



ARTIGO ORIGINAL

OPEN ACCESS

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR E FIBRA DE COCO VERDE NA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA OBTIDA DA SÍNTESE DE BIODIESEL

COMPARATIVE STUDY BETWEEN SUGAR CANE BAGASSE AND GREEN COCONUT FIBER IN THE PURIFICATION OF GLYCERIN OBTAINED FROM BIODIESEL SYNTHESIS

Kamila Felipe Campagnaro Peruch^{1*}, & Marcia Helena Rodrigues Velloso²

¹Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo. ²Departamento de Ciências Naturais do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, ^{1*}kamilaperuch@hotmail.com ²marcia.velloso@ufes.br

ARTIGO INFO.

Recebido em: 05.03.2021

Aprovado em: 29.03.2021

Disponibilizado em: 16.04.2021

PALAVRAS-CHAVE:

Glicerina; adsorventes; purificação; biodiesel.

KEYWORDS:

Glycerin; adsorbent; purification, biodiesel.

*Autor Correspondente: Peruch, K. F. C.

RESUMO

A busca por fontes de energias renováveis tem aumentado a demanda por biodiesel impactando diretamente na disponibilidade de glicerina obtida como subproduto de sua produção. Afim de evitar o acúmulo dessa glicerina e tornar a síntese de biodiesel mais competitiva, aumentado o valor agregado desse subproduto, esse estudo propôs o tratamento da glicerina com ácido fosfórico seguido da purificação com adsorvente. Foi feito uma análise comparativa entre os resultados obtidos utilizando como adsorventes o bagaço da cana de açúcar e a fibra de coco verde. Observou-se que o maior teor de glicerol é obtido ao utilizar a fibra de coco verde, chegando a aproximadamente 89%. A pureza alcançada é viável para aplicação na alimentação animal e em processos biotecnológicos.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources has increased the demand for biodiesel directly impacting the availability of glycerin obtained as a by-product of its production. In order to avoid the accumulation of this glycerin and make biodiesel synthesis more competitive, increasing the added value of this by-product, this study proposed the treatment of glycerin with phosphoric acid followed by purification with adsorbent. A comparative analysis was performed between the results obtained using sugar cane bagasse and green coconut fiber as adsorbents. It was observed that the highest glycerol content is obtained when using green coconut fiber, reaching approximately 89%. The purity achieved is feasible for application in animal feed and in biotechnological processes.



1. INTRODUÇÃO

1.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

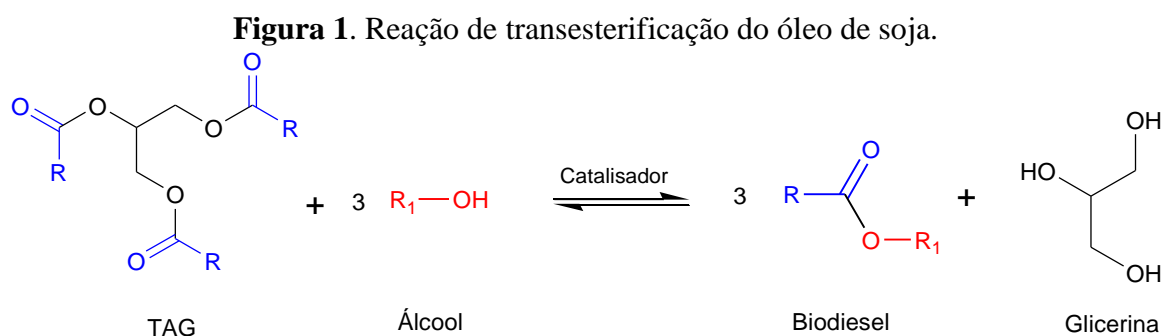
Fatores como a crise econômica, altas no preço do petróleo, e a percepção de que os recursos naturais podem se esgotar, influenciaram a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. Nesse sentido, os biocombustíveis surgem como alternativa para uma das fontes energéticas renováveis com maior potencial de substituir os combustíveis fósseis (Azevedo & Lima, 2016).

Os biocombustíveis são uma fonte renovável de energia utilizada através da queima de biomassa ou de seus derivados, tais como o etanol (álcool para combustível), o biodiesel, o biogás, o óleo vegetal, dentre outros, sendo que a biomassa é qualquer material de constituição orgânica, que pode ser utilizado para produção de energia. (Azevedo & Lima, 2016).

Há várias vantagens na utilização de biocombustíveis, tendo menor índice de poluição com a sua queima e processamento, podem ser cultivados, logo, são renováveis; geram empregos em sua cadeia produtiva; diminuem a dependência em relação aos combustíveis fósseis e proporcionam o aumento dos índices de exportação do país (Azevedo & Lima, 2016).

Dessa forma, entra em cena o biodiesel, um biocombustível com características químicas semelhantes ao diesel mineral, podendo ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em motores de ciclo diesel e outros tipos de equipamentos sem que eles necessitem de alterações. Um estudo feito testou em um motor a utilização de óleo diesel de baixo teor de enxofre (ULSD), o biodiesel à base de soja, e misturas de diesel. Resultados experimentais mostraram que o biodiesel pode ser utilizado no lugar do combustível ULSD sem quaisquer alterações no sistema de combustível do motor (Resit Seraç *et al.*, 2020).

O biodiesel é comumente produzido via processo de transesterificação no qual os triglicerídeos são convertidos em ésteres (biodiesel) (Muniru *et al.*, 2016). Nesta reação tem-se um mol de triacilglicerol (TAG) reagindo com três mols de álcool na presença de um catalisador, dando origem ao biodiesel e a glicerina como coproduto, conforme mostra a Figura 1 (Ramos *et al.*, 2011).



Fonte: Adaptado de Mota *et al.* (2009).

