação da acroleína, derivado tóxico do glicerol por desidratação. A passagem no E2, que se encontraria sob vácuo, promoveria a remoção da água vaporizada e um novo aquecimento em P3 até à mesma gama de temperatura de P2, garantiria que, em E3, a água vaporizada seria removida por este processo.

A sucessiva evaporação da água, certamente originaria a formação de sais que seriam arrastados pela corrente ou então poderiam ficar alojados no fundo dos evaporadores. Na última situação uma limpeza dos evaporadores seria exigida. Com base nos resultados obtidos a nível laboratorial, a percentagem de sais formados não ultrapassa os 8% (em massa), relativamente à mistura seca, pelo que não deve constituir um problema a deposição dos sais nos evaporadores, desde que, entre cada partida, esses sais sejam removidos. Por outro lado, caso os sais sejam arrastados pela corrente poder-se-á provocar a sua sedimentação no reservatório R1. Este reservatório encontra-se ligado uma bomba que extrai a mistura pela sua base. Esta situação foi desaconselhada, uma vez que os sais serão triturados nesta passagem e posteriormente será mais difícil a sua separação. Alternativamente, recomendou-se uma extracção a nível superior para que uma menor quantidade possível de sais fosse arrastada.

Ensaio com diversas pressões de vácuo resultaram sempre em arrastamento de glicerol, em E1, E2 e E3, pelo que a SOCIPOLE, S.A resolveu desligar o sistema de vácuo nestes equipamentos. Foram também desligados os permutadores P2 e P3 resultando como seria de esperar uma percentagem de água à saída muito elevada (29,6%).

Assim, aconselhou-se a reutilização dos permutadores P2 e P3 para promover a secagem do glicerol, sem vácuo e para evitar a saturação da atmosfera no interior dos evaporadores E2 e E3, uma vez que não operariam sob vácuo, foi sugerido que se introduzisse um sistema para renovação da atmosfera interior.

Esta implementação não foi levada a cabo e alternativamente a SOCIPOLE, S.A decidiu aumentar a capacidade da coluna C1, promovendo a evaporação da água e do metanol apenas neste equipamento.

Na prática, a eficiência deste processo, limitado pelas condições existentes, encontra-se directamente relacionada com o tempo de residência da mistura nos equipamentos de secagem. Quanto maior o volume do equipamento, maior será o tempo de residência do produto. Para além disso era desaconselhada a redução de caudais uma vez que dificuldades de escoamento do produto são observadas. A melhor solução foi então o redimensionamento da coluna C1, e melhoramento do sistema de pulverização do produto. A temperatura obtida à saída do permutador P1 foi também alterada para valores entre 120 a 130°C. Com esta modificação, a secagem do glicerol melhorou ligeiramente, apresentando um teor de água de $(17,40 \pm 0,01)\%$ à saída da coluna e $(68,8 \pm 0,3)\%$ de glicerol.

Jogando com a temperatura de alimentação da coluna e promovendo o aquecimento no depósito final, para facilitar a separação das fases, fase orgânica não identificada, fase rica em glicerol e fase constituída por sais misturados com matéria orgânica, a SOCIPOLE S,A, espera ver melhorada a purificação do glicerol, medida em fase de implementação à data de entrega deste trabalho.

Assim, globalmente, o glicerol proveniente da produção do biodiesel sofre um tratamento em que são removidos ácidos gordos provenientes dos sabões e parte dos sais resultantes da neutralização, seguindo-se a remoção do metanol, de grande parte da água e sais e ainda de alguma matéria orgânica não identificada. Estes compostos não identificados podem ser, por exemplo, ácidos gordos, cetonas, aldeídos, etc.

No entanto dada a existência de compostos não identificados presentes no glicerol seria importante este ser objecto de estudo e posteriormente serem traçados novos objectivos face à composição em vigor.

Capítulo 4

4. Valorização do Glicerol

Um razoável número de investigações científicas e tecnológicas têm sido levadas a cabo nos últimos anos para encontrar ou aperfeiçoar métodos para converter o glicerol de baixo valor comercial oriundo do biodiesel em produtos mais abonados.

De facto, a utilização de glicerol para a síntese de produtos de valor comercial elevado tem um grande interesse industrial, não só porque o glicerol é formado a grande escala na produção de biodiesel, mas também porque o glicerol é comestível, não tóxico, biosustentável e biodegradável.^[23]

4.1. Mecanismos e derivados

Todo este actual entusiasmo em torno do glicerol encontra-se directamente relacionado com o seu actual baixo valor de mercado, porque outrora a síntese de produtos muito ou pouco modificados a partir do glicerol eram excessivamente caros e, por conseguinte, pouco explorados a nível industrial e científico. Nos dias que correm esta situação foi favorecida e as diferentes multifuncionalidades e propriedades do glicerol são exploradas, interferindo directamente nos mercados dos polímeros, éteres e muitos outros compostos que podem ser obtidos a partir do glicerol. A catálise foi de facto o mecanismo que maior impulso proporcionou para se desenvolver uma rota tão diversificada para o glicerol.

Das diversas reacções conhecidas podem salientar-se a oxidação selectiva, a hidrogenólise selectiva, a desidratação selectiva, a pirólise e a gaseificação, a redução térmica a *syngas*, a transesterificação e a esterificação selectiva, a eterificação selectiva, a polimerização e a conversão do glicerol em carbonato de glicerol. Todos estes produtos poderão no futuro substituir actuais derivados do petróleo quase na totalidade, contribuindo para uma menor dependência desta matéria fóssil. A conversão do glicerol em hidrogénio ou *syngas* parece também ser um mecanismo apelativo como fonte de energia renovável.

Numa recente compilação, Mota et al. (2009)^[3] apresentam as últimas investigações e estudos publicados sobre novos produtos obtidos a partir do glicerol proveniente do biodiesel.

A produção de acetais de glicerina, que resultam da reacção do glicerol com aldeídos e cetonas, é uma das áreas de actuação, originando produtos com aplicações diversas destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, emulsionantes e solventes para uso em medicina.

Da reacção do glicerol com alquenos e álcoois primários e secundários derivam os ésteres de glicerina, compostos que apresentam inúmeras aplicações particularmente como aditivos para combustíveis e solventes.

Os ésteres de glicerina que se formam na reacção do glicerol com ácidos carboxílicos apresentam um leque muito variado de aplicações de acordo com o ácido utilizado.

A síntese de acroleína ou ácido acrílico, resultantes da desidratação da glicerina é uma via possível apesar da toxicidade característica dos produtos. A acroleína é utilizada na síntese de um amino-ácido empregue na indústria alimentar e também é intermediário na produção de ácido acrílico que, por sua vez, é utilizado na produção de polímeros, o que revela também o seu interesse comercial.

A hidrogenólise da glicerina, que pode originar a formação de produtos como o 1,2 e 1,3 propanodiol e o propeno apresenta também um elevado interesse, pois estes produtos podem ser aplicados como agentes anticoagulantes, produção de fibras sintéticas de poliésteres e produção de plásticos, respectivamente.

Uma alargada gama de produtos podem também ser produzidos a partir da oxidação do glicerol (seja ela catalítica ou electrocatalítica), porém este é um mercado limitado pelos dispendiosos custos de produção, pela poluição inerente ao processo e pelo seu baixo rendimento.

Outras transformações do glicerol como gaseificação, tratamentos com ácidos concentrados, com carbonatos, ureia, podem também ser encontrados em alguns trabalhos. A gaseificação e a pirólise permitem obter produtos gasosos a elevadas temperaturas e combustíveis líquidos a baixas temperaturas. Outra área de particular interesse é a síntese de carbonatos de glicerol, pois foram recentemente descobertas inúmeras aplicações para estes derivados: são um relevante componente para membranas de separação de gases, espumas de poliuretano, um componente para revestimentos, tintas e detergentes. Pode ainda servir como uma nova fonte para materiais poliméricos como policarbonatos e poliuretanos.^[23]

Um infindável número de trabalhos foi apresentado envolvendo as reacções e mecanismos descritos anteriormente, porém devido à extensão apenas alguns trabalhos são listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Alguns estudos e aplicações do glicerol.

Descrição	Fontes
Utilização do glicerol como fonte de carbono e energia para crescimento microbiano; compostagem com outros resíduos orgânicos para a fabricação de adubos; geração de biogás	[24]
Produção de 1,3-propanodiol, dihidroxicetona, etanol, ácido succínico, ácido cítrico, pigmentos	[26]
Eterificação do glicerol com álcool benzílico	[27]
Síntese de poliésteres aromáticos a partir do glicerol e do ácido tereftálico	[28]
Síntese de políesteres alifáticos a partir do glicerol e do ácido adípico	[55]
Síntese de resinas alquídicas	[31]
Utilização do Glicerol em sabões substituindo o etanol	[32]
Produção de ácido mesoxálico	[29]
Produção de alcanos líquidos a partir do glicerol	[30]
Hidrogenólise selectiva do glicerol a propilenoglicol	[30]

Algumas aplicações começam agora a ser acopladas às unidades de produção de biodiesel, como é exemplo a Solvay's Epicerol, onde o glicerol proveniente do biodiesel é convertido em epiclorohidrina, demonstrando o êxito destes métodos de valorização de glicerol. Outra lição é apresentada pela Tavaux, França, onde o glicerol reage com ácido clorídrico.^[33] Também a Quattor, já inclui na sua planta uma unidade para a síntese de resinas “verdes” onde o polipropileno é produzido a partir do glicerol proveniente da produção de biodiesel, segundo avançado pelo Biodiesel.com.br.

Porém, nem todas as novas aplicações descobertas permitem a aplicação imediata na indústria pois não estão resolvidas muitas questões como a recuperação dos produtos do meio reaccional, a recuperação dos catalisadores e a sua reutilização, o custo operacional associado, entre outras questões que dependerão do processo em si. Assim, muitos outros trabalhos têm ainda que ser realizados para garantir a sustentabilidade e viabilidade dos processos.

Uma área de enorme interesse é a catálise química onde são infindáveis os produtos que se podem obter. Dadas as limitações de tempo e de meios físicos para a realização deste trabalho elegeu-se a esterificação catalítica do glicerol como uma potencial via de obtenção de novos produtos e sobre este assunto escreveram-se e desenvolveram-se os próximos dois subcapítulos.

4.2. Esterificação do Glicerol com Ácido Acético

Um alargado número de novas oportunidades para a conversão do glicerol em produtos químicos têm surgido nos últimos anos como resultado da estrutura única característica do glicerol, das propriedades e da abundante disponibilidade. A crescente produção de biodiesel tem afectado significativamente o mercado do glicerol e muitos trabalhos foram já desenvolvidos para transformar o glicerol proveniente do biodiesel noutros produtos de maior valor.

4.2.1. Reacção de Esterificação

A esterificação do glicerol, mais concretamente a acetilação, é uma via bastante apelativa para a valorização química do glicerol. Os ésteres formados por esta reacção revelam grandes aplicações industriais. No entanto, a sua formação é acompanhada muitas vezes por subprodutos que provocam uma alteração de cor e odor e dificulta a posterior purificação dos mesmos. Por isso, também uma enorme pesquisa sobre a síntese selectiva de ésteres de elevado grau de pureza tem sido levada a cabo por muitos investigadores^[34].

A acetilação descreve a reacção que introduz um grupo acetil (CH_3COO^-) num composto orgânico, formando-se um éster, designado acetato. No caso do glicerol, este processo é frequentemente realizado com ácido acético, formando-se acetato de glicerol. Como o glicerol possui três grupos hidroxilo livres, desta reacção poder-se-á formar monoacetato de glicerol (MG), diacetato de glicerol (DG) e triacetato de glicerol (TG), Figura 4.1.

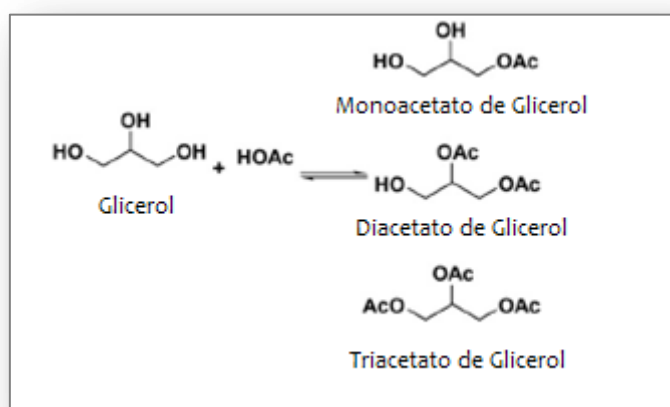


Figura 4.1 – Acetilação do Glicerol com Ácido Acético.

Na Figura 4.1, meramente esquemática, não foi tida em conta a selectividade da reacção para a formação dos isómeros possíveis de MG e DG, nomeadamente 1- e 2-monoacetato de glicerol e 1,2- e 1,3-diacetato de glicerol.

Monoacetato de glicerol

O monoacetato de glicerol, $C_5H_{10}O_4$, é um líquido oleoso solúvel em água que pode ser usado como solvente, como agente plastificante e amolecedor. Pode ainda ser empregue como aditivo alimentar, como solvente para tintas^[34, 35], e é utilizado na produção de explosivos e na indústria dos curtumes^[34]. Todavia a sua aplicação é limitada por não existir ainda comercialmente uma versão pura deste composto, apenas como mistura de mono, di e triacetatos de glicerol.

Diacetato de glicerol

A introdução de dois acetatos durante a reacção de esterificação origina a produção do diacetato de glicerol, $C_7H_{12}O_5$, que é igualmente um líquido mas de menor solubilidade em água. É utilizado como solvente, plastificante e agente amolecedor^[34].

O monoacetato de glicerol (ou monoacetina) e o diacetato de glicerol (diacetina) têm ainda aplicações em criogenia e na produção de plásticos biodegradáveis.^[37, 39]

Triacetato de glicerol

O triacetato de glicerol, $C_9H_{14}O_6$, ou triacetina, deriva da incorporação de três acetatos no glicerol. É um óleo transparente, combustível, de gosto amargo^[38] e excelente solvente para compostos orgânicos. É ainda utilizado como agente anti-microbiano, como plastificante em filtros de cigarros^[36], como aditivo para combustíveis^[39] e tem também aplicação em cosméticos.

A reacção de esterificação ilustrada na Figura 4.1 é extremamente limitada pelo equilíbrio: por exemplo, em condições estequiométricas a 80°C, o equilíbrio atinge-se com formação de apenas 5,5% de triacetato de glicerol^[36]. Todavia, um catalisador melhora o desempenho da reacção em termos de velocidade, justificando-se assim a sua introdução. Na presença de um catalisador a reacção pode ser descrita por uma série de etapas: primeiramente o ácido acético é adsorvido e o glicerol reagirá sob esta forma com o ácido acético para a formação de MG e água, sendo depois o MG dessorvido da superfície da resina^[35]. As reacções em série possíveis dar-se-ão segundo o mesmo mecanismo, sugerido por Fukumura et al^[35]. Não obstante, não existe consenso e outros autores, como Rezayat et al.^[34], defendem a adsorção do glicerol em prol da do ácido.

Independentemente do mecanismo, a presença do catalisador é vantajosa e por isso apresenta-se um sumário de alguns trabalhos já desenvolvidos.

4.2.2. A selecção do Catalisador

As inúmeras aplicações que as acetinas, ou acetatos do glicerol, oferecem têm merecido um particular destaque no desenvolvimento de novos produtos, processos e aplicações. Diversas rotas tecnológicas têm sido propostas para a obtenção destes derivados sintetizados por esterificação do glicerol com ácido acético ou anidrido acético, com ou sem catalisadores (homogéneo ou heterogéneo), com ou sem um solvente orgânico e quer em modo "batch", quer em modo contínuo^[34].

Apesar da reacção entre o ácido acético e o glicerol ser espontânea, esta esterificação é extremamente lenta, sendo aconselhável a introdução de um catalisador de modo a acelerar a reacção. Aconselha-se uma catálise heterogénea para facilitar a posterior separação do catalisador da mistura reaccional. Na Tabela 4.2 apresentam-se algumas das investigações levadas a cabo, com as principais condições de reacção e conversões obtidas.

A escolha do catalisador que promove a reacção de esterificação do glicerol com ácido acético foi realizada com base na selectividade da reacção para a formação de monoacetina (MG), uma vez que no presente trabalho existia interesse em testar este produto na indústria de curtumes (ver Capítulo 5).

O ácido Nióbbico é reconhecido como um catalisador muito eficiente para reacções de esterificação, mas Gonçalves et al.^[39] não comprovaram essa eficácia nos seus trabalhos. Apesar da elevada selectividade para a formação de MG, apenas 30% de conversão foi atingida, à semelhança do que ocorreu com o zeólito HZSM-5. Apesar do pequeno rendimento da reacção, os zeólitos apresentam uma maior selectividade para o produto desejado, o que pode ser justificado pela resistência à transferência de massa. Como DG e TG são moléculas maiores a sua formação e difusão é dificultada, o que favorece a produção de MG. Um outro obstáculo a contornar é a água formada durante a reacção: o catalisador deverá ter pouca afinidade com este composto para que a sua presença não afecte a actividade catalítica. O desempenho do zeólito HUSY é prejudicado pelas suas características hidrofílicas. Já as elevadas conversões apresentadas pela resina Amberlyst15 e pela Argila K-10, acima de 95%, são mais indicadas para a formação de DG e TG, não apresentando interesse para o âmbito procurado. É ainda de salientar que estes autores assistiram à formação ocasional de acetol por desidratação do glicerol, nas reacções de maior selectividade para o MG.

Tabela 4.2 – Alguns catalisadores empregues na esterificação do glicerol com ácido acético.

