

## ACURÁCIA INTRALABORATORIAL DA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL EM SUBPRODUTOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL

Daniel Luiz Reis Simas, DEQUIM-UFRRJ, danielluiz16@hotmail.com

Juliana Ruoso, SETREM, julianaruoso@yahoo.com.br

Jackson Silva e Oliveira, EMPBRAPA GADO DE LEITE, jackoliv@cnpql.embrapa.br

Rodrigo da Silveira Campos, EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS,  
camposrs@ctaa.embrapa.br

Rosemar Antoniassi, EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS,  
rosemar@ctaa.embrapa.br

**RESUMO:** A fase de glicerina separada após a síntese de biodiesel é subproduto de interesse comercial a partir do qual é possível purificar o glicerol, contribuindo para viabilizar a cadeia produtiva bem como para evitar danos ao meio ambiente. Dessa forma é necessária uma avaliação destes subprodutos para indicação de processos de recuperação de glicerol. Iniciando-se os trabalhos para implantação do método de determinação de glicerol por titulação (Método Oficial AOCS Ea 6-94) foi avaliada a acurácia em quatro amostras obtidas em usinas de produção de biodiesel sem nenhum tratamento. As amostras foram de diferentes usinas e provenientes da síntese de biodiesel de óleo de soja, duas amostras de mistura de óleo de soja e de algodão e a última, de mistura de óleo de soja e sebo. As amostras apresentaram resultados médios de teor de glicerol variando de 63,78 a 89,20% e houve diferença significativa entre as amostras ( $p < 0,05$ ). Foi calculado o intervalo de confiança para os resultados e as variâncias foram comparadas. A variabilidade entre os resultados obtidos foi considerada satisfatória para o método empregado.

**PALAVRAS CHAVE:** Biodiesel, Resíduos, Glicerol, Titulação.

## INTRODUÇÃO

Atualmente a maior parte dos combustíveis utilizados provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Estas fontes são limitadas e têm previsão de esgotamento. Dessa forma a busca por fontes alternativas para produção de combustíveis vem crescendo. O biocombustível surge como ótima alternativa para novas fontes de energia, porém seu processo de produção gera resíduos que podem interferir no meio ambiente causando enormes problemas como degradação, irreversibilidade e desequilíbrio, sendo de extrema importância o tratamento desses resíduos (FERRARI et al, 2005).

A glicerina é um subproduto importante da síntese de biodiesel. A cadeia produtiva do biodiesel pode comprometer o meio ambiente, uma vez que, o biodiesel é produzido pela reação do óleo vegetal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), e dessa forma, para cada 100 kg de óleo acaba gerando 10 kg de glicerina, um volume enorme para o qual deve haver uma destinação. Fato esse que deve ser levado em consideração, pois o glicerol é altamente poluente (KNOTHE et al, 2006).

Existem mercados para a glicerina que são conhecidos mas existem diversos processos em estudo utilizando-se a glicerina como matéria-prima, em virtude do aumento da disponibilidade de glicerol. É matéria-prima da indústria de cosméticos, sabões, produtos farmacêuticos, alimentos, bebidas, filmes de celulose, papel, resinas, entre outros. Porém sabe-se que estes mercados têm um limite para absorção da oferta cada vez mais crescente deste produto. A absorção de toda essa glicerina é de suma importância para se evitar impactos ambientais e também para agregar valor à cadeia produtiva de biodiesel (Revista Biodiesel, 2009).

As usinas de biodiesel no Brasil, em geral, estão utilizando a fase de glicerina após a separação do biodiesel para queima em caldeiras.

Diferentes matérias primas, bem como diferentes processos de produção de biodiesel geram diferentes características nesta fase de glicerol, sendo necessária uma avaliação de desempenho do método de análise considerando-se as possíveis diferenças ou dificuldades analíticas.

Os subprodutos contendo glicerol devem ser comparados porque assim como as matérias-primas mudam de uma empresa para outra, a cadeia produtiva também pode mudar em uma etapa ou outra (KNOTHE et al, 2006).

Neste trabalho quatro amostras distintas de fase de glicerina obtidas de diferentes usinas produtoras de biodiesel foram analisadas pelo Método Oficial AOCS Ea 6-94 e foi realizada análise estatística dos resultados obtidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

O método utilizado para a determinação de glicerol por titulação foi o método oficial AOCS (American Oil Chemists' Society) Ea 6-94. Neste método, o glicerol reage com metaperiodato de sódio em meio ácido gerando ácido fórmico. O aumento da acidez da amostra é titulado com NaOH, utilizando-se como referência o pH de 7,9. A diferença entre a acidez do branco (reagentes) e da amostra após a reação é considerada como a quantidade de ácido gerada da reação do glicerol com metaperiodato. A partir do cálculo de número de equivalentes desta titulação utilizou-se uma regressão linear obtida a partir de padrões de glicerol e foi calculada a quantidade de glicerol presente na amostra.

Para determinação do pH da fase de glicerina foi utilizado um pHmetro Metrohm modelo 827 com eletrodo Primatode. Para a titulação foram utilizados bureta 25 mL e uma placa de agitação.

As amostras de fase de glicerina foram coletadas em quatro diferentes usinas produtoras de biodiesel e codificadas de 1 a 4. A amostra 1 é um subproduto da produção de biodiesel proveniente apenas de óleo de soja, apresentando uma aparência líquida, não homogênea e amarelada. As amostras 2 e 3 foram obtidas a partir de óleos de soja e algodão, sendo a primeira delas é um líquido castanho escuro e não homogêneo e a amostra 3 possui coloração castanha escura, aparentemente homogêneo. A amostra 4 é proveniente da soja e do sebo, com estado físico líquido, coloração castanho claro, aparentemente homogênea. Todas estas amostras foram subprodutos da síntese de biodiesel de rota metanólica de produção.

Para avaliação da presença de resultados aberrantes (“*outliers*”) foi utilizado o teste de Grubbs e para comparação de variâncias obtidas para as quatro amostras foi utilizado o teste de Cochran.

Para o cálculo de média, desvio padrão, variância, intervalo de confiança e análise de variância foi utilizado o software Excel.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados dos teores de glicerol nas quatro amostras analisadas pelo método oficial da AOCS Ea 6-94.

A amostra 2 foi a que apresentou o menor teor médio de glicerol, de 63,78%, enquanto que a amostra 3 que é proveniente dos mesmos tipos de matéria-prima, apresentou a média de 89,20%, que foi o maior resultado obtido nas amostras analisadas. As amostras 1 e 4 apresentaram valores médios de 77,69% e 82,39% respectivamente. Houve diferença

significativa entre as amostras ao nível de 95% de confiança, pela análise de variância (F de Snedecor de 315).

Tabela 1. Resultados de teor de glicerol (%) das amostras analisadas.

Repetição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
1	77,08	61,74	88,14	82,40
2	76,08	62,30	89,37	82,86
3	77,53	63,03	89,43	81,21
4	83,34	62,92	90,57	82,97
5	77,76	62,37	91,63	80,86
6	77,19	64,51	89,77	83,95
7	73,79	65,74	86,96	81,18
8	77,24	64,33	91,05	80,73
9	79,98	63,17	86,92	85,61
10	76,91	67,70	88,15	82,07
Média	77,69	63,78	89,20	82,39
Desvio padrão	2,37	1,73	1,55	1,46
Variância	6,27	3,34	2,67	2,38
Intervalo de confiança	75,90-79,48	62,47-65,09	88,03-90,37	81,34-83,43

Segundo KNOTHE et al (2006) para uma amostra de glicerol, proveniente da produção de biodiesel, ser considerada como de boa qualidade para um reaproveitamento comercial, deve conter um teor de glicerol acima de 85%. Entre as amostras analisadas, somente a amostra 3 apresentou teor acima de 85%.

As diferenças entre os resultados obtidos para diferentes amostras analisadas devem-se a diferenças entre os processos, que dependem entre outros fatores, da separação entre a fase de glicerina e de biodiesel, da umidade do álcool e da pureza do óleo principalmente. Impurezas como ácidos graxos livres, umidade e fosfolípidios presentes no óleo promovem a formação de sabões que emulsionam o produto final dificultando a separação de fases.

Cada processo produtivo de biodiesel gera subprodutos com características distintas, tanto em virtude do processo, quanto em relação às matérias-primas, que pode ser observada por exemplo, pela homogeneidade, consistência e pela cor das amostras analisadas. O subproduto proveniente de síntese de óleo de algodão é escuro, provavelmente devido a presença de gossípol que escurece o óleo bruto e os óleos parcialmente refinados de algodão.

No decorrer da avaliação do desempenho do método foi observado que se a fórmula original, apresentada pelo método fosse utilizada, os resultados seriam maiores que os calculados utilizando-se a regressão linear dos resultados obtida com padrões de glicerol. O uso da regressão foi considerado mais adequado pois leva em consideração as possíveis variações dos reagentes, analistas, temperatura de análise, entre outros.

Neste método, é necessário um ajuste de pH antes da adição dos reagentes, e a titulação também é executada até um pH final de 7,9. Como a solução de NaOH é 0,125 N para se adequar às condições do método e das amostras, qualquer pequena variação de volume implica em alteração do pH final. Assim a diferença do pH inicial e final de análise entre as amostras, também seria uma causa de variação.

Para verificação da acurácia do método quanto às amostras analisadas, inicialmente as replicatas de cada amostra foram avaliadas quanto à presença de valores aberrantes pelo teste de Grubbs, que não detectou nenhum nos resultados obtidos.

O desvio padrão das amostras analisadas variou de 1,46 a 2,37 enquanto que a variância variou de 2,38 a 3,27.

Utilizando-se o teste de Cochran para avaliação das variâncias obtidas para as amostras, verificou-se que existiu diferença significativa entre as variâncias.

Em geral, a variância aumenta com o aumento de concentração do analito, mas não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho, e a maior variância foi obtida para a primeira amostra analisada. Assim, atribuiu-se não ao tipo de amostra, mas à variabilidade da análise que se reduziu durante o tempo, já que a maior variância foi obtida para a primeira amostra.

Optou-se pelo cálculo de intervalo de confiança para os resultados obtidos para as amostras, considerando-se que a incerteza para o método não foi finalizada.

Não existem resultados na literatura ou no método quanto à sua repetitividade ou reprodutibilidade, ou seja, não existem padrões de comparação de variabilidade. Da mesma maneira, não existem materiais certificados de referência para avaliação do desempenho do método no laboratório.

Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, inclusive porque o coeficiente de variação foi menor que 3%. O método foi satisfatório também pela sua aplicação em amostras de composição, viscosidade e impurezas distintas.

## **CONCLUSÕES**

O método de análise por titulação AOCS foi considerado adequado quanto à variabilidade nos diferentes subprodutos analisados provenientes tanto de diferentes processos

de produção de biodiesel, de diferentes matérias-primas e com diferentes características de homogeneidade, consistência entre outros.

A variabilidade observada para os resultados obtidos foi considerada satisfatória para um método de titulação.

A validação do método será finalizada após atendimento de todos os requisitos julgados cabíveis contidos na norma INMETRO, DOQ CGCRE 008.

### **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos à FINEP/EMBRAPA pelo financiamento pelo projeto e à Embrapa Agroindústria de Alimentos pela concessão das bolsas de iniciação científica.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AOCS American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. **Champaign: AOCS, 2004.**

**INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA , NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** Rio de Janeiro: INMETRO, 2003. 35p.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; **Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Química Nova*, v.28, n.1, p. 19-23, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; **Manual de Biodiesel,** São Paulo : Edgard Blücher, 2006.

REVISTA BIODIESEL. **Os Mercados da glicerina.** On line. Disponível em: <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/16.html>. - Consultado em 12/07/2009.

# 6º Congresso Brasileiro

de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

3ª Clínica Tecnológica em Biodiesel

**Biodiesel: Inovação Tecnológica**



## ANAIIS COMPLETOS

<http://oleo.ufia.br/>

Montes Claros, 24 a 28 de agosto de 2009