Na nomenclatura das misturas de biodiesel e óleo mineral, é utilizado a letra B e um número em seguida, sendo que o número significa a porcentagem de biodiesel presente na mistura, ou

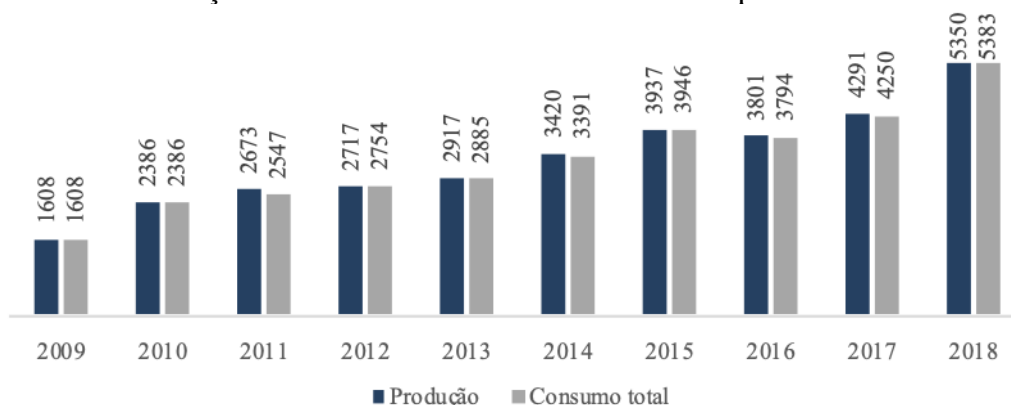


Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

seja, o combustível “B5” possui 5% de biodiesel e 95% de diesel, já o “B100” é combustível feito com biodiesel puro (Azevedo & Lima, 2016).

O gráfico 1 mostra o crescimento e consumo da produção de biodiesel nos últimos dez anos, com destaque para 2018 quando a produção de B100 no país cresceu 25% em relação ao ano anterior atingindo o montante de 5.350.036m³. O percentual de biodiesel adicionado obrigatoriamente ao diesel mineral atingiu 10% (caracterizando o B10) durante 2018. A principal matéria-prima utilizada na sua produção foi o óleo de soja (63%), seguido pelo sebo bovino (12%) (Empresa de pesquisa energética - EPE, 2019).

Gráfico 1. Produção e consumo de biodiesel em 10³m³ no período de 2009 a 2018.



Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética - EPE (2019).

A Tabela 1 traz a projeção de cenários de algumas instituições conhecidas no setor de biocombustíveis e em bioenergia, mostrando que o biodiesel continua sendo um dos mais promissores da área de energia renovável.

Tabela 1. Projeções de cenários para o biodiesel.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE)	No Plano Decenal de Energia do (PDE 2024), o consumo de biodiesel no Brasil deverá crescer 29% de 2014 até 2024. Em termos de volume, a expectativa da EPE é que o mercado brasileiro absorva pouco mais de 5,62 bilhões litros no ano de 2024.
International Energy Agency IEA	No Panorama Energético Global 2014 (World Energy Outlook), a entidade projeta que a demanda mundial por biocombustíveis mais do que triplicará até o ano de 2040.
Comitê Científico para Problemas do Meio Ambiente (SCOPE)	A bioenergia poderá chegar a prover um quarto da energia mundial até 2050, reduzindo poluentes e a emissão de gases do efeito estufa e promovendo desenvolvimento sustentável, entre outros benefícios econômicos e sociais. Os biocombustíveis de primeira geração deverão continuar na liderança com praticamente 80% do mercado.
Shell International	De acordo com projeções elaboradas pela petroleira anglo-holandesa Shell, o consumo de biocombustíveis vai crescer de 5 a 10 vezes até 2060 tanto em termos absolutos, quanto em sua participação dentro do mix total de fontes primárias de energia.

Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2015)

Com a projeção de aumento da disponibilidade do biodiesel, também há aumento da glicerina visto que a reação de transesterificação produz biodiesel e glicerina em uma proporção volumétrica de 10:1, ou seja, a cada 10m³ de biodiesel são produzidos 1m³ de glicerina (Knothe *et al.*, 2006). Assim, a fim de evitar problemas devido ao acúmulo de glicerina e tornar a produção de biodiesel mais competitiva, é necessário alternativas para o uso da glicerina gerada nesta reação (Peiter *et al.*, 2016).



1.2 GLICERINA

O glicerol foi descoberto por Scheele em 1779. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como os triglicerídeos, em todos os óleos e gorduras animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões (Mota *et al.*, 2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. Já os produtos comerciais contendo pelo menos 95% de glicerol, são denominados glicerina. Há vários níveis e designações de glicerina disponíveis comercialmente, se diferenciando em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (Knothe *et al.*, 2006).

Além destes termos há outros três que classificam a glicerina. O primeiro é “glicerina bruta”, que é obtida como coproduto da produção do biodiesel. Esse tipo de glicerina contém grande quantidade do catalisador e do álcool utilizados na reação de transesterificação, água, ácido graxos e sabão (Peiter *et al.*, 2016). O segundo é “glicerina loira”, obtida a partir de um processo de neutralização do catalisador e remoção dos ácidos graxos da glicerina bruta. Em geral, a glicerina loira contém cerca de 80% de glicerol, além de água, álcool e sais dissolvidos (Mota *et al.*, 2009). E por último a “glicerina de grau farmacêutico”, com 99% de pureza, obtida a partir da glicerina loira através de um processo de bidestilação a vácuo e tratamento com absorventes (Peiter *et al.*, 2016).

A glicerina purificada de grau farmacêutico tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo (Ardi *et al.*, 2015).

Outras aplicações da glicerina estão na produção de ração para a alimentação animal devido seu valor energético; no propeno para produção de polímeros biodegradáveis; no propanodiol na formulação de vários produtos industriais; na produção de etanol e hidrogênio por processos biotecnológicos; produção de ácido fórmico a partir da oxidação do glicerol, além de outros produtos, como éteres, acroleína, gás de síntese e epiclorigidrina (Peiter *et al.*, 2016). A Figura 2 relaciona as aplicações do glicerol com os respectivos percentuais de consumo.