Catalisador	Razão G:AA	T (°C)	t _{reacção} (h)	Conversão (a)	Selectividade (%)			Referência
					MG	DG	TG	
Amberlyst-15 (ácida)	1:3	110	0,5	97	31	54	13	[39]
Argila K-10 (ácida)				96	44	49	5	
Niobic Acid				30	83	-	-	
HZSM-5 (zeólito)				30	83	<10	-	
HUSY (zeólito)				14	79	14	-	
Amberlyst 16	1:1	60	4	58	77	22	1	[35]
	2:1			37	88	11	<1	
	3:1			87	50	45	5	
Amberlyst 15	1:6	105	4	98,6	-	-	25,9	[37]
Amberlyst 35				99,0	49	26	25	

(a) Conversão do glicerol

Segundo Fukumura et al.^[39], a resina Amberlyst 16 é a que proporciona melhor selectividade ao MG, segundo condições de operação pouco drásticas, T=60°C e pressão atmosférica.

Outros autores, como Gelosa et al.^[36], defendem também a utilização da resina Amberlyst 15 mas num reactor cromatográfico. São várias as vantagens da utilização deste sistema quer ao nível da catálise (adsorção selectiva dos produtos de reacção), quer ao nível do grau de purificação dos produtos.

Existe também um número razoável de patentes sobre esta reacção, como Bremus et al. (1981), Gawirokow et al. (1982), Pechenev et al. (1995), Mitsuya and Ogawa (1966) and Mhaskar et al. (2002).

O desempenho e condições operacionais da resina Amberlyst16 apresentadas por Fukumura et al.^[35] suscitaram particular interesse, tendo sido escolhida para o efeito uma

resina congénere, a Amberlyst 36WET. Na Tabela 4.3 comparam-se as duas resinas. Desenvolvidas particularmente para catálise heterogénea, ambas são resinas ácidas macroreticulares de permuta iónica, podendo actuar também como adsorventes selectivos.

Tabela 4.3 – Comparação das resinas Amberlyst™ 36WET e Amberlyst™ 16WET.

	Amberlyst™ 36WET	Amberlyst™ 16WET
Grupo funcional	SO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻
Forma Física	Esferas insolúveis de cor negra	---
Tamanho da partícula (mm)	0,600-0,850	0,600-0,800
Capacidade (eq/kg)	5,40	4,80
Área Específica (m ² /g)	33	30
Retenção de água	51 a 57% (H ⁺)	52 a 58% (H ⁺)
Temperatura Máxima de Operação (°C)	150	130

Obs: As fichas de ambas as resinas encontram-se no Anexo 3.

Eleito o catalisador prosseguiu-se para a reacção cujo procedimento experimental se apresenta de seguida.

4.2.3. Descrição Experimental

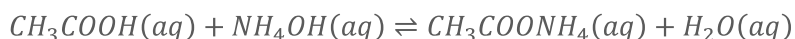
Materiais

Foram feitos 10 ensaios de reacção entre o glicerol (G) e o ácido acético (AA), na razão 1:1, 3 dos quais foram realizadas com glicerol proveniente da SOCIPOLE, S.A (GS) a $(81,7 \pm 0,3)\%$ (m/m), e os restantes com glicerol p.a. (GP), $(98,5 \pm 0,3)\%$, título testado pelo método do periodato (descrito já no Capítulo 3) e teor de água pelo método de Karl Fischer. O ácido acético utilizado encontrava-se com $(98,50 \pm 0,02)\%$ de pureza, determinada por titulação. A resina Amberlyst™ 36WET foi utilizada como catalisador. Foram ainda utilizadas soluções amoniacais preparadas a partir de uma solução de amónia a 25% da Merck, p-nitrofenol como indicador e soluções de ácido sulfúrico para as padronizações necessárias.

Métodos

As reacções foram controladas pela concentração de AA, determinada por titulação das amostras com NH_4OH , utilizando p-nitrofenol como indicador e recorrendo ainda a medidor de pH para melhor controlo do ponto de viragem.

A reacção seguinte representa a titulação ácido fraco-base fraca posta em jogo:



Foi escolhido este titulante por apresentar um pK_b de 4,75, igual ao pK_a do ácido acético. O indicador p-nitrofenol tem o ponto de viragem entre 5,0-7,0, antecipando assim a aproximação da neutralização desejada, sendo depois o pH ajustado com o auxílio do medidor.

As soluções de amónia foram padronizadas com ácido sulfúrico, titulado este com carbonato de sódio.

O teor de água da mistura reaccional foi ainda determinada pelo método de Karl Fischer.

Dois dos ensaios foram ainda analisados qualitativamente por cromatografia gasosa, numa coluna polar de 30m, injectando 0,1 μL de amostra. Com um caudal de gás de arraste (hélio) de 1ml/min (0,9bar), iniciou-se a análise a 100°C, com uma rampa de aquecimento de 15°C/min até 200°C. As temperaturas do injector e do detector foram 310 e 300°C, respectivamente, e usou-se uma razão de split de 1:60.

Reacção de Esterificação

✓ Lavagem e regeneração da Resina

Aconselha-se uma lavagem prévia da resina a fim de remover quaisquer impurezas que esta possa ter, evitando assim o seu transporte para a reacção entre o glicerol e ácido acético. A ausência desta lavagem promove uma alteração de cor da mistura reaccional, para um tom amarelado, bastante mais intenso do que se a lavagem for efectuada.

A resina deve ser lavada com água destilada, mantendo um tempo de contacto suficiente para promover a dessorção de eventuais resíduos, aproximadamente 15 minutos. Após filtração da água, deve também lavar-se com etanol, por cerca de mais 15 minutos e realizar-se nova filtração. Por fim, a resina deve ser colocada na estufa a cerca de 78°C durante 24 horas para remoção da água e etanol restantes.

✓ Reacção

Pré-aqueceram-se em reactores de vidros separados glicerol e ácido acético. Quando atingida a temperatura desejada para a reacção (60°C), num outro reactor, pesou-se uma dada quantidade de glicerol (cerca de 70g) e mediu-se o volume de ácido acético ($\pm 50\text{mL}$). Esta operação foi levada a cabo na hotte devido aos irritantes vapores de ácido acético libertados. Homogeneizou-se a mistura com uma breve agitação e recolheu-se uma primeira amostra para análise. Adicionou-se posteriormente o catalisador, tapou-se convenientemente o reactor e colocou-se sob agitação à temperatura desejada no forno. Periodicamente foram recolhidas amostras para analisar a quantidade de ácido acético presente na mistura.

Terminada a reacção, e após recolha de uma amostra, procedeu-se à filtração da mistura para separação do catalisador, sendo este sujeito a uma série de 3 lavagem. A água de lavagem foi reservada para posterior análise do ácido acético potencialmente adsorvido.

Na Tabela 4.4 sintetizam-se as condições iniciais ensaiadas ao longo das 10 experiências de reacção.

Tabela 4.4 – Condições experimentais iniciais.

Ensaio	$m_G^i \pm 0,03$ (g)	$[AA]^i \pm 0,07$ (mol/L)^(a)	$m_{cat} \pm 0,03$ (g)
GP.AA.B	71,88	6,32	0,00
GP.AA.1	71,98	6,19	8,82
GP.AA.2	71,97	6,30	4,61
GP.AA.3	72,03	6,35	8,85
GP.AA.4	71,89	6,29	23,08
GP.AA.5	71,94	6,25	23,01
GP.AA.6	72,06	6,34	22,97
GS.AA.1	85,36	6,02	24,73
GS.AA.2	86,62	6,06	25,09
GS.AA.3	85,51	6,05	24,81

(a) Concentração determinada a 60°C, por titulação

O ensaio GP.AA.B refere-se à reacção entre o GP e o AA, sem catalisador. Já as reacções designadas por GP.AA.1, 2, 3, 4, 5 e 6 resultam da reacção com diferentes concentrações de catalisador. Por fim, GS.AA.1, 2 e 3 dizem respeito aos ensaios onde se utilizou glicerol proveniente da SOCIPOLE, S.A (GS). Nestes últimos uma maior massa de glicerol foi introduzida devido à pureza do mesmo ser inferior.

Um pequeno excesso de ácido acético foi utilizado em todas as reacções ensaiadas, não superior a 12% e 16% nas reacções GP.AA.i e GS.AA.j, respectivamente.

A concentração mássica de catalisador também foi variada: aproximadamente 43g/L (GP.AA.2), 82mg/L (GP.AA.1 e GP.AA.3) e 215g/L (GP.AA.4 a GP.AA.6 e GS.AA.1 a GS.AA.3). No fim de cada ensaio, a resina foi regenerada e usada no ensaio seguinte.

4.2.4. Resultados e Discussão

Ensaio GP.AA.i

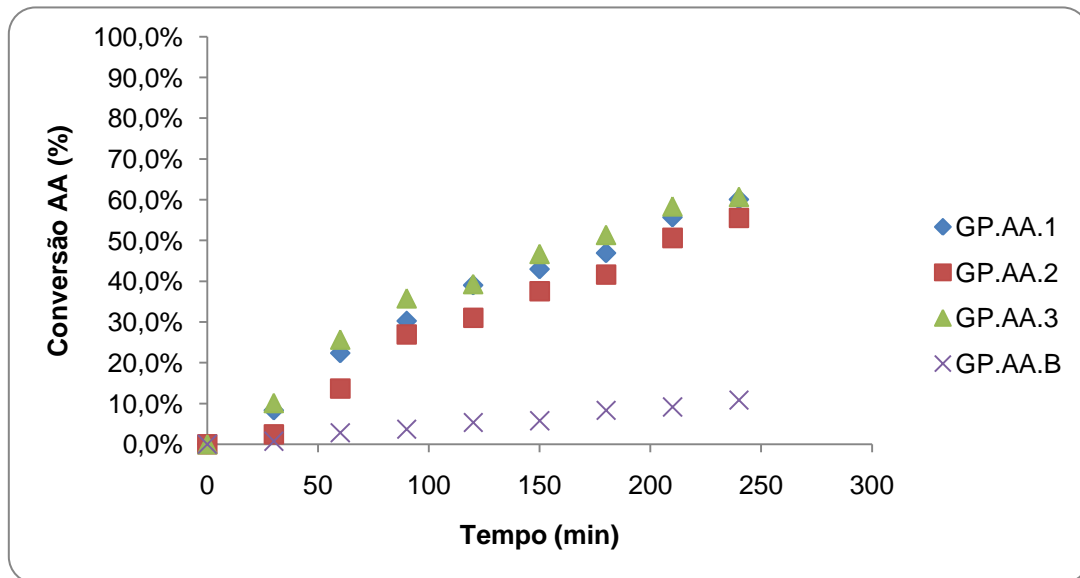


Figura 4.2 – Conversão do AA ao longo das reacções GP.AA.1-3 e GP.AA.B.

Na Figura 4.2 ilustra-se como varia a conversão do ácido acético ao longo do tempo, nas reacções GP.AA.1-3 e GP.AA.B. É clara a tendência para se atingir o equilíbrio que corresponde a uma conversão de aproximadamente 60%. Recorda-se que na reacção GP.AA.2 se utilizou metade da massa de resina utilizada nas restantes reacções, exceptuando, obviamente, o ensaio a branco. Este facto resulta numa velocidade mais lenta para o ensaio de reacção 2, o que era aguardado. Esta diferença é porém mais evidente no início da reacção, onde são verificadas diferenças até 10,4% no valor da conversão, e vai sucessivamente diminuindo, até uma distância de 4,9% ao fim de 240min. Pode ainda averiguar-se o desempenho da resina, comparando o ensaio 1 e 3, onde praticamente nenhuma discrepância são encontradas no final do ensaio. Um moderado melhor desempenho pode ser atribuído ao ensaio 3, todavia a diferença final na conversão é de 0,7%, possivelmente por se estar já muito próximo do equilíbrio. Em relação ao ensaio a branco, comprovou-se a extrema lentidão da reacção na ausência de um catalisador, não tendo sido ultrapassado o limiar dos 7% de conversão do AA.

Nestes ensaios, devido ao elevado volume de amostras recolhidas ao longo da reacção, não foi possível realizar qualquer outra análise.

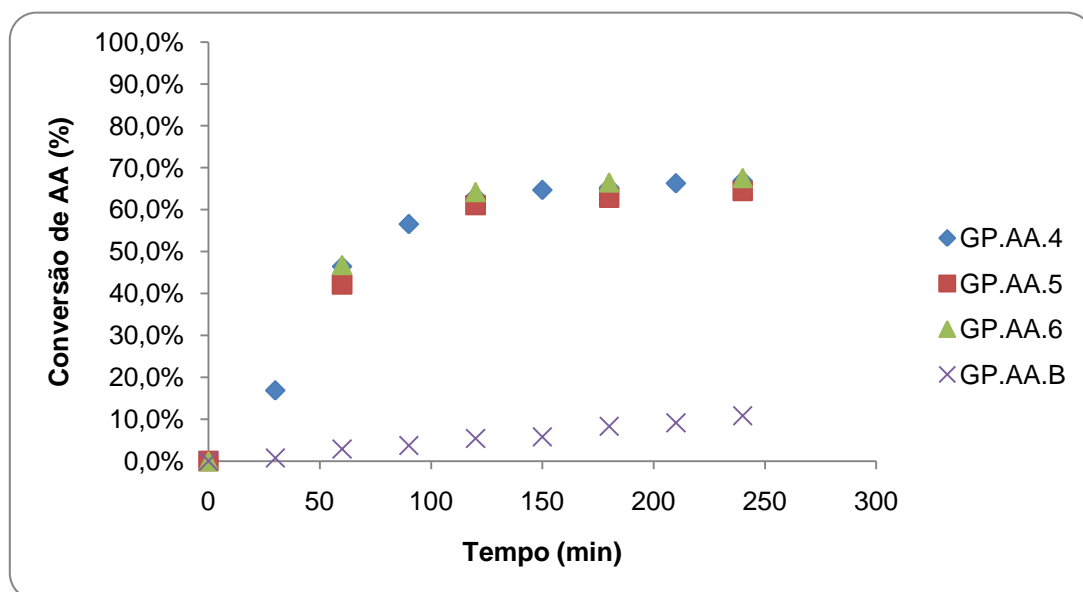


Figura 4.3 – Conversão do AA ao longo das reacções GP.AA.4-5 e GP.AA.B.

Nos ensaios GP.AA.4-6 triplicou-se a massa de catalisador relativamente aos ensaios GP.AA.1 e 3. Com esta actuação esperava aumentar-se a velocidade de reacção e possivelmente deslocar o equilíbrio no sentido directo. Existindo uma maior quantidade de resina estariam disponíveis mais centros activos para a reacção ter lugar pois, sabendo que a água tem grande afinidade com esta resina, ela vai sendo adsorvida e ocupando os centros activos. Assim poder-se-á não só aumentar a velocidade de reacção como alcançar maiores taxas de conversão. Efectivamente, esta acção proporcionou o aumento da velocidade de reacção face aos resultados apresentados na Figura 4.3 e o alcance em média de mais 5,8% de conversão (Figura 4.4). A repetibilidade dos resultados foi satisfatória e apenas uma diferença de 2% foi encontrada no final de cada reacção (ensaio 5 e 6).

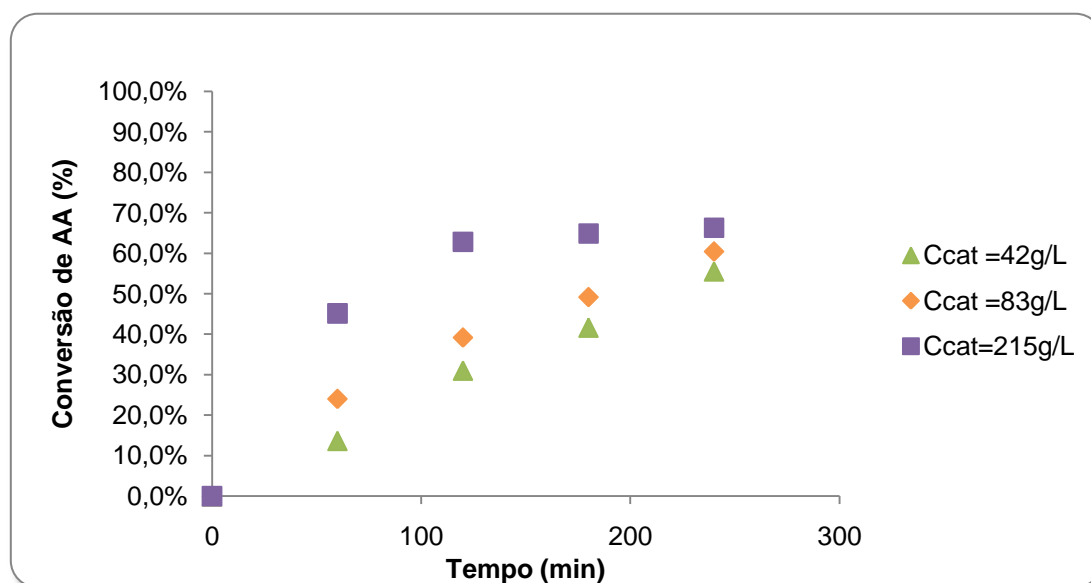


Figura 4.4 – Comparação o efeito da concentração de catalisador.

O gráfico da Figura 4.4 evidencia a interferência da variação de massa do catalisador na velocidade da reacção. Para o efeito calculou-se uma média dos resultados obtidos nos ensaios GP.AA.1 e 3 para representar uma concentração de catalisador de 83g/L e uma outra média aos resultados obtidos nos ensaios GP.AA.4, 5 e 6 para afigurar a uma concentração de 215g/L. Para a menor concentração utilizaram-se os dados da reacção GP.AA.2. A título de exemplo podem referir-se os valores de conversão ao fim de 60 min de reacção: 13,7; 24,0 e 45,0% para 42, 83 e 215g_{cat}/L_{mist}, respectivamente. Notoriamente a presença de mais catalisador acelera todo o processo e por isso nas reacções seguintes trabalhou-se com esta concentração de catalisador.

Aos ensaios de reacção 4, 5 e 6 foi ainda realizada a titulação do AA na água de lavagem de resina onde se concluiu que há uma retenção até cerca de 0,03mol de AA na resina. Esta ocorrência foi registada e serviu para corrigir os restantes resultados dos ensaios em que não foi realizado este procedimento. Apesar da massa de resina utilizada nos ensaios 1, 2 e 3 ter sido menor do que nos ensaios 4, 5 e 6, como nos ensaios 1, 2 e 3 obtiveram-se conversões de AA menores, o que representa uma maior concentração do AA na fase líquida, e possivelmente uma concentração de AA na superfície da resina maior, a quantidade de AA adsorvida, não será muito distante dos valores assumidos.

Na Tabela 4.5 apresentam-se as conversões finais corrigidas obtidas em todos os ensaios. Juntamente com as conversões são apresentados ainda os teores de água das

misturas reaccionais analisadas pelo método de Karl Fischer (KF) e por secagem na estufa a 100°C (s.e).

Tabela 4.5 – Conversões de AA obtidos nos ensaios com glicerol p.a..

Ensaio	Conversão de AA corrigida (%)	% H ₂ O	
		KF ($\pm 0,01$)	s.e ($\pm 0,0002$)
GP.AA.B	10,84 \pm 0,03	-	-
GP.AA.1	56,3 \pm 0,2	-	-
GP.AA.2	51,7 \pm 0,2	-	-
GP.AA.3	57,0 \pm 0,2	-	-
GP.AA.4	62,7 \pm 0,2	9,82	13,2701
GP.AA.5	61,1 \pm 0,2	8,63	11,2561
GP.AA.6	63,4 \pm 0,2	10,18	14,4518

De um modo geral os teores de água obtidos são concordantes com os esperados para o valor de conversão de AA em causa. Repare-se: para uma conversão 63% de AA, com uma base de cálculo de 107mL de mistura (valor médio da mistura reaccional), formar-se-iam teoricamente 7,7g de água, o que em termos globais representa cerca de 8% de água. Todavia, há que ter em consideração a humidade do glicerol, do ácido acético e a absorção de água pela mistura durante as inúmeras utilizações, dado o carácter higroscópico do glicerol. No que respeita ao ensaio realizado por diferença de massa durante a secagem na estufa, os resultados são sempre superiores, o que é aceitável uma vez que também o ácido acético presente na mistura se evapora, contribuindo para uma maior variação de massa.

Ensaio GS.AA.i

Sendo o objecto de estudo desta tese a valorização do glicerol da SOCIPOLE, S.A fazia todo o sentido testar este subproduto da produção de biodiesel e avaliar a síntese dos acetatos de glicerol a partir deste composto. As condições ensaiadas foram semelhantes à aplicação do glicerol p.a. todavia uma menor quantidade de glicerol se encontrava disponível na mistura, face ao teor de pureza da mistura. Para estas reacções utilizou-se já a maior concentração de catalisador por ter apresentado maior alcance da conversão.

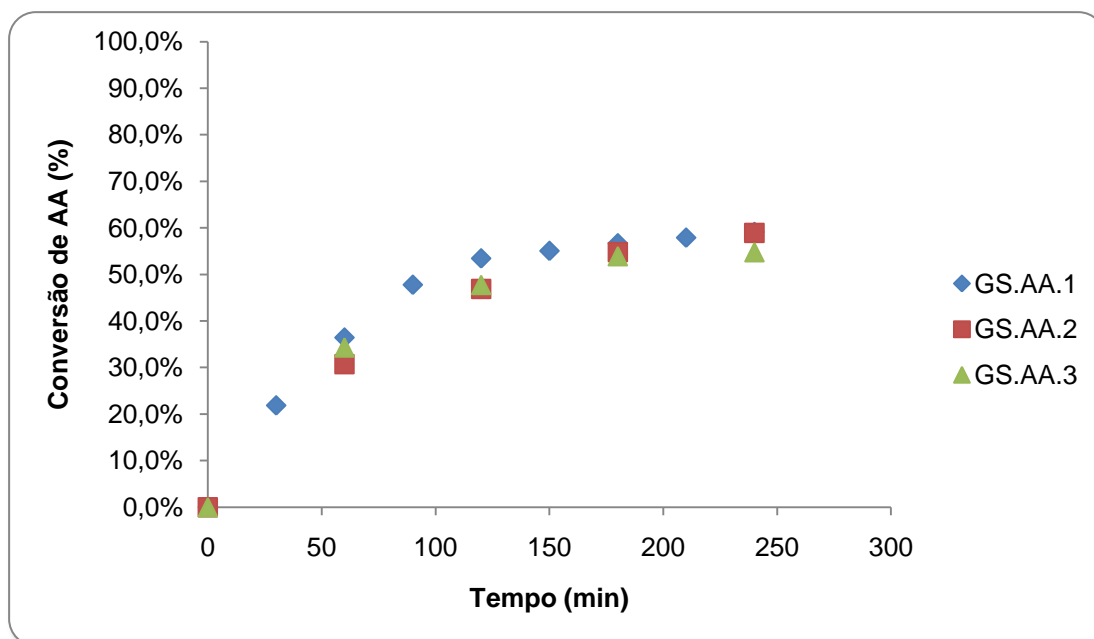


Figura 4.5 – Conversão do AA ao longo das reacções GS.AA.j.

Os resultados obtidos nestas reacções foram bastante positivos e encontram-se apresentados na Figura 4.5. Seguindo o mesmo comportamento já apresentado constatou-se a evolução da reacção até um ponto de estagnação, a partir do qual as variações são mínimas, estado de equilíbrio.

Em termos de desempenho foram atingidas conversões superiores a 50% o que é bastante satisfatório, comparado com os 60% de conversões dos ensaios em que se usou glicerol p.a.

Uma comparação entre o GS e o GP é ilustrada na Figura 4.6 onde se evidencia a melhor performance por parte do glicerol p.a. Mais uma vez, os pontos apresentados correspondem a um valor médio dos ensaios GP.AA.4 a 6 e GS.AA.1 a 3. Na Tabela 4.6 demonstram-se as conversões atingidas e o teor de água de cada um dos ensaios.

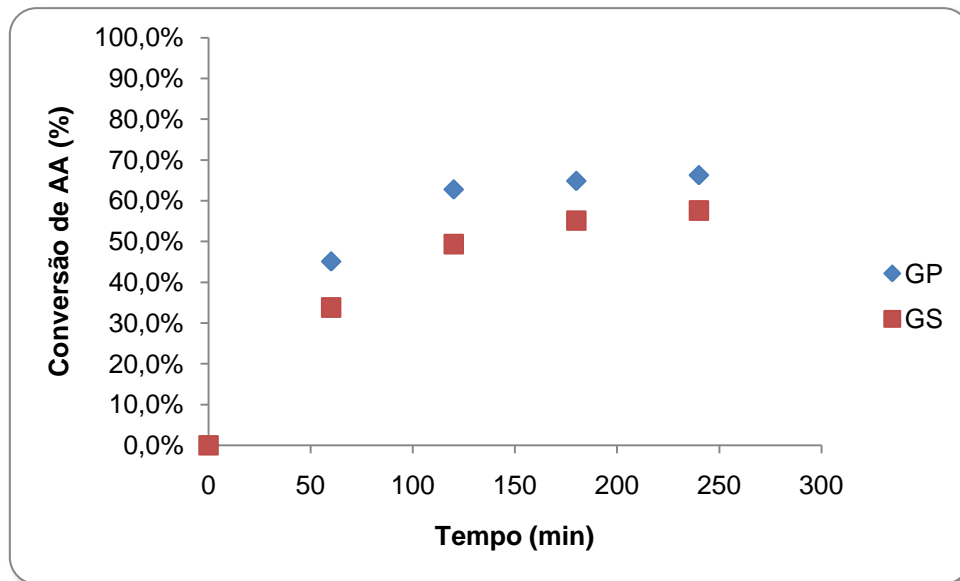


Figura 4.6 – Comparação da conversão em função da natureza do glicerol: Glicerol p.a. e GS.

Tabela 4.6 – Conversões finais de AA obtidas nos ensaios com glicerol SOCIPOLE, S.A.

Ensaio	Conversão de AA corrigida (%)	% H ₂ O ±0,01
GS.AA.1	56,2±0,2	10,20
GS.AA.2	55,5±0,2	9,75
GS.AA.3	51,5±0,2	9,40

Embora já tenha sido anteriormente referenciada a reutilização da resina uma pequena advertência deve ser feita. Após cada ensaio de reacção a resina foi lavada com água e posteriormente com etanol, uma vez que os todos os componentes postos em jogo na reacção são solúveis nesse solvente, esperando garantir assim a completa dessorção de qualquer produto da superfície do catalisador. Após esta lavagem, o catalisador foi seco de acordo com o procedimento já descrito e reutilizado nas reacções seguintes. Todavia, reconhece-se a possibilidade de alguns resíduos não serem removidos por este método, o que aparentemente não interfere com o desempenho da resina, pois a repetibilidade de resultados nas diferentes reacções comprovou a permanência da actividade catalítica.

Cromatografia Gasosa

Como é patente as duas análises efectuadas para controlar as reacções são insuficientes pois não se reconhecem os produtos de reacção que se formam, apenas a água. Para colmatar esta dúvida e averiguar os produtos formados, analisaram-se as amostras dos ensaios GP.AA.4 e GS.AA.1 por cromatografia gasosa. (Coluna capilar, polar, TRB-WAX, de 30m, 0,1 μ L de amostra; caudal de gás de arraste (hélio)=1ml/min (0,9bar); T_i =100°C, com uma rampa de aquecimento de 15°C/min até 200°C; $T_{injetor}$ =310°C; $T_{detector}$ =300°C; razão de split de 1:60.)

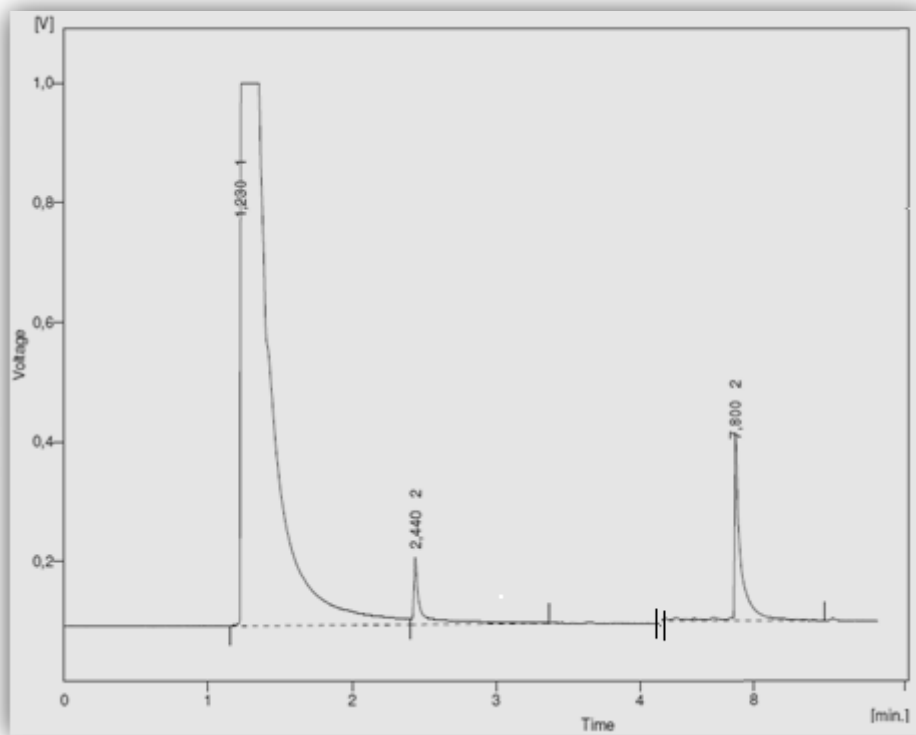


Figura 4.7 – Cromatograma elucidando os compostos reactivos: glicerol e ácido acético.

Numa primeira análise injectou-se separadamente ácido acético e glicerol para reconhecer o tempo de saída de cada um e permitir a posterior identificação destes compostos nas amostras dos ensaios. Na Figura 4.7 apresenta-se uma compilação dos dois cromatogramas, cujos tempos característicos são de 2,440s e 7,800s para o AA e para o glicerol, respectivamente.

Os restantes compostos foram identificados por comparação com a informação apresentada por Nebel et al. ^[38] (Figura 4.8) e por se saber que numa coluna polar, como a que foi utilizada nestas análises, a afinidade dos produtos diminui à medida que aumenta o

número de radicais substituídos. Assim, reconhece-se que o TG será o primeiro componente a sair, seguindo-se o DG, o MG e por fim, o glicerol.

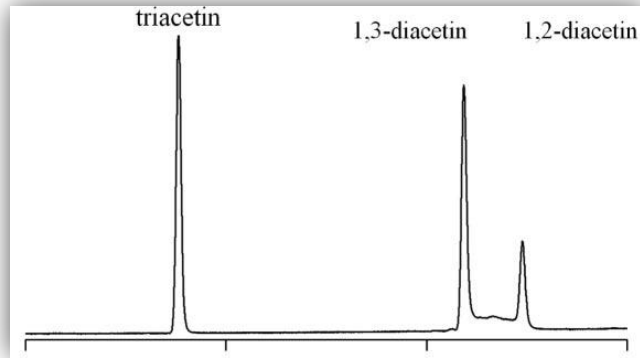


Figura 4.8 – GC de uma mistura de acetatos de glicerol numa coluna polar.^[39]

Com base nestas duas informações, analisou-se o ensaio GP.AA.4 comprovando-se a formação dos acetatos de glicerol, nomeadamente MG, DG e TG. Esta composição qualitativa pode ser apreciada no cromatograma da Figura 4.9.

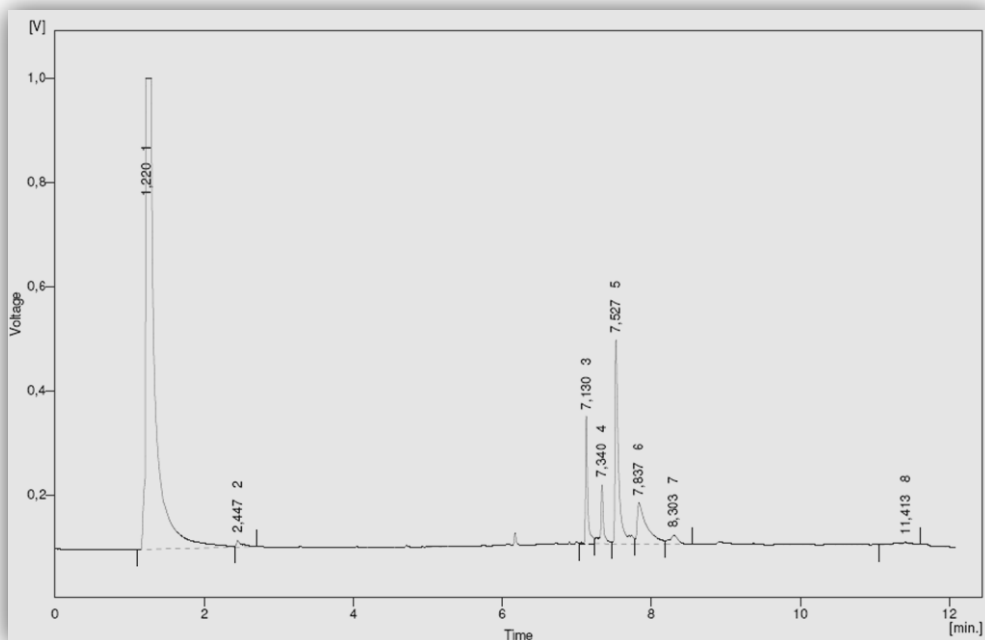


Figura 4.9 – GC: ensaio GP.AA.4.

Analisando o cromatograma anterior é possível reconhecer a presença de AA ($t=2,447s$); TG ($t=7,130s$); DG ($t=7,340s$); MG ($t=7,527s$); G ($t=7,837s$) e possivelmente acetol ($t=8,303s$), apesar de tal não ter sido averiguado. Numa aproximação, ainda que pouca rigorosa, baseada nas áreas dos picos, o MG aparece como o composto em maior abundância, seguindo-se o TG e DG. Esta ocorrência enfatiza positivamente o objectivo traçado, síntese de MG, podendo reconhecer como bons os resultados atingidos.

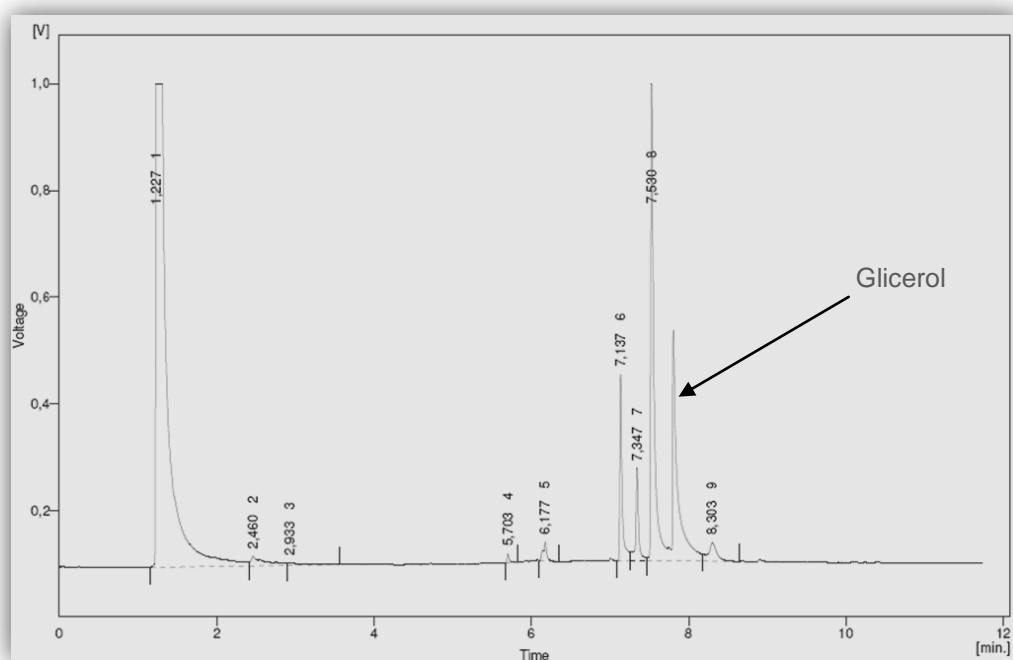


Figura 4.10 – GC: ensaio GS.AA.1.