Figura 2. Distribuição do consumo de glicerol em diferentes produtos e indústrias.



Fonte: Adaptado de Ardi *et al.* (2015).



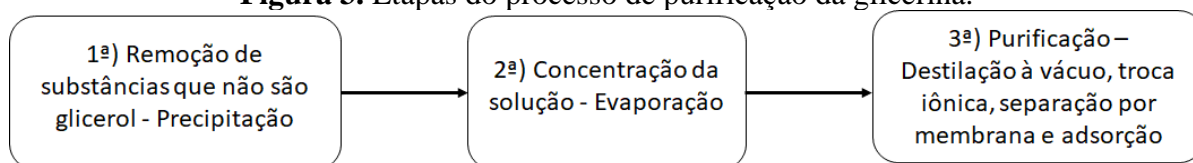
Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

1.2.1 TRATAMENTO DA GLICERINA

Estudos de purificação de glicerina indicam a necessidade de desenvolvimento de novos métodos para purificação considerando o tipo de transesterificação, parâmetros físicos e a qualidade da glicerina. A escolha do método adequado para a purificação depende de muitos fatores, como: custos empregados e qualidade do produto final. Algumas das técnicas de purificação da glicerina mais utilizadas são: recuperação, concentração, refino, destilação, branqueamento e troca iônica (Pereira & Souza, 2019).

Geralmente, os processos de purificação da glicerina são compostos de três etapas conforme o indicado na Figura 3 (Ardi *et al.*, 2015):

Figura 3. Etapas do processo de purificação da glicerina.



Fonte: Adaptado de Ardi *et al.* (2015).

Lopes *et al.* (2014) estudaram a purificação da glicerina obtida do óleo de soja novo, de óleo de soja usado, de óleo de origem animal e de óleo de frangos, no qual foi realizado o processo de uma única passagem pela resina catiônica e uma única passagem pela resina aniônica. Pode-se observar que o teor de glicerol das amostras aumentou depois do tratamento com as resinas de troca iônica, no qual todas apresentaram percentuais acima de 90%, sendo que o teor da glicerina sem tratamento era menor que 65%. Porém apesar de apresentar elevado teor de glicerol as amostras ainda não podem ser consideradas glicerina comercial, para o qual o teor de glicerol deve ser no mínimo de 95%.

Um estudo utilizando carvão como adsorvente foi realizado por Mota *et al.* (2012), no qual a glicerina bruta oriunda da produção do biodiesel foi purificada. Foram avaliados três tipos de adsorventes (carvão ativado, sílica gel e alumina), nas mesmas condições de concentração (com valores dentro da faixa de 0,1% a 2,0% g de adsorvente/g de glicerina bruta), temperatura (40 a 80 °C) e tempo (0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min). Os melhores resultados foram para carvão ativado (2,0%), à 40 °C por 60 minutos, apresentando um teor de glicerol de 95,5%.

Além disso Medeiros *et al.* (2019) estudaram a remoção de cor da glicerina bruta por adsorção em carvão ativado vegetal, no qual concluíram que é possível remover 100% da cor da glicerina utilizando carvão vegetal a uma concentração de 200g/L e a uma temperatura de 60°C (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados de pesquisas no tratamento da glicerina bruta.

Pesquisador	Objetivo	Método	% Purif.	% Remoção Cor
Lopes <i>et al.</i> (2014)	Purificar glicerina bruta	Troca iônica	>90,0%	-
Mota <i>et al.</i> (2012)	Purificar glicerina bruta	Adsorção (Carvão Ativado)	95,5%	-
Mota <i>et al.</i> (2012)	Purificar glicerina bruta	Adsorção (Sílica Gel 60)	41,2%	-
Mota <i>et al.</i> (2012)	Purificar glicerina bruta	Adsorção (Alumina)	43,0%	-
Medeiros <i>et al.</i> (2019)	Remover a cor da glicerina bruta	Adsorção (Carvão Ativado)	-	100%

Fonte: Adaptado de Lopes *et al.* (2014), Mota *et al.* (2012), Medeiros *et al.* (2019)



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

Outra alternativa de adsorvente é a fibra de coco. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 74% da produção nacional (Brainer, 2018).

A casca de coco se mostra uma matéria-prima interessante para ser utilizada como adsorvente visto que possui uma estrutura rica em carbono e baixo teor de cinzas quando calcinada, além de possuir uma grande disponibilidade. Várias pesquisas já foram realizadas utilizando a casca de coco para remoção de diversos agentes químicos orgânicos e inorgânicos (Nascimento *et al.*, 2019).

Zhao *et al.* (2018) utilizaram a casca de coco no estudo de adsorção, em fase gasosa, de tolueno e clorobenzeno. Já Karri *et al.* (2017) empregaram o carbono ativado e modificado com H₂SO₄ na remoção de fenol de efluentes aquosos. A fibra de coco *in natura* foi utilizada por Chwastowski *et al.* (2017) na remoção de cromo hexavalente de solução aquosa e por Aljeboree *et al.* (2017), no tratamento de efluente contaminados com corantes industriais.

Além da fibra de coco, estudos foram feitos para avaliar a capacidade de adsorção do bagaço da cana de açúcar. Silva *et al.* (2007) utilizaram o bagaço da cana como biomassa adsorvente de hexano, heptano e iso-octano, hidrocarbonetos contaminantes, presentes em diversos efluentes (foi utilizado dispersão água/óleo com concentrações de hidrocarbonetos variando em 6,0 a 30%). Foram realizados experimentos em coluna de leito fixo, para determinar o desempenho da biomassa na purificação dos efluentes. Neste estudo, os resultados de adsorção em coluna de leito fixo, comprovaram a eficiência do bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente, no qual foi possível extrair no mínimo 30% dos hidrocarbonetos para o sistema estudado com concentrações altas, e chegando próximo a 100% para sistemas com concentrações baixas (6% de hidrocarbonetos).