Na análise do produto de reacção do ensaio GS.AA.1 foram identificados um maior número de picos, possivelmente representando outros compostos presentes no GS ou produtos de reacção destes com o AA ou qualquer outro dos produtos presentes, podendo representar reacções paralelas à esterificação do glicerol com o AA. Porém, de forma análoga ao ensaio GP.AA.4, é evidente a formação de TG ($t=7,137s$); DG ($t=7,343s$); MG ($t=7,530s$) e ainda a presença de AA e G. Ainda em relação a este ensaio, uma maior área do pico do glicerol é observada, podendo representar uma menor conversão deste composto, o que é concordante a informação levantada pela conversão de AA. Já este composto (AA) não deve ser avaliado por esta aproximação uma vez que as amostras foram previamente secas para remoção da humidade antes de serem injectadas no cromatógrafo.

Obviamente, uma análise mais pormenorizada deve ser realizada a fim de identificar os restantes compostos, pois uma vez não identificados, desconhecem-se as suas propriedades e consequências da sua presença.

Será também importante recordar que nesta análise não são identificáveis os pares de isómeros, contrariamente ao sugerido pela Figura 4.8.

A possível separação e identificação dos produtos de reacção é um processo bastante crítico pois os produtos apresentam pontos de ebulição bastantes próximos, o que torna difícil o isolamento de cada um por processos convencionais. Outros processos poderiam ser utilizados, porém os custos associados são elevados.

Como se pode concluir, não foi avaliado o efeito de dois parâmetros aparentemente esperados quando se estuda uma reacção química, nomeadamente a temperatura e razão álcool/ácido.

Em relação ao estudo da temperatura da reacção, apesar de na literatura frequentemente se estudar esta reacção a temperaturas elevadas, tal não foi feito, pois as temperaturas elevadas são um factor que favorece a formação de TG^[37,38], não representando assim um elemento fulcral para o objectivo traçado.

No que respeita ao último parâmetro, razão G/AA, a não realização deste estudo prendeu-se com o facto de se desejar a formação do MG. Aumentando a concentração inicial de AA, estaria disponível uma maior quantidade de ácido podendo-se desencadear mais facilmente as reacções de formação de DG e TG, o que não era pretendido. Por outro lado, um incremento na concentração inicial de glicerol poderia favorecer a selectividade para o MG, o deslocamento do equilíbrio no sentido directo, aumentando a velocidade de reacção. No entanto, o produto final muito rico em glicerol e estar-se-ia a desperdiçar glicerol sem que existisse no meio ácido suficiente para que a reacção se desse.

Sugestões para trabalhos futuros

Explorar métodos de separação dos três derivados acetilados do glicerol, por exemplo através de uma destilação reactiva (Galan et al.^[37]), ou então através de um reactor cromatográfico como sugerido por Gelosa et al.^[36]. Neste último tipo de reactor as limitações impostas pelo equilíbrio químico são ultrapassadas pela síntese e separação simultânea dos produtos de reacção formados. Mais valias são ainda encontradas no que toca à pureza dos produtos.

A utilização de resinas de permuta iónica funcionalizadas por grupos sulfónicos para a reacção de esterificação do glicerol com o ácido acético é inquestionável. Porém, uma vez que a concentração dos grupos sulfónicos modula a polaridade da resina, sugere-se um estudo mais profundo sobre esta matéria uma vez que influenciará a selectividade do catalisador para os diferentes produtos da reacção. A escolha acertada do catalisador devidamente afinado conduzirá a melhores resultados.

Sugere-se ainda o estudo do efeito da pressão que segundo Rezayat et al.^[36] possui uma grande influência sobre a selectividade para a formação do monoacetato de glicerol. Estes autores utilizaram dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) para remover os produtos durante a sua formação. Quanto maior a pressão, mais tempo é necessário para a reacção de transesterificação atingir o equilíbrio e assim é possível extrair os produtos do catalisador antes se estabelecer o equilíbrio, afectando directamente a selectividades dos ésteres formados. Com o incremento da pressão, aumenta a densidade scCO₂ e conseqüentemente a solubilidade da monoacetina, favorecendo a selectividade deste éster.

4.3. Esterificação do Glicerol com Ácido Oleico

Uma alternativa à produção de ésteres por acetilação do glicerol com ácido acético é a síntese de triglicerídeos a partir da esterificação do glicerol com o ácido oleico.

O ácido oleico é um ácido carboxílico que à semelhança do ácido acético possui como grupo funcional o COOH. Este ácido gordo insaturado possui um total de 18 carbonos na sua estrutura e devido à sua cadeia lipofílica é insolúvel em água. Desempenha excelentes funções como lubrificante e como agente amolecedor.

Apesar dos triglicerídeos serem os principais constituintes das gorduras animais e vegetais, existindo, por isso, abundantemente na Natureza, as comunidades científica e industrial têm prestado especial atenção à síntese de triglicerídeos por esterificação do glicerol com ácidos gordos. Por esta via, é possível obter-se um óleo sintético, cujas propriedades poderão ser melhoradas oferecendo novas oportunidades a estes produtos.

Apesar da síntese de triglicerídeos a partir de ácidos insaturados já datar de 1940^[46], esta via mostrou-se muito mais lenta comparativamente à síntese de triglicerídeos a partir de ácidos saturados, muito devido à indisponibilidade dos ácidos gordos insaturados com um grau de pureza suficiente. Para além disso, algumas dificuldades devido à instabilidade destes ácidos tiveram que ser ultrapassadas até que se produzisse trioleína de grau satisfatório. O método consistiu na esterificação do glicerol com ácido oleico puro numa atmosfera inerte com ácido p-sulfónico como catalisador. A reacção de esterificação é apresentada na Figura 4.11.

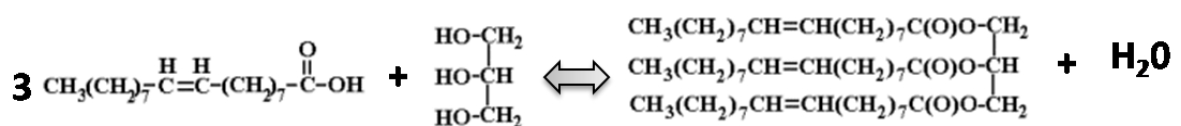


Figura 4.11 – Reacção de Esterificação do glicerol com ácido oleico.

Esta reacção, à semelhança de outras reacções de esterificação do glicerol com ácidos gordos, liberta uma molécula de água por cada grupo OH substituído. De facto esta constitui a principal dificuldade nos estudos deste tipo de reacção, pois é necessário remover água formada para deslocar continuamente o equilíbrio no sentido directo. Esta remoção pode ser levada a cabo ou por uma corrente de gás inerte, operando sob vácuo ou até mesmo introduzindo uma resina com afinidade para a água. Moquin e Temelli ^[43], Hartman conseguiram atingir entre 65,5 a 77,4% de ácidos esterificados, sem remoção da

água formada, numa reacção levada a cabo a 180°C, durante cerca de 5 horas, o que torna questionável a necessidade de se remover a água durante a reacção de esterificação.

Um outro aspecto importante no estudo desta reacção é elevada energia de activação, motivo pelo qual é conduzida na maioria das vezes a temperaturas elevadas (175 a 250°C). Esta oposição pode ser contornada introduzindo um catalisador. Sob a acção deste, a energia de activação diminui podendo a temperaturas inferiores conduzir a reacção. Todavia, o uso de catalisadores, complica muitas vezes o processo, conferindo coloração ou provocando a formação de produtos indesejáveis, como a acroleína, sendo necessário um posterior branqueamento ou refinação. Além disso, alguns catalisadores são inactivados por temperaturas elevadas o que limita a sua aplicação a este processo.

Ainda assim, vários estudos foram já publicados referenciando o uso de diversos catalisadores, porém muitos deles apresentam tempos de reacção longos e taxas de conversão bastante baixas. É também frequente a utilização de um solvente para promover a selectividade dos glicerídeos. Na Tabela 4.7 apresentam-se alguns desses catalisadores, alertando todavia que foram estudados com vista à produção de monoleína, com uma razão de 1:1 entre o glicerol e o ácido oleico (AO).

Tabela 4.7 – Catalisadores empregues na esterificação do glicerol com ácido oleico.^[2]

Catalisador	G/AO	T (K)	t(h)	Conversão (%) ^(a)	
USY (Si/Al =14.2)	1:1	373	24	8,2	
Beta (Si/Al =13)				8,8	
Al-MCM-4I (Si/Al=15)				5,8	
MCM – 4I- F (funcionalizada com ácido sulfónico)				10,9	
MCM – 4I- C				24,2	
Fenil – MCM -4I				25	
Metilsulfónico/ fenilsulfónico – MCM-4I				39	
		393	8	8	

(a) Baseada na conversão de ácido oleico.

A esterificação do glicerol com ácido oleico foi também estudada usando o super ácido óxido de ferro sulfatado numa gama de temperatura de 180 a 240°C por Guner em 1996^[41]. Já Emitir et al.^[42] baseia o seu trabalho na esterificação do glicerol com ácido oleico utilizando a piridina como solvente e cita no seu trabalho que outros autores, como Dunlop e Heckles, realizaram a esterificação com acetato de zinco a 180°C. Com vista à produção de monoleína, Moquin e Temelli^[43] investigaram também a reacção de esterificação com CO₂sc

(super-critico) entre 170 a 250°C. A síntese enzimática tem sido também estudada como uma alternativa, já existindo estudos aplicando *Mucor miehei* lipase^[44], *Candida rugosa* e *Aspergillus Níger*^[45].

Para este trabalho nenhum dos catalisadores anteriores foi eleito para promover a reacção de esterificação em causa, mas sim um catalisador muito utilizado em reacções de esterificação, hidrólise, desidratação, polimerização, o ácido p-toluenossulfónico, TsOH. (Figura 4.12)

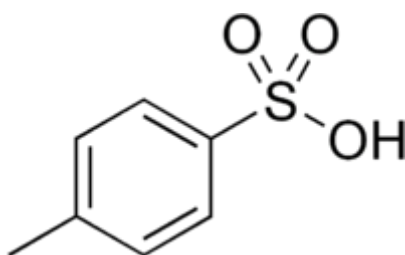


Figura 4.12 – Estrutura molecular do ácido p-Toluenossulfónico.

Na secção seguinte descreve-se todo o procedimento experimental envolvido na esterificação do glicerol com ácido oleico, utilizando o ácido TsOH como catalisador.

4.3.1. Descrição Experimental

Foram realizados 12 ensaios de reacção entre o ácido oleico (AO) e o glicerol (G), com 1% de ácido p-Toluenossulfónico (TsOH) como catalisador, levadas a cabo a 80, 100 e 120°C, sob vácuo durante 4 e 6 horas. Na Tabela 4.8 apresentam-se as condições dos ensaios.

Tabela 4.8 – Condições experimentais dos ensaios de reacção entre o glicerol e o ácido oleico.

Condições de Operação	Ensaio	$t_{\text{reacção}}$ (min)	n_i (AO) $\pm 0,0004$ (mol)	n_i (G) $\pm 0,0002$ ($\times 10^{-2}$ mol)
80°C; P=420mmHg	O1	60	0,2187	5,5448
	O2	120	0,2188	5,5686
	O3	180	0,2222	5,6812
	O4	240	0,2178	5,8308
	O5	60	0,2182	5,6520
	O6	120	0,2182	5,5539
	O7	180	0,2182	5,5582
	O8	240	0,2182	5,5424
80°C; P=310mmHg	O9	240	0,2200	5,6768
	O10	360	0,2202	5,5743
100°C; P=310mmHg	O11	360	0,2188	5,6441
120°C; P=310mmHg	O12	360	0,2287	6,1116

Materiais

O glicerol utilizado nas reacções encontrava-se com um grau de pureza de $(98,3 \pm 0,3)\%$, o ácido oleico com $(99,3 \pm 0,3)\%$ e o ácido TsOH com $(66,9 \pm 0,1)\%$, valores estes determinados laboratorialmente. Soluções alcoólicas de KOH de 1mol/L, 0,25mol/L e 0,1mol/L foram usadas para titular o ácido oleico, bem como hidrogenoftalato de potássio e ácido benzóico para padronização das soluções de KOH. Uma mistura constituída por volumes iguais de éter dietílico e álcool etílico a 95% em volume, devidamente neutralizada, serviu de solvente para a mistura reaccional, para a determinação do AO, usando uma solução alcoólica de fenolftaleína (2g/100mL álcool etílico) como indicador.

Métodos

Os ensaios de reacção foram controlados em função do teor de ácido oleico, determinado por titulação ácido-base com KOH. Nos ensaios O1 a O8 a totalidade da mistura reaccional final, ao fim do tempo de reacção indicado na Tabela 4.8, foi titulada, enquanto nos ensaios O10 a O12 foram recolhidas amostras e sobre elas determinado o teor de AO. No ensaio O9 foram recolhidas amostras em períodos de tempo definidos e analisada a concentração do ácido oleico.

Determinação do teor de AO

Nos ensaios O1 a O8, em que a totalidade da mistura final foi utilizada para determinar o AO, dissolveu-se a mistura em 250mL da solução dissolvente e adicionaram-se algumas gotas de fenolftaleína. Posteriormente juntaram-se, com uma pipeta volumétrica, volumes conhecidos (50mL+ 50mL) de KOH até próximo do ponto de equivalência, terminando-se a titulação com o auxílio de uma bureta. Esta operação foi realizada sob agitação e com o auxílio de medidor de pH para melhor controlo do ponto de viragem.

No final dos ensaios O10 a O12 apenas pequenas tomas da mistura reaccional foram retiradas (0,5 a 1g) e dissolvidas em 50mL da solução dissolvente. A titulação foi realizada com uma bureta automática e com fenolftaleína como indicador do ponto de viragem.

No ensaio único O9, sucessivas amostras (0,8g) foram recolhidas ao longo da reacção, dissolvidas em 50mL de solução solvente e tituladas com KOH. A adição de fenolftaleína e o uso do medidor de pH permitiram um melhor controlo do ponto de viragem.

Reacção de Esterificação

Os ensaios de reacção foram realizados num reactor de vidro (balão de fundo plano) sob uma placa de aquecimento equipada com agitação magnética. Acoplado ao balão encontrava-se um condensador, por sua vez ligado a uma bomba de vácuo com extracção para uma hotte. O controlo de temperatura foi feito por meio de um termopar e o vácuo controlado por uma válvula situada num dos adaptadores. Na Figura 4.13 apresenta-se uma fotografia da instalação montada para o estudo desta reacção.

Pesaram-se cerca de 5g de glicerol dentro do balão numa balança analítica e adicionou-se o AO (70mL), registando-se a massa equivalente. De seguida acrescentou-se o catalisador, representando 1% da massa da mistura já existente no reactor. Posteriormente, a mistura foi sujeita a aquecimento e agitação sobre a placa. Findo o tempo de reacção determinado procedeu-se à determinação do teor de AO como descrito anteriormente.



Figura 4.13 – Fotografia da instalação montada a nível laboratorial para a esterificação do glicerol com ácido oleico.

4.3.2. Resultados e Discussão

Nos ensaios de reacção estudados a 80°C e 420mmHg não foram atingidas conversões de AO superiores a (48,3±0,5)% (ensaio O4), para um tempo de reacção de 4h. De facto, à semelhança da reacção de esterificação do glicerol com ácido acético, também esta reacção é muito limitada pelo equilíbrio, porém não é estimado que a esta altura esse já se tivesse sido atingido.

A conversão de AO (X_{AO}) atingida nos ensaios de reacção O1 a O4 (◆), e nos ensaios O5 a O8 (■), realizados a 80°C e 420mmHg, apresentada na Figura 4.14, pretende ilustrar a reprodutibilidade dos resultados, com variações nas conversões obtidas entre 0,3 e 2,1%, para os instantes de 180 e 120min, respectivamente.

Recolha e análise sistemática de amostras ao longo dos 240 min no ensaio O9, permitiu observar melhor a forma como o AO é consumido (▲). Neste ensaio uma maior conversão de AO foi obtida, (54,3±0,5)%, provavelmente promovida pela menor pressão (310mmHg).

Em relação à água formada, não foi possível quantificá-la uma vez que nenhuma água foi recolhida após o condensador, apenas um embaciamento do material de vidro evidenciou a sua formação, como pode ser visto na Figura 4.15 b.

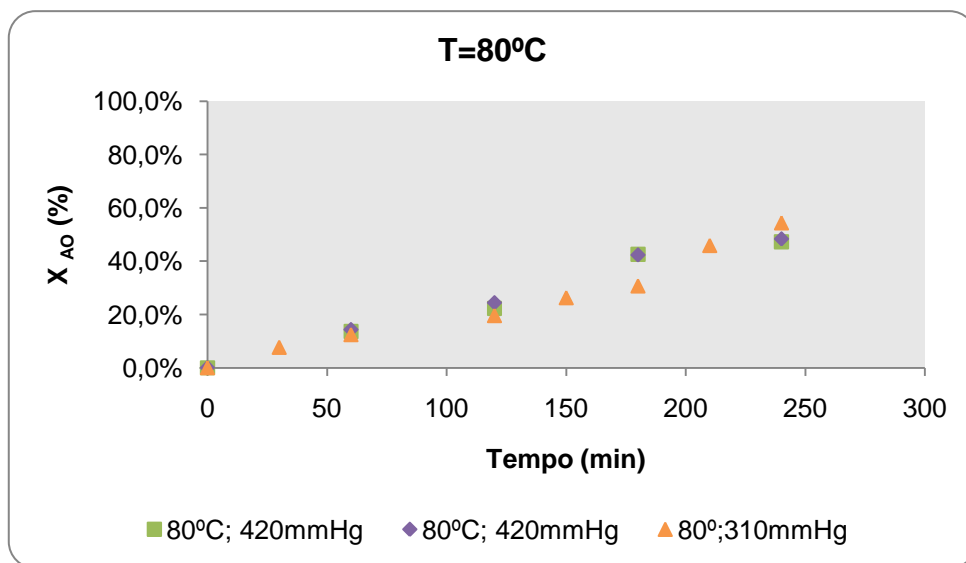


Figura 4.14 – Conversão de AO ao longo dos ensaios de reacção O1 a O9.

Ao longo de todos os ensaios observou-se ainda um progressivo escurecimento da mistura reaccional que em nenhum dos ensaios O1 a O8 ultrapassou o tom de mel, como se pode verificar-se na fotografia da Figura 4.15.a, que representa o ensaio O4. Unicamente neste ensaio, constatou-se um resíduo negro no fundo do reactor, visível na fotografia, desconhecendo-se a representatividade deste. Uma melhor observação do escurecimento

da mistura ao longo do tempo de reacção pode ser acompanhado fotograficamente na Figura 4.17, ilustrando o ensaio O9.



Figura 4.15 – Mistura reaccional no final do ensaio de reacção O4, ilustrando uma pequena fase mais pesada no fundo da ampola de decantação (a) e ilustração da formação de formação de água pelo embaciamento do todo do balão (b).

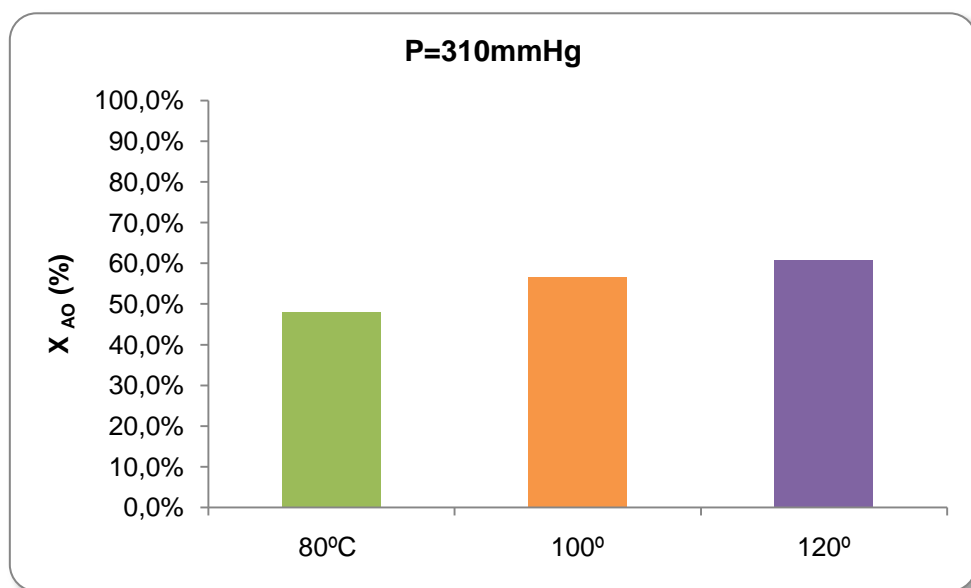


Figura 4.16 – Conversão de AO atingida nos ensaios O10, O11 e O12, ao fim de 360min de reacção.

Analisando o gráfico da Figura 4.16 verifica-se que o aumento simultâneo da temperatura e do tempo de reacção, associado a uma menor pressão de operação favorece a reacção de esterificação. A 120°C atingiu-se a maior conversão de todos os ensaios ($60,8 \pm 0,5\%$), decrescendo para ($56,7 \pm 0,5\%$) no ensaio a 100°C e mais ainda para ($48,0 \pm 0,5\%$) no ensaio a 80°C. Este último ensaio, O10, foi efectivamente o ensaio de menor conversão de AO.

Na Tabela 4.9 encontra-se uma síntese das conversões de AO obtidas ao longo dos 12 ensaios de reacção realizados.

Tabela 4.9 – Conversões de AO alcançadas ao longo dos 12 ensaios de reacção.

Condições de Operação	Ensaio	T _{reacção} (min)	X _{AO} ±0,5 (%)
80°C; P=420mmHg	O1	60	14,3%
	O2	120	24,4%
	O3	180	42,3%
	O4	240	48,3%
	O5	60	13,7%
	O6	120	22,3%
	O7	180	42,6%
	O8	240	47,3%
80°C; P=310mmHg	O9	240	54,1%
	O10	360	48,0%
100°C; P=310mmHg	O11	360	56,7%
120°C; P=310mHg	O12	360	60,8%

Finalmente, uma crítica é feita ao método de análise e controlo da reacção: o controlo da reacção a partir da concentração de AO na mistura é um método pouco eficiente, pois não há certezas da heterogeneidade da mistura, desconhece-se a actuação do catalisador no meio, se será realmente inerte ou poderá ser consumido em reacções paralelas.

Ainda assim, confirmou-se a esterificação do glicerol com o ácido oleico esperando ter-se alcançado o objectivo proposto de produção de trioleína (trioleto de glicerol) para aplicação na fase de engorduramento da indústria de curtumes.

Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Uma das dúvidas deste trabalho está relacionada com a natureza dos produtos formados nesta esterificação, porque não foi feita nenhuma análise qualitativa ou quantitativa aos produtos de reacção; recomenda-se esta análise para confirmação dos produtos formados.
- ✓ Uma vez que a reacção é limitada pelo equilíbrio, a remoção de água é de enorme importância para deslocá-lo no sentido directo; sugere-se um método mais expedito para este efeito, que não a destilação como a introdução de uma resina ou de zeólitos. Como as moléculas presentes são volumosas, dificilmente serão adsorvidas, enquanto que face à afinidade das resinas e dos zeólitos com a água, esta deverá ser adsorvida. A remoção da água com uma corrente de gás inerte é também uma solução a experimentar.
- ✓ Obviamente que também se aconselha a exploração deste catalisador sujeitando-o a temperaturas mais elevadas, tendo no entanto em consideração o seu ponto de ebulição de 140 °C a 20 mmHg.
- ✓ Apesar da pequena percentagem de catalisador empregue, na verdade, se não for consumido, reside na mistura final; seria importante também avaliar a sua extracção/recuperação.

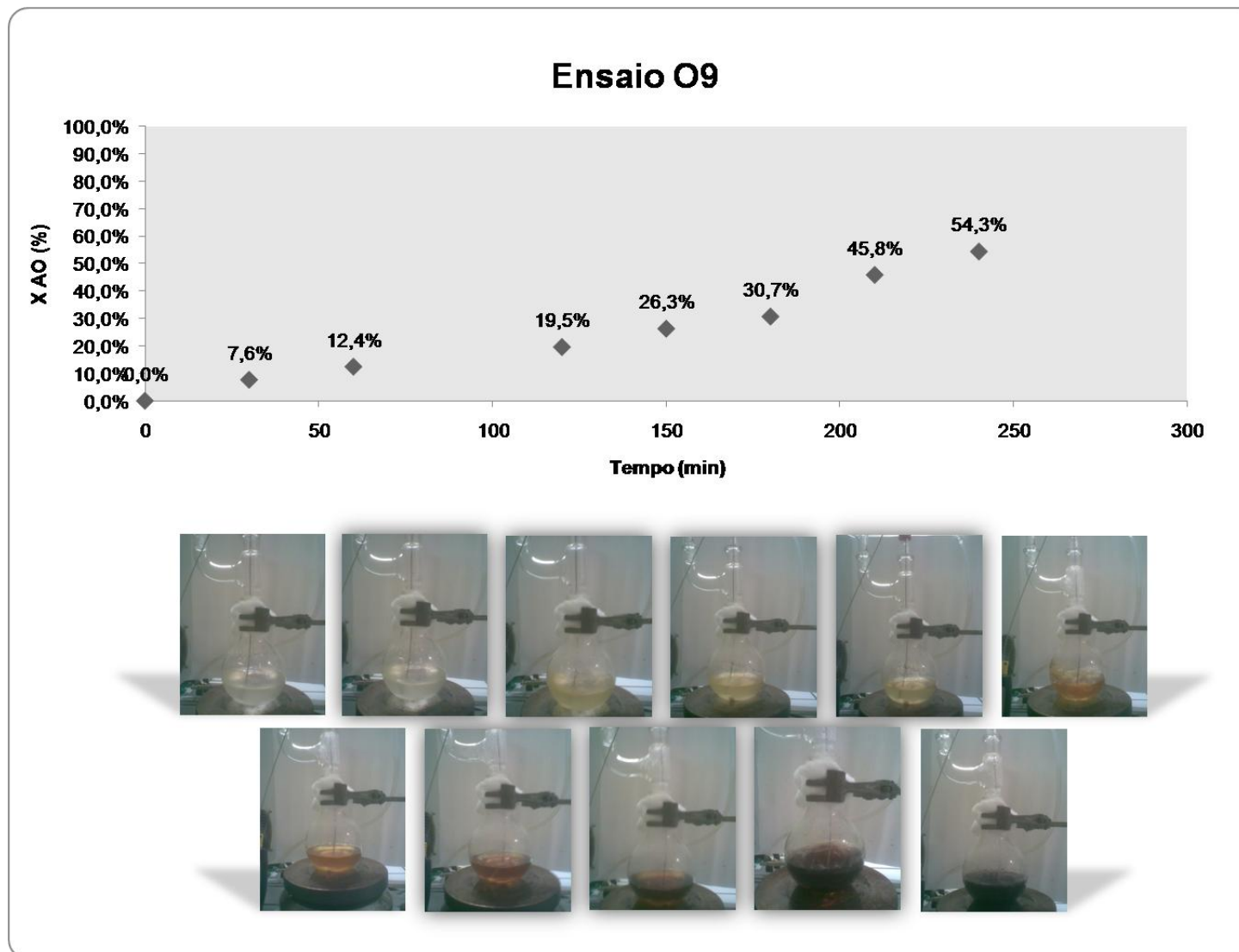


Figura 4.17 – Ilustração do escurecimento da mistura reacional ao longo do ensaio O9.

Capítulo 5

5. Aplicação dos Produtos Sintetizados

No capítulo anterior procedeu-se à descrição teórica e experimental de duas reacções de esterificação do glicerol, resultando dois derivados com diversas aplicações industriais possíveis. A base teórica que referencia a indústria dos curtumes como uma forte indústria acolhedora destes produtos suscitou o interesse em os aplicar neste processo produtivo, a fim de evidenciar o seu desempenho. Por outro lado, esta escolha tornou-se possível face à possibilidade de se testar à escala laboratorial esta utilização. Para melhor compreender a finalidade destes produtos na indústria dos curtumes apresenta-se de seguida uma breve descrição de todos os processos envolvidos e uma exposição mais pormenorizada da fase de engorduramento, onde os produtos terão aplicabilidade.

5.1. Enquadramento da Indústria dos Curtumes

A indústria dos curtumes é uma das actividades industriais mais antigas que se conhece e com grande tradição. O processo produtivo em si encontra-se frequentemente dividido em três fases que agrupam as diferentes operações químicas, físicas e mecânicas que a pele sofre durante todo o processo de curtimenta.

Na fase de Ribeira e Curtume há toda uma prévia preparação da pele por meio de processos químicos e mecânicos (molho, caleiro, operações de descarnar e serrar, desencalagem, piquelagem) até chegar ao curtume propriamente dito, de onde resulta, quando é realizado um curtume a crómio, um produto de cor azulada designado por wet-blue.

Posteriormente, já na fase de Recurtume, é acertada a espessura da pele (Rebaixamento) e segue-se um conjunto de tratamentos que vão conferir à pele características próprias como textura, cor, aptidão para a lixagem, de acordo com especificidades requeridas para o produto final. Duma descrição muito sumária, nesta fase a pele passa por uma neutralização, ajuste do pH da pele para valores que permitem os tratamentos posteriores ($4,5 < \text{pH} < 6,0$); pelo recurtume, operação que se destina a conferir ao couro a textura pretendida e características para a lixagem, o enchimento; por um tingimento, tratamento das peles com corantes apropriados que tingem a pele à cor desejada; pelo engorduramento, para conferir resistência e maciez ao couro; e finalmente, uma lavagem final, terminando aqui as operações em fase aquosa. De seguida realizam-se ainda operações de secagem e amaciamento da pele antes de se iniciar o acabamento.

No Acabamento, as peles são submetidas a uma série de operações mecânicas que irão conferir as características pretendidas de aspecto, efeitos superficiais como brilho, tacto, gravação, maciez, entre outras.

No desenvolvimento de uma rota de valorização do glicerol foi encontrado um particular interesse na fase de engorduramento pois permite a aplicação de produtos com características comuns quer ao glicerol quer a seus derivados. Veja-se por isso de forma mais detalhada em que consiste esta fase do processo.

5.2. Engorduramento

O engorduramento, tal como o recurtume, é a etapa decisiva para garantir a qualidade e propriedades adequadas ao couro, pois é ele que determina a maior parte das suas propriedades físico-mecânicas.

Na produção do couro, a fase de engorduramento é vulgarmente uma das etapas finais realizadas em meio aquoso antes da secagem da pele, pois se o couro for seco sem ter sido engordurado, torna-se duro e frágil, por falta de lubrificação das fibras.

A principal função desta operação é, portanto, a lubrificação das fibras que confere à pele elasticidade e um toque macio e suave, separando as fibras no estado húmido, de modo a que não se juntem (adiram) durante a secagem. Nesse âmbito são utilizados óleos e gorduras naturais ou sintéticos, previamente emulsionados para permitir a sua aplicação em soluções aquosas.

É de extrema importância a utilização de gorduras em quantidade adequada pois o seu uso insuficiente reduzirá a resistência à tracção da pele, enquanto que a sua aplicação excessiva pode provocar uma posterior fraca adesão dos acabamentos. Todavia, para garantir o grau de penetração de gorduras necessário, é conveniente que as peles sejam adequadamente neutralizadas, e por isso, o engorduramento é, com frequência, realizado após a neutralização, recurtume e tingimento. Também as quantidades de corante e o nível de recurtume já existente no couro, ocupando espaços entre as fibras do couro, influenciarão a penetração e a fixação das gorduras.

5.2.1. Produtos químicos utilizados no engorduramento

Os materiais engordurantes podem ser distinguidos em três tipos de matéria-prima: óleos, gorduras e ceras naturais, óleos e ceras minerais, óleos e gorduras sintéticas. Não obstante é necessário também incorporar um emulsionante pois, devido à natureza química, estes materiais não são solúveis em água. Sem a presença de um emulsionante, o óleo colocado na água separar-se-á em pequenas gotículas quando agitado, mas quando a

agitação pára, os dois componentes rapidamente separam-se em duas camadas distintas. Um emulsionante diminui a tensão superficial entre o óleo e a água, permitindo que as partículas de óleo permaneçam separadas. A extremidade hidrofóbica do grupo emulsionante fixa-se ao óleo, enquanto as extremidades hidrofílicas se fixam à água, permitindo a formação de uma emulsão óleo-água.

Os materiais que constituem o primeiro grupo, óleos, gorduras e ceras naturais, podem ser de origem animal ou vegetal, mas o que os distingue entre eles são características físico-químicas. Os óleos e as gorduras, independentemente da origem, resultam da combinação de glicerol com diversos ácidos gordos, compostos vulgarmente designados por glicerídeos. As ceras diferem dos óleos e das gorduras pois são ésteres formados pela união de ácidos gordos com outros álcoois que não o glicerol, como por exemplo, álcool cetílico e álcool oleico.

Os óleos e ceras minerais são obtidos a partir de hidrocarbonetos voláteis e conferem elevada maciez à pele, porém têm pouca capacidade de enchimento originando um couro vazio. Apresentam também algumas limitações no que respeita à posterior exposição da pele ao calor.

Os óleos sintéticos procuram imitar a estrutura química de óleos naturais. É exemplo disso o tri-oleato de glicerina produzido por síntese que tenta simular o óleo de pé de boi e a versão sintética do óleo de espermacete que é produzida pela esterificação do ácido oleico com álcool oleico. De um modo geral, estes materiais sintéticos conferem um toque mais seco e menos suave à pele que os óleos naturais. No entanto, apresentam maior estabilidade à luz, ao calor e oxidação. Relativamente aos óleos minerais, os sintéticos apresentam como vantagem a presença de grupos polares que se ligam ao couro quimicamente, existindo, por isso, menor risco de migração dos óleos até à superfície da pele.

Por fim existem as gorduras sintéticas, que procuram o mesmo fim dos óleos sintéticos, são classificadas segundo a sua carga iónica: gorduras aniónicas, catiónicas, não-iónicas e, ainda, mistas. Estas, semelhantes às gorduras naturais, são aplicadas no engorduramento de acordo com as propriedades penetrantes e lubrificantes de cada grupo.

5.2.2. Parâmetros relevantes no engorduramento

É conveniente ainda ressaltar alguns parâmetros que influenciam as características que o engorduramento concede à pele.