Pimentel *et al.* (2018) utilizaram o bagaço de cana de açúcar no tratamento de águas residuárias de lavanderias industriais que apresentavam elevadas concentrações de corantes. Foram alcançados resultados satisfatórios visto que a cor aparente do efluente foi reduzida em mais de 90% após o tratamento de adsorção com o bagaço de granulometria 3,0 e 1,5mm.

Assim, visto que não foi encontrado estudos utilizando a fibra de coco verde e o bagaço de cana-de-açúcar na purificação da glicerina bruta, este trabalho tem o objetivo de comparar a eficiência entres esses dois materiais residuais como adsorventes no processo de purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel de soja.

2. METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DE BIODIESEL

A glicerina bruta foi obtida através da reação de transesterificação de óleo de soja novo conforme procedimento descrito por Santos (2010). Foi utilizada uma razão molar óleo:metanol de 1:6 e 1,0% (em relação a massa do óleo) de KOH como catalisador. Ou seja, foi adicionado a um balão de fundo redondo 200g de óleo de soja e uma solução composta de 60mL de metanol e 2g de KOH. O sistema foi mantido em refluxo, a uma temperatura de 45°C, com agitação, por 2h. A reação produziu biodiesel como produto principal e glicerina como subproduto. Em seguida, para a separação da glicerina do biodiesel, a mistura foi



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

transferida para um funil de separação, onde permaneceu em repouso por 24 horas. Ao final desse período pode-se observar duas fases: na superior têm-se o biodiesel e na inferior a glicerina bruta.

2.2 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

Para a pré-purificação da glicerina bruta, foi realizado o procedimento de hidrólise ácida utilizando o ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% conforme descrito por Farobie et al. (2012), com adaptações. Na hidrólise ácida, o ácido reage com os sabões presentes na glicerina formando ácidos graxos e com o glicerato de sódio, também presentes na glicerina, formando o fosfato tripotássio (Costenaro, 2009). Para isso a relação utilizada foi 0,06mL de H_3PO_4 /g de glicerina bruta. A amostra permaneceu em aquecimento ($50^\circ C$) e agitação por 30 minutos. Em seguida manteve-se o aquecimento ($50^\circ C$) mas sem agitação por mais 30 minutos. Ao final desse período pode-se observar a formação de três fases, sendo que a glicerina pré-purificada (fase intermediária) foi separada para posterior purificação.

2.3 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA COM ADSORVENTES

O procedimento utilizado nesta etapa foi o descrito por Silva *et al.* (2009). Todas as amostras de adsorventes desse estudo foram gentilmente cedidas pela professora Gilmene Bianco do CEUNES. Sua utilização ocorreu da forma que foram cedidas, ou seja, sem tratamento, como calcinação ou ativação, e constituída somente por fibras que passaram em peneira com granulometria de 35 *mesh*. Antes de iniciar o tratamento da glicerina, as amostras de adsorventes (bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde) foram previamente secas em estufa por 2h à $120^\circ C$. Em seguida foi adicionado em 6 béqueres diferentes, 10mL de glicerina pré-purificada e, a fim de comparação com o estudo de Mota *et al.* (2012), foi utilizado 0,1g do adsorvente (ou seja, 1% m/v). As misturas foram submetidas à agitação magnética por tempos iguais a 5, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos com aquecimento direto de $40^\circ C$. Após, foi realizada filtração simples para separar o adsorvente da glicerina purificada.

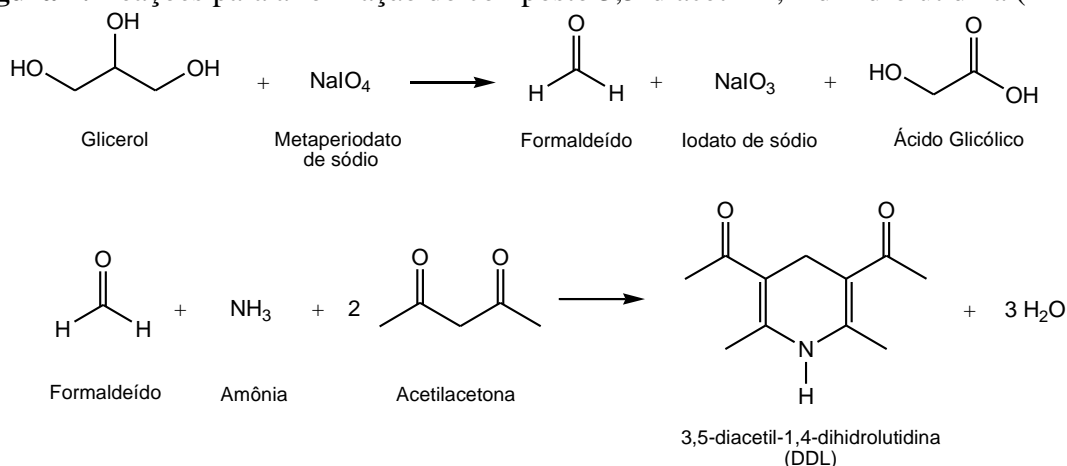
2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL

Após a purificação da glicerina pré-purificada, o teor de glicerol foi determinado conforme método estudado por Valdez *et al.* (2012). O método utiliza a espectroscopia na região do ultravioleta-visível e baseia-se na oxidação do glicerol a formaldeído com metaperiodato de sódio, seguido da Reação de Hantzsch entre o formaldeído obtido com a acetilacetona, formando o composto colorido 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) que absorve na região do visível em 410nm, Figura 4.



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

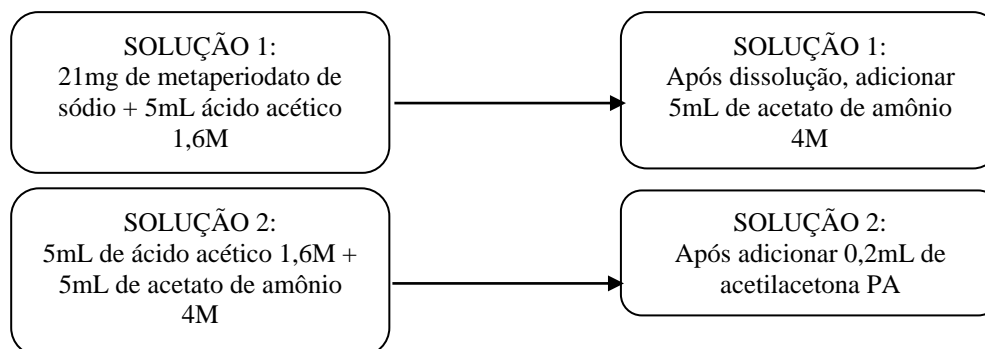
Figura 4. Reações para a formação do composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL).



Fonte: Adaptado de Bondioli e Della Bella (2005).

Para preparações das soluções utilizadas nas reações, foi seguido o esquema da Figura 5:

Figura 5. Etapas do preparo das soluções para reação de Hantzsch.



Fonte: Adaptado de Valdez *et al.* (2012).

Tanto a solução de acetilacetona quanto a de metaperiodato de sódio não permanecem estáveis com o tempo devendo, portanto, ser preparada diariamente.

Para obtenção da curva de calibração foi preparado uma solução de glicerol P.A. com concentração igual a 0,03mg/mL, utilizando solução água:etanol 95% (1:1) como solvente. Essa solução foi adicionada a diferentes tubos de ensaio nas seguintes quantidades: 0,0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75 e 2,0mL. As amostras foram diluídas utilizando a solução água:etanol 95% (1:1), até completar um volume de 2,0ml em cada tubo de ensaio.

Após, foi adicionado em cada tubo, 1,2mL da solução de metaperiodato de sódio, agitando-se a solução manualmente por 30 segundos. Após esse período, adicionou-se 1,2mL da solução de acetilacetona e o tubo foi colocado em um banho termostático a temperatura de 70°C, sob agitação manual, durante 1 minuto. Em seguida, a amostra foi imediatamente resfriada inserindo-se o tubo em um béquer contendo água, que deve ser trocada constantemente a fim de que permaneça na temperatura ambiente.

Em seguida as medidas de absorbância das amostras de cada tubo foram feitas no espectrofotômetro UV/Vis, Genesys™ 10S para um comprimento de 410nm. A curva de calibração foi construída toda vez que foram realizadas as medidas de teor de glicerol das



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

amostras. A preparação dos tubos contendo as amostras das glicerinas bruta, pré-purificada e purificada seguiram o mesmo procedimento descrito para obtenção da curva de calibração com uma única diferença: cada tubo de ensaio continha 1mL da solução da amostra, com concentração de 0,03mg/mL, e 1mL da solução água:etanol 95% (1:1). Todas as medidas foram feitas em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

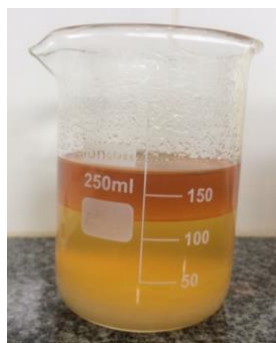
3.1 SÍNTESE DE BIODIESEL

Na reação de síntese de biodiesel, para cada 200g de óleo de soja utilizado, foi obtido cerca de 40g de subproduto (glicerina bruta), ou seja, a transesterificação teve um rendimento de glicerina de 20% em relação a massa de óleo utilizada.

3.2 PRÉ-PURIFICAÇÃO DA GLICERIA BRUTA

O processo de pré-purificação da glicerina bruta com ácido fosfórico 85% gerou 3 fases, Figura 6, onde foi possível separar a glicerina pré-purificada (fase intermediária) dos ácidos graxos (fase superior) e do fosfato tripotássio (fase inferior).

Figura 6. Separação de fases após hidrólise ácida. Ácidos graxos livres na parte superior, glicerina na fase intermediária e o precipitado de fosfato de sódio na fase inferior.



Fonte: Autores (2020).

Para uma massa total de glicerina bruta igual a 1302g, foi obtido cerca de 680g de glicerina pré-purificada, representado um rendimento do tratamento com ácido fosfórico igual a 52%. O resultado se mostrou satisfatório em relação a um estudo anterior no qual Farobie et al. (2012) obtiveram, após o mesmo tratamento, um rendimento percentual mássico de 40%.

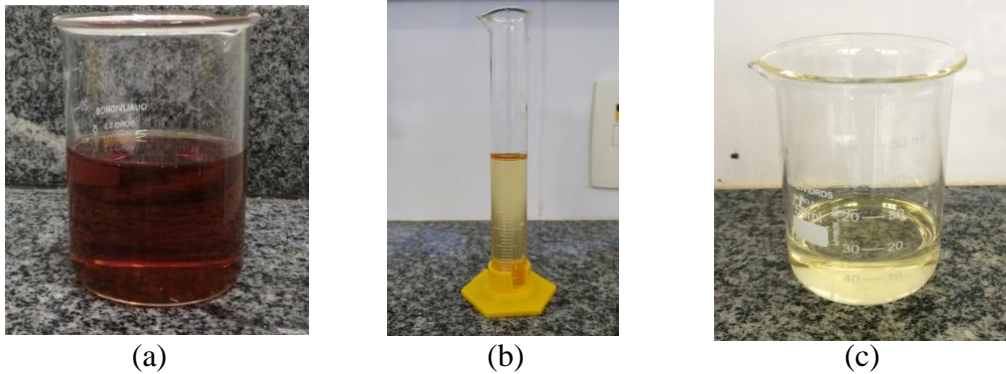
3.3 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA COM ADSORVENTES

Antes de realizar a determinação do teor de glicerol foi possível perceber visualmente uma mudança de cor significativa na amostra de glicerina após os tratamentos com ácido fosfórico e adsorventes (bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde), como mostra a Figura 7.



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

Figura 7. Glicerina bruta (a), glicerina pré-purificada (b) e glicerina tratada com adsorvente (c).



Fonte: Autores (2020).

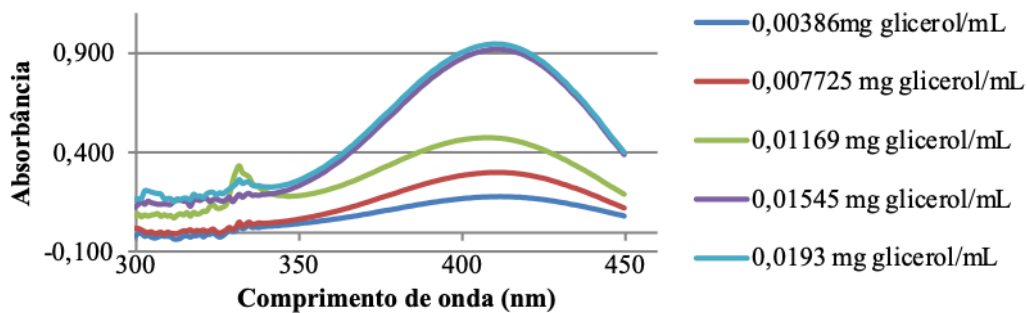
A cor escura característica da glicerina bruta (sem tratamento) é devido a presença de impurezas originadas de ácidos graxos produzidos por processos de decomposição do óleo neutro. Alguns ácidos graxos voláteis se associam com bases utilizadas na transesterificação, formando sais solúveis que diminuem a qualidade da glicerina bruta, sendo necessárias etapas de pré-purificação (Lopes *et al.*, 2014). Assim, após o tratamento com o ácido fosfórico foi possível perceber a alteração na cor, como mostra a Figura 7 (b), devido a remoção de ácidos graxos e sais.

Porém a glicerina pré-purificada ainda possui uma cor amarelada, sendo necessário tratamentos com adsorventes para a remoção de pigmentos, odor, e para adsorver parte dos possíveis íons metálicos presentes (Lopes *et al.*, 2014). É possível perceber na Figura 7 (c) como o tratamento com adsorventes promove uma glicerina com aparência mais próxima ao translúcido.

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICEROL

O método para determinação do teor de glicerol consistiu na reação de oxidação do glicerol por periodato de sódio que produzindo formaldeído, na presença de acetilacetona (2-4-pentanodiona) com amônia, forma um composto de cor verde, o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, um cromóforo que absorve em 410nm. Assim, foi feito primeiramente uma varredura utilizando as mesmas amostras da curva de calibração e verificou-se que o comprimento de onda obtido para maior absorbância do cromóforo está de acordo com o valor descrito por Bondioli e Della Bella (2005), sendo este igual a 410nm (Gráfico 2).

Gráfico 2. Espectro UV-Vis de varredura das amostras de glicerina P.A. em diferentes concentrações.



Fonte: Autores (2020).



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

Em seguida, para a determinação dos teores de glicerol, foram construídas curvas de calibração, utilizando glicerol P.A., para cada dia em que foram realizadas as medidas no espectrofotômetro. Por meio dessas curvas determinou-se as equações das retas utilizadas para quantificar o teor de glicerol existente nas amostras (purificadas com adsorvente, pré-purificadas e brutas).

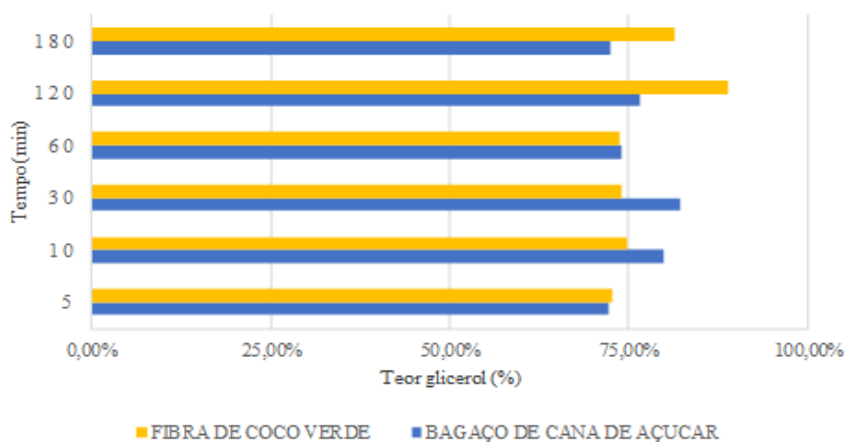
Com os resultados de teor de glicerol em cada amostra foi possível comparar qual adsorvente promoveu maior purificação, aumentando o teor de glicerol da amostra purificada em relação a amostra pré-purificada em função do tempo, visto que a glicerina pré-purificada apresentou um teor de glicerol de 71%. Os resultados são apresentados na Tabela 3 e Gráfico 3.

Tabela 3. Teor de glicerol das amostras purificadas com adsorventes em relação ao tempo de agitação.

TEMPO	TEOR DE GLICEROL	
	Bagaço De Cana De Açúcar	Fibra De Coco Verde
5 min	72%	73%
10 min	80%	75%
30 min	82%	74%
60 min	74%	74%
120 min	77%	89%
180 min	72%	81%

Fonte: Autores (2020).

Gráfico 3. Teor de glicerol das amostras purificadas com adsorventes em relação ao tempo de agitação.



Fonte: Autores (2020).

Com os resultados obtidos é possível perceber que para tempos de adsorção menor que 60 minutos, o bagaço da cana de açúcar foi mais eficiente. Aos 60 minutos ambos atingem a mesma capacidade de adsorção resultando em um mesmo teor de glicerol de aproximadamente 73%. Para tempos maiores que 60 minutos a fibra de coco verde adsorveu maior quantidade de impurezas chegando a aumentar em 18% o teor de glicerol da amostra pré-purificada, o que resultou em uma amostra com teor de glicerol de aproximadamente 89%.

Os resultados do bagaço de cana de açúcar segue o mesmo comportamento estudado por Alves (2017) no qual ao realizar a adsorção com argila, terra diatomácea e carvão ativado foi



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

observado que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi inferior a 60 minutos para os três adsorventes. O mesmo acontece para o bagaço de cana de açúcar utilizado nessa pesquisa, que obteve seu equilíbrio em 30 minutos, e após houve adsorção de glicerol, pois ainda há uma quantidade de poros e área superficial disponível que pode acabar adsorvendo o glicerol.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações de que o adsorvente é eficiente e também possibilita que a purificação do glicerol seja mais econômica (Alves, 2017).

Por outro lado, embora o tempo para atingir a capacidade máxima de adsorção tenha sido maior, a fibra de coco propiciou maior purificação. O fato de a fibra de coco adsorver mais impurezas em tempos maiores quando comparado ao bagaço de cana de açúcar, pode estar relacionado ao fato de a fibra de coco conter ~20% a menos em compostos hemicelulose e celulose, possuindo muito mais lignina e outros constituintes mais estáveis à degradação térmica. A lignina é um polímero amorfo constituído de derivados aromáticos, com diversos grupamentos funcionais, atuando como um cimento entre a celulose e hemicelulose proporcionando à parede celular rigidez e impermeabilidade à água. (Yamaura *et al.*, 2003)

O teor alcançado nessa pesquisa (89%) se mostra satisfatório em relação ao resultado obtido por Santos *et al.* (2013) que obteve um teor de glicerol final de aproximadamente 63% após o tratamento da glicerina com argila bentonita a uma proporção de 1% m/v. Já a pesquisa realizada por Mota *et al.* (2012) alcançou um resultado de 85% utilizando a alumina como adsorvente e 92% utilizando carvão ativado para um tempo de adsorção de 60 min e 1% m/v de adsorvente. Esses resultados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da literatura no tratamento da glicerina bruta e presente estudo.

PESQUISADOR	ADSORVENTE	Teor de glicerol
Santos <i>et al.</i> (2013)	Argila bentonita	63%
Mota <i>et al.</i> (2012)	Alumina	85%
Mota <i>et al.</i> (2012)	Carvão ativado	92%
Presente estudo	Fibra de coco verde	89%

Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2013), Mota *et al.* (2012).

É interessante observar que para o presente estudo foram utilizadas matérias-primas residuais e sem tratamento, ou seja, foi reaproveitado adsorventes (bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde) que seriam descartados por serem resíduos da agroindústria, sendo vantajoso por ter baixo custo.

Embora o teor de glicerol de 89% alcançado nesse estudo não tenha atingido o limite mínimo de 99% para que seja aplicado em cosméticos e produtos farmacêuticos, há oportunidade de aplicabilidade na alimentação animal. Leão *et al.* (2012) concluíram que a glicerina com 80% de glicerol e <0,01% de metanol pode ser incluída até 24% da matéria seca total nas dietas de novilhos e vacas de aptidão leiteira sem comprometer o desempenho dos animais e apresentar toxicidade.



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

Outra aplicação é utilizar a glicerina como matéria-prima para processos biotecnológicos com *Aspergillus niger*. Os produtos que podem ser citados para a produção por *A. niger* a partir da glicerina do biodiesel são: ácido oxálico, lipídeos, lipases, ácido cítrico e solução ácida para branqueamento de minerais industriais (Victorino *et al.*, 2016). André *et al.* (2010), estudando a produção de lipídeos, utilizou glicerina purificada com teor de glicerol de 70% m/m.

4. CONCLUSÃO

Com a metodologia proposta foi possível comparar a eficiência do bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde como adsorventes na purificação da glicerina obtida da síntese do biodiesel de soja. Os dois adsorventes se mostraram eficientes pois proporcionaram um aumento no teor de glicerol, porém a purificação com fibra de coco verde resultou em teor mais alto chegando a aproximadamente 89% com o tempo de adsorção de 120 minutos, o que representa um aumento de 18% nas amostras pré-purificadas com ácido fosfórico.

O bagaço da cana de açúcar alcançou melhor resultado de 82% para o tempo de 30 minutos, enquanto para tempos maiores o teor diminuiu, ou seja, o bagaço começou a absorver o glicerol, não sendo objetivo. Já a fibra de coco obteve melhor teor para tempos de adsorção maiores, com tempo ótimo em 120 minutos, sendo igual a 89%.

Assim, se o objetivo for atingir maior purificação em tempos menores, o bagaço de cana de açúcar se torna mais viável, enquanto a fibra de coco atinge melhores resultados, porém é necessário um tempo de adsorção maior.

Embora o teor obtido não esteja dentro do limite para sua utilização na área de produtos cosméticos e farmacêuticos, foi possível concluir que a glicerina obtida poderia ser aplicada na alimentação animal, sendo necessária análise do teor de metanol, amenizando os danos causados pelas alterações sazonais dos preços dos alimentos concentrados tradicionais. Outra alternativa de aplicação está em processos biotecnológicos para produção, por exemplo, de ácido oxálico, lipídeos, lipases, ácido cítrico e solução ácida para branqueamento de minerais industriais.

5. AGRADECIMENTOS

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)/Centro Universitário do Norte do Espírito Santo (CEUNES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES).

REFERÊNCIAS

Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>

Alves, A. de P. (2017). *Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica*.

André, A., Diamantopoulou, P., Philippoussis, A., Sarris, D., Komaitis, M., & Papanikolaou, S. (2010). Biotechnological conversions of bio-diesel derived waste glycerol into added-value compounds by higher fungi: production of biomass, single cell oil and oxalic acid. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.12.011>

Ardi, M. S., Aroua, M. K., & Hashim, N. A. (2015). Progress, prospect and challenges in



Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.

glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>

Azevedo, A., & Lima, B. (2016). Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional. *Web of Science*, 77–100.

Bondioli, P., & Della Bella, L. (2005). An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(3), 153–157. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200401054>

Brainer, M. S. C. P. (2018). Produção de coco: o nordeste é destaque nacional. *Caderno Setorial ETENE*, 3(61), 1–25. https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4296541/61_coco.pdf/c172dd8f-3044-f1db-5d0c-a94c5eb735e0

Chwastowski, J., Staroń, P., Kołoczek, H., & Banach, M. (2017). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.152>

Costenaro, H. S. (2009). *Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel*. USP.

Da Cal Valdez, H., Amado, R. S., De Souza, F. C., D’Elia, E., & De Castro Vieira, E. (2012). Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. *Química Nova*, 35(3), 601–607. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300028>

Empresa de Pesquisa Energética - EPE. (2019). Balanço energético nacional. *EPE - Empresa de Pesquisa Energética*, 303.

Farobie, O., Achmadi, S. S., & Darusman, L. K. (2012). Utilization of Glycerol Derived from *Jatropha*’s Biodiesel Production as a Cement Grinding Aid. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 6(3), 793–798. <http://waset.org/Publications/utilization-of-glycerol-derived-from-jatropha-s-biodiesel-production-as-a-cement-grinding-aid/1659>

Fernandes, F. M., Silva, M. S., Lima, Â. M. F., Rocha, A. M., Soares, P. M., & Konish, F. (2015). Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros. *10º Congresso Sobre Geração Distribuída e Energia No Meio Rural*, 1–10.

Karri, R. R., Sahu, J. N., & Jayakumar, N. S. (2017). Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 472–487. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.004>

Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., & Ramos, L. P. (2006). Glicerina. In *Manual do Biodiesel* (Vol. 1, pp. 295–310). São Paulo: Edgard Blücher.

Leão, J. P., Ramos, A. T., Maruo, V. M., de Souza, D. P. M., Neiva, J. N. M., Restle, J., & Moron, S. E. (2012). Anatomopatologia de amostras de bovinos alimentados com glicerol. *Ciência Rural*, 42(7), 1253–1256. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782012005000046>

Lopes, A. P., Canesin, E. A., Suzuki, R. M., Tonin, L. T. D., Palioto, G. F., & Seixas, F. L. (2014). Purification of Residual Glycerol Obtained in Biodiesel Production from Waste Oils. *Revista Virtual de Química*, 6(6), 1564–1582. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140102>

Medeiros, J. F., Berni, J. V., Diório, A., Saraiva, A. C. B., Gomes, M. C. S., & Pereira, N. C. (2019). Remoção de cor da glicerina bruta por adsorção em carvão ativado vegetal. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, 440–454.



- Citação (APA): Peruch, K. F. C., & Velloso M. H. R. (2021). Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 1-15.
- Mota, C., Silva, C., & Gonçalves, V. (2009, March). Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, 639–648.
- Mota, R. M., Almeida, C. G. R., Amazonas, C. S. de A., & Ramos, A. L. D. (2012). Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel. *5º Congresso Da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, 1–2.
- Nascimento, J. de L., Magalhães Júnior, G. A., Portela, R. R., Sousa Neto, V. de O., Buarque, P. M. C., Oliveira, M. de S., & Moura, C. P. de. (2019). Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 24(3). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0731>
- Peiter, G. C., Alves, H. J., Sequinel, R., & Bautitz, I. R. (2016). Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, 219–537.
- Pereira, R. G., & Souza, F. A. B. A. de. (2019). Purification and characterization of glycerin obtained from soybean biodiesel production. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, 10(3), 252–262. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.003.0022>
- Pimentel, R. G., Gonçalves, F. D., & Rezende, L. C. S. H. (2018). Utilização do bagaço de cana de açúcar como bioadsorvente no tratamento de efluentes de lavanderias industriais. In *IX Mostra Interna de Trabalhos de Iniciação Científica* (pp. 1–6). <http://rdu.unicesumar.edu.br/handle/123456789/2137>
- Santos, A. G. D. (2010). *Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dedê e sebo bovino*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Santos, T. M., Pereira, D. F., & Gabriel, F. da S. (2013). Purificação da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo Do Pinhal*, 10(4), 131–147.
- Silva, G. M. da, Quadri, M. B., Costa, A. E., & Dias, R. (2009). Avaliação Da Remoção Do Glicerol Livre Do Biodiesel Por Adsorção. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química Em Iniciação Científica*, 1–7. <http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/85421241.pdf>
- Silva, V. L. M. M., Gomes, W. C., & Alsina, O. L. S. (2007). Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2(1), 27–32.
- Victorino, T. R., Pereira, R. G., & Fiaux, S. B. (2016). Aproveitamento da glicerina de biodiesel obtida a partir de óleo de fritura para o cultivo do fungo *Aspergillus niger*. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, 42, 56–66. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820160107>
- Yamaura, M., Almeida Monteiro, R., Elena Barboza Cotrim, M., Hastenreiter Costa, C., & Aparecida Faustino Pires, M. (2003). Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e fibras de coco e avaliação como biossorventes de Pb. *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1, 1–10.
- Zhao, X., Zeng, X., Qin, Y., Li, X., Zhu, T., & Tang, X. (2018). An experimental and theoretical study of the adsorption removal of toluene and chlorobenzene on coconut shell derived carbon. *Chemosphere*, 206, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.126>