I. Ordem de aplicação: como já foi referido, a adição de gorduras faz-se, segundo o método tradicional, após o tingimento, no entanto, pode efectuar-se a aplicação de uma parte durante a neutralização ou o recurtume, para assegurar uma boa penetração e auxiliar outras acções químicas. No caso da aplicação de gorduras afectar a cor final do couro, pode realizar-se esta operação antes do tingimento, permitindo assim ajustar a cor do banho de tintura. Noutra situação em que são utilizadas gorduras com fins de impermeabilização do couro, é frequente adicionar os materiais engordurantes em duas fases para garantir uma penetração máxima, sendo efectuado um tratamento final com sal mineral após a fixação.

II. pH: as gorduras são introduzidas numa gama de pH entre 5-6,5, pois a sua aplicação a pH muito baixo pode dar origem a uma superfície excessivamente gordurosa, por quebra prematura da emulsão. No entanto, gorduras estáveis em condições ácidas podem ser aplicadas em meios ácidos.

III. Temperatura: o engorduramento é realizado geralmente entre 45 a 60°C para manter a emulsão durante o tempo necessário para garantir a sua penetração na pele. A temperaturas inferiores a emulsão poderá quebrar-se prematuramente.

IV. Tipo e natureza da gordura: a esponjosidade da pele é directamente afectada pela gordura empregue na fase de engorduramento. Esta propriedade depende da capacidade de penetração da gordura e da deposição nas fibras e originam diferentes níveis de enchimento do couro. Outro factor é a fineza do poro que pode ser afectado positiva ou negativamente dependendo do agente engordurante. A maciez que a gordura confere à pele é responsável pelo aumento de resistência ao rasgo e à tracção. De forma inversa, os agentes que promovem a rigidez das fibras, contribuirão para a redução do índice de lubrificação, reduzindo a resistência mecânica da pele.

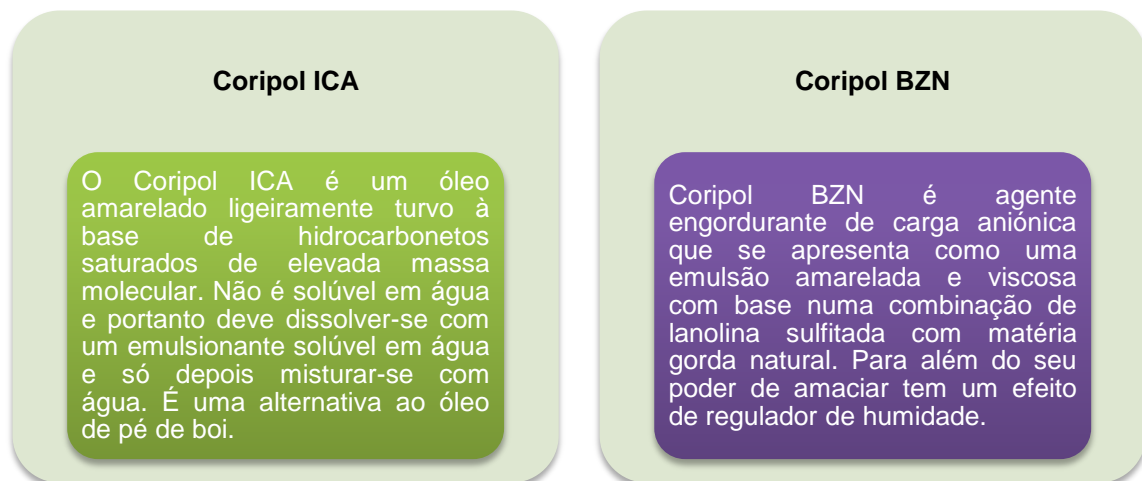
V. Emulsão: já se referiu anteriormente a importância da adição de um emulsionante ao banho de engorduramento, mas é também de ressaltar a importância de se realizar esta mistura a quente e sob agitação vigorosa para garantir uma emulsão fina e estável que penetre com facilidade e que não fique à superfície da pele conferindo-lhe um toque excessivamente gorduroso.

Exposta uma breve introdução ao processo de curtimenta, mais concretamente à fase de engorduramento, expõe-se todo o procedimento envolvido na verificação da aplicabilidade dos ésteres de glicerol sintetizados.

5.3. Descrição do procedimento

Para avaliar o desempenho dos produtos sintetizados laboratorialmente, partiu-se de pele de bovino em wet-blue com cerca de 1,4mm de espessura e realizaram-se apenas as operações que tradicionalmente englobam a fase de recurtume. Toda a metodologia aplicada, incluindo produtos químicos e quantidades utilizadas encontram-se elucidados na Figura 5.2, sob a forma de fluxograma.

Ambos os produtos produzidos, mistura de acetatos de glicerol e trioleato de glicerol, quer o próprio glicerol, visavam a substituição parcial ou total do Coripol ICA e Coripol BZN, de acordo com as suas características. Na Figura 5.1 apresentam-se as propriedades dos dois agentes referidos.



Nota: ambas as fichas técnicas dos dois agentes encontram-se em anexo.

Figura 5.1 – Síntese das características técnicas de dois produtos empregues no engorduramento.

Segundo análise das informações técnicas disponibilizadas e atendendo às características dos produtos que se pretendiam testar, considerou-se que o glicerol apresenta potencial para ser empregue como agente engordurante devido às suas capacidades de amaciar e flexibilizar as fibras e ao seu poder hidróscopio. Por outro lado, os produtos sintetizados apresentam excelentes capacidades emulsionantes, engordurantes e amaciantes, tal como foi descrito anteriormente.

De acordo com funções de cada um dos agentes, realizaram-se um total de 14 ensaios cujas variações se encontram na Tabela 5.1.

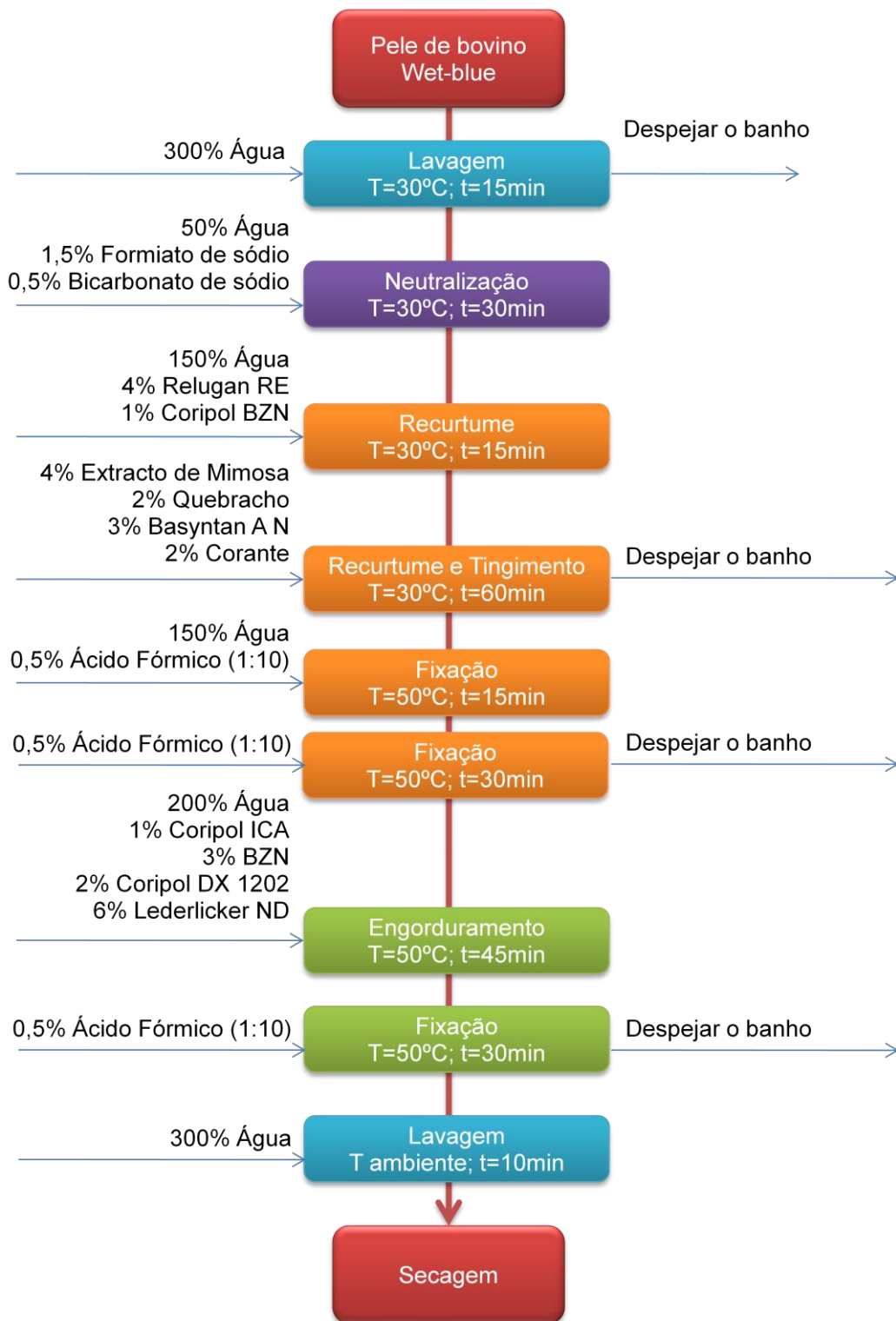


Figura 5.2 – Diagrama de Fluxo do Processo de Tinturaria.

Tabela 5.1 – Ensaio de engorduramento realizados para testar os produtos sintetizados.

Ensaio	Coripol ICA	Coripol BZN	Coripol DX1202	Glicerol	Acetatos de Glicerol	Trioleato de Glicerol
P1	1,0%	3,0%	2,0%	-	-	-
G1	0,5%	2,0%	2,0%	1,0%	-	-
G2	0,5%	2,0%	2,0%	1,5%	-	-
G3	0,5%	2,0%	2,0%	1,0%	-	-
G4	0,5%	2,0%	2,0%	1,5%	-	-
A1	0,5%	2,0%	2,0%	-	1,0%	-
A2	0,5%	2,0%	2,0%	-	1,5%	-
A3	1,0%	2,0%	2,0%	-	1,0%	-
A4	1,0%	2,0%	2,0%	-	1,0%	-
A5	0,5%	2,0%	2,0%	-	1,5%	-
P2	1%	3,0%	2,0%	-	-	-
O1	-	3,0%	2,0%	-	-	0,75%
O2	-	3,0%	2,0%	-	-	1,0%
O3	-	3,0%	2,5%	-	-	1,5%

% (g_{produto}/100g_{pele})

Foram efectuados ensaios padrão de acordo com uma receita tradicionalmente aplicada à fase de recurtume gentilmente cedida pelo Engenheiro Alfredo Crispim. São ensaios-padrão os designados por P1 e P2, o primeiro como referência aos ensaios G.i e A.i, e o segundo como modelo aos ensaios O.i.

Com os ensaios G.i pretendia-se testar o efeito da introdução de glicerol no engorduramento, diminuindo as quantidades de Coripol ICA e Coripol BZN. Nos dois primeiros utilizou-se glicerol p.a. (99,6%), enquanto nos dois restantes glicerol proveniente da SOCIPOLE, S.A., com uma concentração de 83,6%.

Nos ensaios A1-A3 aplicou-se o produto da reacção do glicerol p.a. com o ácido acético, (reacção GP.AA.6), correspondente a uma mistura de mono-, di- e tri-acetatos de glicerol, com algum glicerol e ácido acético residual, enquanto nos ensaios A4 e A5 experimentou-se o produto da reacção do GS com o ácido acético (ensaio GS.AA.3).

Por fim com os ensaios Oi experimentou-se o produto resultante da esterificação do glicerol p.a. com ácido oleico (ensaio GP.AO.3).

5.4. Resultados e Discussão

Os testes físico-mecânicos que permitem caracterizar as peles para avaliar o desempenho dos produtos empregues após o curtume e recurtume não se encontravam disponíveis em laboratório, tendo, por isso, sido encaminhados todas as amostras de pele para o CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, local onde foram realizados ensaios de Resistência ao Rasgo e Resistência à Extensão.

Para a Resistência ao Rasgo utilizou-se o método de Baumann tendo sido testado quer o sentido longitudinal quer o sentido transversal do couro. Por não apresentarem diferenças significativas, a carga de rotura foi calculada pela média desses dois resultados, tomando-se como referência um valor de 120N, já bastante satisfatório.

Para Resistência da flor à Extensão foi registado o alongamento da flor na rotura e a carga de rotura de flor, com valores de referência de 7,00mm e 196N, respectivamente.

Os resultados destas provas apresentam-se nas Figuras 5.3 a 5.13 sendo sempre evidenciada a referência tomada com uma linha vermelha orientadora.

Aplicação do Glicerol

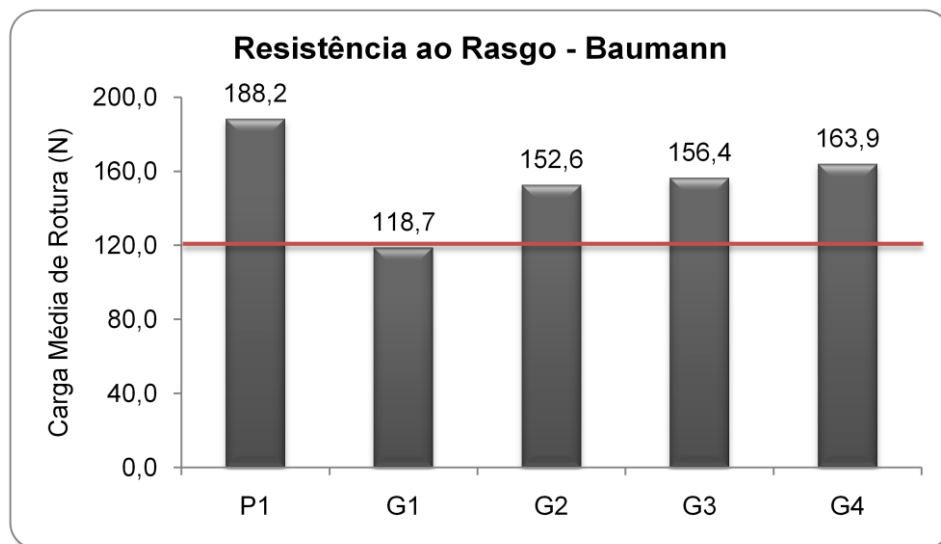


Figura 5.3 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios G.i com o padrão P1.

Analisando o gráfico da Figura 5.3 constata-se um bom desempenho do glicerol como agente de engorduramento da pele. A carga de referência fixada em 120N, foi ultrapassada em três dos ensaios, ficando apenas o ensaio G1 a baixo desse limiar. Curiosamente, os melhores resultados foram obtidos com a utilização do GS (G3 e G4), apesar do seu teor

inferior em glicerol, o que significa que, eventualmente, outros agentes existentes no GS contribuem para o melhoramento da resistência do couro. A incorporação de maior matéria glicérica conduziu a aumentos progressivos da resistência, porém todos os ensaios ficaram aquém do valor do padrão. Melhores resultados poderão ser atingidos com a inclusão de uma maior quantidade de glicerol, no entanto adverte-se que um excesso poderá comprometer a posterior fase de acabamento.

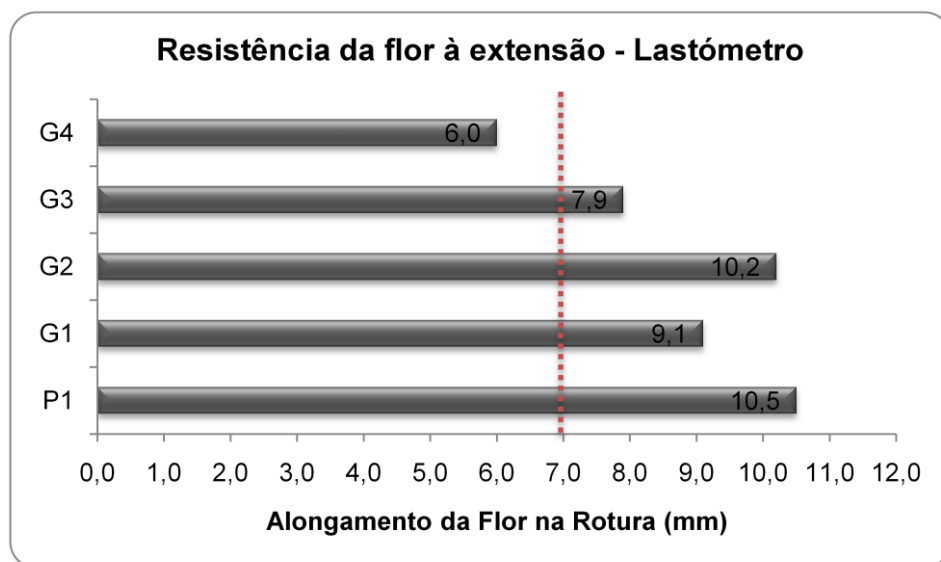


Figura 5.4 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação do glicerol.

A elasticidade da pele foi avaliada pelo teste de alongamento que revelou maior elasticidade para o ensaio G2, muito próxima do padrão. Já o ensaio G4 apresentou a menor maleabilidade, ficando abaixo do valor recomendado. No entanto, estas variações podem ser justificadas pela heterogeneidade da pele que, por si só, é uma variável em todo este processo.

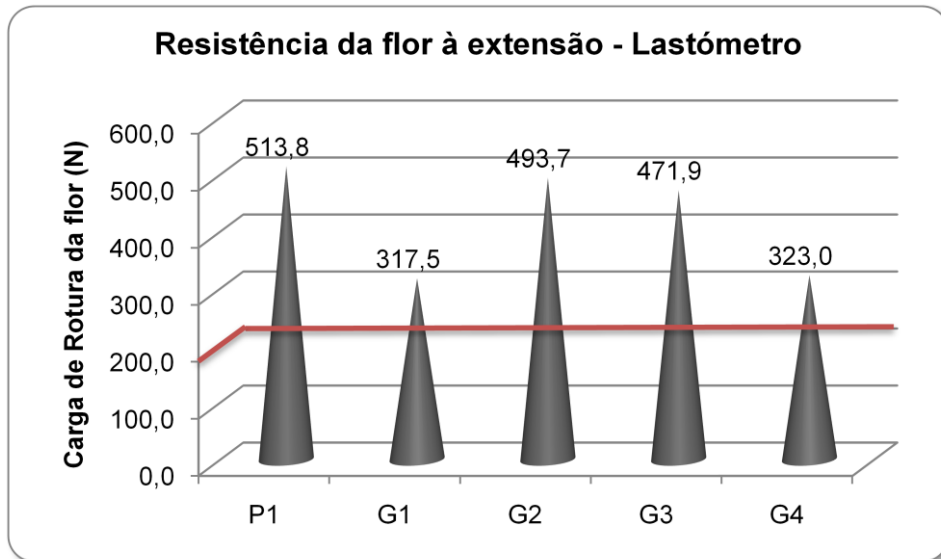


Figura 5.5 – Carga de Ruptura da Flor: aplicação do glicerol.

No que diz respeito à carga de ruptura da flor todos os ensaios superaram os 196N de referência, com maior carga para o ensaio G2. O Ensaio G3 onde se utilizou GS também apresentou um valor satisfatório à semelhança do desempenho no alongamento.

De uma forma resumida, foi comprovado o potencial do glicerol como agente de engorduramento, não dispensando todavia um estudo que garanta o melhoramento do seu desempenho. O ensaio G2 foi, inequivocamente, aquele que reuniu globalmente as melhores características.

Aplicação dos acetatos de glicerol

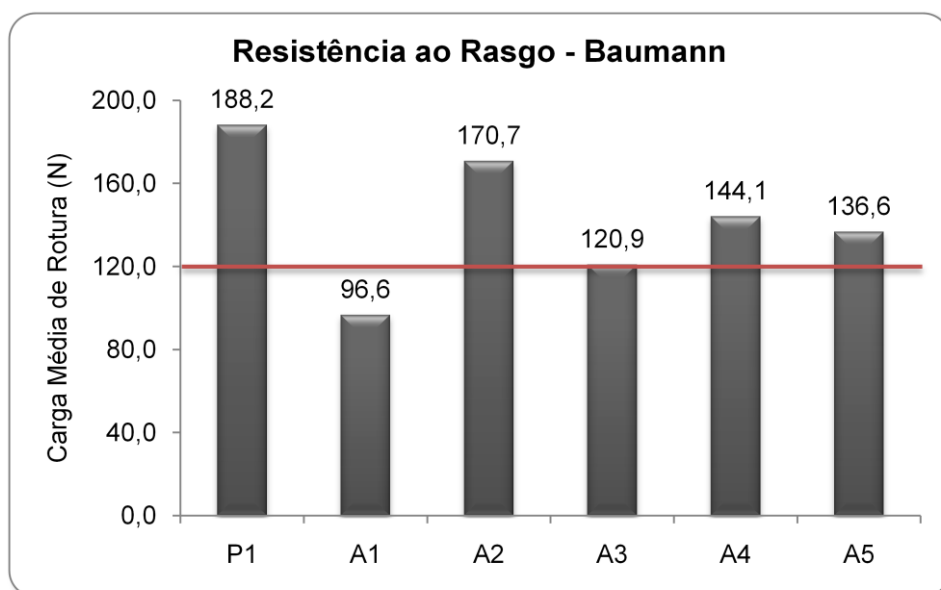


Figura 5.6 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios A.i com o padrão P1.

A aplicação dos acetatos de glicerol revelou-se bastante satisfatória tendo-se obtido valores para a resistência ao rasgo acima do recomendado, excepto no ensaio A1 cujo valor é inferior. Ainda assim, atendendo a que 120N é uma referência elevada considera-se este valor aceitável. No grupo de ensaios Gi havia sido aferido uma melhoria na resistência da pele quando aplicado GS. Porém, neste grupo essa constatação não é tão evidente, uma vez que no ensaio A2 relativamente a A5 se apura um aumento da carga; enquanto que no ensaio A3 relativamente a A4 se verifica um decréscimo. De ressaltar ainda que neste conjunto se variou a quantidade de Coripol ICA de 0,5 para 1% em alguns ensaios. Contudo, a compreensão da interferência desta variável tornou-se confusa devido aos fracos resultados apresentados pelo ensaio A1, uma vez que esta comparação far-se-ia entre os ensaios A1 e A3.

Relativamente ao alongamento da flor na rotura observaram-se resultados aceitáveis quase sempre superiores aos 7mm de referência. As peles A2 e A3 salientaram-se por apresentarem alongamentos superiores, enquanto o ensaio A5 manifestou a pior flexibilidade.

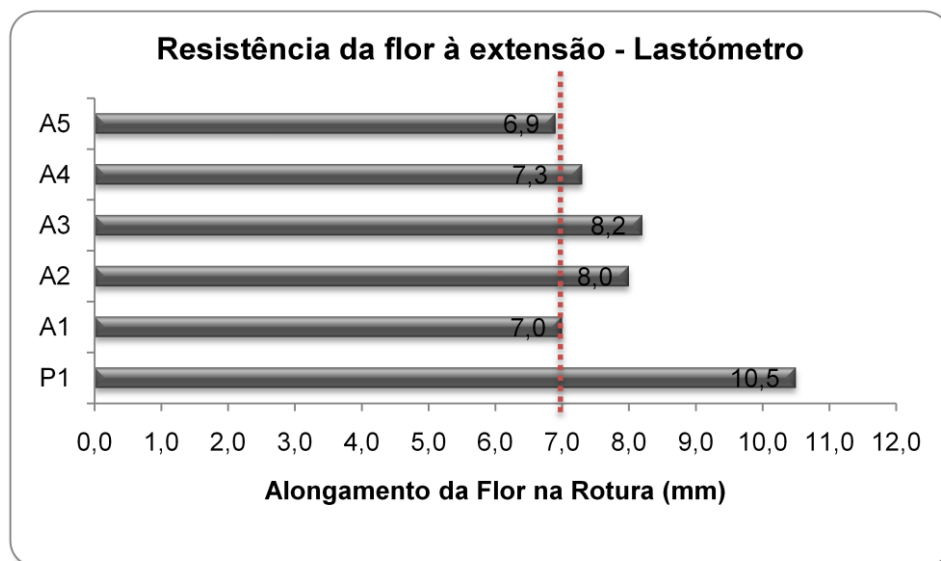


Figura 5.7 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação dos acetatos de glicerol.

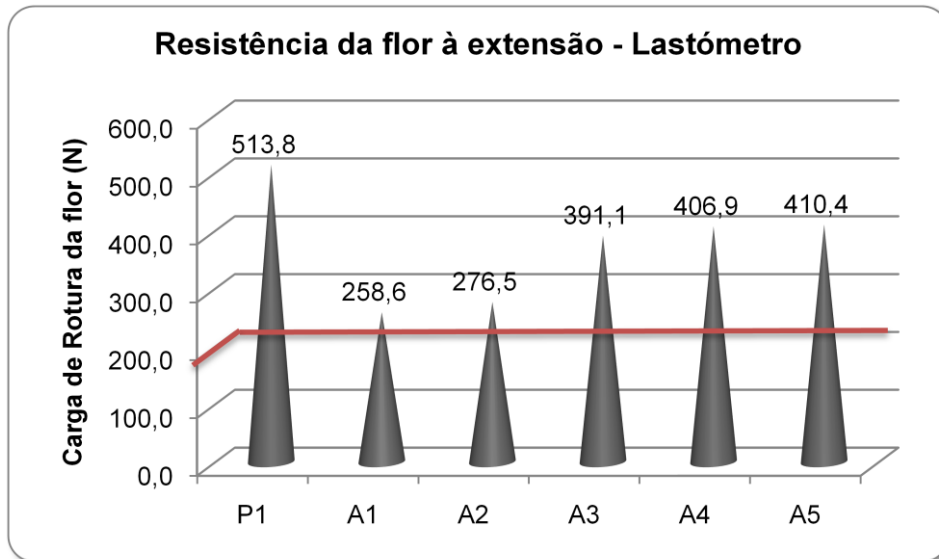


Figura 5.8 – Carga de Rotura da Flor: aplicação dos acetatos de glicerol.

Finalmente, avaliando a carga de rotura da flor constata-se que todos os ensaios apresentam qualidade suficiente, destacando-se neste parâmetro os ensaios A4 e A5 em que acetatos de GS foram aplicados.

Em termos gerais, também foi reconhecido interesse em aplicar estes ésteres na fase de engorduramento, embora algumas afinações sejam necessárias. O ensaio A2 pelas propriedades apresentadas revelou-se o de maior interesse do grupo.

Aplicação tri-oleato de glicerol

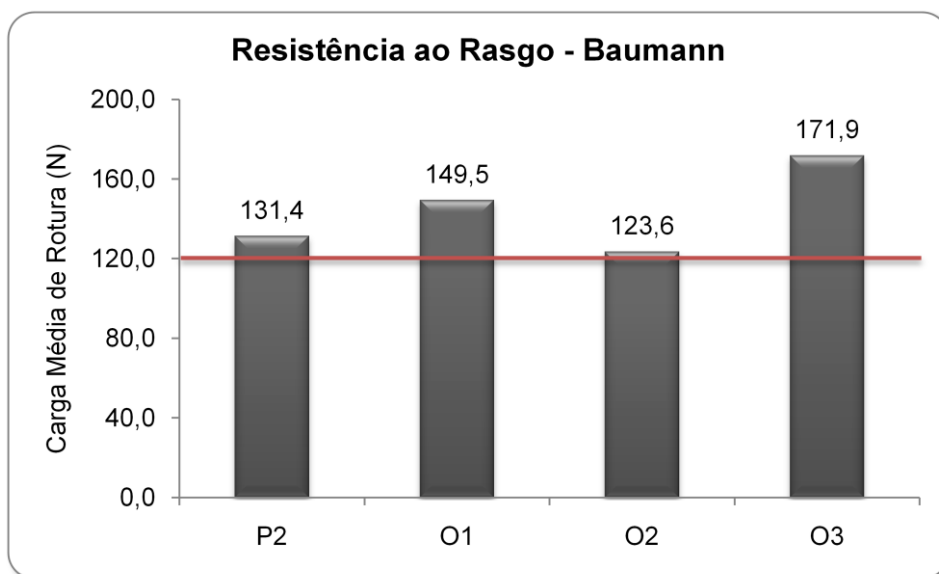


Figura 5.9 – Comparação da resistência ao rasgo dos ensaios O.i com o padrão P2.

A introdução deste composto substitui inteiramente o agente Coripol ICA e portanto estes resultados são de extremo interesse, pois avaliam o desempenho de um produto potencialmente concorrente ao Coripol ICA.

Analisando os resultados alcançados no teste de resistência ao rasgo reconhece-se uma boa actividade para o produto, com todos os ensaios a apresentarem uma carga média de rotura superior aos 120N de referência, sendo que dois deles (O1 e O3) apresentam melhor desempenho que o próprio padrão.

Em relação ao ensaio O3, onde se utilizou a maior percentagem de produto (1,5%) acrescenta-se que também foi utilizado uma maior percentagem do agente emulsionante Coripol DX1202 (2,5%), podendo este factor ter favorecido a estabilização da emulsão no banho e garantido uma melhor penetração do produto.

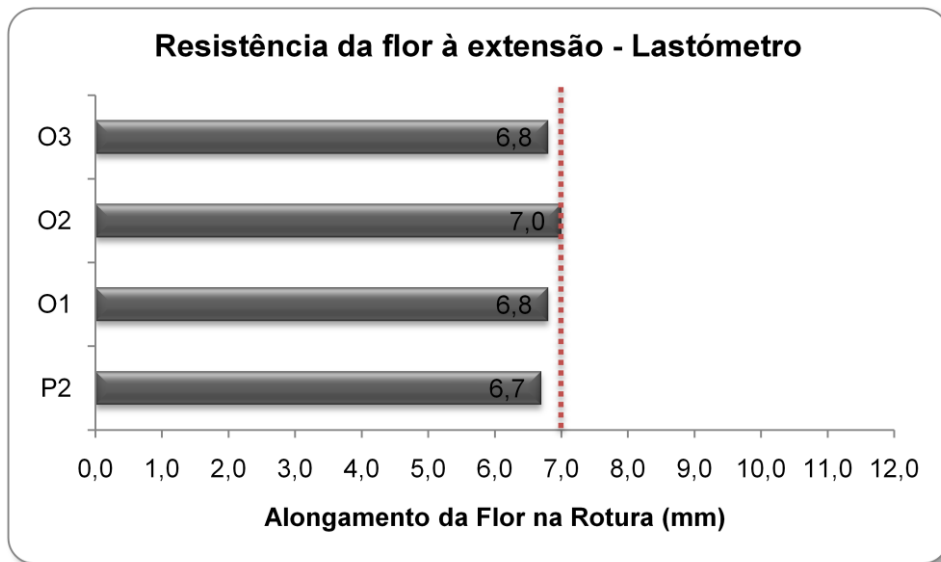


Figura 5.10 – Alongamento da Flor na Rotura: aplicação do tri-oleato de glicerol.

Apesar de todos os resultados apresentados por este teste serem inferiores ao valor de referência de 7mm, se forem comparados com o padrão P2 exibem um maior alongamento. De facto, como se verifica nos gráficos das Figuras 5.9 a 5.11, o padrão P2 apresenta valores baixos em cada um dos parâmetros. Esta ocorrência discute-se mais à frente.

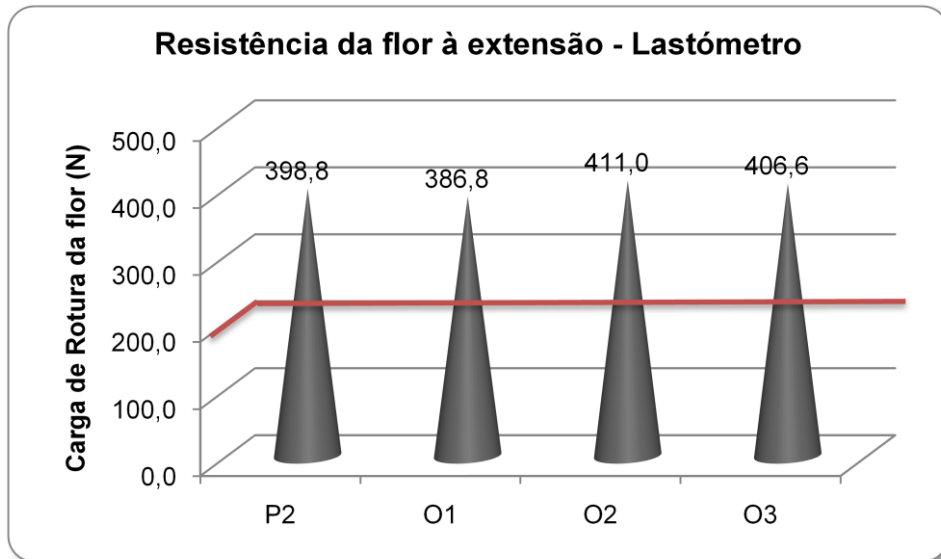


Figura 5.11 – Carga de Ruptura da Flor: aplicação do tri-oleato de glicerol.

O gráfico da Figura 5.11 vem, mais uma vez, comprovar o desempenho do produto, manifestando um comportamento para além da referência.

Este conjunto de ensaios revelou um grande interesse pela possibilidade de confirmar a aplicação do tri-oleato de glicerol com bons desempenhos em termos de resistência ao rasgo e resistência à extensão. A flexibilidade e maciez do couro foram garantidas pelo que o processo de engorduramento parece constituir uma aplicação importante para este derivado de glicerol e ácido oleico.

Aquando da apreciação dos resultados referiu-se a existência de discrepâncias entre os resultados apresentados pelos padrões P1 e P2 e, por isso, apresentam-se essas diferenças na Figura 5.12.

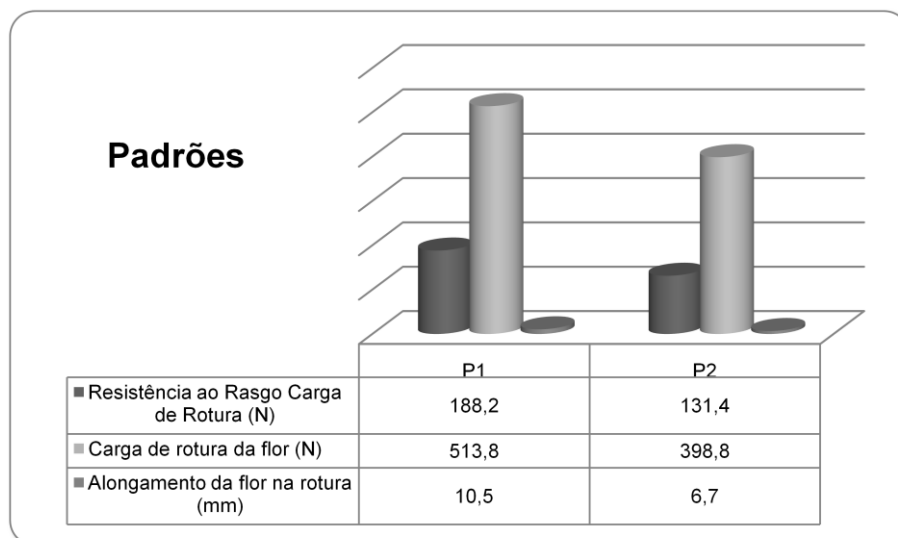


Figura 5.12 – Comparação dos padrões P1 e P2.

Efectivamente o padrão P2 apresenta parâmetros inferiores ao padrão P1 e no que respeita ao alongamento da flor na rotura abaixo do valor de referência. Este facto estará certamente relacionado com a natureza da pele ou do processo de curtume, uma vez que o wet-blue utilizado era proveniente de amostras diferentes.

Apesar disso, parece oportuno comparar o desempenho entre os melhores ensaios de cada um grupo, o que é apresentado na Figura 5.13.

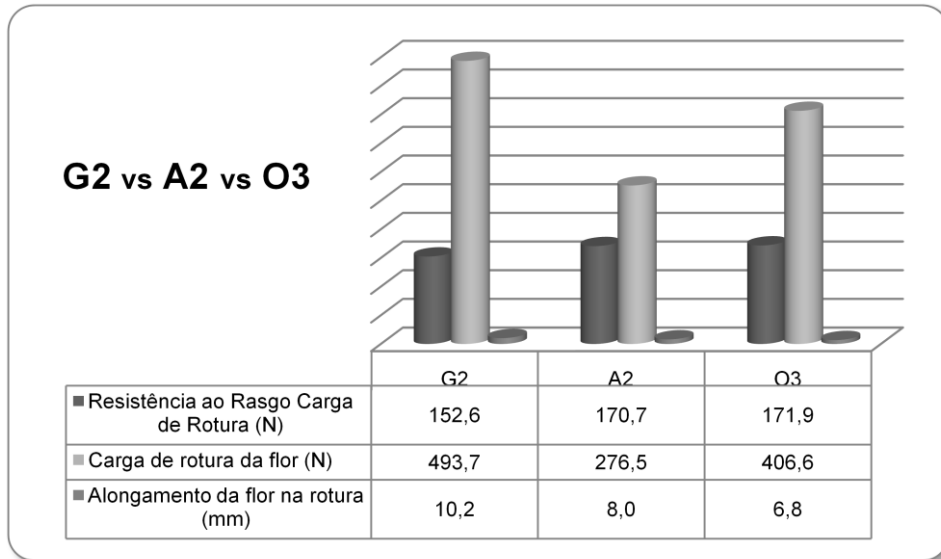


Figura 5.13 – Comparação dos melhores ensaios.

Dado que foram empregues produtos diferentes em cada um dos ensaios são aceitáveis as diferenças apresentadas entre eles. Foram utilizados diferentes agentes de engorduramento e cada um apresenta características próprias que conferem maior ou menor maciez, maior ou menor elasticidade, maior ou menor enchimento.

Assim, qualquer um dos agentes revelou potencial na indústria dos curtumes face à generalidade dos resultados obtidos, não dispensando todavia um maior número de testes que comprovem essa coerência e um estudo mais aprofundado de cada um.

Será também importante avaliar a viabilidade económica dos produtos empregues nesta etapa da indústria de curtume, bem como noutras aplicações em trabalhos futuros.

Sugestões para trabalhos futuros

Estudar o poder do glicerol como agente controlador da humidade da pele e nesse caso equacionar a possível substituição parcial ou total do Coripol BZN.

Viabilizar o poder emulsionante dos acetatos de glicerol e estudar a sua aplicação combinada com Coripol DX1202.

Realizar um estudo mais exaustivo e otimizar as proporções de cada elemento a fim de obter peles de elevada qualidade.

Conclusões

O presente trabalho foi realizado com o objectivo de responder tecnologicamente à decrescente valorização do glicerol, essencialmente prejudicada pelo forte crescimento da produção de biodiesel, onde um elevado volume de glicerol de baixa pureza é obtido.

Tentando responder a duas situações distintas, purificação e valorização do glicerol proveniente do biodiesel, foi realizado um estudo para obter glicerol de melhor qualidade, por via de purificação, e, conseqüentemente, desenvolvidas duas rotas de valorização do glicerol por reacção química.

A SOCIPOLE S.A., empresa produtora de biodiesel, estabeleceu-se como parceira neste projecto, cedendo glicerol característico da produção de biodiesel, e constituiu-se um exemplo industrial para a concretização da purificação de glicerol. Sobre a sua linha de purificação de glicerol efectuaram-se estudos e alterações que garantissem a obtenção de glicerol com pelo menos 80% de pureza, mediante a intenção da empresa em comercializar este produto para incorporação em ração animal.

A nível laboratorial alcançaram-se concentrações de glicerol de $(83,6 \pm 0,3)\%$, com um teor de água de $(0,60 \pm 0,01)\%$, $(7,2 \pm 0,1)\%$ de cinzas e 8,6% de MONG, após tratamento de glicerol proveniente da SOCIPOLE S.A com operações de secagem e filtração, simulando os processos possíveis de aplicação na SOCIPOLE S.A, face ao equipamento lá instalado.

Actualmente, a SOCIPOLE S.A encontra-se a alterar a sua linha de purificação mediante orientações cedidas a fim de alcançar a purificação do glicerol, segundo as características requeridas.

A incorporação de valor ao glicerol proveniente da produção de biodiesel fez-se mediante duas reacções de esterificação, cujos produtos de reacção têm, entre muitas outras utilizações, aplicabilidade na etapa de engorduramento da indústria de curtumes.

A esterificação de glicerol com ácido acético visou a obtenção de monoacetato de glicerol, agente engordurante, e foi promovida a 60°C , na razão molar de 1:1 entre o glicerol e o ácido acético, utilizando a resina Amberlyst36Wet como catalisador.

Nas reacções levada a cabo com glicerol p.a. atingiram-se conversões de ácido acético de $(63,4 \pm 0,2)\%$, enquanto que com glicerol, proveniente da SOCIPOLE, S.A purificado até $(81,7 \pm 0,3)\%$, se atingiu uma conversão de $(56,2 \pm 0,2)\%$ de AA, utilizando uma concentração de resina de cerca de $215\text{g/L}_{\text{mist}}$.

Conversões mais baixas foram obtidas quando utilizadas concentrações de resina de cerca de 43g e $82\text{g/L}_{\text{mist}}$, verificando-se que a existência de maior número de centros activos

disponíveis é de extrema importância para acelerar a reacção e alcançar maiores taxas de conversão, pois sabe-se que a água formada na reacção é parcialmente adsorvida ocupando esses lugares.

A análise qualitativa, por cromatografia gasosa, da mistura reaccional final revelou a formação de mono-, di- e tri-acetatos de glicerol.

Na esterificação do glicerol com ácido oleico (AO), cujo objectivo era a produção de trioleato de glicerol, utilizou-se uma razão molar de 1:3 e 1% (m/m) de ácido p-toluenossulfónico como catalisador. A reacção foi estudada entre 80 a 120°C, à pressão de 310 e 420mmHg, durante 4 a 6h. A melhor conversão atingida foi de (60,8±0,5)% em AO, operando durante 6h a 120°C e 310mmHg.

Os produtos sintetizados pelas reacções de esterificação, bem como glicerol p.a e glicerol proveniente da SOCIPOLE S.A purificado a (83,6±0,03)% foram aplicados à etapa de engorduramento da produção de curtume, ensaios realizados à escala laboratorial, visando a substituição parcial e/ou total de dois agentes comumente empregues nesta etapa, CORIPOL ICA e CORIPOL BZN.

Os resultados dos testes físico-mecânicos realizados sobre as peles recurtidas confirmam as capacidades amaciantes e engordurantes dos produtos sintetizados, concluindo, assim, que a indústria dos curtumes pode ser exemplo de consumidora destes derivados do glicerol proveniente do biodiesel.

Considerações Finais

A execução deste trabalho revelou-se um bom exemplo da valorização de recursos englobada no contexto de uma produção mais limpa, mais exigente e mais eficiente.

A possibilidade de atribuir ao glicerol um valor adicional após a sua produção durante o fabrico do biodiesel constitui um factor preponderante para a indústria e conseqüentemente para a humanidade. A tão vasta aplicabilidade do glicerol, traduzida em inúmeros estudos permite que a sua viabilidade económica não seja posta em causa.

O trabalho desenvolvido nesta tese é prova dessa multidisciplinaridade: o glicerol proveniente do biodiesel foi parcialmente purificado, o que já lhe incute valor, e posteriormente utilizado na síntese de ésteres para aplicações como agentes de engorduramento, beneficiando de maior valor comercial.

Apesar da purificação do glicerol ser actualmente um processo energeticamente muito consumidor e conseqüentemente dispendioso, esta rota não pode ser afastada, e substituída pela queima do glicerol ou deposição em aterros, pois como foi exposto ao longo deste trabalho muitas outras soluções existem para tratar ou valorizar o glicerol.

Apreciação Global do Trabalho

A Tese de Mestrado é sem dúvida uma excelente ferramenta para o desenvolvimento de competência pessoais, profissionais, uma forma eficiente de aplicar todas as polivalências e conhecimentos adquiridos ao longo dos cinco anos de formação em Engenharia Química e no meu caso particular, representou mais uma oportunidade de estar em contacto com o ambiente industrial, que por vezes, tão nos é distante. É também um instrumento que permite trabalhar a autonomia, trabalhar o nosso sentido crítico, balanceando entre a teoria e a prática, um articular de conhecimentos e ser capaz de desenvolver e conduzir experiências práticas.

Bibliografia

- [1] Pagliaro, Mario e Rossi, Michele, 2008. *Future of Glycerol, New Usages for a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, Chapter 1.
- [2] Zhou, Chyng-Hui et al., 2008. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 527-549.
- [3] Mota, Claudio J. A., Silva, Carolina X. A. Da e Gonçalves, Valter L. C., 2009. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 639-648.
- [4] Carmona, Manuel, Lech, Anna, Lucas, Antonio, Pérez, Angel e Rodriguez, Juan F. Purification of Glycerol/Water solutions from biodiesel synthesis by ion Exchange: sodium and chloride removal. Part II. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 2009; 84: 1130-1135.
- [5] Boni, Luis Alcides Brandini de, 2008. *Tratamento da Glicerina Bruta e Subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel*. Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais. Universidade Luterana do Brasil.
- [6] Hoogendoorn, et al. A Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for highquality applications. Ingenia Consultants & Engineers. 90páginas (versão PDF descarregada a 27.Abril.2009)
- [7] Jerzykiewicz, Maria, Cwiela, Irmina e Jerzykiewicz, Wojciech. The antioxidant and anticorrosive properties of crude glycerol fraction from biodiesel production. *J. Chem Technol Biotechnol* 2009; 84: 1196-1201.
- [8] Ávila Filho, Salvador et al. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. Exposição do Grupo COBIO, SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Congresso Biodiesel.br 2006. (versão PDF do documento descarregado a 12.Março.2009)
- [9] Pera, Ramon F., Souza, Guilherme P., et al. Purificação da glicerina Residual da Produção de Biodiesel. . SBQ, 2008, XVI Encontro de Química da Região Sul.
- [10] Keller, Harold W. Michalson, Arthur W. and Payne, A.D. An evaluation of Methods for Production of C. P. Glycerine. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 33, 435-437. Out. 1956
- [11] Guillaudeu, Arthur. Glycerol Liberation, recovery and refining. *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 29, No7 (729-733)

- [12] Tosh, A. K. Glycerine Production and Refining. The journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 35. (615-623)
- [13] Knothe, Gerhard. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. JAOCS, Vol. 83, nº 10 (2006)
- [14] Knothe, Gary. Analytical Methods Used In The Production And Fuel Quality Assessment Of Biodiesel. Transactions of the ASAE, Vol. 44(2): 193–200.
- [15] Naviglio, Daniele et al. Rapid determination of esterified glycerol and glycerides in triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification. Food Chemistry 102 (2007) 399–405
- [16] Bondioli, Paolo e Bella, Laura Della. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107 (2005) 153–157
- [17] Pinzi, S. et al. Flow injection analysis-based methodology for automatic on-line monitoring and quality control for biodiesel production. Bioresource Technology 100 (2009) 421–427
- [18] D'ans, Berl-Lunge.1945. Métodos de Análisis Químico Industrial. Editorial Labor, Tomo IV 465-614
- [19] Young, K C et al. Characterization of Glycerol Residue From a Palm Kernel Oil Methyl Ester Plant. Journal of Oil Palm Research Vol.13 No. 2, Dezembro 2001. (1-16)
- [20] OOI, T.L.et al. Crude Glycerine Recovery From Glycerol Residue Waste From a Palm Kernel Oil Methyl Ester Plant. Journal of Oil Palm Research Vol.13 No. 2, Dezembro 2001. (16-22)
- [21] Young, K C et al. Characterization Refinig of Crude Glycerine Recovered From Glycerol Residue By Simple Vacuum Distillation. Journal of Oil Palm Research Vol.13 No. 2, Dezembro 2001. (39-44)
- [22] HAZIMAH, A H. et al. Recovery of Glycerol and Diglycerol from Glycerol Pitch. Journal of Oil Palm Research Vol.15 No. 1, Junho 2003. (1-5)
- [23] Zhou, Chung-Hui et al., 2008. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 527-549.
- [24] Papanikolaou S. et al., 2008. Biotechnological valorisation of raw glycerol discharged after bio-diesel (fatty acid methyl esters) manufacturing process: Production of 1,3-propanediol, critic acid and single cell oil. Biomass and Bioenergy, 2008, 32, 60-71.

- [25] Silva, Gervásio Paulo et al. glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology advances*, 27, 30-39, 2009.
- [26] Robra, S., Santos, J.V. da Silva, Cruz, R. Serpa da, Oliveira, A. Maria. Avaliação da glicerina resultante da produção de biodiesel como suplemento na geração de biogás. SBQ, 29ª Reunião Anual da SBQ.
- [27] Almeida, M. M. T. e Pinto G.A.S. Utilização do glicerol para a produção de biomassa por fermentação submersa e *Rhodoturula glutinis*.
- [28] Fernando, Sandun e tal., Glycerol based automative fuels from future biorefineries. *Fuel* 86 (2009) 2806-2809.
- [29] Simonetti, Dante A. et al. Coupling of Glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels. *Green Chem.*, 2007, 9, 1073-1083.
- [30] Wang, Shuai e Liu, Haichao. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. *Catalysis letters*, Vol. 117, Nos. 1-2, August 2007.
- [31] Hesse, Henrique et al. Uma nova aplicação da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel : Síntese de Resinas Alquílicas. SBQ, 2008, XVI Encontro de Química da Região Sul.
- [32] Castro, Luana Bertolo Y et al. Tecnologia aplicada ao Aproveitamento do Glicerol, Co-produto da Produção de Biodiesel. SBQ, 2008, XVI Encontro de Química da Região Sul.
- [33] Clark, James H., Deswarte, Fabien E. I., Farmer, Thomas J., 2009. The integration of green chemistry into future biorefineries. Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd. *Biofuels, Biproducts, Biorefineries*, 3: 72-90 (2009)
- [34] Rezayat, Marzieh and Ghaziaskar, Hassan S., 2009. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15 ®. *Green Chem.*, 2009, 11, 710-715.
- [35] Fukumura, Takuji et al, 2009. Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1816-1823
- [36] Gelosa, D., Ramaioli, M. and Valente, G, 2003. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Polymeric Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6536-6544.
- [37] Liao, Xiaoyuan et al., 2009. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology* 90 (2009), 988-993.

- [38] Galan, Maria Isabel et al. From residual to usefuel oil: revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. *Bioresource Technology* 100 (2009) 3775-3778.
- [39] Nebel, Bernd, Mittelbach, Martin and Uray, Georg, 2008. Determination of Composition of Acetylglycerol Mixtures by H NMR Followed by CG Investigation. *Analytical Chemistry*, 2008, 80, 8712-8716.
- [40] Gonçalves, Valter L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today* 133–135 (2008) 673–677
- [41] Guner, F. S. et al. Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of Sulfated Iron Oxide Catalyst. *JAOCS*, Vol. 73, nº 3 (1996) 347-351
- [42] Emitir, M. M. et al. Kinetics of Esterification Reaction between Glycerol and Oleic Acid in the Presence of Pyridine. *Fat Sci. Technol.* 97, Jahrgang nº 9, 1995, 347-351
- [43] Moquin, Paul H. L. e Temelli, Feral. Production of monoolein from oleic acid and glycerol in supercritical carbo dioxide media : a kinetc approach. *J. of Supercritical Fluids* 44 (2008) 40-47.
- [44] Lortie R., M. Trani e F. Ergan. Kinetic study of the lipase-catalyzed synthesis of triolein. *Biotechnology and bioengineering* vol. 41, nº11, pp. 1021-1026 (1993)
- [45] Ergan, Françoise e Trani, Michael. Effect Of Lipase Specificity On Triglyceride Synthesis. *Biotechnology Letters*, Vol 13, nº1, Janeiro 1991. 19-24
- [46] Hartman, L. Advances in the synthesis of glycerides of fatty acids. (845-863)
- [47] Rocha, Raquel, 2007. Relatório de estágio, Higiene e Segurança na Industria dos Curtumes. Licenciatura Bolonha em Engenharia química, ISEP, Setembro 2007
- [48] Programa Projecto Leonardo da Vinci, Kit de auto-formação para a indústria de curtumes.
- [49] Morita, Tokio e Assumpção, Rosely Maria Viegas. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização-preparação-purificação.
- [50] Berl, Lunge d'ans. Métodos de Análisis Químico Industrial, Tomo IV, Editorial Labor S.A. 1945 (464-615)
- [51] SCHUaTTS, H. A. AND SAH, P. P. T. MONACETIN. Vol 48. (3161-3163)
- [52] AMASAKI, EIICHIY. The Successive Stages Of The Hydrolysis Of Triacetin. (1455-1468)

[53] DAUBERT, B. F. e KING, C. G. Synthetic Fatty Acid Glycerides Of Known Constitiow (259-285)

[54] Norma Portuguesa NP903 1997, Gorduras e óleos comestíveis.

[55] Brioude, M. M. et al. Preparação E Caracterização De Poliésteres Alifáticos A Partir Do Glicerol, Co-Produto Da Produção Do Biodiesel, E Ácido Adípico. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil