



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

IRINEU BATISTA DOS SANTOS JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE 1,2,3-TRIACETOXIPROPANO
(TRIACETINA) UTILIZANDO PROPAN-1,2,3-TRIOL OBTIDO DE TRATAMENTO
DE FASE GLICERINA DE PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL**

ITUIUTABA

2022

IRINEU BATISTA DOS SANTOS JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE 1,2,3-TRIACETOXIPROPANO
(TRIACETINA) UTILIZANDO PROPAN-1,2,3-TRIOL OBTIDO DE TRATAMENTO
DE FASE GLICERINA DE PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Comissão Avaliadora como parte das exigências do
Curso de Graduação em Química: Licenciatura do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

ITUIUTABA

2022

IRINEU BATISTA DOS SANTOS JÚNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE 1,2,3-TRIACETOXIPROPANO (TRIACETINA) UTILIZANDO PROPAN-1,2,3-TRIOL OBTIDO DE TRATAMENTO DE FASE GLICERINA DE PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Comissão Avaliadora como parte das exigências do
Curso de Graduação em Química: Licenciatura do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal
da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

/ /

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista
ICENP/UFU

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria
ICENP/UFU

Prof. Dr. Sérgio Marcos Sanches
IFTM/Campus Ituiutaba

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues
Orientador – ICENP/UFU

...We'll put out to sea, and we'll perfect our chemistry

By and by we'll defy a little bit of gravity...

(Kokomo - The Beach Boys)

Compositores: John Phillips, Terry Melcher, Mike Love, Scott Mackenzie

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Irineu Batista dos Santos (In memoriam) pelo apoio e motivação e presença desde o início da minha jornada na graduação, que infelizmente, não está fisicamente comigo no final da minha jornada da graduação, mas em um lugar maravilhoso acredito está me acompanhando.

A minha mãe Líbia Lopes da Silva, pelo o apoio incondicional e força motivadora.

Aos meus filhos (Gabriela, Júlia e Gustavo Irineu), com amor, os tenho sempre em meus pensamentos.

A minha irmã Monalisa, pelo apoio e torcida, obrigado.

AGRADECIMENTOS

As MÃOS ENSANGUENTADAS DE JESUS por tocar em mim e me abençoar, o MEU SENHOR JESUS, por estar comigo em todos os instantes, A MINHA MÃE, NOSSA SENHORA APARECIDA por sua intercessão e cuidado junto ao Seu Filho Jesus (MEU SENHOR E MEU DEUS), que é o Grande Criador do Universo (O PAI, O FILHO E ESPÍRITO SANTO).

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues, que admiro, respeito e tenho como meu amigo, por acreditar na minha capacidade, grato pelas orientações e ensinamentos, nesta etapa da minha formação científica e acadêmica.

A todos os professores e técnicos do ICENP-UFU, em especial, ao Técnico Dr. Nilson pelo acompanhamento prestativo em momentos da minha experimentação, no Laboratório de Ensino Química, muito grato, pela amizade e cordialidade.

Aos colegas e amigos de graduação, Nathália Moreira e Airson Moraes, pela presença, apoio e amizade.

Ao Marcos Vinícius pelo aprendizado e apoio com as análises no Infravermelho e ajudas com materiais e métodos, para a experimentação, pela amizade e cordialidade.

Ao Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, pela amizade e cordialidade, e pela gentileza de me acompanhar e orientar nas análises do CG/EM, e ao Alysson, pelo apoio antes e durante as análises do CG/EM, outros momentos relacionados a prática e os experimentos, pela amizade e cordialidade. A Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pelos empréstimos e doação de alguns materiais necessários em alguns métodos que tive necessidade, muito grato, pela amizade e cordialidade.

A todos do CTINFRA, professores, mestrandos e doutorandos, discentes de iniciação científica; pelo acolhimento e paciência, tenho todos como amigos.

Aos Professores, Dr. Anizio Marcio de Faria, Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash), Dr. Sérgio Marcos Sanches, por participarem da minha banca examinadora, juntamente com meu orientador, Dr. Hugo de Souza Rodrigues, a todos os quatro docentes, pela amizade e cordialidade.

RESUMO

Neste trabalho realizou-se o estudo da reação de conversão do glicerol, contido na fase glicerina de biodiesel, em triacetina, por meio de reação de esterificação utilizando método de Fischer-Speier. O 1,2,3-triacetoxpropano (triacetina) consiste num importante produto que pode ser utilizado como aditivo que melhora a qualidade do biodiesel, em termos de redução na emissão de gases poluentes entre outras possibilidades de aplicação. Iniciou-se, em caráter preliminar, 4 ensaios de estudo reacional utilizando glicerina e ácido acético por meio de catálise ácida homogênea, utilizando ácido sulfúrico concentrado. O protocolo de melhor resultado em fase triacetina (teste por CCD), obtido nesta etapa, foi adotado como padrão para obtenção de triacetina em reações posteriores. Inicialmente, tratou-se a fase glicerina decantada de processo produtivo de biodiesel de óleo residual obtida de transesterificação, utilizando metanol em catálise homogênea com KOH, para obtenção de fase glicerina com elevado teor de glicerol (glicerina loira). O tratamento da fase glicerina foi realizado por aplicação de ácido, decantação, centrifugação, tratamento por adsorção em carvão ativado e filtração. A glicerina loira foi submetida a esterificação com ácido acético em excesso/ácido sulfúrico (catalisador), neutralização com CaO e secagem com sílica. A comprovação da obtenção de triacetina foi realizada por: Cromatografia em Camada Delgada (CCD), Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas – CG/EM (GC-MS), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e Rendimento por Balanço de Massas dos Processos (via CG/EM). Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, as bandas de absorção (absorções médias axiais de estiramento (C – O), entre 1000 e 1300 cm^{-1}) distintas de éster foram verificadas no IV, foi comprovada a obtenção de triacetina, caracterizada pelo espectro de massas obtido no pico em 8,47 min e quantificada por curva analítica com rendimento de 6,78% (m/m) em relação a fase de acetinas loiras (monoacetinas, diacetinas e triacetina), íon acílio característico dos ésteres como pico base do espectro $m/z = 43$ e demais fragmentos em $m/z = (103; 145; 116; 115; 73; 74; 86)$, pelo CG/EM. O rendimento geral em taxa de conversão em triacetina foi considerado promissor quando comparado com outros resultados de processos verificados na literatura (resultados com 5 a 8% de rendimento).

Palavras-chave: triacetina, biodiesel, glicerina, esterificação, coproduto.

ABSTRACT

In this work, a study was carried out of the conversion reaction of glycerol, contained in the glycerin phase of biodiesel, into triacetin, through an esterification reaction using the Fischer-Speier method. 1,2,3-triacetoxpropane (triacetin) is an important product that can be used as an additive that improves the quality of biodiesel, in terms of reducing the emission of polluting gases, among other application possibilities. On a preliminary basis, 4 reactional study tests were started using glycerin and acetic acid through homogeneous acid catalysis, using concentrated sulfuric acid. The best result protocol in the triacetin phase (test by TLC), obtained in this step, was adopted as a standard for obtaining triacetin in subsequent reactions. Initially, the decanted glycerin phase of the biodiesel production process was treated with residual oil obtained from transesterification, using methanol in homogeneous catalysis with KOH, to obtain a glycerin phase with a high glycerol content (blonde glycerin). The treatment of the glycerin phase was carried out by acid application, decantation, centrifugation, treatment by adsorption on activated carbon and filtration. Blonde glycerin was subjected to esterification with excess acetic acid/sulfuric acid (catalyst), neutralization with CaO and drying with silica. Proof of obtaining triacetin was performed by: Thin Layer Chromatography (TLC), Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry (GC/MS), Absorption Spectroscopy in the Infrared Region (IR) and Yield by Energy Balance Process Masses (by GC/EM). The results obtained were considered satisfactory, the absorption bands (mean axial stretch absorptions (C – O), between 1000 and 1300 cm^{-1}) distinct from esters were verified in the IR, it was proven that triacetin was obtained, characterized by the spectrum of mass obtained at the peak in 8,47 min and quantified by analytical curve with a yield of 6.78% (w/w) in relation to the blonde acetin phase (monoacetins, diacetins and triacetin), acylium ion characteristic of esters as the base peak of the spectrum $w/z = 43$ and other fragments in $w/z = (103; 145; 116; 115; 73; 74; 86)$, by GC/MS. The overall yield in triacetin conversion rate was considered promising when compared with other process results found in the literature (results with 5 to 8% yield).

Keywords: triacetin, biodiesel, glycerin, esterification, co-product.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
1.1 BIODIESEL.....	11
1.1.1 Definição e importância na matriz energética nacional e internacional	11
1.1.2 Estruturas químicas: lipídios e compostos da fase biodiesel.....	13
1.1.3 Processos de produção.....	25
1.1.4 Fases provenientes do processo de produção de biodiesel.....	33
1.1.5 Características físico-químicas do biodiesel e legislação ANP (Brasil) e ASTM (EUA)	34
1.2 FASE GLICERINA.....	42
1.2.1 Importância da glicerina	42
1.2.2 Composição química.....	44
1.2.3 Propriedades físicas e químicas.....	45
1.2.4 Processos de tratamento da fase glicerina – histórico	49
1.2.5 Reações químicas peculiares aos processos de tratamento da fase glicerina.....	52
1.2.5.1 Aplicação de glicerina coproduto em processo de produção de biogás	54
1.2.6 Produtos dos processos de tratamento da fase glicerina e suas aplicações....	56
1.2.7 Uma visão comparativa dos processos químicos para o tratamento da fase glicerina.....	58
1.2.8 Aplicação da glicerina loira na produção de triacetina	61
2 OBJETIVOS	69
2.1 GERAIS.....	69
2.2 ESPECÍFICOS	69
3 METODOLOGIA.....	70
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.1.1 Ensaios experimentais com glicerina P.A. – acetilação (método de Fisher-Speier) para produção de triacetina.....	70
3.1.2 Tratamento da fase glicerina decantada	72
3.1.3 Ensaios experimentais com glicerina loira tratada – acetilação (síntese de um éster - método de Fischer-Speier) para produção de triacetina	73
3.1.4 Separação da fase triacetina pós-síntese	74
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA TRIACETINA	75
3.2.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA	75
3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	75
3.2.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS – CG/EM.....	76
3.2.3.1 Preparação da curva analítica (curva de calibração).....	77
3.2.3.2 Preparação das amostras e análise instrumental.....	78
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 OBTENÇÃO DA GLICERINA LOIRA	79
4.1.1 Fase glicerina decantada	79
4.1.2 Tratamento da fase glicerina decantada	80
4.2 OBTENÇÃO DA FASE TRIACETINA.....	83

4.2.1 Características físicas da fase triacetina sintetizada	83
4.2.2 Massa, volume e massas específicas da fase triacetina	85
4.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA - CCD	
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	
4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS – CG/EM (GC/MS)	99
4.5.1 Análise do espectro de massas de triacetina	104
4.5.2 Curva de Calibração – Determinação Quantitativa de Triacetina nas Amostras Tratadas de Acetinas Loiras	108
5 CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS	116
APÊNDICE	120
ANEXOS	122

1 INTRODUÇÃO

1.1 BIODIESEL

1.1.1 Definição e importância na matriz energética nacional e internacional

O biodiesel é um importante biocombustível, produzido a partir de óleos e gorduras, tanto de origem animal ou vegetal, capaz de substituir o diesel mineral oriundo de petróleo. Ele é constituído, por ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtidos por reação de transesterificação catalítica de óleos ou gorduras (triglicerídeos). Obtido de fontes limpas e renováveis que não contém compostos sulfurados (não contribui para formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta elevado número de cetanos (o correspondente a octanos na gasolina). Quando comparado ao diesel mineral derivado do petróleo, oferece vantagens para o meio ambiente como a redução de emissões de dióxido de carbono (CO_2 , um dos principais responsável pelo efeito estufa) e de materiais particulados^{1,2}.

A mistura diesel mineral/biodiesel apresenta um bom desempenho, em relação ao consumo de combustível em motores, onde segundo análises, a mistura B10 (10% de biodiesel de óleo de fritura e 90% de óleo diesel), em relação a frações com o diesel mineral puro, B5, B20, B40, B60, B80, B100; apresentou o menor consumo em L h^{-1} , em gerador de energia elétrica,³ tornando um atrativo econômico e incentivo a essa prática, que vem sendo adotada no Brasil, em outros países como a Indonésia, que já adota em 2020, depois de estudos, o B30⁴.

Na matriz energética nacional em 2019, no que se refere oferta interna de energia (OIE), as fontes renováveis tiveram alta de 2,8%, sustentada por fortes altas em produtos da cana, eólica, solar e o biodiesel. A oferta de energia hidráulica foi à única que recuou (-0,3%). Nas fontes não renováveis houve um pequeno aumento, de 0,3%, ficando petróleo e derivados com a maior taxa, de 1,4%. Um recuo de 9% na produção de aço influenciou a taxa negativa da demanda de carvão⁵.

Na **Figura 1** é apresentada a composição da OIE de 2018 e 2019, observa-se um aumento na participação das fontes renováveis, de 45,5% para 46,1%⁵.

Figura 1 – Oferta interna de energia (OIE)

ESPECIFICAÇÃO	mil tep		19/18 %	Estrutura %	
	2018	2019		2018	2019
NÃO-RENOVÁVEL	157.972	158.395	0,3	54,5	53,9
PETRÓLEO E DERIVADOS	99.627	101.051	1,4	34,4	34,4
GÁS NATURAL	35.905	35.909	0,0	12,4	12,2
CARVÃO MINERAL E DERIVADOS	16.418	15.480	-5,7	5,7	5,3
URÂNIO (U308) E DERIVADOS	4.174	4.174	0,0	1,4	1,4
OUTRAS NÃO-RENOVÁVEIS (a)	1.848	1.780	-3,7	0,6	0,6
RENOVÁVEL	131.898	135.642	2,8	45,5	46,1
HIDRÁULICA E ELETRICIDADE	36.460	36.364	-0,3	12,6	12,4
LENHA E CARVÃO VEGETAL	25.511	25.725	0,8	8,8	8,7
DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	50.090	52.841	5,5	17,3	18,0
OUTRAS RENOVÁVEIS (b)	19.837	20.712	4,4	6,8	7,0
TOTAL	289.870	294.036	1,4	100,0	100,0
dos quais fósseis	153.798	154.221	0,3	53,1	52,4

Obs.: tep: toneladas equivalentes de petróleo

Fonte: Referência [5].

Existe uma supremacia da proporção das energias renováveis na matriz energética do Brasil em relação à proporção mundial, onde no Brasil, em 2019, foi registrada a contribuição de 46,1% das fontes renováveis na matriz energética brasileira, contra apenas 10,8%, nos países da OCDE (*Organisation de Coopération et de Développement Économiques* - Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) (onde sua maioria são desenvolvidos), e de 14,2%, na média mundial⁵.

Considerando todos esses fatores, deste cenário energético à produção nacional de biodiesel passou de 5.350.000 m³ em 2018, para 5.924.000 m³ em 2019, com alta de 10,7% sobre 2018 e correspondendo a 10,3% do diesel total, ou 11,5% do diesel fóssil, representando 1,6% da matriz energética brasileira⁵.

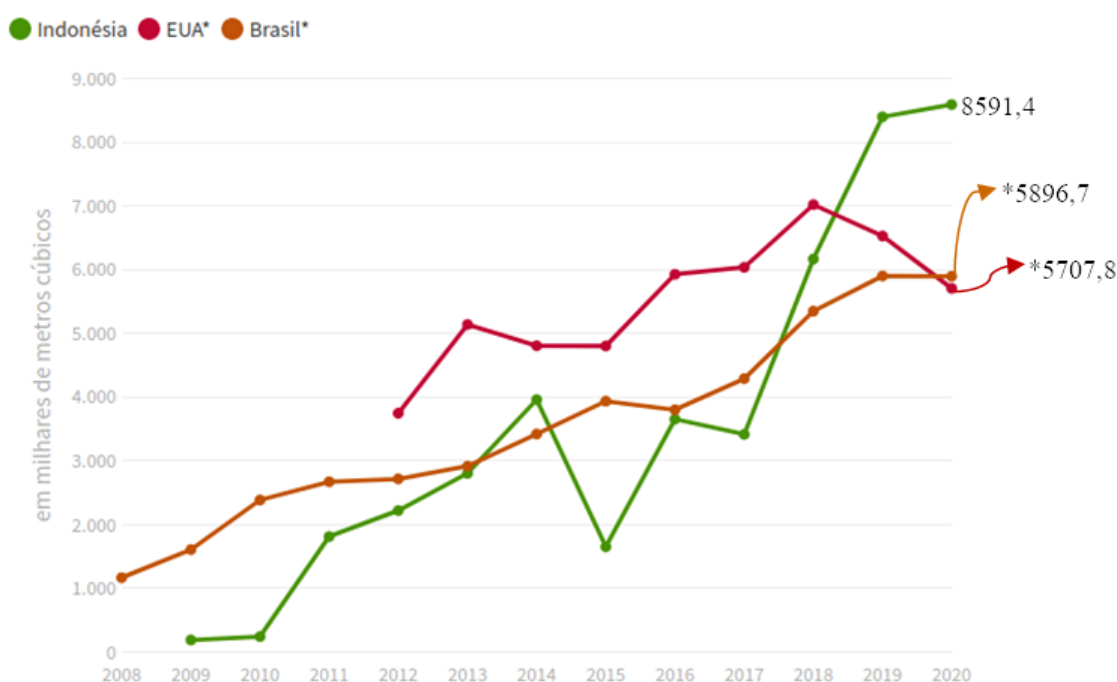
O Brasil é um dos países com maior presença de bioenergia líquida na matriz energética de transportes no ano de 2019, a participação de etanol e biodiesel ficou em 25,1% (19,8% em 2017). Em países da OCDE, a bioenergia participava com apenas 5% em 2019, percentual bem influenciado pelo consumo de etanol dos Estados Unidos. Nos demais países do mundo, a participação é pouco expressiva (1,1%). Os derivados de petróleo, nestes blocos de países, ficam com participações próximas de 90%⁵.

A produção mundial de biocombustíveis, em 2019 foi de 162,8 bilhões de litros, que depois da crise energética dos transportes, consequência pandemia do COVID-19 (Doença do Coronavírus SARS-CoV-2), ocorreu uma queda para 143,9 bilhões de

litros em 2020. Na União Europeia a produção de biodiesel sofreu uma queda de -2,1 bilhões de litros⁶. Na Indonésia, um país está se consolidando no mercado global do biodiesel, produziu 8,6 milhões de m³ de biodiesel em 2020⁷.

Na **Figura 2** é mostrado um gráfico representando a evolução da produção de biodiesel na Indonésia, Brasil e Estados Unidos⁷.

Figura 2 – Gráfico da evolução da produção de biodiesel entre 2008-2020



*Os dados de 2020 nos EUA e Brasil são parciais

Fonte: Referência [7]

1.1.2 Estruturas químicas: lipídios e compostos da fase biodiesel

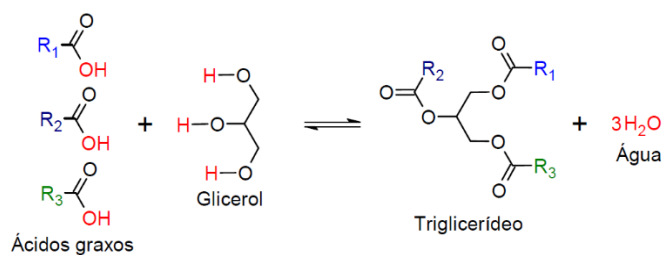
Os lipídios constituem um grupo de compostos que, apesar de quimicamente diferentes entre si, apresentam uma importante característica em comum: a insolubilidade em água; devido suas propriedades de predominância de interações químicas apolares, dipolo induzido, opostas das interações que constituem a água, as ligações de hidrogênio, polares. Existem várias classes de lipídios, que diferem entre si na estrutura química, em destaque a uma delas, de especial importância, tanto nos alimentos, e como matéria prima do biodiesel, os triglicerídios⁸.

Os triacilgliceróis ou triglicerídeos são os principais constituintes dos óleos vegetais (óleo de soja, óleo de amendoim, óleo de milho, óleo de girassol e outros) e das gorduras de origem animal (manteiga, banha suína, sebo bovino, entre outros). Diferenciam-se em relação ao seu estado de agregação, óleos são líquidos à temperatura ambiente (óleo de algodão, de canola, linhaça e outros) enquanto gorduras são sólidas (gordura de frango, sebo de carneiro, etc.) nas mesmas condições⁸. Os óleos e as gorduras são derivados de ácidos graxos que são utilizados de modo quase universal como formas de armazenamento de energia nos organismos vivos⁹.

Os ácidos graxos por sua vez, são derivados de hidrocarbonetos, com estado de oxidação quase tão baixo (ou seja, altamente reduzido) quanto os hidrocarbonetos nos combustíveis fósseis. A oxidação celular de ácidos graxos (a CO_2 e H_2O), assim como a combustão controlada e rápida de combustíveis fósseis em motores de combustão interna, é altamente exergônica⁹.

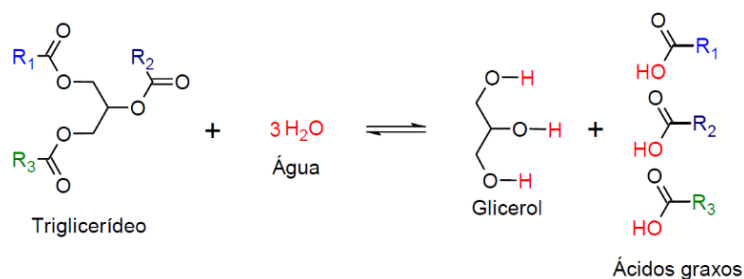
Os triacilgliceróis recebem esse nome porque são originados da reação entre três moléculas diferentes de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (**Figura 3**). Essa transformação é denominada reação de esterificação, a reação inversa é a hidrólise do triglicerídeo (**Figura 4**), onde se retorna aos ácidos graxos e glicerol. Portanto, os triacilgliceróis são triésteres de ácidos graxos⁸, constituindo uma mistura de três ésteres dependendo da estrutura química, como: número de carbonos da cadeia carbônica dos ácidos graxos, presença ou não de insaturações, (duplas ligações) em torno da cadeia e número de insaturações. Como as hidroxilas polares do glicerol e os carboxilatos polares dos ácidos graxos constituirão os grupamentos ésteres, os triacilgliceróis são moléculas apolares (pela contribuição da sua longa cadeia carbônica, por interações dipolo-induzido), hidrofóbicas, essencialmente insolúveis em água⁹.

Figura 3 – Esterificação dos ácidos graxos e glicerol



Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

Figura 4 – Hidrólise dos triglicerídeos



Fonte: Autor pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

Na **Figura 5** é apresentada informações relevantes sobre alguns ácidos graxos de interesse, que ocorrem naturalmente, estrutura, propriedades e nomenclatura.

Figura 5 - Alguns ácidos graxos que ocorrem naturalmente: estrutura, propriedades e nomenclatura

Esqueleto de carbono	Estrutura*	Nome sistemático**	Nome comum (derivação)	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade a 30°C (mg/g solvente)	
					Água	Benzeno
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -dodecanoico	Ácido láurico (do latim, <i>laurus</i> , "árvore de louro")	44,2	0,063	2.600
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -tetradecanoico	Ácido mirístico (do latim, <i>Myristica</i> , gênero da noz-moscada)	53,9	0,024	874
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -hexadecanoico	Ácido palmítico (do latim, <i>palmia</i> , "palmeira")	63,1	0,0083	348
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -octadecanoico	Ácido estearico (do grego, <i>stear</i> , "gordura dura")	69,6	0,0034	124
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -eicosanoico	Ácido araquídico (do latim, <i>Arachis</i> , gênero de leguminosa)	76,5		
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -tetracosanoico	Ácido lignocérico (do latim, <i>lignum</i> , "madeira" + <i>cera</i>)	86,0		
16:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenoico	Ácido palmítoleico	1 a -0,5		
18:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico	Ácido oleico (do latim, <i>oleum</i> , "óleo")	13,4		
18:2($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-octadecadienoico	Ácido linoleico (do grego, <i>linon</i> , "linho")	1-5		
18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienoico	Ácido α -linolênico	-11		
20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-eicosa-tetraenoico	Ácido araquidônico	-49,5		

* Todos os ácidos estão apresentados em sua forma não ionizada. Em pH 7, todos os ácidos graxos livres apresentam um carboxilato ionizado. Observe que a numeração dos átomos de carbono começa no carbono do carboxila.

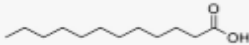
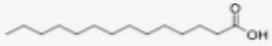
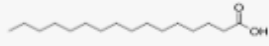
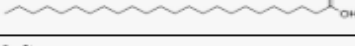
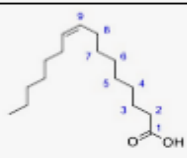
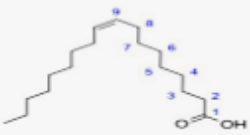
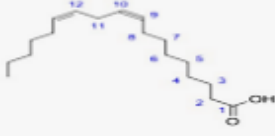
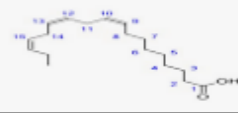
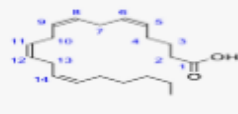
** O prefixo "n-" indica a estrutura "normal", não ramificada. Por exemplo, "dodecanoico" simplesmente indica 12 átomos de carbono, os quais poderiam estar dispostos em várias formas ramificadas; "n-dodecanoico" especifica a forma linear, não ramificada. Para ácidos graxos insaturados, a configuração de cada ligação dupla está indicada; em ácidos graxos biológicos, a configuração é quase sempre *cis*.

***A posição de qualquer ligação dupla é especificada em relação ao carbono carboxílico, o qual recebe o número 1, pelos números sobrescritos ao Δ (delta), por exemplo, na última linha, da primeira coluna, na tabela da figura, 20:4"($\Delta^{5,8,11,14}$)" (número de ligações duplas)(posições das duplas ligações na cadeia carbônica) ¹⁰.

Fonte: Referência [9]

Na **Figura 6**, mostra ácidos graxos relevantes, suas fórmulas moleculares, fórmulas estruturais; separados em grupos de saturados e insaturados.

Figura 6 – Tabela de ácidos graxos

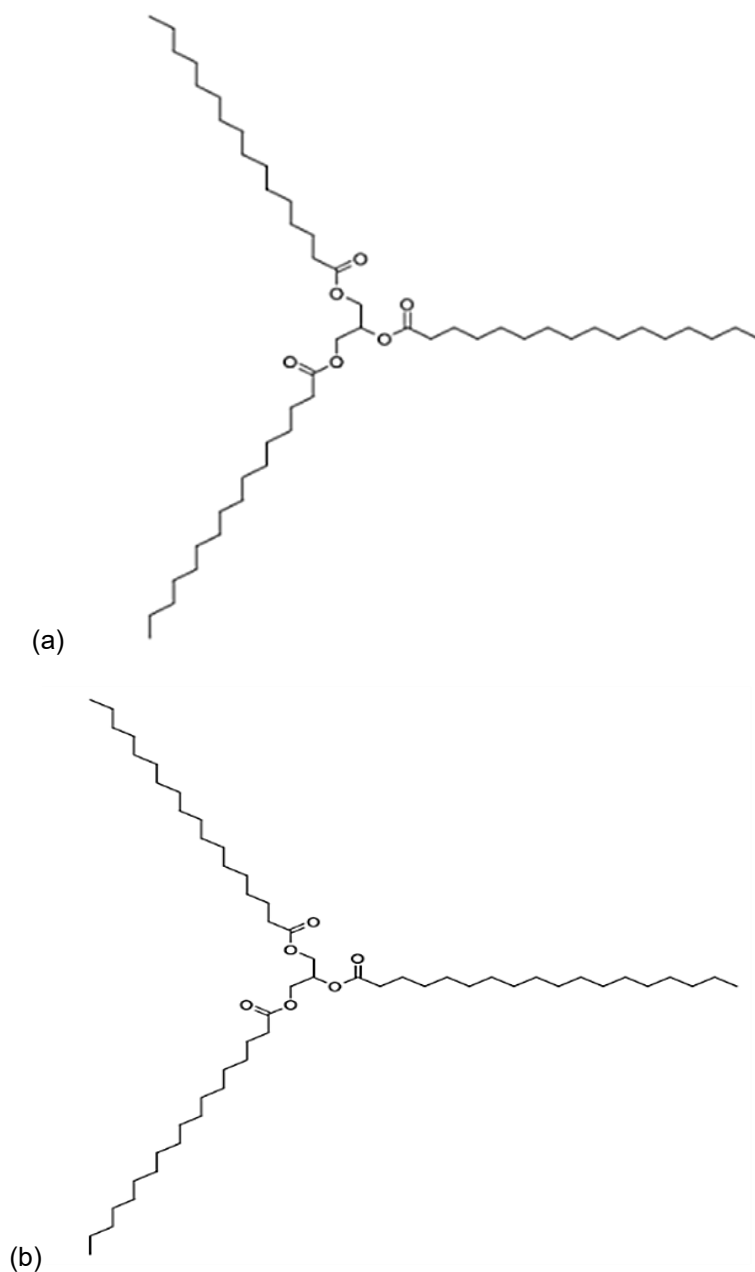
Ácido graxo	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
SATURADOS		
Ácido láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Ácido araquídico	$C_{20}H_{40}O_2$	
Ácido lignocérico	$C_{24}H_{48}O_2$	
INSATURADOS		
Ácido palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido α-linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido araquidônico	$C_{20}H_{32}O_2$	

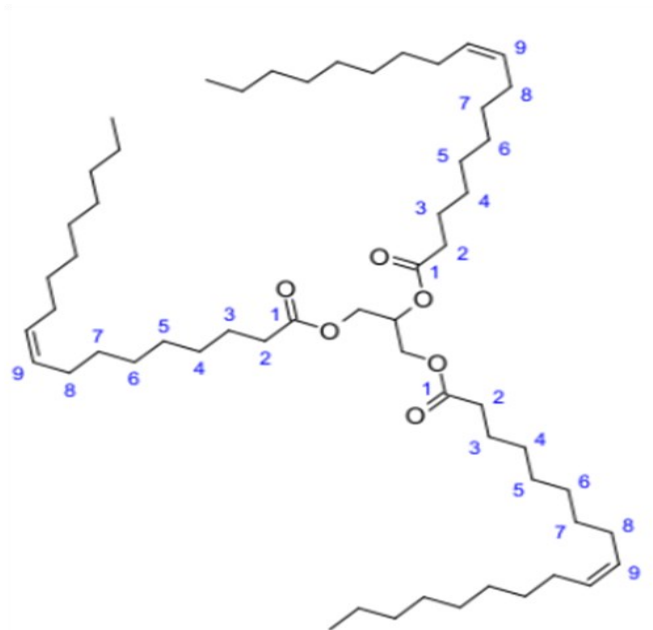
Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) e LibreOffice Writer – Referência [9], [10] e [11]

Sabendo que os triacilgliceróis são compostos de cadeias constituídas de três ésteres (triésteres) provenientes de cadeias carbônicas de ácidos graxos, aqueles que contêm o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições são chamados de triacilgliceróis simples, e sua nomenclatura é derivada do ácido graxo que contêm. Os triacilgliceróis simples de 16:0, 18:0 e 18:1, por exemplo, são tripalmitina, triestearina

e trioleína (**Figura 7**), respectivamente. A maioria dos triacilgliceróis de ocorrência natural é mista, pois contém dois ou três ácidos graxos diferentes, (exemplo, **Figura 8**). Para denominar esses compostos sem gerar ambiguidade, o nome e a posição de cada ácido graxo precisam ser especificados⁹.

Figura 7 – Fórmulas estruturais: (a) tripalmitina, (b) triestearina e (c) trioleína

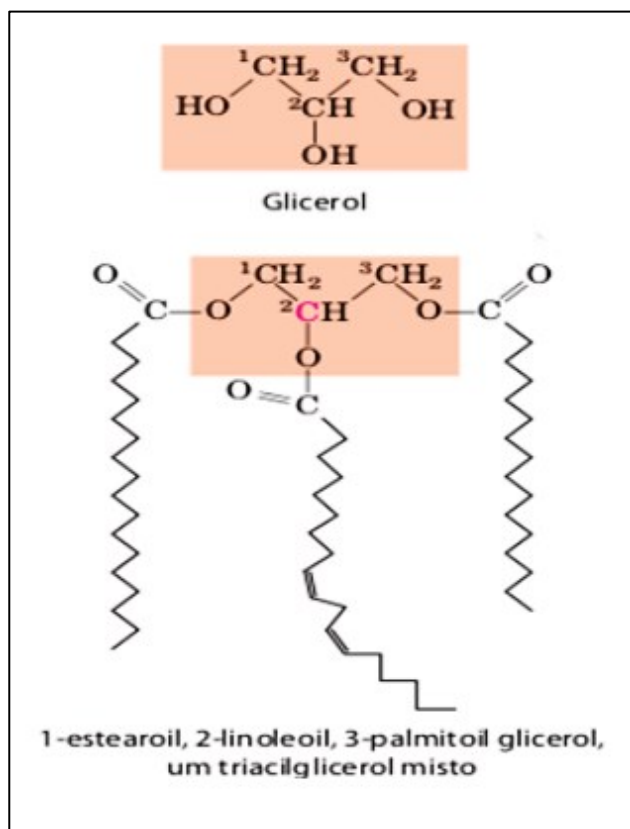




(c)

Fonte: Autor construída pelos softwares ACD/ChemSketch (Freeware), por exemplos da literatura – Referência [8], [9] e [10]

Figura 8 – O glicerol e um triacilglicerol com três ésteres de ácidos graxos diferentes



Fonte: Referência [9]

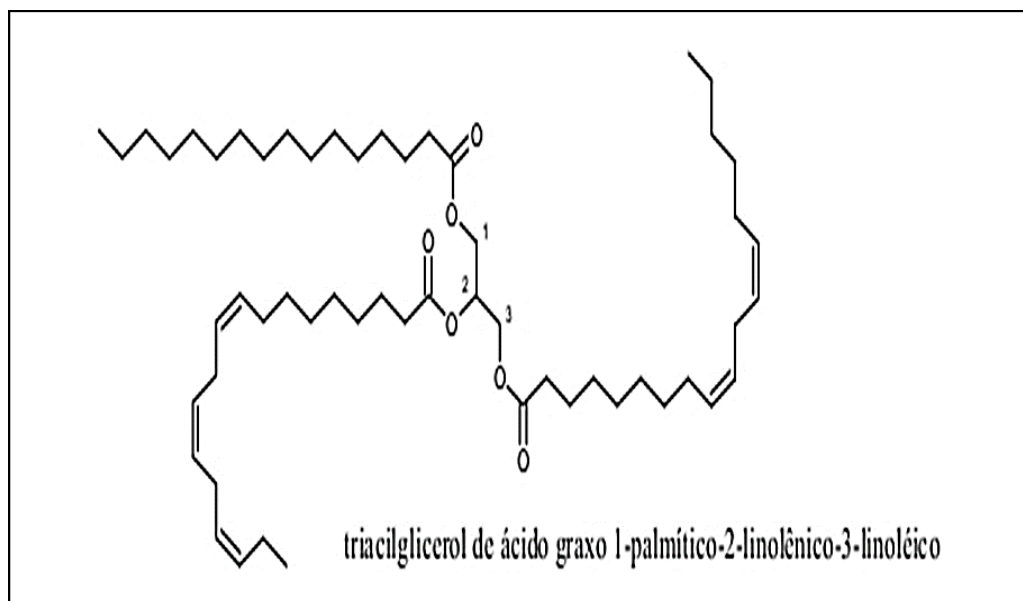
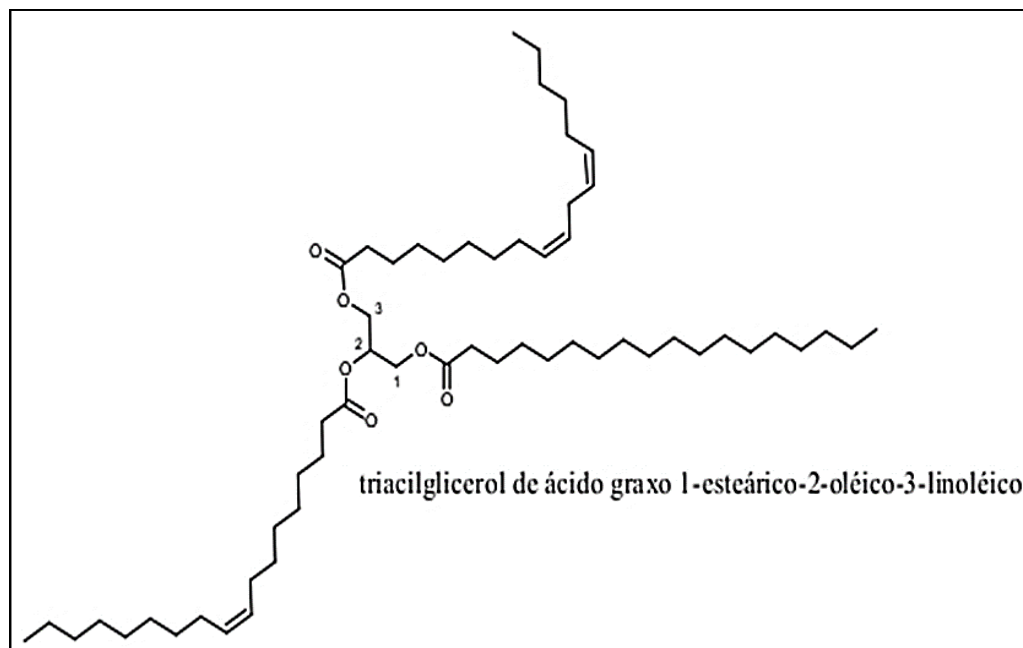
Utilizando como referência o exemplo anterior, é possível deduzir possíveis exemplos, (**Figura 10**) de triglicerídeos mistos presentes em dois tipos de óleos vegetais como de soja e milho, em relação a sua composição referente a ácidos graxos como apresentado na **Figura 9**.

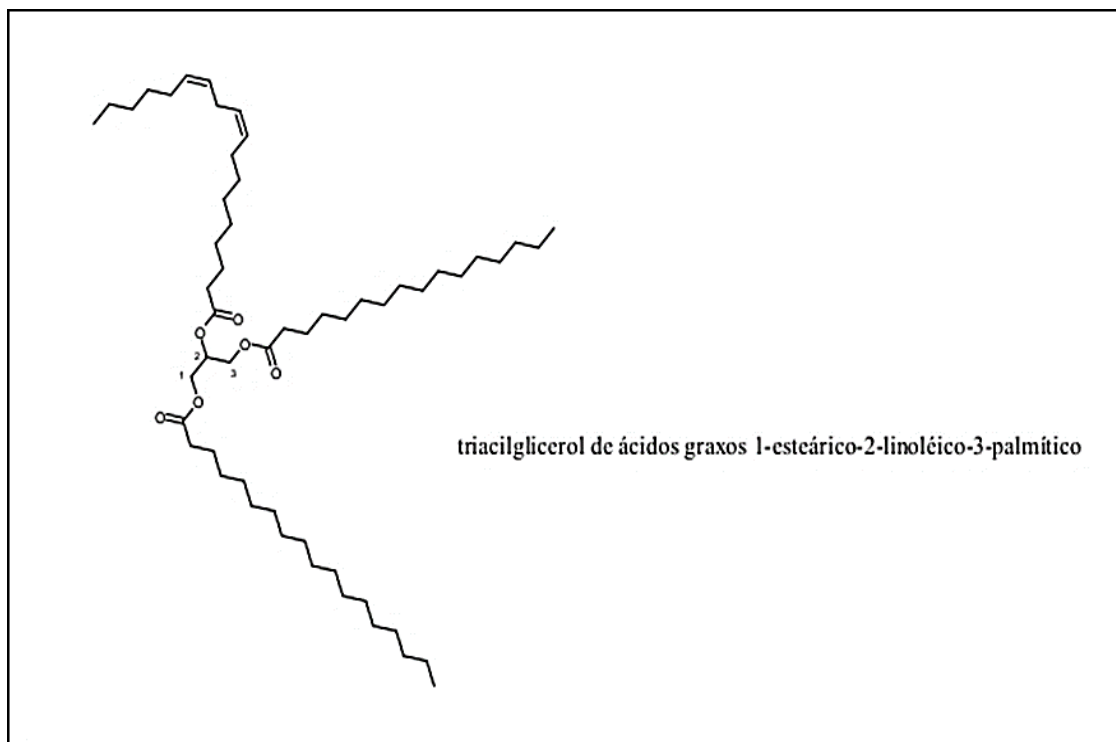
Figura 9 – Tabela da composição de ácidos graxos, presentes nos óleos de milho e soja.

Ácido Graxo	Estrutura	Valor de Referência (massa%)	
		Soja	Milho
	C<14	< 0,1	< 0,3
Ácido lignocérico	C24:0	-	< 0,5
Ácido mirístico	C14:0	< 0,5	< 0,1
Ácido palmítico	C16:0	7,0 – 14,0	9,0 - 14,0
Ácido palmitoleico	C16:1	< 0,5	< 0,5
Ácido esteárico	C18:0	1,4 – 5,5	0,5 - 4,0
Ácido oléico (ômega 9)	C18:1	19,0 – 30,0	24,0 - 42,0
Ácido linoléico (ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0	34,0 - 62,0
Ácido linolênico (ômega 3)	C18:3	4,0 – 11,0	< 2,0
Ácido araquídico	C20:0	< 1,0	< 1,0
Ácido eicosenóico	C20:1	< 1,0	< 0,5
Ácido behênico	C22:0	< 0,5	< 0,5

Fonte: Referência [12]

Figura 10 – Exemplos deduzidos pelo autor de triglicerídeos mistos prováveis contidos no óleo de soja e de milho.

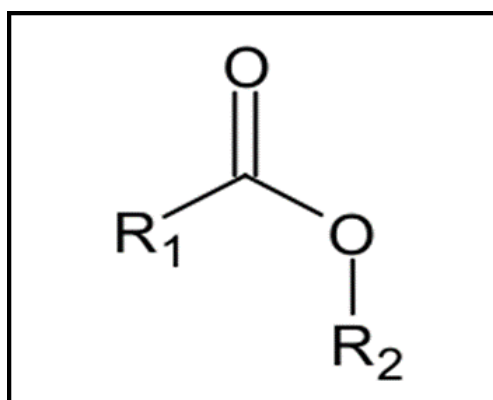




Fonte: Autor construída pelos softwares ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [8], [9], [10], [11] e [12]

O biodiesel é constituído de uma mistura de diferentes ésteres de cadeia longa. A fórmula estrutural geral dos ésteres que constituem o biodiesel está representada na **Figura 11**.

Figura 11 – Fórmula estrutural de um éster que constitui o biodiesel



R₁ – Fornecido por uma ramificação reagente de triglicerídeo de ácido graxo de cadeia carbônica longa

R₂ – Fornecido pelo reagente álcool (metil ou etil)

Fonte: Autor pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) - Referência [10]

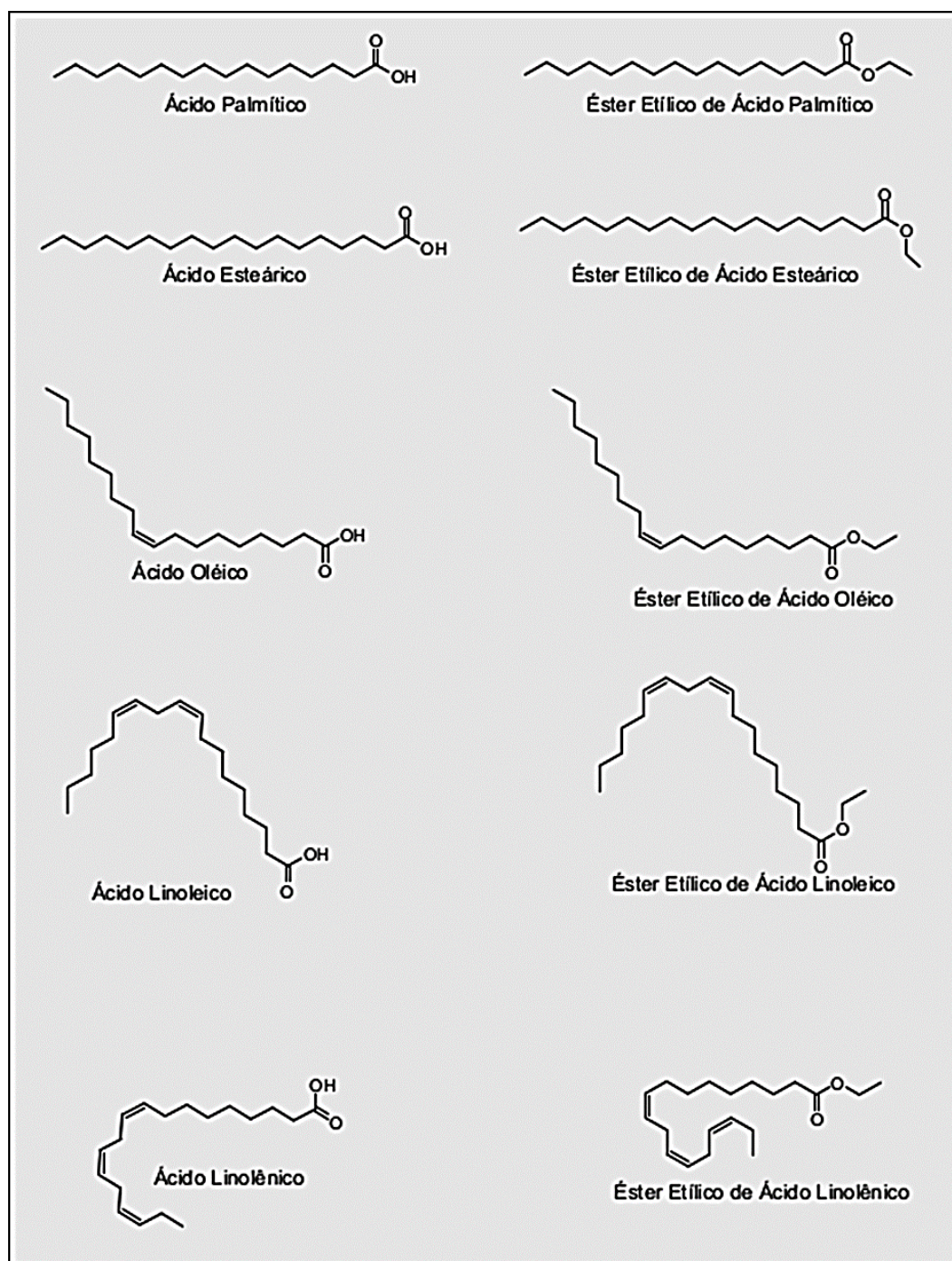
Dependendo da origem do óleo/gordura, a composição em ésteres no biodiesel, em termos dos ácidos graxos, que deram origem aos seus ésteres, pode variar dependendo do tipo de óleo/gordura. A **Tabela 1** e a **Figura 12** apresentam a composição (média) geral e fórmulas químicas estruturais de ésteres no biodiesel produzido a partir do óleo de soja.

Tabela 1. *Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos em biodiesel de soja produzido*

Nº de Carbonos:Nº de Insaturações	Ésteres	Concentração (%)
C16:0	Palmitato de etila	11,29
C18:0	Estereato de etila	3,54
C18:1	Oleato de etila	22,45
C18:2	Linoleato de etila	54,62
C18:3	Linolêneato de etila	8,11

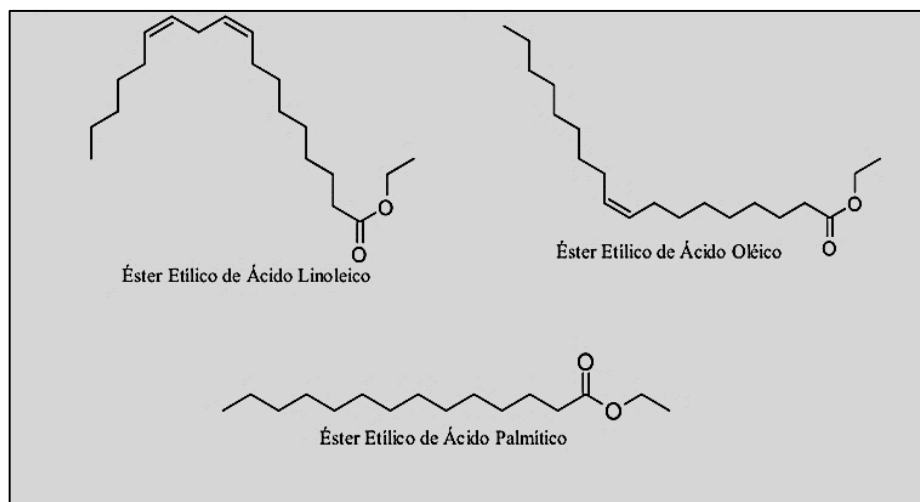
Fonte: Adaptada pelo autor – Referência [3]

Figura 12 – Fórmulas estruturais dos ácidos graxos e seus ésteres etílicos presentes no biodiesel etílico de soja



Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [3] e [10]

Figura 13 – Fórmulas estruturais dos três ésteres etílicos com maior concentração no biodiesel etílico de soja



Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [3] e [10]

Existe também, uma forma menos usual, mas não menos importante, de biodiesel que é a “*drop in*” que consiste no hidrocarboneto (olefina e/ou parafina), definido como um biocombustível de segunda geração, obtido do craqueamento térmico, pirólise rápida ou desoxigenação catalítica de óleos ou gorduras ou do próprio éster metílico do ácido graxo.

O hidrocarboneto é idêntico ao componente do diesel mineral derivado do petróleo, porém limpo (sem enxofre, nitrogênio, entre outras impurezas) e renovável; em relação ao biodiesel éster, é vantajoso, pois não ocorre a presença de traços de glicerol (glicerol residual livre), sabões, álcoois (metanol ou etanol), oriundos da transesterificação¹³.

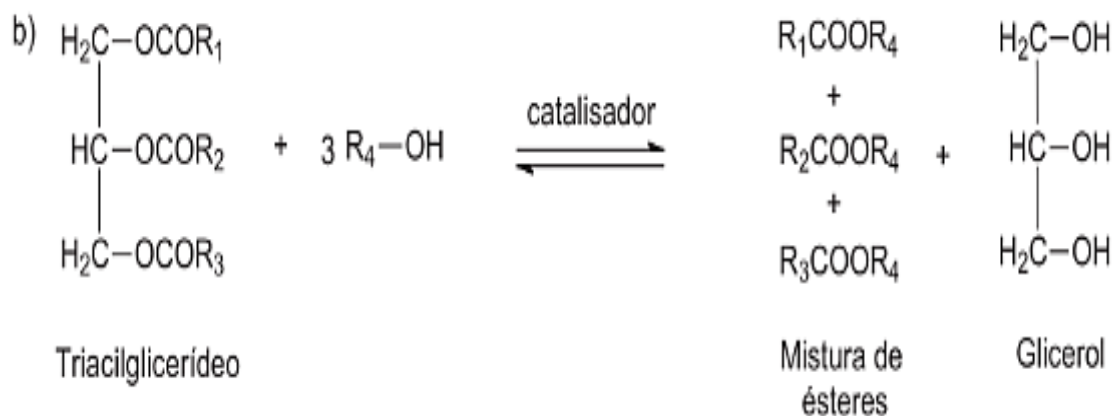
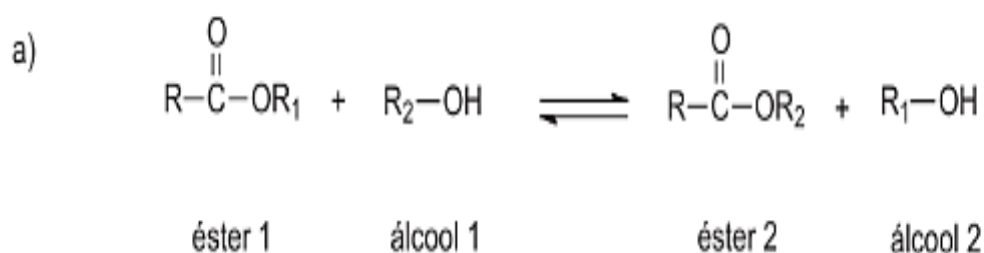
1.1.3 Processos de produção

O processo de produção muito utilizado na síntese de biodiesel é a transesterificação catalítica alcalina, utilizando como catalisador o KOH ou NaOH e reagentes o triglicerídeo (de origem vegetal/animal); metanol ou etanol (devido ao efeito azeotrópico do etanol mesmo em sua forma anidra, conter traços de água causando hidrólise do triglicerídeo não é preferencialmente usado pois demanda rotas alternativas de produção). A transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde cada etapa produz uma molécula de éster alquílico

de ácido graxo, sendo o monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, os intermediários da reação, e o glicerol, (na fase glicerina decantada), coproduto.^{14, 15, 16, 17}

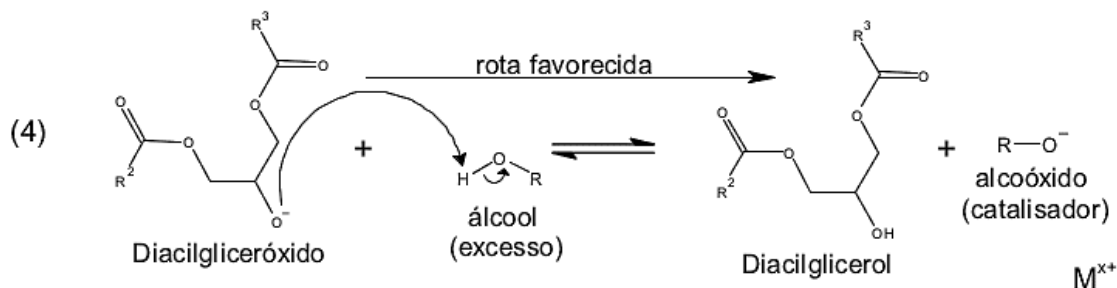
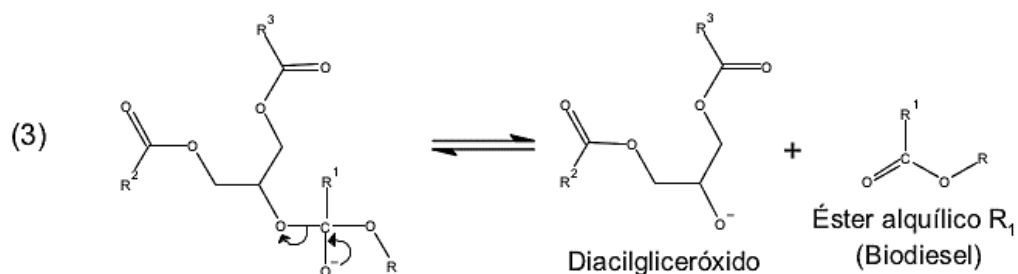
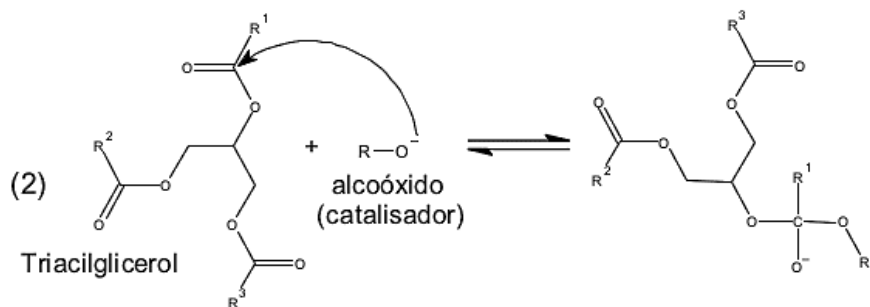
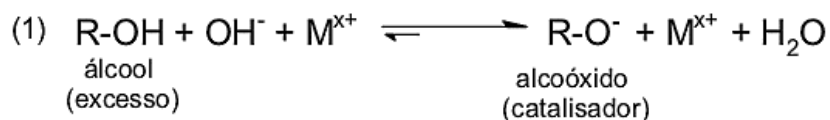
A reação química que define a transesterificação e a conversão de um triglicerídeo (um tri-éster) em três monoalquilésteres metílicos ou etílicos, que constituem o biodiesel, são representadas pelas equações da **Figura 14**.

Figura 14 - Equação geral para uma reação de transesterificação (a); equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo (b)



Fonte: Referência [15]

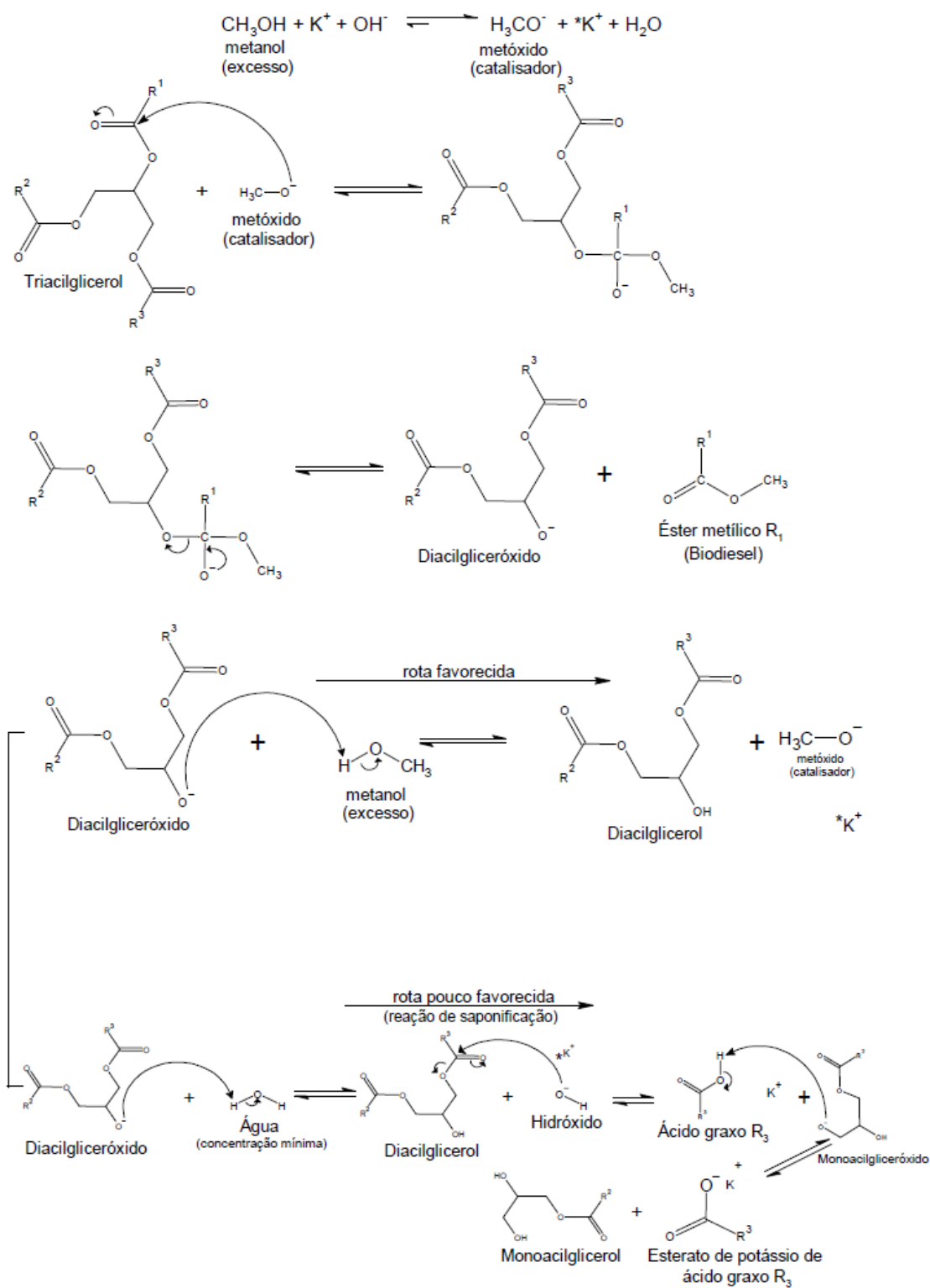
Figura 15 - Mecanismo geral de transesterificação catalisada por base de triacilglicerídeos



*Todo o mecanismo se repete duas vezes, com esse produto intermediário, (e depois com produto intermediário consecutivo, com duas hidroxilas adicionadas), até se completar o glicerol.

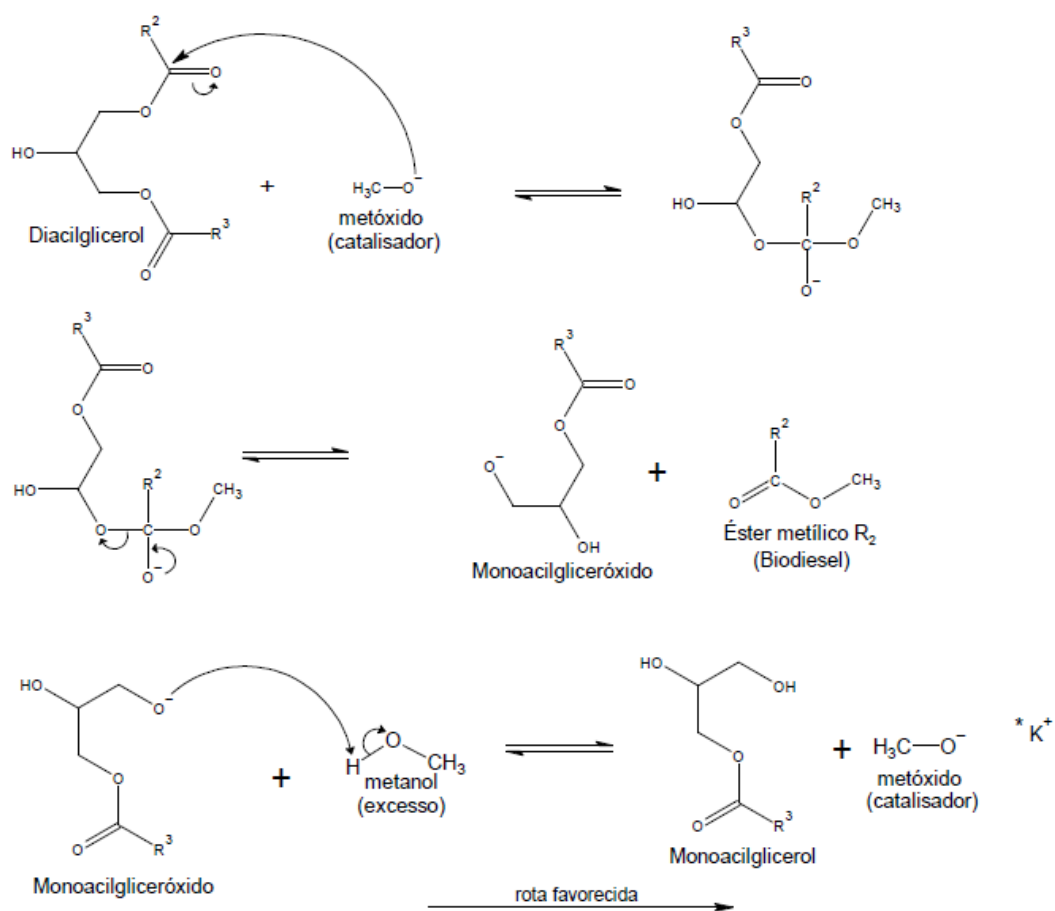
Fonte: Adaptada e construída pelo autor com o software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [8] e [14]

Figura 16 – Mecanismo de transesterificação metílica catalítica (KOH) de triacilglicerídeos - Etapa 1



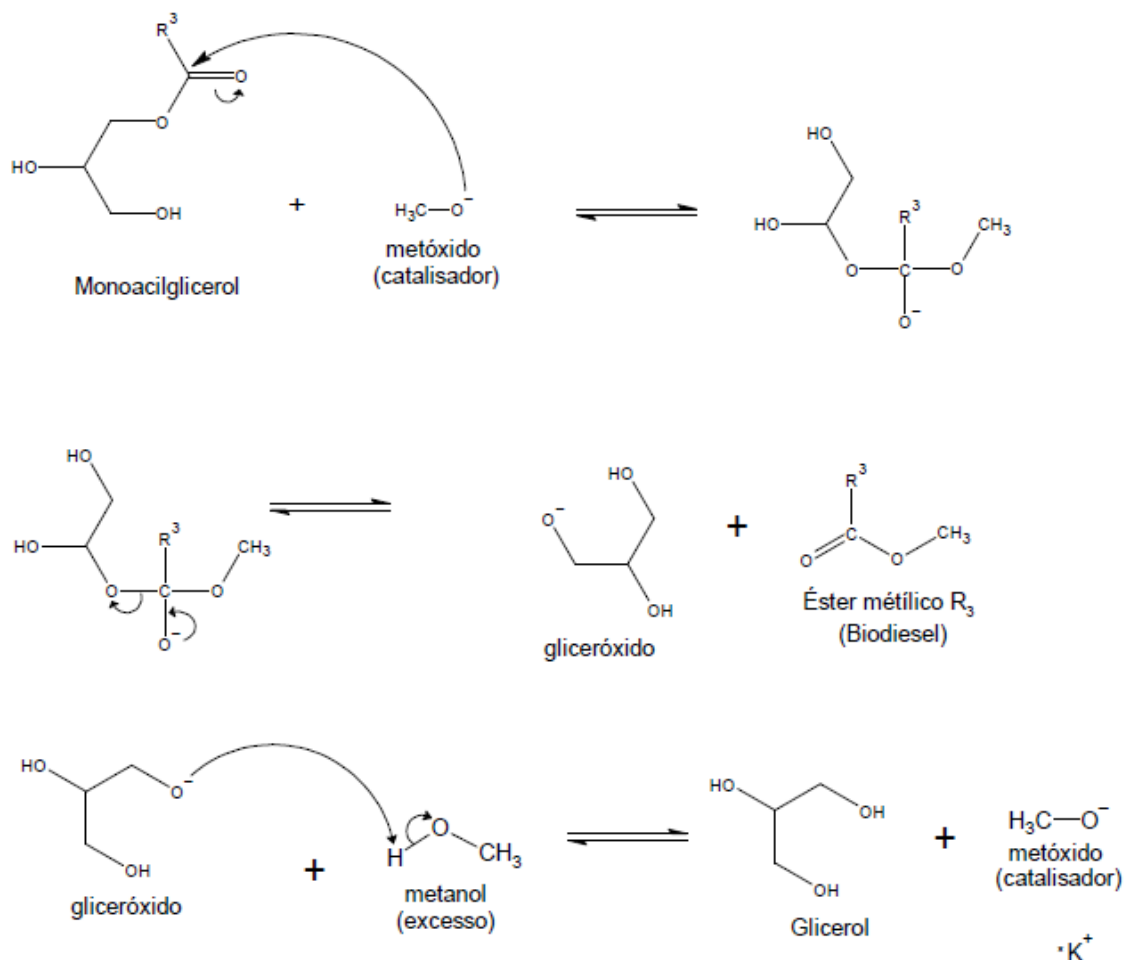
Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [8] e [14]

Figura 17 – Mecanismo de transesterificação metílica catalítica (KOH) de triacilglicerídeos - Etapa 2



Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [8] e [14]

Figura 18 – Mecanismo de transesterificação metílica catalítica (KOH) de triacilglicerídeos - Etapa 3

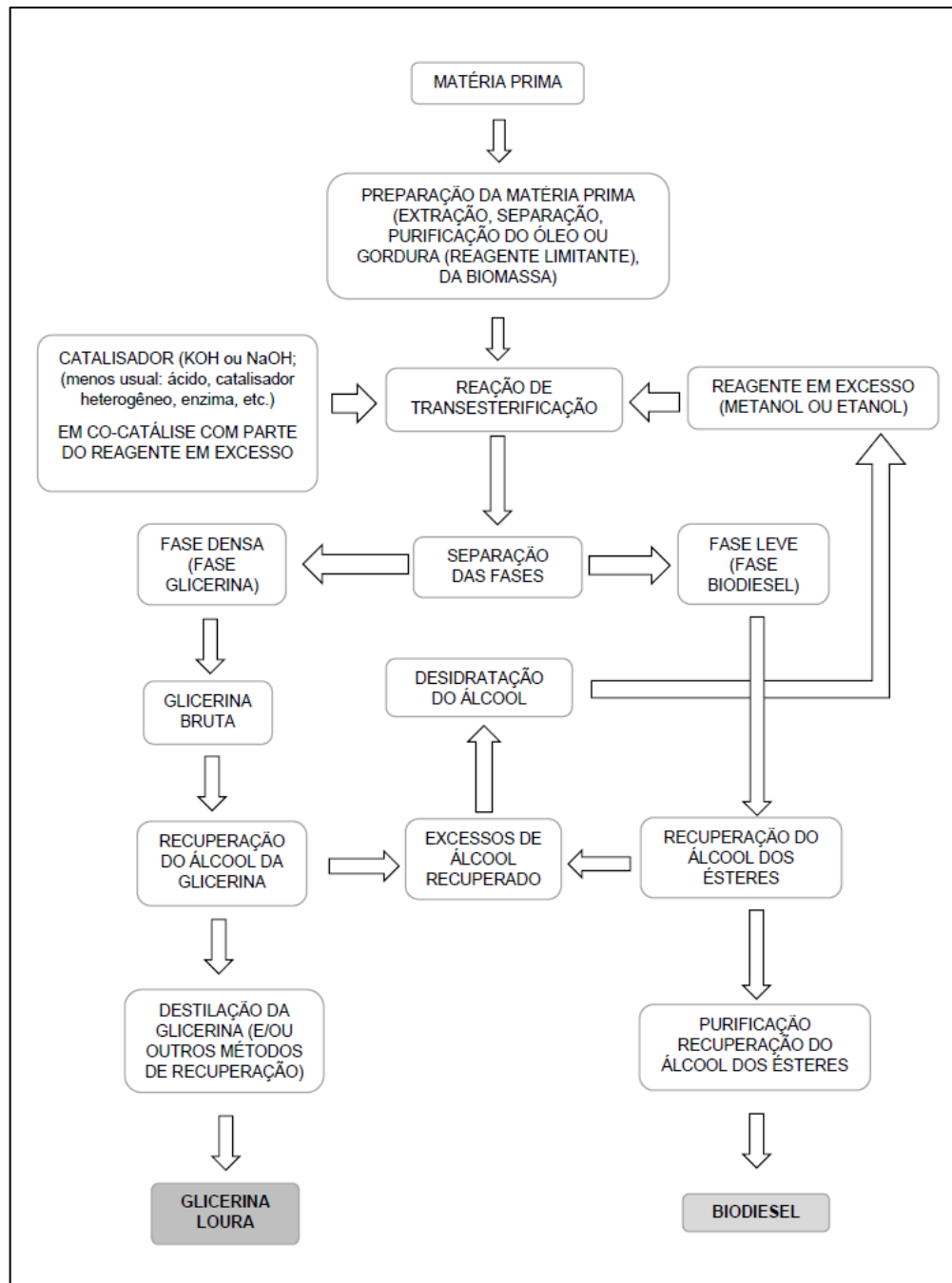


**Cátion da base, KOH que não participa da reação*

Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [8] e [14]

Todo o processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria prima graxa qualquer, com catalisador homogêneo alcalino (KOH ou NaOH), e a rota dos processos, envolvendo as etapas operacionais são mostradas no fluxograma da **Figura 19¹⁸**.

Figura 19 – Fluxograma do processo de produção de biodiesel



Fonte: Adaptado pelo autor - Referência [18]

A reação de via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol, sob o ponto de vista técnico e econômico. A **Tabela 2** compara os benefícios da rota metílica sobre a rota etílica¹⁸.

Tabela 2. Comparação da rota metílica com a rota etílica

Quantidades e condições usuais	Rotas de processo (médias aproximadas)	
	Metílica	Etílica
- Quantidade consumida de álcool por 1.000 L de biodiesel	90 kg	130 kg
- Preço médio do álcool, US\$/kg	190*	360*
- Temperatura recomendada de reação	60 °C	85 °C
- Tempo de reação	45 min.	90 min.
- Excesso recomendado de álcool recuperável por destilação, após reação	100%	65%

*Valores da época em que foi escrito a obra literária, podendo variar nos dias atuais.

Fonte: Adaptada pelo autor - Referência [18]

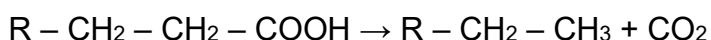
Uma alternativa para a produção de biodiesel é a hidroesterificação, que consiste na hidrólise dos triacilgliceróis, seguida da esterificação dos ácidos graxos livres gerados. A vantagem deste processo reside na probabilidade do uso de matérias-primas de menor valor agregado, não importando a acidez e a umidade. Evitam-se problemas de contaminação do biodiesel com vestígios de glicerol livre ou total (mono, di e triacilgliceróis), gerando-se um produto de alta qualidade e uma glicerina com elevado grau de pureza. Entretanto, a dificuldade na recuperação da glicerina é uma grande desvantagem deste processo, devido a diluição na etapa final de hidrólise¹⁹.

Em relação aos catalisadores, para o processo químico de transesterificação, um aspecto deve ser considerado, que é o uso dos catalisadores heterogêneos, que podem ser recuperados e reutilizados novamente, depois do processo de síntese. A atividade catalítica heterogênea está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Os fatores importantes que devem ser destacados para determinado catalisador heterogêneo são: alta área superficial por unidade de volume; alta seletividade para síntese das moléculas de interesse; possibilidade de várias reutilizações antes da desativação; possibilidade de regeneração do catalisador após desativação; reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador; alta estabilidade térmica; alta resistência mecânica e, alta resistência ao desgaste por fricção. Existem diversos catalisadores heterogêneos sendo eles classificados como: zeólitas; óxidos e sais inorgânicos; compostos de coordenação; resinas trocadoras de íons; líquidos

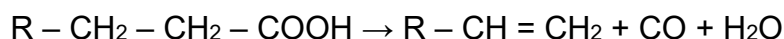
iônicos; ácidos e bases orgânicos; hidróxidos duplos lamelares e óxidos estruturados; hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares¹⁹.

A reação de desoxigenação catalítica, (um processo de produção de biocombustíveis de segunda geração “*drop in*” entre eles, o biodiesel), consiste no craqueamento do ácido graxo mantendo condições de altas temperaturas e pressão, com o auxílio do catalisador. Como resultado, de acordo com as **Equações 1 e 2**, são gerados, como produtos principais, hidrocarbonetos, tanto lineares saturados e/ou insaturados, onde existem duas rotas reacionais viáveis: a descarboxilação (1), produzindo hidrocarbonetos parafínicos (alcanos); descarbonilação (2), a qual gera olefinas (alcenos). O monóxido de carbono (CO), pode contribuir com a atividade catalítica, (2). O catalisador Pd/C (5%) foi apontado como o mais ativo e mais seletivo para produção de n-heptadecano através da desoxigenação do ácido esteárico, entre outros estudados. Apesar da simplicidade do uso de altas temperaturas, para realizar o craqueamento térmico, uma grande desvantagem é a obtenção de subprodutos oxigenados, os quais o tornam os hidrocarbonetos levemente ácidos¹³.

(1)



(2)

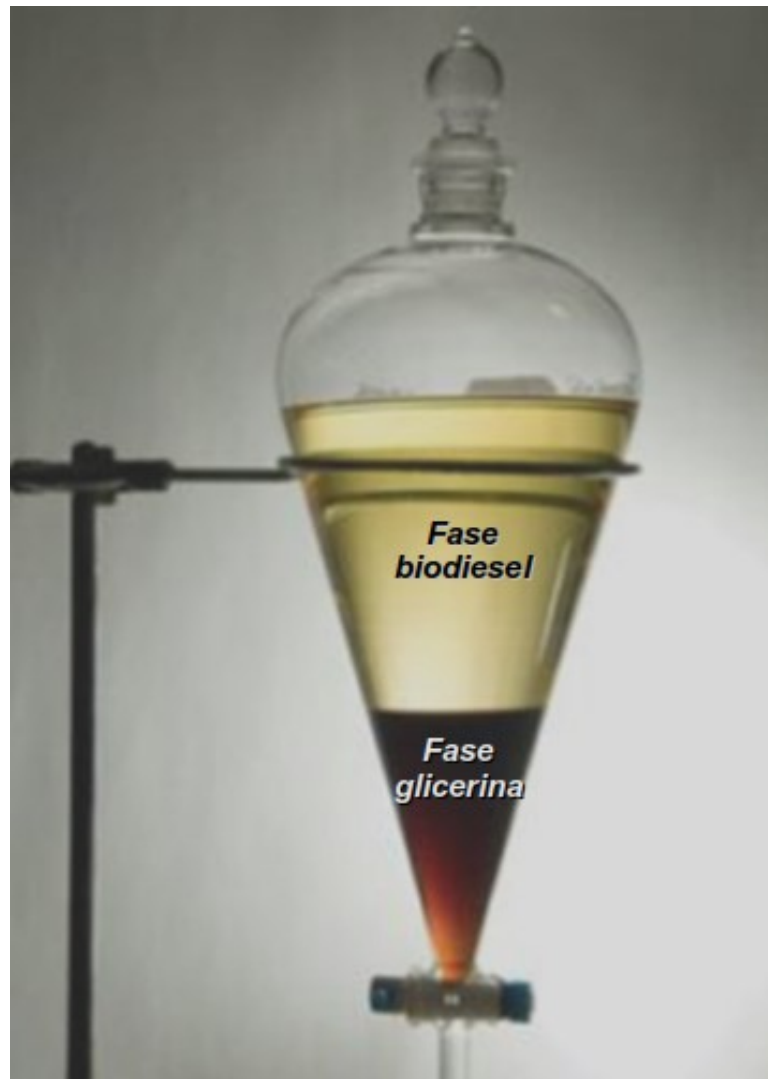


1.1.4 Fases provenientes do processo de produção de biodiesel

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa (triglicerídeos) em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases. A fase densa é composta de glicerol, impregnado de excessos de álcool, água, catalisador, subprodutos não previstos, sabões e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase leve (menos densa) é a fase biodiesel constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de vestígios dos excessos reacionais de álcool e de impurezas tais como: sabões, traços de base, glicerol livre³. As duas fases constituintes podem ser separadas por métodos físicos com a decantação e/ou centrifugação¹⁸.

A imagem, a seguir ilustra as fases oriundas da síntese do biodiesel, a fase superior: fase éster contendo o biodiesel, fase inferior: a fase decantada de glicerina.

Figura 20 – Separação de fases do biodiesel no funil de decantação



Fonte: Adaptada pelo autor - Referência [20]

1.1.5 Características físico-químicas do biodiesel e legislação ANP (Brasil) e ASTM (EUA)

As características físico-químicas do biodiesel variam conforme a matéria-prima empregada para a obtenção do biocombustível. Desde a Resolução ANP nº 07 de 19/03/2008, o biodiesel puro (B100) a ser misturado ao diesel de petróleo deve atender às especificações descritas da norma para qualquer fonte de matéria-prima. Atualmente, as normas estabelecidas referentes à especificação do biodiesel são descritas nos seguintes atos normativos^{21,22}:

- Resolução ANP nº 798/2019 – altera a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação^{21,22}.
- Resolução ANP nº 30/2016 – estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, nos termos dos incisos I, II e III do art. 1º da Resolução CNPE nº 03, de 21 de setembro de 2015^{21,22}.
- Resolução ANP nº 45/2014 – estabelece a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional^{21,22}.

A **Tabela 3** mostra a especificação das características físico-químicas do biodiesel, segundo a Resolução ANP nº 45/2014, com adaptações dos atos normativos publicados nos anos seguintes, em vigor no território nacional:

Tabela 3. Especificação do biodiesel, características físico-químicas (Resolução ANP nº 45/2014, com atualizações das resoluções recentes)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO*		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática 20°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total máx. (13)	mg/kg	24	15995		EN12662 (14) (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EM

					14103
					(5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO
					3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISSO
					20846
					EN ISO
					20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN
			15555		14108
			15553		(5) EN
			15556		14109
					(5) EN
					14538
					(5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EM
			15556		14538
					(5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN
					14107

					(5)	EN
					16294	
					(5)	
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN	ISO
					2160	
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN	ISSO
				6890	5165	
				(8)		
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN	116
Índice de acidez máx.	mg	0,50	14448	664 -	EM	
	KOH/g		-		14104	
					(5)	
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	15771	EN	
			15908	15908	14105	
			(5) -	(5) -	(5)	EN
					14106	
					(5)	
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344	15344	EM	
			15908	15908	14105	
			(5)	(5)	(5)	

Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	15342	EN
			(5)	(5)	14105
			15344	15344	(5)
			15908	15908	
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	(5)	(5)	
			15342	15342	EM
			(5)	(5)	14105
			15344	15344	(5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15908	15908	
			(5)	(5)	
			15342	15342	EN
			(5)	(5)	14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15344	15344	(5)
			15908	15908	
			(5)	(5)	
			15343	-	EM
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	14110
					(5)
					EN
					14111

					(5)	
Estabilidade à oxidação a 110°C mín. (11)	H	12	-	-	EM 14112	(15)
					(5) EN 15751	
					(5)	

*Tabelas exemplificando os métodos citados, no ANEXO.

Nota^{21,22}:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EM 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Redação acrescida pela Resolução ANP no 51/2015)

(14) (Redação dada pela Resolução ANP nº 51/2015)

(15) (Redação dada pela Resolução ANP nº 798/2019)

Fonte: Referência [21], [22]

Quando enquadrados nesses parâmetros, o biodiesel poderá ser usado, com garantia, na maioria dos motores ciclo diesel, sem modificação e manterá o mecanismo, a durabilidade e a confiabilidade do motor²⁴.

A viscosidade cinemática e a densidade (massa específica) são propriedades fundamentais do biocombustível para motores diesel e afetam diretamente as características de desempenho do motor. Características de desempenho como número de cetano e poder calorífico estão relacionadas à massa específica. As propriedades físico-químicas que estão em destaque, para a qualidade do biodiesel, são: viscosidade, massa específica, número de cetanos, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de névoa e poder calorífico. A viscosidade cinemática aumenta conforme o tamanho das cadeias dos compostos orgânicos. No biodiesel, essa propriedade é ligeiramente maior do que no diesel derivado do petróleo^{21,22,23,24,25,26}.

O número de cetano (NC), que é dado por um valor adimensional, representa a inflamabilidade do combustível, particularmente crítica, durante as condições de arranque a frio. Valores de números de cetano baixos levam a um longo tempo de atraso de ignição, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão. Portanto, quanto menor o NC, mais brusca é a fase de combustão da pré-mistura, conduzindo também a um maior ruído durante a combustão. O NC diminui à medida que o número de insaturações aumenta, em outras palavras, conforme a composição torna-se mais rica em ésteres de ácido linoleico e/ou linolênico. Em contraste, ésteres altamente saturados, tais como os derivados de coco e dendê, por exemplo, apresentam os maiores valores de NC, devido as cadeias carbônicas menores de grande parte de seus ésteres alquílicos^{21,22,23,25,26}.

Segundo a ASTM International (*American Society for Testing and Materials*) (EUA), a especificação padrão ASTM D6751 – 20a, abrange o biodiesel puro, o B100, para uso como um componente de mistura com combustíveis de destilado médio. Esta especificação prescreve as propriedades necessárias dos combustíveis diesel no momento e local de entrega. Os requisitos indicados podem ser aplicados em outros pontos no sistema de produção e distribuição quando fornecidos por acordo entre o comprador e o fornecedor. O biodiesel especificado será de ésteres mono-alquílicos de cadeia longa derivados de óleos vegetais e gorduras animais. O produto deve ser submetido a análise química, (segundo as normas padronizadas e estabelecidas, pela ASTM) para determinar: ponto de fluidez, teor metanol, água e sedimentos,

viscosidade cinemática, cinzas sulfatadas, estabilidade de oxidação, enxofre, faixa de cobre, número de cetano, ponto de névoa, acidez, resíduos de carbono, glicerol total e livre, fósforo, Redução da pressão e temperatura de destilação, temperatura equivalente atmosférica, teor combinado de cálcio e magnésio^{27,28,29,30}.

1.2 FASE GLICERINA

1.2.1 Importância da glicerina

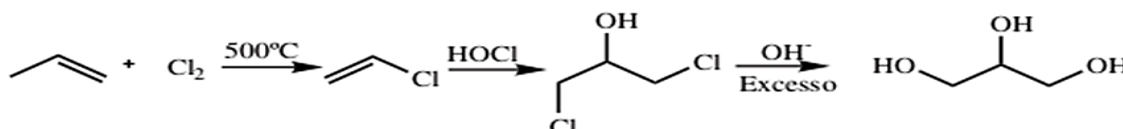
Desde 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Já em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3)^{21,22,23}. Com base na Lei nº 13.263/2016 e na realização de testes de validação da mistura de até 15% de biodiesel ao diesel. A Resolução CNPE nº 16/2018 dispõe sobre a elevação do percentual de mistura obrigatória no país. Atualmente, esse percentual encontra-se em 10%, (devido a uma redução aprovada pela legislação em 09/04/2021 que: “Estabelece como de interesse da Política Energética Nacional a redução do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil de 13% (treze por cento) para 10% (dez por cento), no 79º Leilão de Biodiesel”²³), devendo sofrer incrementos de 1% ao ano até alcançar o percentual de 15% a partir de 01/03/2023^{21,22,23}.

Se, por um lado, estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os coprodutos de produção do biodiesel, como a glicerina. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pela demanda deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva³¹.

O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou

potássio, no processo de manufatura de sabões. Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno (**Figura 21**). A etapa inicial é a cloração a alta temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso dando um produto de adição à dupla (haloidrina). Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base leva ao glicerol³¹.

Figura 21 – Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno

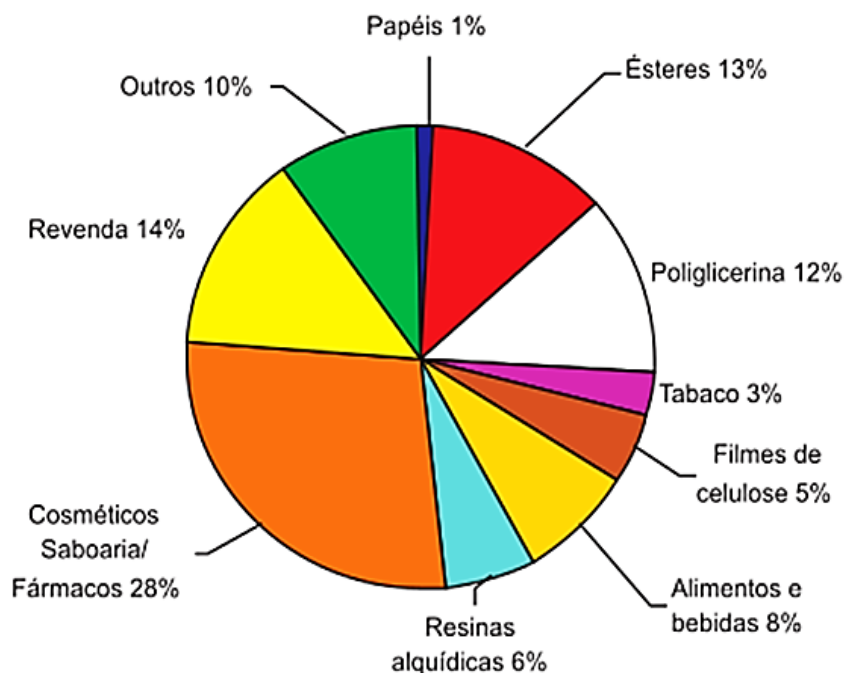


Fonte: Referência [31]

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas³¹.

A glicerina tratada (grau USP (³²A sigla USP significa *United States Pharmacopeia* (Farmacopeia dos Estados Unidos) e é atribuída a matérias-primas que podem ser utilizadas tanto para uso externo como para uso interno (podem ser ingeridas)) ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas. A **Figura 22** mostra uma distribuição percentual de aplicações usuais da glicerina³¹.

Figura 22 – Principais setores industriais de utilização da glicerina

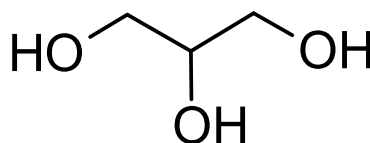


Fonte: Referência [31]

1.2.2 Composição química

Na fase glicerina decantada oriunda do processo de produção do biodiesel, o componente de maior importância é o glicerol, representado pela fórmula estrutural a seguir:

Figura 23 – Fórmula estrutural do glicerol



Fonte: Construída pelo autor no software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

A fase glicerina decantada é constituída, além do glicerol (o componente fundamental); também por sabões, excesso de base (também na forma de ânions alcoóxidos, R-CO^-) e álcool, existe a possibilidade de ocorrer à presença de mono e diacilgliceróis, oriundos de etapas não completadas da transesterificação, devido à presença ser detectada na fase biodiesel, possibilitando também vestígios remanescentes na fase glicerina, pelo contato da interface durante o processo de

decantação. A presença de água (umidade), cinzas, sódio, fósforo, cálcio, foram detectadas em amostras de glicerina coletadas em indústrias localizadas nas principais regiões produtoras do Brasil, deve-se aos diferentes tipos de métodos de transesterificação e outros tipos de triglicerídeos usados, como o óleo de soja e o sebo bovino e tipos de catalisadores empregados. Deve-se salientar a admissível presença de impurezas inerentes a matéria-prima triglicerídeos, além de ácidos graxos livres, fosfolípidios, cerídeos, entre outros, (lipídeos totais) ^{3,17,33}

Em relação à composição estatística quantitativa foi estimada em uma pesquisa realizada com 41 (quarenta e uma) (¹N = 41) amostras de glicerina coletadas em 16 indústrias localizadas nas principais regiões produtoras do Brasil. As análises foram executadas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, utilizando os métodos oficiais para analisar os parâmetros estudados³³. Os resultados estão dispostos na **Figura 24**.

Figura 24 – Tabela dos valores médios e variações de pH e principais componentes de fases gliceras produzidas em usinas de biodiesel do Brasil

Parâmetro	Média ¹	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g kg ⁻¹)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg kg ⁻¹)	541	17	2.111
Cálcio (mg kg ⁻¹)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

¹N = 41

Fonte: Referência [33]

1.2.3 Propriedades físicas e químicas

A terminação glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) aplica-se apenas à substância pura, mesmo que o termo glicerina seja bastante aplicado aos produtos comerciais, contendo pelo menos 95% de glicerol. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a fase glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica suportou tratamento ácido para

neutralização do catalisador (base: KOH ou NaOH) e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, álcool (metanol/etanol) e sais dissolvidos³¹.

Na **Tabela 4** são indicadas as principais propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 4. *Propriedades físicas e químicas do glicerol*

Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	18,17
Ponto de ebulição (°C)	290
Densidade (g mL ⁻¹) (20 °C)	1,261
	0,33 (50 °C)
Pressão de vapor (Pa)	526 (100 °C)
	6100 (200 °C)
Viscosidade dinâmica (Pa.s) a 20 °C	1,499
Ponto de fulgor (°C)	
(Copo fechado de Pensky-Martens)	199
Ponto de inflamação (°C)	204
Temperatura de autoignição (°C)	429

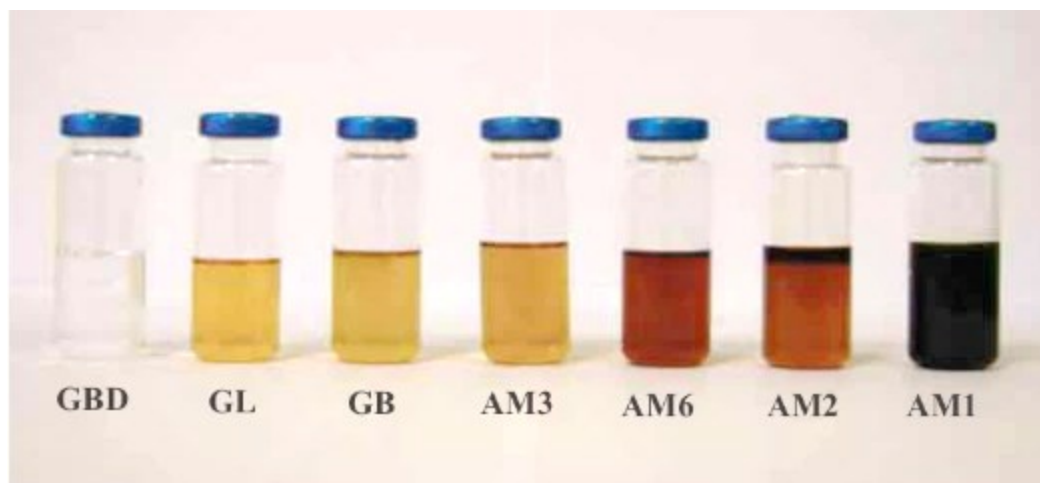
Fonte: Adaptada pelo autor – Referência [34] e [35]

A diferença de qualidade entre amostras de glicerina provenientes dos processos de síntese de biodiesel torna-se clara quando é verificado o teor de glicerol. Por esta causa, a determinação deste parâmetro é o ensaio de maior importância para classificar as amostras de glicerina e estipular seu valor de mercado. Contudo, o ensaio de determinação do teor de glicerol não oferece informação suficiente para atestar a qualidade de uma amostra de glicerina. Exceto no caso da GBD (Glicerina Bidestilada), em que o tratamento e a purificação são realizados até a obtenção de uma com aparência nitidamente diferente da GL (Glicerina Loira) e GB (Glicerina Bruta), apenas com a determinação do teor de glicerol fica difícil obter maiores

conclusões acerca da qualidade do produto; ou seja, fica difícil estabelecer se uma amostra de glicerina com teor de glicerol em torno de 80% advém de um processo de produção e separação altamente eficientes ou se este teor foi obtido pelo posterior tratamento da glicerina. Portanto, a determinação de outros parâmetros como aspecto (aparência), água, pH, MONG (Matéria Orgânica Não Glicerol), teor de metanol, teor de cinzas, são importantes como critérios físicos e químicos de qualidade³⁴.

A aparência (aspecto) pode ser notada, pelo método visual (análise sensorial), o estado físico da amostra, cor e a formação de fases ou depósitos. A **Figura 25** mostra o aspecto visual das amostras (AM)³⁴.

Figura 25 – Aspecto visual das amostras de glicerina analisadas em pesquisa.



GBD: Glicerina Bi-destilada

GL: Glicerina Loira

GB: Glicerina Bruta

AM3: Amostra 3 de Glicerina Bruta

AM6: Amostra 6 de Glicerina Bruta

AM2: Amostra 2 de Glicerina Bruta

AM1: Amostra 1 de Glicerina Bruta

Fonte: Referência [34]

No ensaio realizado, a diferença mais significativa entre as amostras está na cor. Enquanto a GBD (padrão de análise) é transparente, as demais amostras de glicerina ainda apresentam coloração advinda do óleo vegetal e do processo de transesterificação. As amostras de GL apresentam coloração clara ao passo que as amostras de GB, que possuem maior quantidade de MONG e outras impurezas apresentam uma coloração mais escura. Em todas as amostras analisadas, em

nenhum caso houve formação de material precipitado, entretanto, foi observado que a AM1 está no estado sólido (pastoso) e a AM2, por sua vez, apresenta duas fases³⁴.

Na **Tabela 5**, onde estão compilados os resultados dos parâmetros analisados³⁴.

Tabela 5. *Compilação dos resultados de todos os ensaios realizados nas amostras de glicerina provenientes de usinas de biodiesel*

	Glicerol/ %(m/m)	MONG/% (V/V)	Água/ % (m/m)	Metanol/ % (m/m)	Cinzas/ % (m/m)	pH	EDX	Aparência
GL	78,09	2,70	13,46	0,478	5,03	6,30	Cl	Líquida, amarela
GB	47,84	39,22	4,77	2,218	3,70	10,71	--	Líquida, amarela
GBD	97,88	0	1,60	<LQ**	0,01	6,93	--	Líquida, incolor
AM1	46,27	26,66	8,65	3,030	11,0	10,18	P; Ca; K	Sólida, marrom escuro
AM2	64,53	12,77	13,26	1,370	7,08	3,21	S; Ca	Líquida, marrom, duas fases
AM3	82,23	3,33	3,65	0,019	9,26	6,03	S; Ca; Fe	Líquida, amarela
AM4	64,17	Nd*	6,37	0,430	6,20	10,43	P; K	Sólida, marrom escuro
AM5	78,32	4,72	5,47	0,090	8,33	6,11	Cl	Líquida, marrom
AM6	55,76	35,83	2,91	2,852	3,97	10,35	--	Líquida, marrom

EDX: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva)*

* A quantidade de MONG na amostra 4 não foi determinada, pois não foi observada separação de fases no ensaio sendo impossível apresentar um valor para este parâmetro.

** LQ: limite de quantificação do método.

Fonte: Referência [34]

Outra pesquisa relevante realizada e publicada por outros pesquisadores consiste na caracterização da fase glicerina de biodiesel para produção de meios de suplementação alimentar, onde possibilita o uso em nutrição animal agropecuária, linha de pesquisa muito observada na produção científica que visa à aplicação direta da fase glicerina. Algumas características físicas e químicas relevantes observadas no trabalho foram à viscosidade, o calor de combustão, o teor de carbono e de metais, fósforo e enxofre. A viscosidade das fases glicéricas decantadas antes de qualquer

tratamento variou de 8,46 a 8,80 cs (*centistokes*) e 26,5 cs para a glicerina de WVO (do inglês: *waste vegetable oils*, tradução: óleos vegetais residuais). O calor de combustão variou de $(1,86 \times 10^3 \text{ a } 20,5 \times 10^3) \text{ kJ kg}^{-1}$ e $25,2 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$ para a fase glicerina de WVO. O teor de carbono foi em média cerca de 25% e o de metais Ca, K, Mg, Na, P e S estavam presentes em pequenas quantidades de 4 a 163 ppm, com exceção de sódio, que atingiu em média pouco mais de 1%, devido ao resíduo do catalisador metilato de sódio, oriundo de NaOH³⁶.

1.2.4 Processos de tratamento da fase glicerina – histórico

Os processos de tratamento da glicerina surgem bem depois da invenção do motor do ciclo Diesel, e do início do desenvolvimento do biodiesel.

Rudolf Diesel, inventor dos motores que levam seu nome, atestou o sucesso do uso de óleo de amendoim como combustível. O caso ocorreu na Exposição Mundial de Paris, em 1900³⁷. A companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. Essa experiência foi tão afortunada que apenas alguns dos presentes perceberam as circunstâncias em que a experiência havia sido conduzida. O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação^{37,38,39}.

Só houve avanços na perspectiva do uso de combustíveis derivados de produtos orgânicos a partir do momento em que se percebeu que a remoção do glicerol da molécula original de óleo vegetal (triglicerídeo) gerava um combustível muito mais adequado para os motores do ciclo diesel; pois o glicerol, com o passar do tempo, diminui a vida útil do motor e funcionamento pleno das engrenagens durante o ciclo de combustão. Esse processo teve início, quando o belga George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, descobriu o processo de transesterificação, a reação que permite a obtenção do biodiesel moderno. A descoberta de Chavanne foi patenteada na Bélgica em 1937, e logo ganhou aplicação prática. No ano seguinte, o biodiesel obtido com a reação foi usado para movimentar os ônibus de uma linha entre as cidades de Bruxelas e Louvain.^{37,38,39}

Nos tempos atuais, devido à grande demanda de coproduto glicerina oriunda da fabricação de biodiesel, pela já consolidada reação de transesterificação, existem

relatos de diversas pesquisas e aplicações de tratamento da glicerina ao longo dos anos 1990, 2000 em diante, onde se observa a preocupação de estabelecer metas de gerar valor agregado a esse produto, portanto se estabelece o fomento, para os métodos e tecnologias físicas e químicas de purificação e separação da fase decantada de glicerina⁴⁰.

Na **Tabela 6** são apresentados além das suas vantagens e desvantagens de importantes tecnologias usadas na purificação da fase glicerina, assim como os pesquisadores e anos das publicações das pesquisas, entre os anos de 1996 e 2017, segundo estudos de levantamento³⁹.

Tabela 6. *Vantagens e desvantagens de tecnologias usadas no tratamento da fase glicerina, pesquisas e anos das publicações*

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Pesquisadores; anos das publicações
Filtração com membrana	- Baixa exigência energética; - Simplicidade de operação; - Facilidade de ampliação e controle da unidade; - Compatível com meio ambiente; - Grande flexibilidade de operação.	- Não totalmente otimizado para escala industrial; - Pouco explorada.	Jeromin, et al.; 1996 Ardi, et al.; 2015 Zeynep, et al.; 2016
Destilação a vácuo	- Método estabelecido - Produção de glicerol de alta qualidade	- Exigência de alta energia; - Inviável para pequenas e médias empresas; - Alta manutenção; - Sensível para variações na alimentação.	Gerpen; 2005 Javani, et al.; 2012 Kong, et al.; 2016

Troca iônica	- Baixo custo inerente - Facilidade de ampliação da unidade	- Lavagem com água requer tratamento - Inviável para glicerol com alto teor de sais	Carmona et al.; 2009 Ortega et al., ; 2016
Tratamento Químico	- Usado como um pré-tratamento (neutralização) - Produz subproduto de alta qualidade (ácidos graxos) - Remoção de sabões	- Acidificação repetida resultaria em baixo rendimento de glicerol - Requer mais purificação para produzir glicerol alta qualidade	Cai et al.; 2013 Dhabhai et al.; 2016
Adsorção	- Redução da cor - Remoção de matéria orgânica e polímeros - Simplicidade de projeto e operação	- Ineficiente para remover outras impurezas	Humson et al., 2013 Largitte e Pasquier, 2016 Uddin, 2017

Fonte: Adaptada pelo autor – Referência [40]

Para relacionar a qualidade e eficiência do método de tratamento é descrito na **Figura 27**, o percentual de glicerol nas fases glicerinas tratadas, e a referência da publicação com os pesquisadores e anos de divulgação³⁹.

Figura 27 – Percentual de glicerol de fases glicerinas tratadas por diferentes tecnologias

Técnica	% Glicerol	Referências
Destilação a vácuo	51,4	Ooi <i>et al.</i> , 2004
	96,6	Yong <i>et al.</i> , 2001
Troca iônica	94,19	Lopes <i>et al.</i> , 2014
Filtração com membrana	89,6	Medeiros <i>et al.</i> , 2015
Tratamento Químico	93,3	Kongjao <i>et al.</i> , 2010
Adsorção	96,2	Mota <i>et al.</i> , 2012
Tratamento Químico e Adsorção	96,2	Manosak <i>et al.</i> , 2011
	97,5	Dhabhai <i>et al.</i> , 2016

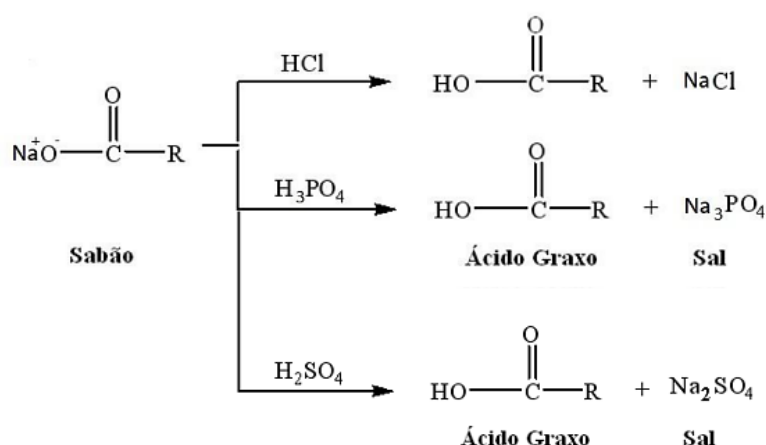
Fonte: Referência [40]

1.2.5 Reações químicas peculiares aos processos de tratamento da fase glicerina

As reações químicas inerentes aos processos de tratamento da glicerina decantada de transesterificação via catálise alcalina, se inicia na primeira etapa de tratamento químico, a neutralização por ácido; uma vez que ela se encontra com uma elevada basicidade, devido a presença de subprodutos oriundos da saponificação, excessos de catalisador (NaOH ou KOH) e alcóxidos. Portanto, a neutralização que compreende uma pré-purificação da glicerina, é uma hidrólise ácida, onde o ácido reage com os estearatos de ácidos graxos (sabões) formando então os ácidos graxos e respectivos sais. Em temperatura ambiente a glicerina pré-tratada deposita-se na parte inferior do funil de decantação e os ácidos graxos na parte superior, podendo desta forma separar a glicerina, por meio da cristalização dos sais de ácidos usados no tratamento com os cátions oriundos do catalisador alcalino^{40,41,42}.

Na **Figura 28** são exemplificados por meio de equações químicas, utilizando como exemplo de neutralização: ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H₃PO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), conforme pesquisas^{40,41,42} realizadas, e utilizando estereatos graxos de sódio oriundos catálise alcalina via NaOH.

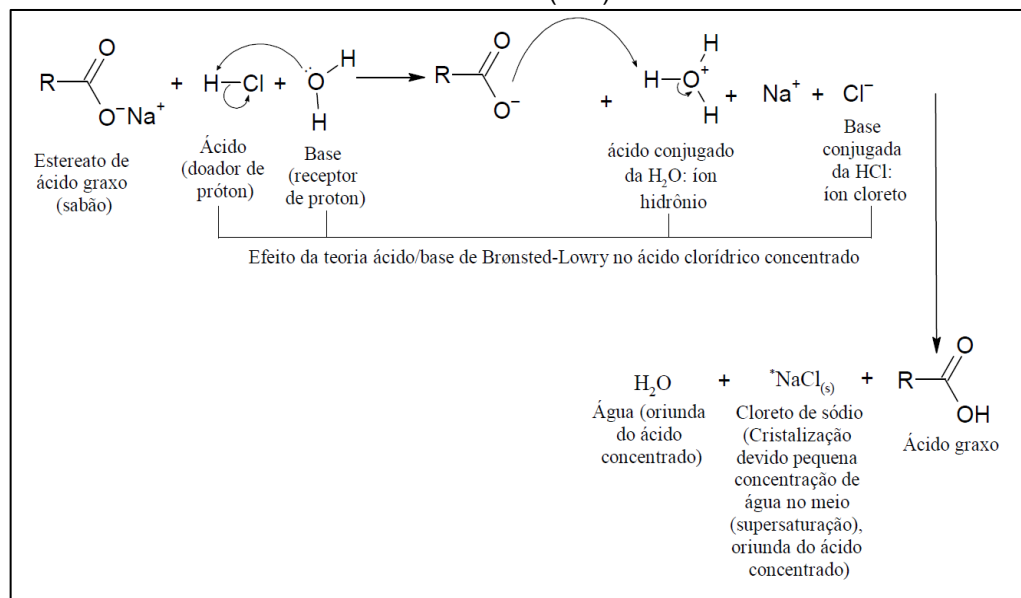
Figura 28 – Hidrólise ácida com os ácidos HCl, H₃PO₄ e H₂SO₄ formando ácidos graxos e sais: NaCl; Na₃PO₄; Na₂SO₄



Fonte: Adaptada pelo autor – Referência [40], [41] e [42]

Para compreensão do mecanismo geral de hidrólise serão deduzidos pelo autor, os mecanismos da hidrólise ácida com o HCl seguindo, a teoria ácido/base de Brønsted-Lowry⁴³, aplicada ao ácido concentrado (**Figura 29**).

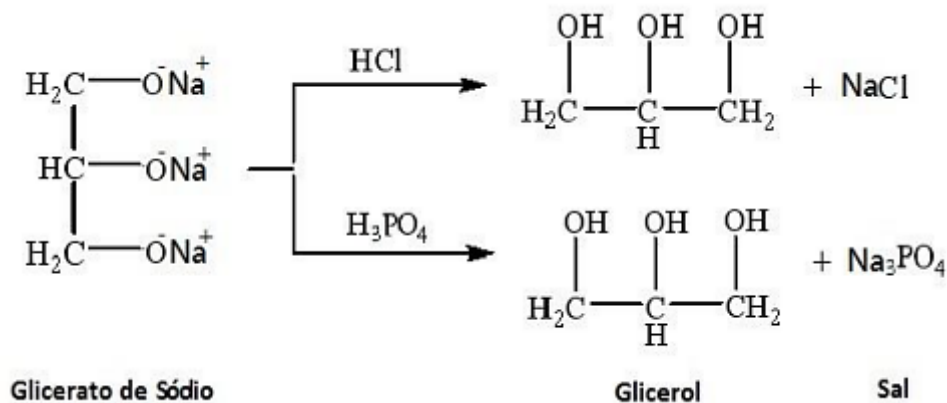
Figura 29 – Possível mecanismo de hidrólise ácida dos estereatos de ácidos graxos com ácido clorídrico (HCl)



Fonte: Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10], [40], [41] e [42] e [43]

Devido à alta alcalinidade da fase glicerina decantada do biodiesel, ocorre também a formação do glicerato de sódio (**Figura 30**), que reage com o ácido e forma o glicerol e o respectivo sal^{41, 42}.

Figura 30 – Hidrólise ácida do glicerato de sódio, formando glicerol, NaCl ou Na₃PO₄



Fonte: Referência [41] e [42]

Uma vez obtida à glicerina pós, decantação e/ou centrifugação, ela pode ser submetida a diversos tratamentos de purificação, (como observado anteriormente nos processos de tratamento da fase glicerina), para a melhoria da qualidade em relação ao teor de glicerol, obtém-se, portanto a glicerina loira, que pode ser submetida a diversas transformações químicas na síntese de diversos produtos de grande valor agregado, tanto biocombustíveis, aditivos a biocombustíveis e matérias-primas de diversos produtos[grifo nosso].

1.2.5.1 Aplicação de glicerina coproduto em processo de produção de biogás

Um método de aplicação de glicerina coproduto vem sendo usado como suplemento e/ou substrato em processo de produção de biogás por processos bioquímicos microbiológicos anaeróbicos (em ambientes com ausência de oxigênio), uma vez que a molécula de glicerol após sofrer hidrólise, catalisada por enzimas produzidas por espécies de bactérias na fase acetogênica produzindo: acetato na forma protonada como ácido acético; o hidrogênio e dióxido de carbono (**Figura 31**). O processo de produção de biogás, por fermentação anaeróbica, segue quatro etapas, (em algumas coexistem entre si, como no caso da degradação do glicerol)⁴⁴:

- Hidrólise - “quebra” de moléculas orgânicas complexas (“polímeros”): (exemplos: carboidratos, lipídeos e proteínas) em moléculas simples (“monômeros”) (exemplos: monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos).
- Acidogênese - os “monômeros” formados na hidrólise são convertidos em ácidos orgânicos mais simples de 1 a 5 carbonos, exemplos: ácidos butírico, propiônico e acético; assim como: álcoois e dióxido de carbono.
- Acetogênese - os produtos da fase acidogênica servem de substrato para espécies de bactérias acetogênicas, convertendo enzimaticamente, em acetato/ácido acético, entre outros produtos.
- Metanogênese – as bactérias metanogênicas, transformam hidrogênio, dióxido de carbono ou compostos constituídos por carbono como: metanol,

monóxido de carbono e acetato em: metano, água, bicarbonato, entre outros compostos.

Vale ressaltar, que o glicerol, também pode ser da própria matéria orgânica, da hidrólise de seus triglicerídeos, (que libera também ácidos graxos), como foi definido no início e explanada a reação química na (**Figura 31**), portanto, um acréscimo de glicerol oriundo de produção de biodiesel serve como suplementação do processo biodigestor da biomassa, que segundo estudos, a concentração de gás metano chegou a 72 % em uma amostra de biogás, com adição de 3% de glicerina residual, em lodo de estação de tratamento de efluentes^{44,45}.

Figura 31 – Reação de hidrólise do glicerol – degradação anaeróbica acetogênica



Fonte: Adaptada pelo autor – Referência [44]

A reação de hidrólise do glicerol, assim como as demais reações acetogênicas são endergônicas, (não espontâneas), o sistema adquire energia livre⁹, e possuem a variação de energia de Gibbs maior que zero, positivo ($\Delta G > 0$), portanto dependendo da energia livre, liberada através dos metabolismos de microrganismos, nas fases anteriores, da hidrólise e acidogênese⁴⁴.

Na fase acetogênica existe também, uma redução exergônica pelos microrganismos homoacetogênicos de H_2 e CO_2 em ácido acético e água, constituindo em um equilíbrio químico, onde pode haver um deslocamento no sentido dos reagentes, devido a um aumento na concentração de ácido acético oriundo da degradação do glicerol (**Figura 31**). Essa reação é descrita na **Equação 3**:⁴⁴

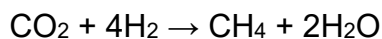
(3)



O dióxido de carbono (CO_2) e o hidrogênio (H_2) produzidos pela transformação anaeróbica do glicerol (**Figura 31**) poderão (de modo diferente) produzir metano (CH_4) e água (H_2O), pela atividade enzimática das espécies de bactérias, responsáveis pela fase de metanogênese, segundo descrito na reação (**Equação 4**). Essa reação é

categoricamente exergônica, com $\Delta G_f' = -131,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, espontânea, promovendo liberação de energia⁴⁴.

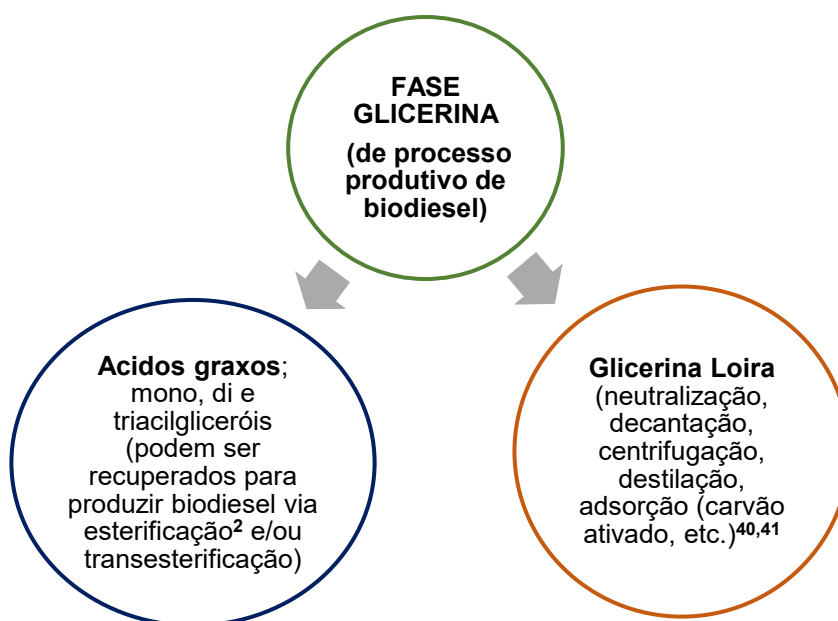
(4)



1.2.6 Produtos dos processos de tratamento da fase glicerina e suas aplicações

Por meio do fluxograma (**Figura 32**) são apresentados alguns dos principais produtos dos processos de tratamento da fase glicerina de processo produtivo de biodiesel:

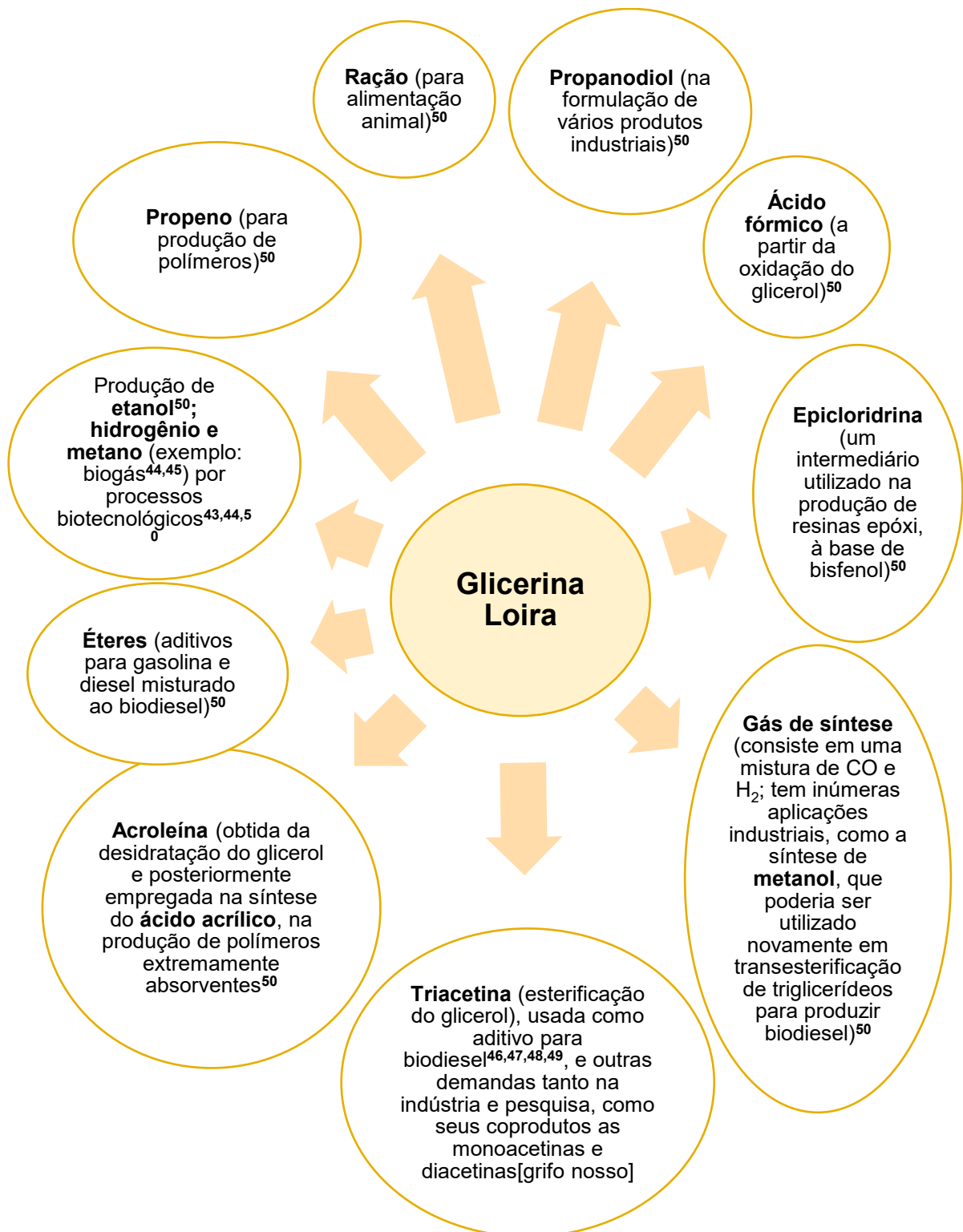
Figura 32 – Fluxograma dos produtos de relevância recuperados obtidos da fase decantada



Fonte: Autor – Referências [2], [40], [41]

Na **Figura 33** são apresentados os produtos e as possíveis aplicações dos produtos obtidos da glicerina loira oriunda da purificação da fase decantada:

Figura 33 – Produtos obtidos da glicerina loira e aplicações



Fonte: Autor – Referências [44], [45], [46], [47], [48], [49] e [50]

1.2.7 Uma visão comparativa dos processos químicos para o tratamento da fase glicerina

Para se estabelecer uma visão comparativa em relação aos processos químicos até agora descritos, nessa monografia, em relação às etapas de tratamento da fase glicerina de biodiesel, foi elaborada a **Tabela 7**, em que se estabelecem as vantagens, desvantagens, rendimentos, estimativa econômica, e duas possíveis transformações químicas de aplicações da glicerina tratada (glicerina loira).

Tabela 7. Visão comparativa dos processos químicos da fase glicerina

Processo químico	Hidrólise ácida da fase glicerina ^{40,41,42}	Esterificação (ou acetilação) da glicerina biodiesel tratada (síntese das acetinas, di e triacetina) ^{46,47,48,49,50}	Produção de hidrogênio e metano no biogás (Hidrólise anaeróbica acetogênica do glicerol) ^{44,45}
Vantagens	- Já usada pela indústria de biodiesel como pré-tratamento. - Eficiente na separação dos ácidos graxos pela transformação dos sais estearatos (sabões).	- Triacetina pode ser utilizada como um aditivo para o biodiesel, para melhorar autonomia e reduzir emissões gasosas de poluentes. - As acetinas podem ser usadas na síntese de acetato de metila, que pode ser usado como solvente orgânico, entre outras aplicações de interesse.	- Não exige elevada pureza da glicerina. - Pode ser utilizada como substrato/suplemento na produção do biogás. - Os ácidos graxos presentes na fase glicerina depois de neutralizada podem ser também degradados gerando biogás, não necessitando separação por decantação/centrifugação.
Desvantagens	- Requer outros meios de purificação para elevar a pureza da glicerina obtida.	- A reação não seletiva para obtenção de somente triacetina.	- Tempo de reação elevado, podendo se estender a mais de 20 dias. - Dificuldade de posterior isolamento e armazenagem do hidrogênio obtido, demandando processos industriais de separação gases, para obtenção do

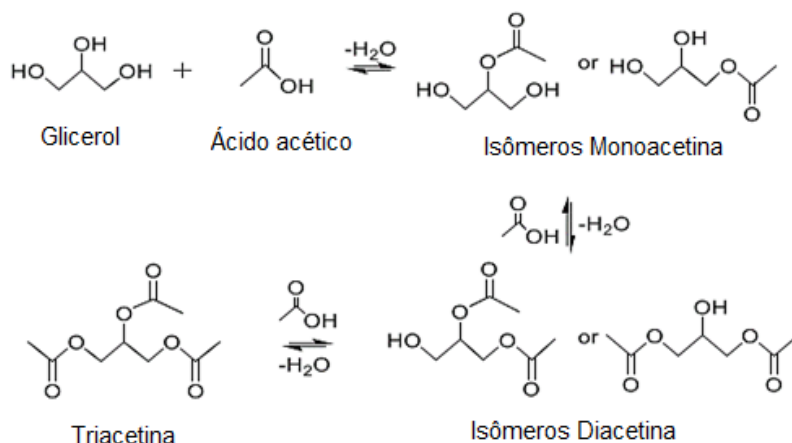
H ₂ puro.			
Rendimento	Existe na literatura relatos, que o processo aliado a método de adsorção de glicerina obtida com 97,5 % de pureza.	Com os catalisadores Líquidos Iônicos, houve 99% de conversão de glicerol, e 95% de rendimento combinado a mono, di e triacetinas.	Adição de glicerina de 3 %, (com relação à quantidade total de amostra), em uma pesquisa, que apresentou um incremento de 81,4 % na produção de biogás.
Estimativa econômica	Economicamente viável com diversas aplicações industriais.	Devido ao elevado custo do processo de purificação da glicerina loira (para ser similar e comercialmente competitiva em relação a glicerina obtida industrialmente), as pesquisas têm focado na valorização/transformação do glicerol, uma alternativa é a esterificação.	Devido ao processo demandar o reaproveitamento de resíduos que podem ser conjuntamente degradados no processo e gerar biogás, ele é economicamente viável, e existe um benefício econômico, pois o processo todo, é um método de tratamento resíduos biodegradáveis (sem valor agregado) de potencial poluição aquática, (se forem descartados em efluentes de maneira incorreta)[grifo nosso].

Fonte: Autor – Referência [40], [41], [42], [44], [45], [46], [47], [48], [49] e [50]

1.2.8 Aplicação da glicerina loira na produção de triacetina

Um meio de geração de valor agregado para a glicerina, coproduto de biodiesel, é a sua transformação em triacetina por meio de esterificação do glicerol com ácido acético (acetilação), onde este produto pode ser utilizado com aditivo para melhoria da qualidade do biodiesel, elevando o número de cetanos (NC), visando minimizar emissões de gases poluentes, provenientes de sua queima, levando uma melhor autonomia nos motores – menor consumo de combustível, menor emissão de CO, conforme resultados obtidos em pesquisa⁴⁶. A **Figura 34** apresenta o esquema de reação para a produção de acetinas a partir da esterificação do glicerol.

Figura 34 – Esquema de reação para a produção de acetinas da esterificação de glicerol com ácido acético



Fonte: Adaptada pelo autor - Referência [46]

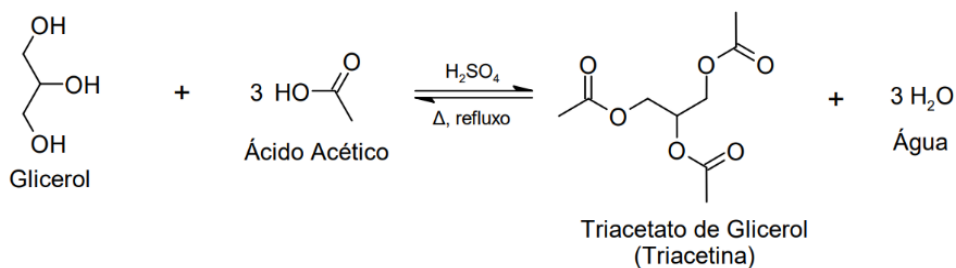
Sua síntese é possível por dois meios, que vem sendo estudados com frequência: uma é a reação de acetilação do glicerol com anidrido acético e outro a esterificação com o ácido acético (Método de *Fischer-Speier*⁴⁸). A produção de triacetina por meio da reação com ácido acético é promissora pelo fato que o reagente tem amplo uso industrial, e o processo de produção do ácido é econômico, viável e menos poluente; pelo processo Cativa (1990) desenvolvido pela BP Chemicals LTD, que utiliza um catalisador de Irídio⁵¹.

A catálise homogênea ácida por ácido mineral, a exemplo por meio de ácido sulfúrico é uma alternativa aceitável, se ele for separado de forma quantitativa da

mistura homogênea dos produtos e coprodutos, por meio de reação de precipitação H_2SO_4 em CaSO_4 , por meio de aplicação de CaO (óxido de cálcio), para otimizar aplicação da triacetina como aditivo ao biodiesel e na mistura diesel de petróleo/biodiesel (como distribuído no Brasil)[grifo nosso].

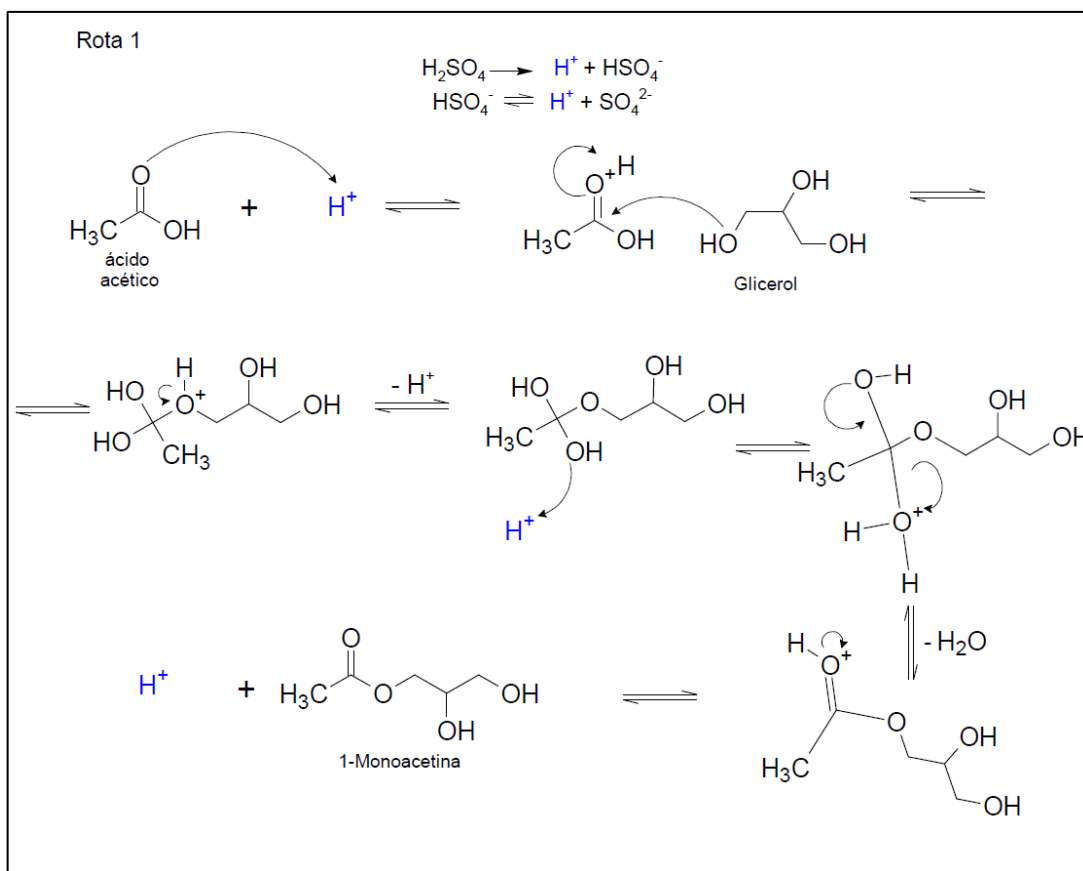
Nas **Figuras 35 a 38** são apresentadas as reações, as etapas e mecanismos da reação de esterificação do glicerol (presente na glicerina loira coproduto da produção de biodiesel), com o ácido acético glacial, catalisada pelo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

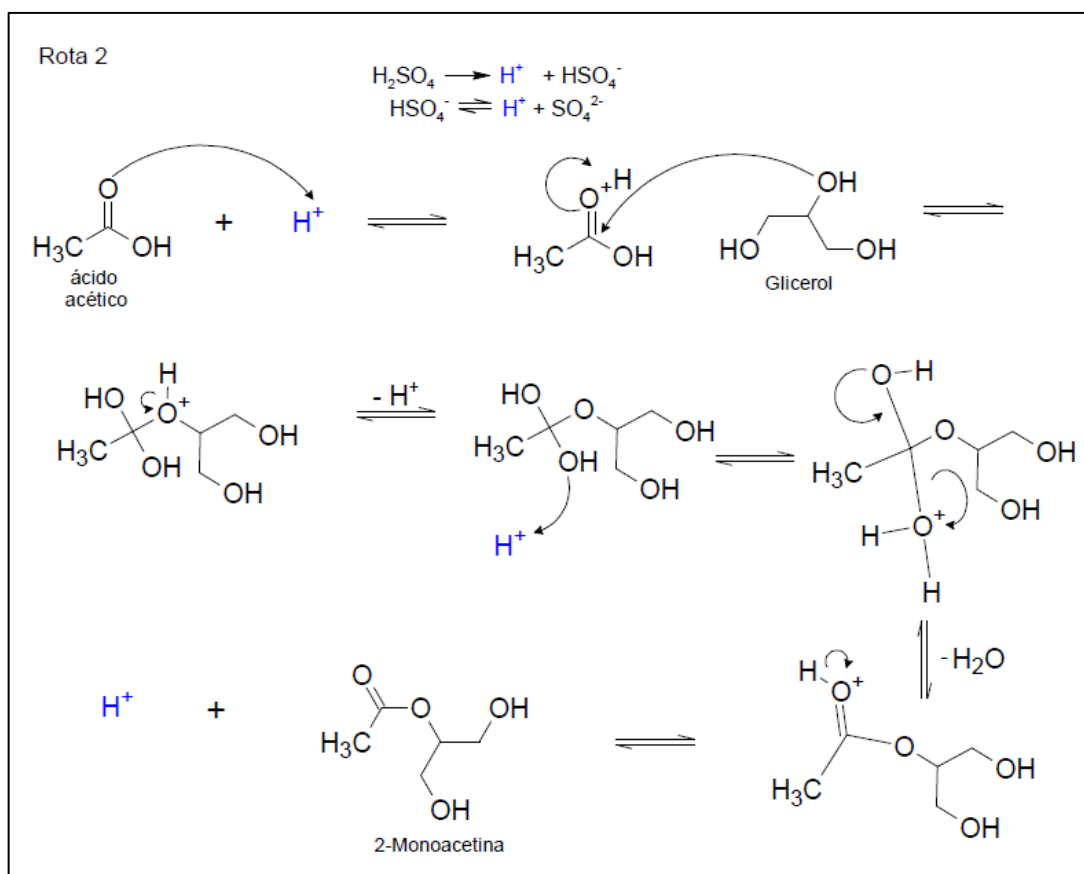
Figura 35 – Equação geral da reação de esterificação do glicerol



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

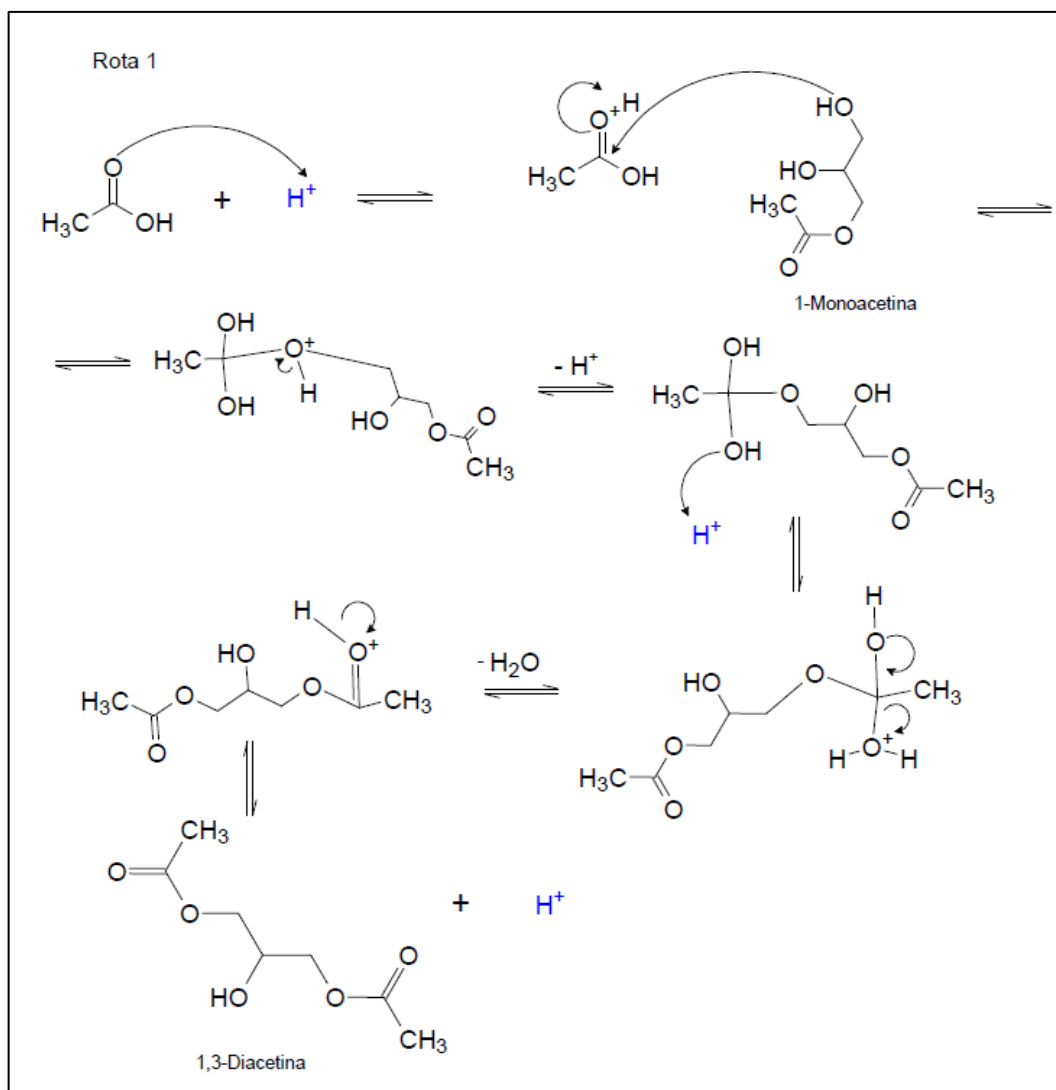
Figura 36 – Etapa 1: mecanismo da reação de esterificação do glicerol (rota 1 e 2)

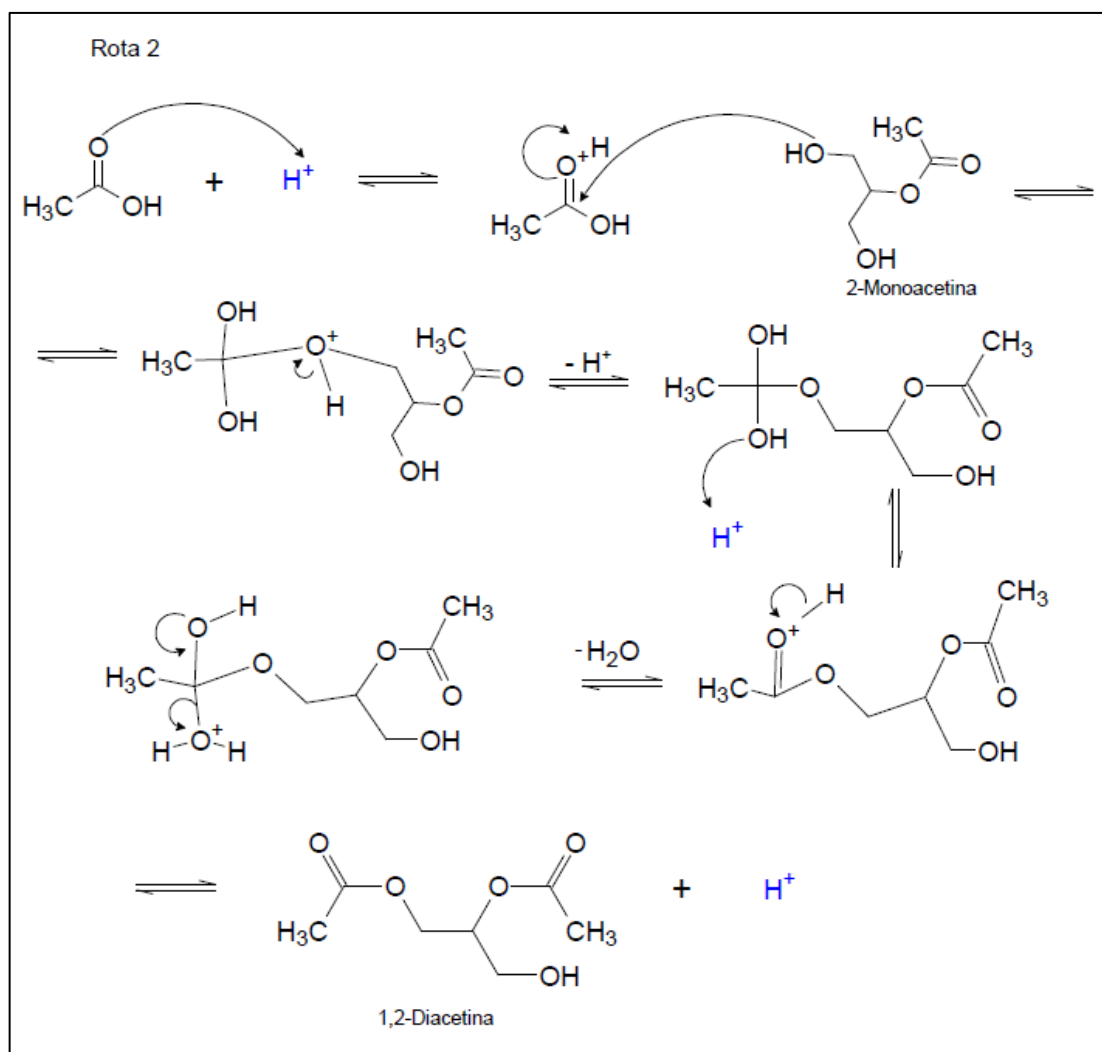




Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

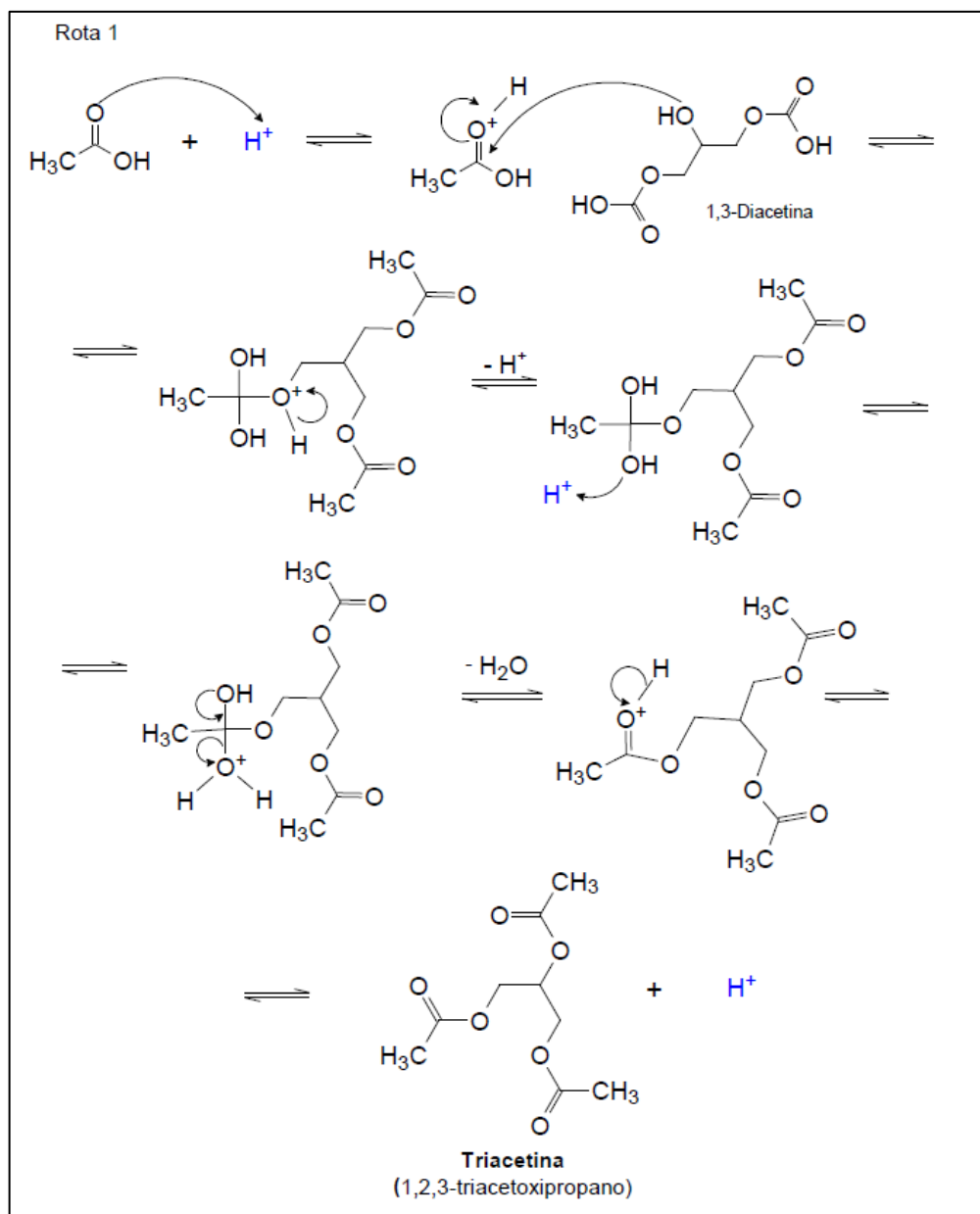
Figura 37 – Etapa 2: mecanismo da reação de esterificação do glicerol (rota 1 e 2)



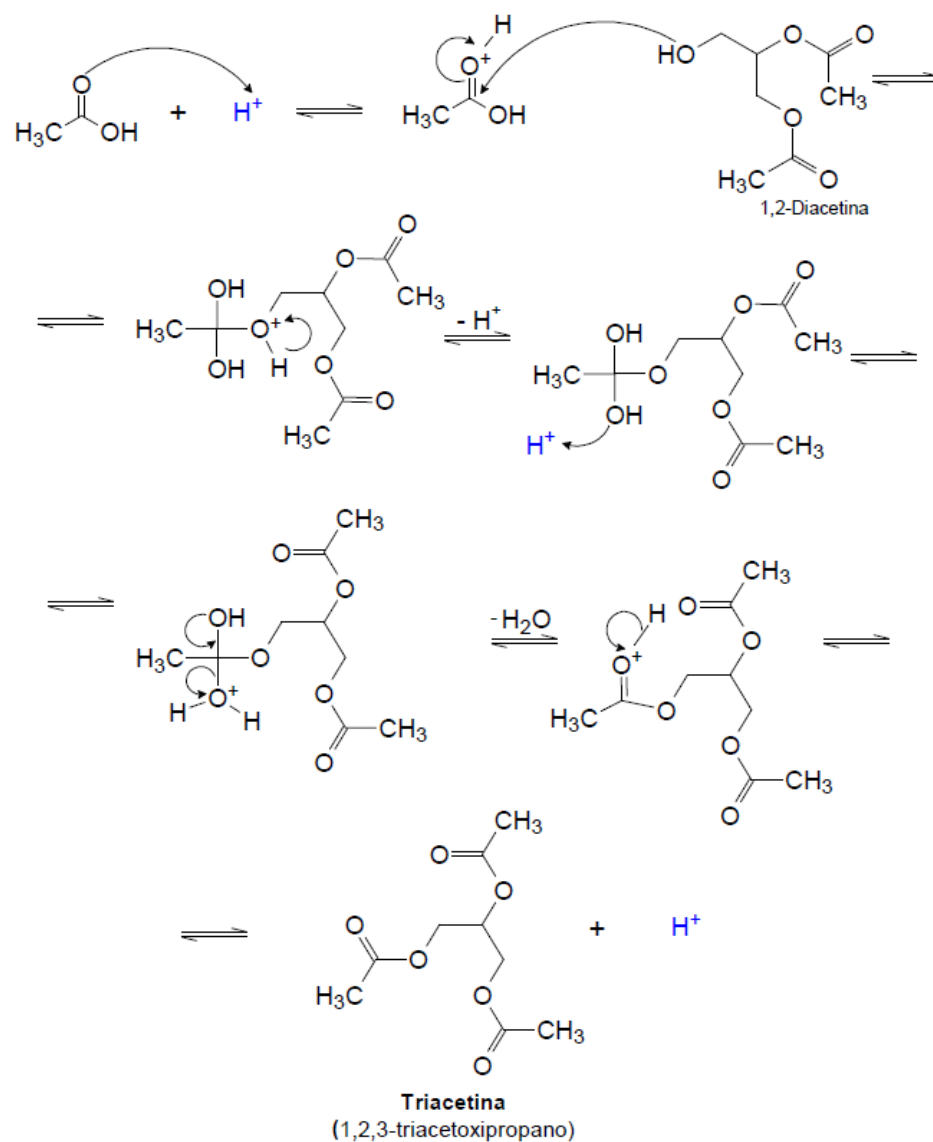


Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

Figura 38 – Etapa 3: mecanismo da reação de esterificação do glicerol (rota 1 e 2)



Rota 2



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) – Referência [10]

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Obter 1,2,3-triacetoxipropano (triacetina) utilizando propan-1,2,3-triol obtido de fase glicerina decantada e tratada de processo produtivo de biodiesel via catálise básica (metanólica) de óleo residual com KOH.

2.2 ESPECÍFICOS

- ETAPA 1 – Tratar a fase glicerina decantada para retirada de subprodutos indesejados e obtenção de fase com elevado teor de glicerol.
- ETAPA 2 – Obter 1,2,3-triacetoxipropano (triacetina) através acetilação (Método de Fisher-Speier).
- ETAPA 3 – Verificar os resultados utilizando: Cromatografia em Camada Delgada, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas e Balanço de Massa dos Processos.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes: Glicerina P.A. (99,5% (m/m)); Ácido acético glacial P.A.; Ácido sulfúrico concentrado (98% (m/m)); Ácido clorídrico concentrado 37% (m/m) P.A.; Fase glicerina decantada de biodiesel metílico via catalise alcalina de óleo residual (usado em frituras); Termômetro; Balão de fundo redondo 125 mL com duas bocas; Pera de borracha; Pipeta graduada; Micropipeta; Cacos de porcelana; Rolhas; Condensador; Mangueiras; Bomba de água para aquário; Manta aquecedora com contato de aquecimento redondo, Manta aquecedora com agitação magnética; Agitador magnético, Suporte universal; Capela de exaustão de gases e vapores; Béquer; Agitador magnético e imã; Balança semi-analítica ($\pm 0,0001$ g); Garras; Mufas; Recipiente com água e gelo; Centrífuga digital; Bomba de vácuo; Papel de filtro qualitativo; Funil Büchner; Anel de vedação de Borracha; Mangueira; Kitasato; Hexano (mistura de isômeros) P.A. (UV/HPLC); Éter dietílico P.A.; Iodo ressublimado P.A.; Cromatoplaça de papel revestida de sílica; Papel indicador universal de pH; Óxido de cálcio P.A.; Sílica – Rhodia®.

3.1.1 Ensaios experimentais com glicerina P.A. – acetilação (método de Fisher-Speier) para produção de triacetina

Para determinação das quantidades reacionais ideais para a realização da reação para obtenção das acetinas foram realizados ensaios experimentais com glicerina P.A. no intuito de encontrar a melhor proporção para o processo com propan-1,2,3-triol contido na fase glicerina.

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se ácido acético glacial e glicerina P.A., depois de ligeira agitação da mistura, adicionou-se (para reação) de maneira lenta, com auxílio de uma pipeta graduada e pêra de borracha, ácido sulfúrico concentrado, (as quantidades, estão descritas na **Tabela 8**. A reação foi submetida a aquecimento sob refluxo **Figura 39**.

Figura 39 – Sistema de refluxo para reação de esterificação



Fonte: Referência – Autor.

Esse protocolo foi seguido de maneira adaptada ao de MARQUES e colaboradores (2012) conforme prática experimental “*PARTE 3. Experimentos Seleccionados: 13. Síntese do Acetato de Etila (Método de Fischer-Speier)*” manual de “*Práticas de Química Orgânica*”⁴⁹; necessário para a reação de esterificação para obtenção de triacetato de glicerol. Como o protocolo foi adaptado resolveu-se para o presente trabalho apenas determinar a quantidade de glicerol (considerando a glicerina P.A.) e variar em quantidade mínima o catalisador (ácido sulfúrico).

Foram realizados 4 (quatro) procedimentos experimentais de esterificação com glicerina P.A, denominados **testes 1.0, 1.1, 1.2 e 1.3**. As reações foram realizadas em sistema de refluxo e executadas em tempo de 3 horas com controle de temperatura do meio reacional entre $100 \leftrightarrow 117\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguindo a orientação teórica⁵⁴, que sugere, que para um melhor rendimento de acetinas (mono, di e triacetina), com ênfase na triacetina, não se deve alcançar a temperatura de ebulição do ácido acético $\sim 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁵⁴.

São descritos na **Tabela 8** as quantidades expressas em volume dos reagentes e catalisador, utilizados nos Testes, utilizando a Glicerina P.A.:

Tabela 8. Quantidades testes utilizados para análise da melhor proporção reacional para obtenção das acetinas.

Proporções reacionais por MARQUES e colaboradores (2012) utilizando etanol	Etanol (mL)	Ácido acético (mL)	Ácido sulfúrico (mL)
	20	30	5,0

Adaptação:



Proporções reacionais por MARQUES e colaboradores (2012) utilizando etanol (adaptada)	Etanol (mL)	Ácido acético (mL)	Ácido sulfúrico (mL)
	4,0	6,0	1,0

Testes (ensaios realizados)	Glicerina P.A. (mL) ¹	Ácido acético (mL) ²	Ácido sulfúrico (mL)
1.0	4,5	20	1,0
1.1	4,5	20	2,0
1.2	4,5	20	3,0
1.3	4,5	20	4,0

¹teórico = aproximadamente 5mL; ²teórico = aproximadamente 18mL

Fonte: Referência – Autor.

3.1.2 Tratamento da fase glicerina decantada

Como a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel/glicerina não foi a finalidade do presente trabalho partiu-se da utilização de amostra de fase glicerina decantada de reação obtida pela reação de transesterificação de óleo residual com metanol, via catálise alcalina homogênea utilizando como catalisador o hidróxido de potássio (KOH)^{15,62}.

A fase glicerina decantada foi submetida à tratamento com ácido (HCl (37%)) em volume suficiente até levar o sistema à separação de fases. A fase glicerina loira foi submetida à agitação/homogeneização, sendo posteriormente centrifugados por 5 minutos, a 25 Hz (ciclos por segundo). Posteriormente separou-se cuidadosamente as fases utilizando-se pipeta.

Conforme recomendação na literatura⁴⁰, o volume final de glicerina foi submetido ao aquecimento (sob agitação magnética) e temperatura entre (65 ↔ 70) °C (ponto de ebulição do metanol 64,7 °C). A fase final, denominada glicerina loira, foi submetida a tratamento com carvão ativo (proporção em concentração de 3%_(m/m) de carvão ativado em relação massa da amostra de glicerina loira), filtração à vácuo e posterior medição de pH com papel indicador universal.

3.1.3 Ensaios experimentais com glicerina loira tratada – acetilação (síntese de um éster - método de Fischer-Speier) para produção de triacetina

A glicerina loira tratada com carvão ativo foi armazenada em um frasco apropriado, e assim foram executadas quatro reações, (de maneira análoga aos procedimentos realizados com glicerina P.A.), denominadas testes **2.0**, **2.1**, **2.2** e **2.3**.

Considerou-se o resultado da melhor reação (Teste 1.0) realizado com glicerina P.A. para determinar, bem como a densidade desta, como uma referência para estimar o volume e a massa de glicerina loira a ser utilizada nos ensaios experimentais correlatos (**Tabela 9**).

Tabela 9. Massas de glicerina loira tratada com carvão ativado adicionados para execução das reações

Testes	Massa teórica (g)	Massa pesada(g)/relativa ao volume de 13,5 mL
2.0	15,2145	15,2153
2.1		15,2332
2.2		15,2462
2.3		15,2837

Fonte: Referência – Autor

As quantidades em volumes de glicerina loira, ácido acético e ácido sulfúrico utilizadas para síntese de triacetina estão descritas na **Tabela 10**.

Tabela 10. Volumes aproximados de glicerina loira, ácido acético e ácido sulfúrico utilizados para cada síntese de triacetina correspondente aos testes

Testes	Glicerina loira (mL)	Ácido acético (mL)	Ácido sulfúrico (mL)
2.0	13,5	60	3,0
2.1			
2.2	13,5	60	2,0
2.3			

Fonte: Referência – Autor

Para as reações (testes) 2.1, 2.2 e 2.3, optou-se por reduzir o volume de catalisador H_2SO_4 , de 3 mL para 2 mL, haja vista a possibilidade de acidez remanescente na glicerina loira proveniente da etapa de tratamento da fase glicerina decantada.

3.1.4 Separação da fase triacetina pós-síntese

Foi pesada em balança semi-analítica, a massa estequiométrica de CaO (óxido de cálcio), correspondente ao volume de H_2SO_4 usado nos testes, segundo a reação: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaO}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}$, foi adicionado a fase (inclusa acetinas, catalisador (H_2SO_4 , água, entre outros), depois disso, a mistura foi aquecida em banho-maria em cerca de 60 °C com agitação magnética por 1h (hora), para garantir precipitação quantitativa estequiométrica em CaSO_4 , seguida por separação do precipitado por filtração a vácuo.

A parte líquida filtrada, foi acrescida uma massa de SiO_2 (mantida seca em estufa), pela proporção percentual de 3% (m/m) em relação, a massa total da fase triacetina, e submetida por agitação magnética por 1h, a sílica úmida foi removida por filtração à vácuo.

Ao filtrado, aplicou-se aquecimento/agitação magnética, por 30 min ~120 °C

(ponto de ebulição do ácido acético), por 30 min, para remoção do ácido acético excedente, seguido de aquecimento em sistema de kitasato, parcialmente fechado, acoplado a bomba de vácuo sob banho de areia (~120 °C), durante 30 minutos para eliminação de ácido acético.

Foi realizada uma reação de esterificação com Glicerina P.A. e Ácido Acético Glacial P.A., o **Teste 3.0** com o mesmo formato reagentes e quantidades de matéria e catalisador do **Teste 1.0** (para o Padrão de Referência para Curva de Calibração, CG/EM), e submetido ao processo supra descrito. Todos os procedimentos de separação foram aplicados as fases triacetina, dos testes 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA TRIACETINA

3.2.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A caracterização dos produtos foi realizada por análises de Cromatografia em Camada Delgada (CCD) tendo como eluentes hexano:éter dietílico (1:1), e como revelador utilizou-se iodo ressublimado, conforme protocolo referendado⁵². Os pontos das amostras dos diferentes testes e momentos de acompanhamento das reações foram aplicados por meio de tubos capilares em uma cromatoplaça de papel com superfície de sílica e fundo revestido de alumínio.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO

Em períodos após as reações, tanto para os produtos e coprodutos dos testes de reação de esterificação (1.0, 1.1, 1.2 e 1.3), quanto das reações de produção de acetinas de glicerol contido na glicerina loira (2.0, 2.1, 2.2 e 2.3), foram realizadas análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, as análises foram determinadas por transmitância à 128 scans e número de onda na faixa de 550 a 4000 cm⁻¹.

O espectrômetro FTIR (Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier) (**Figura 40**) utilizado para determinação foi fabricado pela Agilent

Technologies[®], e seu modelo é o Cary[®] 630 FTIR[®], seus dados foram interpretados por computador, em Sistema Operacional Microsoft[®] Windows[®] 10, utilizando o software MicroLabPC[®], localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), parte da infraestrutura dedicada à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico instalada no campus Pontal no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP) da UFU⁵³.

Figura 40 – Espectrômetro de absorção na região do infravermelho Agilent Technologies[®] Cary[®] 630 FTIR[®]



Fonte: Referência – Autor

3.2.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS – CG/EM

As amostras dos produtos/coprodutos dos testes 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3 (acetilação do glicerol presente na glicerina loira tratada) e 3.0 (Acetilação do glicerol da Glicerina P.A. (padrão analítico)) foram submetidas à análise no equipamento: Cromatógrafo a gás Shimadzu[®] modelo GCMS-QP2010 SE (Tóquio, Japão) (**Figura 41**), com injetor split/splitless manual e tratamento e gerenciamento de dados realizado pelo software LabSolutions GCMS[®], localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP)⁵³.

Figura 41 - Cromatógrafo a gás Shimadzu® modelo GCMS-QP2010 SE



Fonte: Referência – Autor

Condições de análise:

- Coluna cromatográfica: coluna capilar RESTEK RTX-5MS com parede recoberta com poli(5%-metilfenil-95%-dimetilsiloxano). Dimensões: 30 m (comprimento) × 0,25 mm (diâmetro interno) × 0,25 μm (espessura de filme);
- Gás de arraste: Hélio;
- Vazão do gás de arraste: 1,0 mL min^{-1} ;
- Temperatura do forno da coluna: 125 °C (5 min) com aquecimento a 5 °C min^{-1} até 150 °C;
- Injeção: SPLIT de 1 μL de amostra, com razão split de 1:50;
- Temperatura do injetor: 210 °C;
- Temperatura do detector espectrométrico de massas: 250 °C;
- Temperatura da fonte de ionização: 250 °C;
- Energia de ionização por impacto de elétrons: 70 eV.

3.2.3.1 Preparação da curva analítica (curva de calibração)

Uma amostra do produto reacional obtido a partir dos reagentes P.A. (glicerol, ácido acético - teste 3.0) foi empregada como padrão de triacetina; sendo que 10 μL deste padrão foram diluídos para 1000 μL com éter dietílico P.A. (da marca

Proquímios®), obtendo-se uma concentração de $10 \mu\text{L mL}^{-1}$ da triacetina. A partir desta solução foram preparadas 5 soluções diluídas do padrão para construção de uma curva de calibração de triacetina em éter dietílico. Foram preparadas as soluções nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e $5,0 \mu\text{L mL}^{-1}$.

3.2.3.2 Preparação das amostras e análise instrumental

Seguindo o mesmo procedimento de diluição do padrão de triacetina (teste 3.0), (onde $10 \mu\text{L}$ deste padrão foram diluídos para $1000 \mu\text{L}$ com éter dietílico); $10 \mu\text{L}$ das amostras das acetinas (teste 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3) de glicerina loira foram diluídas para $1000 \mu\text{L}$ obtendo-se uma concentração de $10 \mu\text{L mL}^{-1}$ de fase acetinas. A amostra padrão diluída do teste 3.0 e as presentes amostras diluídas citadas, foram submetidas à análise, foram injetadas no equipamento por meio do injetor split/splitless (de forma cuidadosa e precisa), alíquotas de $1 \mu\text{L}$, de cada amostra em seguida foi acionado o aparelho (conforme especificações já descritas). Para amostra padrão foi acionado por um tempo máximo de 30 min até observação dos picos de interesse das acetinas, uma vez determinado o tempo que foi de 8,5 min, estabeleceu, portanto, para as amostras de acetinas loiras o tempo máximo de análise de 10 min que foi seguido até término das análises. O mesmo protocolo foi realizado para as 5 soluções de diluição da curva de calibração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor entendimento, os Testes 1.0, 1.1, 1.2 e 1.3, são as reações de esterificação realizadas com glicerol contido na glicerina P.A. e seu produto (triacetina) e coprodutos (diacetinas e monoacetinas) envolvidos. Os Testes 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3 são as reações realizadas com glicerol presente na glicerina loira e seu produto e coprodutos. O Teste 3.0 é um teste idêntico ao Teste 1.0, utilizado como padrão de referência, onde sua fase triacetina, foi utilizada como padrão triacetina para preparação de curva de calibração analítica para o CG/EM.

4.1 OBTENÇÃO DA GLICERINA LOIRA

4.1.1 Fase glicerina decantada

Realizado o procedimento de separação da fase biodiesel de óleo residual da fase glicerina decantada, seguindo o procedimento proposto^{15,62}, observa-se a coloração castanha escura da fase glicerina decantada, característica das impurezas presentes no óleo residual que foram arrastadas de maneira conjunta a fase glicerina, conforme **Figura 42**.

Figura 42 - Funil de decantação com fase biodiesel (superior) e fase glicerina decantada (inferior)

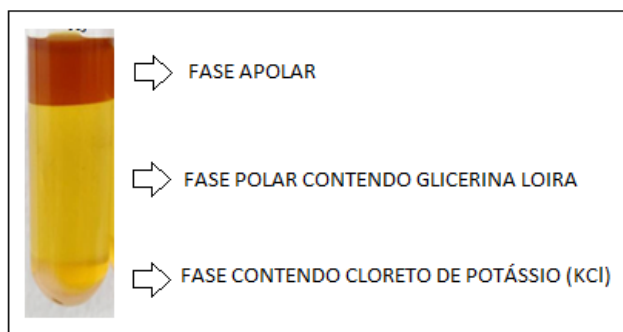


Fonte: Referência – Autor

4.1.2 Tratamento da fase glicerina decantada

Depois dos procedimentos de neutralização com ácido clorídrico concentrado, observa-se uma separação da fase apolar (ácidos graxos, mono, diacilgliceróis e triacilgliceróis (que não reagiram) e impurezas remanescentes), fase glicerina loira (pré-tratada), cloreto de potássio (sólido precipitado), conforme a **Figura 43**.

Figura 43 – Sistema obtido após tratamento ácido da fase glicerina decantada.



Fonte: Referência – Autor

Depois do procedimento de separação da fase contendo glicerina loira e procedimento de aquecimento para eliminação do metanol e aumento da concentração do glicerol⁴⁰, observou-se uma coloração amarela opaca caracterizando, provavelmente, a presença de impurezas ainda remanescentes (**Figura 44**).

Figura 44 – Fase glicerina loira obtida



Fonte: Referência – Autor

Com a finalidade de comparar as fases antes e depois do tratamento determinou-se a densidade da fase glicerina loira obtida nesta etapa, sendo posteriormente comparada com sua densidade após o tratamento com carvão ativado. A densidade da fase glicerina loira nesta etapa do processo (em referência à **Figura 45**) foi determinada obtendo-se o valor de $\rho = 1,1022 \text{ g mL}^{-1}$, determinada pela massa pesada em balança semi-analítica e volume medido em proveta, à temperatura ambiente.

As **Figuras 45** e **46** apresentam respectivamente os processos de tratamento da fase glicerina loira com carvão ativado e filtração a vácuo.

Figura 45 – Sistema com fase glicerina loira e carvão ativado sob agitação magnética



Fonte: Referência – Autor

Figura 46 – A) Sistema de filtração (à vácuo) para remoção do carvão ativado da glicerina loira. B) Glicerina loira



Fonte: Referência – Autor

O volume e a massa de glicerina loira obtidos foram de 61 mL e 68,7474 g, respectivamente.

Depois do procedimento de filtração à vácuo a glicerina loira apresenta-se com uma coloração amarela clara límpida (semelhantemente ao descrito na literatura⁴¹),

elevando sua massa específica e sua viscosidade dinâmica, em comparação a fase glicerina loira sem tratamento: $(\uparrow \rho = \uparrow \mu / \nu)^{54}$ [1]; ($\rho_{\text{Glicerina Loira Tratada}} = 1,1270 \text{ g mL}^{-1} > \rho_{\text{Fase Glicerina Loira}} = 1,1022 \text{ g mL}^{-1}$). Os procedimentos para determinação da densidade foram realizados à temperatura ambiente do laboratório.

Em relação a densidade da glicerina P.A., $\rho = 1,2610 \text{ g mL}^{-1}$ (20 °C), apresenta pureza 99,5 % (m/m)³⁵, e o valor da densidade da glicerina loira tratada, $\rho = 1,1270 \text{ g mL}^{-1}$ (temperatura ambiente), diferença de (-0,1340 g mL⁻¹), nota-se uma possibilidade de elevada concentração percentual de glicerol (cerca de 80%), devido a coloração amarela clara nítida observada que confirma a eficiência das técnicas de tratamento aplicadas conforme os protocolos da literatura^{40,41,42}.

Com o papel indicador universal de pH, determinou-se o pH (potencial hidrogeniônico) no valor de 2 (pH $\approx$ 2), onde observa-se a característica ácida, da glicerina loira tratada mesmo após o tratamento com carvão ativado.

4.2 OBTENÇÃO DA FASE TRIACETINA

4.2.1 Características físicas da fase triacetina sintetizada

Considerando as características relacionadas à aparência da triacetina P.A. citadas pela ficha técnica de propriedades físico-químicas⁵⁴, sua aparência deve ser incolor a levemente amarelada; fator considerado relevante observado pós reações de teste com Glicerina P.A. e Ácido Acético Glacial P.A.

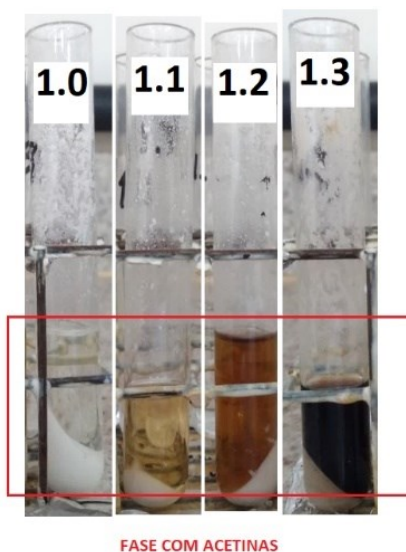
A **Figura 47** apresenta alíquotas das fases triacetina, os **testes 1.0, 1.1, 1.2 e 1.3**, parcialmente neutralizado por excesso de CaO, o catalisador H₂SO₄ precipitado em CaSO₄ em tubo de ensaio, onde é possível observar a coloração e estabelecer um parâmetro de análise sensorial visual.

¹ ρ = densidade (g cm⁻³)

μ = viscosidade dinâmica (dina s cm⁻²)

ν = viscosidade cinemática (cm² s⁻¹)

Figura 47 – Testes realizados com reagentes P.A. (com precipitados de CaSO_4/CaO)



Fonte: Referência – Autor.

O **Teste 1.0** dentre as reações executadas com a glicerina reagente P.A. e ácido acético glacial, seu produto reacional (fase triacetina) foi o que mais se aproximou das características (incolor à levemente amarelado) por essas razões e análises aplicadas, seu protocolo experimental foi repetido para a execução do procedimento do padrão do **Teste 3.0**. Os demais testes não foram considerados satisfatórios, sendo, tanto o teste 1.0 quanto os demais, confirmados após verificação usando CCD.

Nos testes realizados de esterificação de glicerol, presente na glicerina loira tratada com carvão ativado, nota-se uma coloração amarela marcante da triacetina, que se deve a coloração da glicerina loira tratada e traços de impurezas remanescentes que se intensificaram, entretanto, nota-se uma intensa diferença em relação a aparência dos testes **1.2** e **1.3** onde se verificou escurecimento da fase, interpretada com possível reação colateral.

As alíquotas obtidas dos ensaios experimentais para realização da síntese das acetinas, utilizando os padrões quantitativos do teste 1.0 estão representados na **Figura 48**.

Figura 48 – Fase produtos e coprodutos das reações utilizadas para esterificação de glicerina loira



Fonte: Referência – Autor

4.2.2 Massa, volume e massas específicas da fase triacetina

Na **Tabela 12** são descritos as massas, volumes e densidades (massa específicas (calculados pela razão $\rho=m/v$), obtidas dos produtos e coprodutos de esterificação do glicerol contido na glicerina loira dos testes 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3.

Tabela 12. Massa, volume e massa específica das fases triacetina sintetizadas

Teste	Massa (g)	Volume (mL)	Massa específica (g mL ⁻¹)
2.0	10,1824	9,5	1,0718
2.1	18,1697	17	1,0688
2.2	11,3347	10	1,1335
2.3	12,1856	11	1,1078

Fonte: Referência – Autor

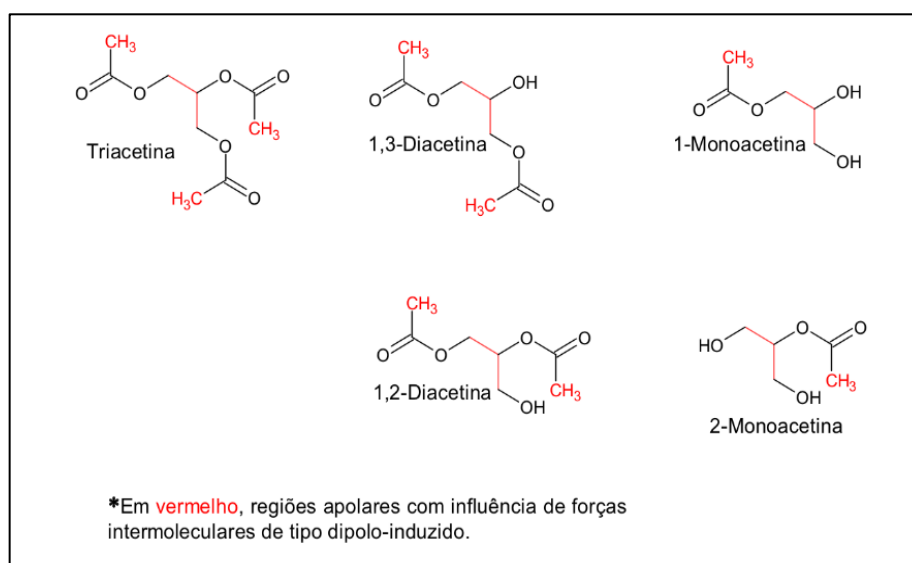
O valor da densidade da Triacetina pura é $\rho = 1,16 \text{ g mL}^{-1}$ (20 °C)⁵⁵, e a média da densidade das acetinas e o desvio padrão para as densidades de acetinas obtidas é $\rho = (1,10 \pm 0,03) \text{ g mL}^{-1}$, o que corrobora com as fases de acetinas separadas que possuem uma densidade semelhante a densidade do triacetato de glicerol (1,2,3-triacetoxipropano), e ligeiramente menor (diferença de $-0,06 \text{ g mL}^{-1}$) devido à presença

conjunta dos coprodutos, monoacetinas e diacetinas.

4.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA - CCD

Os resultados obtidos e verificados por cromatografia de camada delgada (CCD) foram considerados satisfatórios no sentido de comprovar sinais de obtenção dos produtos desejados (monoacetinas, diacetinas e triacetina). A **Figura 49** apresenta as fórmulas químicas estruturais das possíveis acetinas obtidas. Os destaques em vermelho representam as regiões apolares que, provavelmente, representam as regiões de interação molecular do tipo dipolo-dipolo induzido responsáveis pela separação da fase polar estacionária, nas interações com o meio cromatográfico.

Figura 49 – Estruturas Químicas: Monoacetinas, diacetinas e triacetina

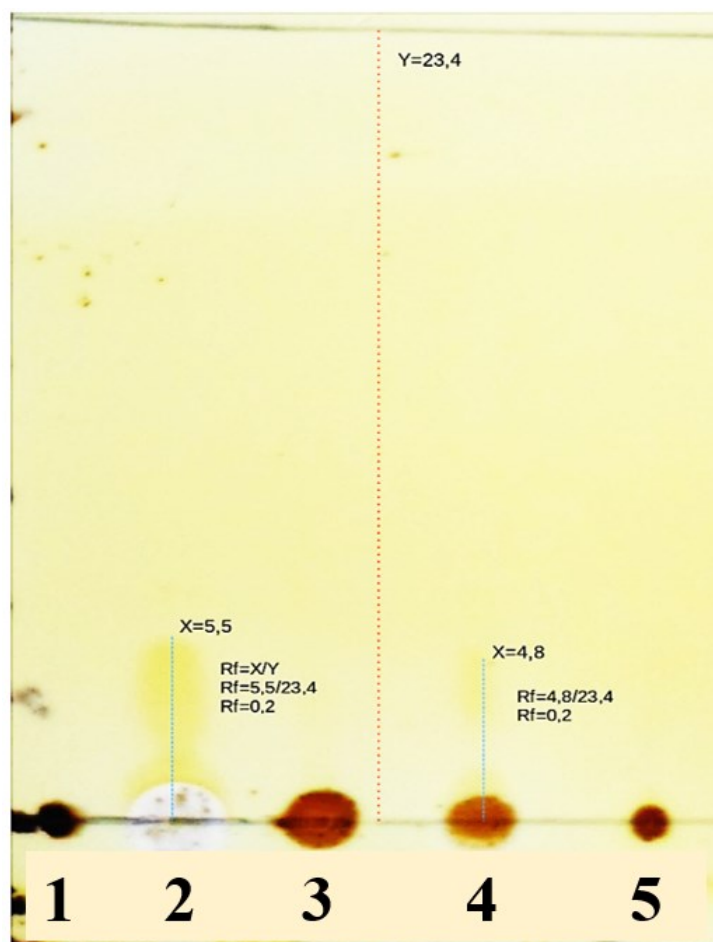


Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [8]

Um meio eluente citado na literatura⁵², no qual se obteve resultados aceitáveis, como foi citado pela metodologia, foi 1:1 de hexano:éter dietílico (Hexano(Mistura de Isômeros) UV/HPLC – Espectroscópico C₆H₁₄ – VETEC®):(Éter Etílico, P.A. – Éter Sulfúrico – Reagente Analítico – Proquímios®).

A primeira análise de CCD (**Figura 50**) foi desenvolvida para fase triacetina, inclusos produto (triacetina) e coprodutos (diacetinas e monoacetinas), testes de esterificação com glicerina P.A. em ácido acético glacial P.A.

Figura 50 – Cromatograma de camada delgada dos testes com glicerina P.A.



1. Glicerina P.A.;
2. Teste 1.0
3. Teste 1.1
4. Teste 1.2
5. Teste 1.3

Fonte: Referência – Autor

Neste resultado observa-se no ponto 2 (teste 1.0) uma marca que se estendeu do ponto marcado até a altura de $X = 5,5$ u e o ponto 4 (teste 1.2), ocorreu a separação do sinal até a altura de $X = 4,8$ u, as razões R_f (*retention factor*: fator de retenção), para o ponto 1 e 4 foram no valor de $R_f = 0,2$, próximo a 0; que evidencia a maior afinidade das acetinas fase estacionária polar (éter dietílico). A influência das funções oxigenadas éster (triacetina); álcool e éster (nas monoacetinas e diacetinas), é maior do que a cadeia carbônica (carbono/hidrogênio) (**Figura 50**), característica da afinidade dos produtos a fase estacionária, durante a separação na cromatografia.

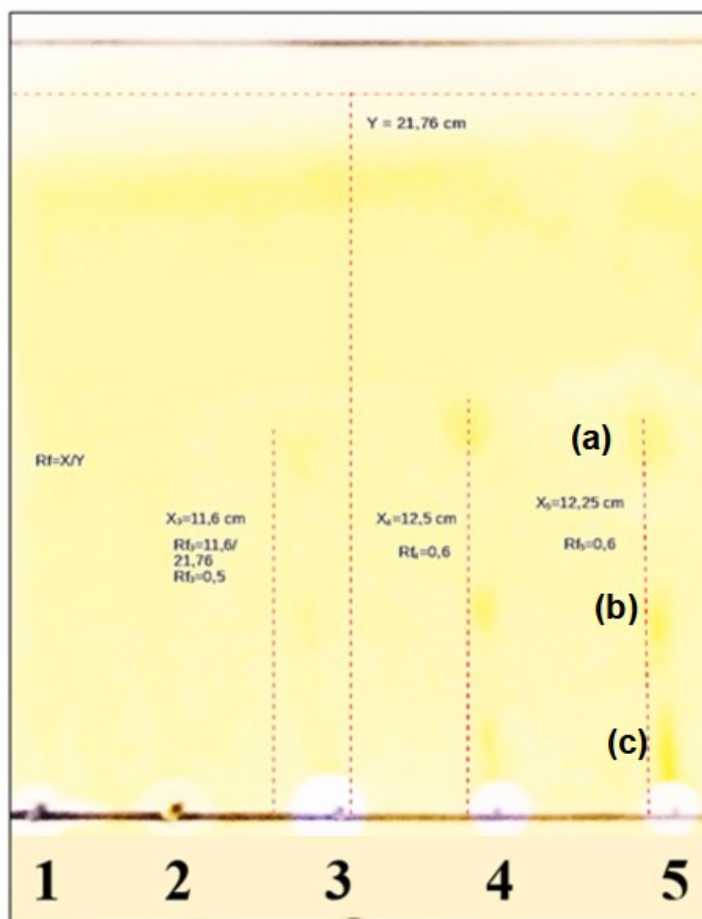
Detectou-se, portanto, por meio das visualizações dos sinais dos pontos 2 e 4, uma separação dos produtos/coprodutos, triacetina, diacetinas e monoacetinas (fase

única conjunta), do meio eluente (hexano:éter); do subproduto água; e excesso de reagente ácido acético, e glicerol não reagente, por meio da CCD, com maior magnitude no ponto 2 (**teste 1.0**).

As análises posteriores via CCD foram realizadas durante o período de realização das reações de esterificação do glicerol (1h, 2h e 3h) de glicerina loira tratada (os testes 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3), onde foi possível acompanhar os momentos e progressos da reação. Para cada reação foram obtidos resultados distintos, alguns com boa visualização e qualidade e outros com alguns erros aleatórios onde não se obteve uma melhor separação dos produtos obtidos (monoacetinas, diacetinas e triacetinas), porém, apresentando sinais de separação.

As imagens dos cromatogramas encontram-se nas **Figuras 51 a 54**:

Figura 51 – Cromatograma de camada delgada do teste com glicerina loira tratada – teste 2.0

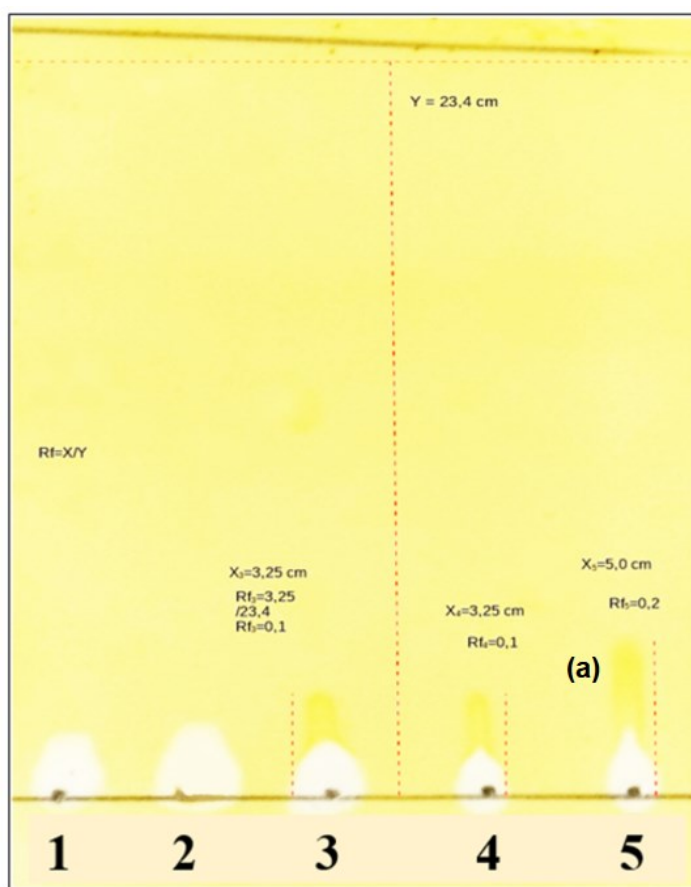


1. Glicerina P.A;
2. Glicerina loira tratada;
3. Tempo de 1h de reação;
4. Tempo de 2h de reação;

5. Tempo de 3h de reação.
 (a) triacetina (b) diacetinas (c) monoacetinas
 Fonte: Referência – Autor

Na **Figura 51** foi calculado o R_f para cada ponto, no valor de $R_{f(4)} = R_{f(5)} = 0,6$ e $R_{f(3)} = 0,5$, para os sinais prováveis de triacetina, onde confirma-se uma intermediária afinidade da triacetina pela fase móvel (hexano).

Figura 52 – Cromatograma de camada delgada do teste com glicerina loira tratada – teste 2.1

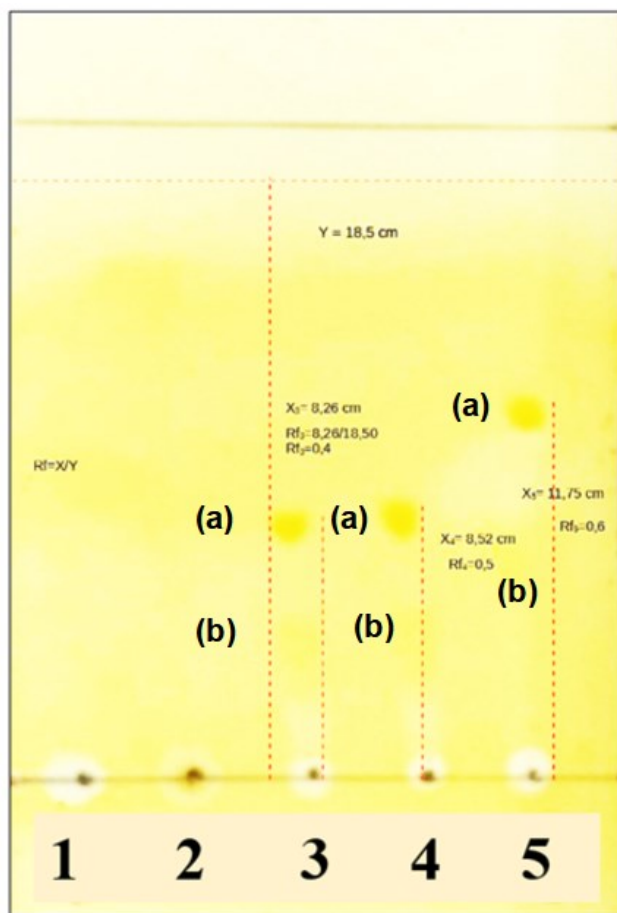


1. Glicerina P.A;
 2. Glicerina loira tratada;
 3. Tempo de 1h de reação;
 4. Tempo de 2h de reação;
 5. Tempo de 3h de reação.
 (a) fase triacetina
 Fonte: Referência – Autor

Na placa cromatográfica (**Figura 52**), nota-se que ocorreu uma mistura das acetinas (fase triacetina), pois os sinais se arrastaram dos pontos não permitindo a separação, por erros analíticos aleatórios; contudo, foi possível observar resultado

semelhante a análise das amostras de acetinas de glicerina P.A. e a confirmação das acetinas pela fase estacionária devido aos baixos valores de R_f calculados, $R_{f(3)} = R_{f(4)} = 0,1$ e $R_{f(5)} = 0,2$. Em relação ao $R_{f(5)} > R_{f(3,4)}$, durante 1h e 2h (condição 3 e 4) observa-se uma maior afinidade dos produtos da reação pela fase estacionária se comparada com a condição 5 (3h de reação).

Figura 53 – Cromatograma de camada delgada do teste com glicerina loira tratada – Teste 2.2

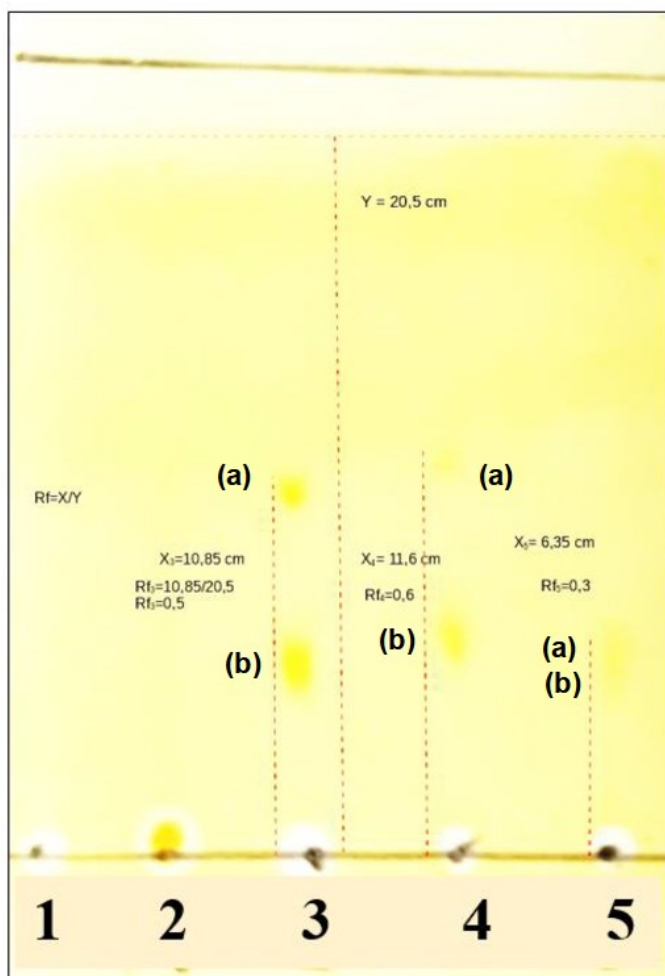


1. Glicerina P.A;
 2. Glicerina loira tratada;
 3. Tempo de 1h de reação;
 4. Tempo de 2h de reação;
 5. Tempo de 3h de reação;
- (a) triacetina; (b) fase diacetinas/monoacetinas.
Fonte: Referência – Autor

Na placa cromatográfica (**Figura 53**) é possível ver os progressos da reação nos pontos 2 e 4 (1h e 2h de reação), podendo notar a separação dos sinais nítidos de triacetina, e abaixo os sinais dispersos das diacetinas e monoacetinas (coprodutos), pouco intensas. No ponto 5 (3h), o sinal de triacetina é intenso, porém

os sinais das demais acetinas ficaram dispersas no meio eluente. Observou-se uma dificuldade de separação diferente das placas de acompanhamento da reação - teste 2.0, que em si mostrou resultado satisfatório. Os R_f 's calculados, foram similares aos anteriores, nos valores $R_{f(3)} = 0,4$; $R_{f(4)} = 0,5$ e $R_{f(5)} = 0,6$, evidenciando uma afinidade menor pela fase móvel apolar (hexano), do que fase estacionária (éter dietílico).

Figura 54 – Cromatograma de camada delgada do teste com glicerina loira tratada – teste 2.3



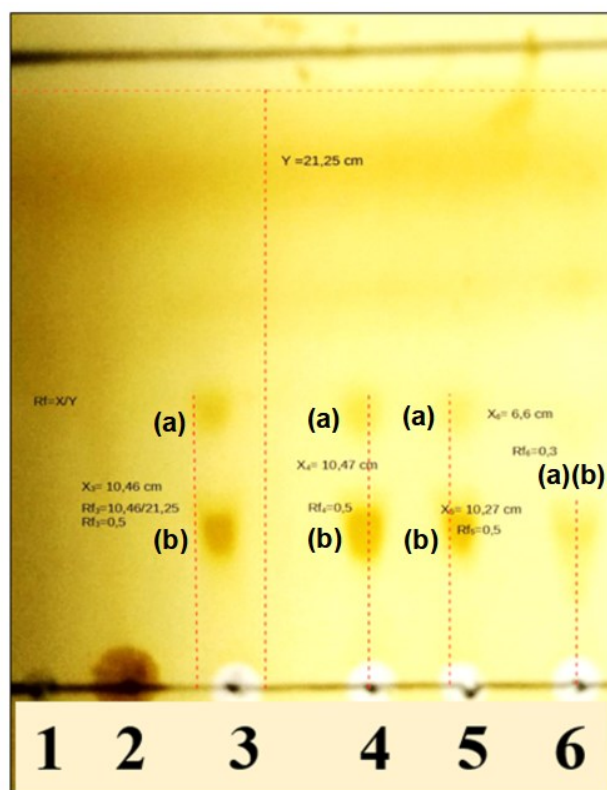
1. Glicerina P.A;
 2. Glicerina loira tratada;
 3. Tempo de 1h de reação;
 4. Tempo de 2h de reação;
 5. Tempo de 3h de reação;
- (a) triacetina; (b) fase diacetinas/monoacetinas.
Fonte: Referência – Autor

Neste cromatograma (**Figura 54**) foi possível observar a separação dos sinais de fase estacionária dos produtos referente a triacetina da fase monoacetinas e

diacetinas, nos pontos 3 e 4, já no ponto 5 apresentou somente uma sinal visível (fase triacetina), foram calculados os R_f 's, nos valores $R_{f(3)} = 0,5$, $R_{f(4)} = 0,6$ e $R_{f(5)} = 0,3$, (1h, 2h e 3h), para sinais supostos para triacetina, (maior afinidade com a fase móvel hexano) os valores de R_f e as disposições dos sinais foram anômalos em relação ao previsto devido a erros aleatórios, contudo nota-se que os valores do fator de retenção $R_{f(3,4)}$ são similares aos testes anteriores. O sinal no ponto 5, não foi intenso como os dos pontos 3 e 4.

A última análise de CCD (**Figura 55**) foi desenvolvida para o produto (triacetina) e coprodutos (coprodutos), testes de esterificação do glicerol (contido na glicerina loira tratada) com o ácido acético glacial.

Figura 55 – Cromatograma de camada delgada dos produtos, coprodutos e subprodutos das reações de esterificação da glicerina loira tratada – teste 2.0, 2.1, 2.2 e 2.3



1. Glicerina P.A.;
2. Glicerina Loira Tratada;
3. Teste 2.0;
4. Teste 2.1;
5. Teste 2.2;
6. Teste 2.3.

(a) triacetina; (b) fase diacetinas/monoacetinas.

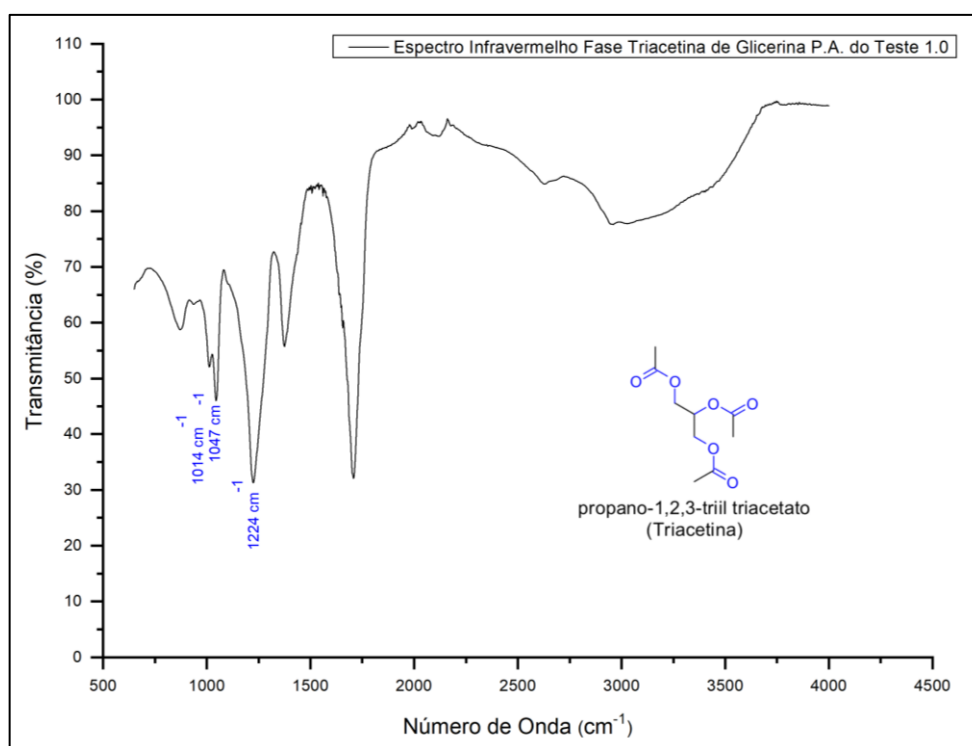
Fonte: Referência – Autor

Este último cromatograma (**Figura 55**) observa-se um padrão de semelhança para os pontos 3, 4 e 5 (reações 2.0, 2.1 e 2.2) onde os sinais inferiores são intensos e escuros (prováveis mistura de monoacetinas/diacetinas) e as superiores (triacetina) são o oposto; nota-se com essa consideração a maior afinidade com a fase estacionária, da fase diacetinas/monoacetinas pela possibilidade de interações intermoleculares ligações de hidrogênio na fase estacionária (éter) pelos grupamentos álcool (-OH) disponíveis; já para os sinais superiores (triacetina) ocorre uma afinidade intermediária pela fase móvel (hexano) por meio de interações por ligações dipolo-induzido. No ponto 6 (reação 2.3) observa-se somente um único sinal visível que se estende, devido à provável mistura das acetinas por interações de dimerização, não permitindo a visualização como nos pontos anteriores (3, 4 e 5), e corroborando a característica de afinidade pela fase estacionária (éter). Os baixos valores dos fatores de retenção (R_f 's) calculados $R_{f(3)}=R_{f(4)}=R_{f(5)}= 0,5$ e $R_{f(6)}= 0,3$, ratifica uma afinidade da triacetina, e os coprodutos diacetinas e triacetinas, pela fase estacionária (éter dietílico) em relação a fase móvel (hexano), evidente pelo valor determinado no $R_{f(6)}$.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

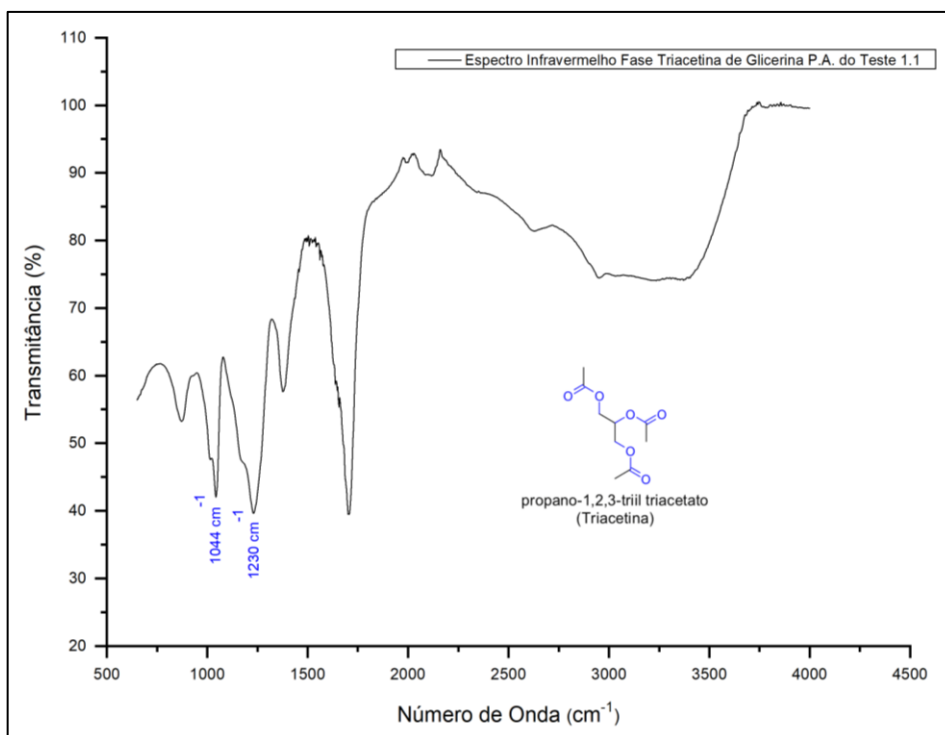
Aos produtos das reações realizadas pelos testes (1.0, 1.1, 1.2 e 1.3) como os testes (2.0, 2.1, 2.2 e 2.3), foram realizadas análises utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho que geraram espectros de infravermelho apresentados nas **Figuras 56 a 63**.

Figura 56 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 1.0



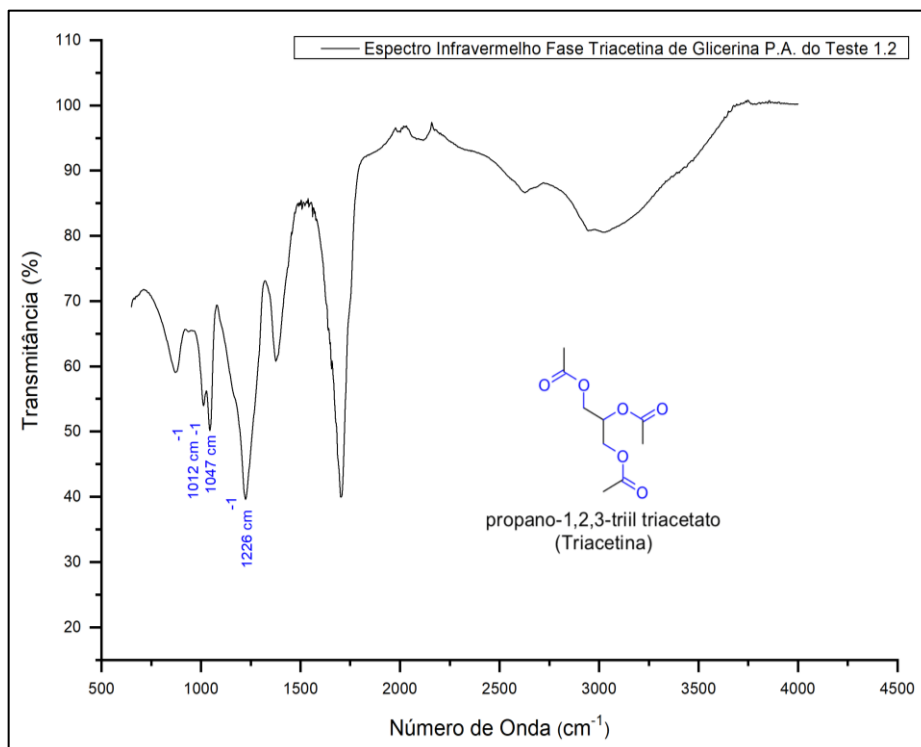
Fonte: Referência – Autor

Figura 57 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 1.1



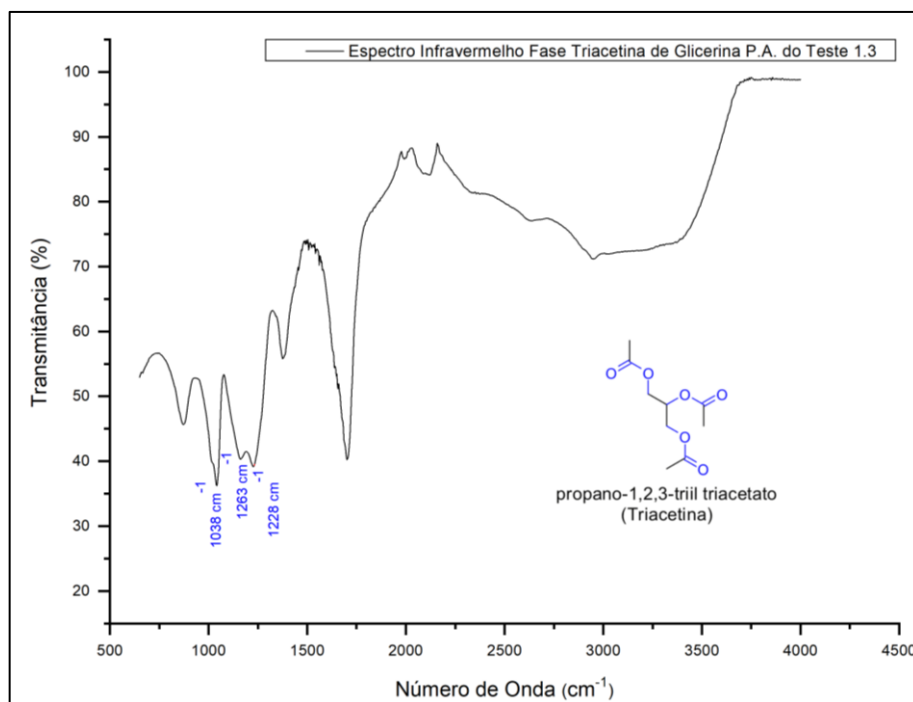
Fonte: Referência – Autor

Figura 58 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 1.2



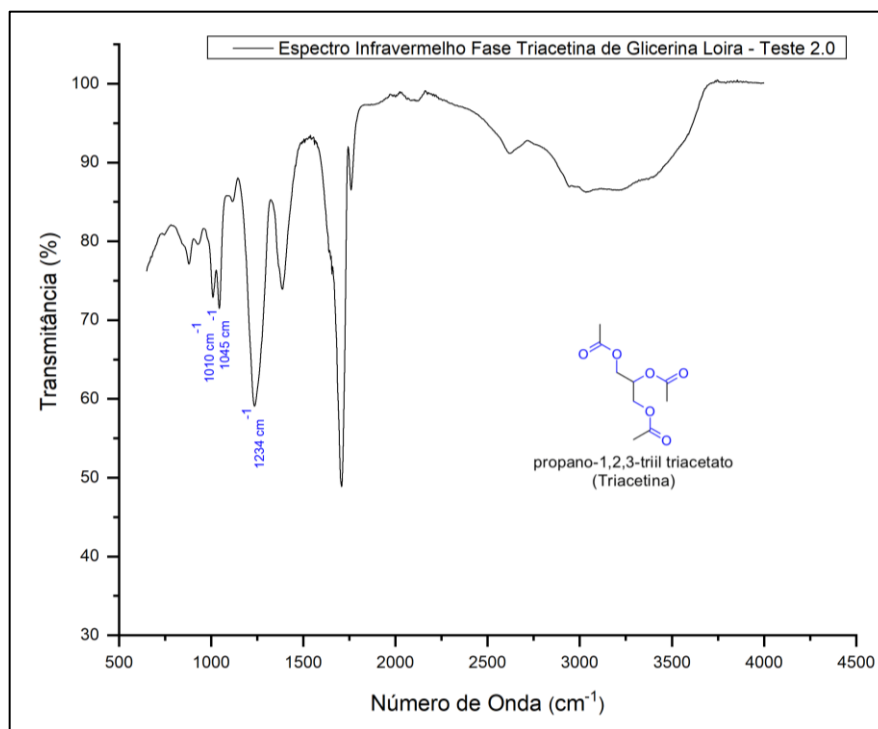
Fonte: Referência – Autor

Figura 59 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 1.3



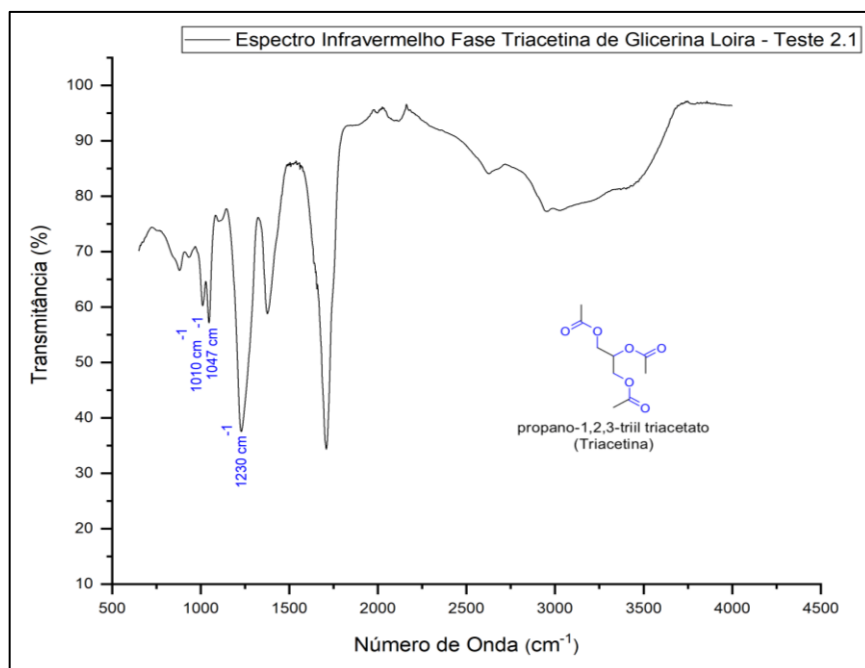
Fonte: Referência – Autor

Figura 60 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 2.0



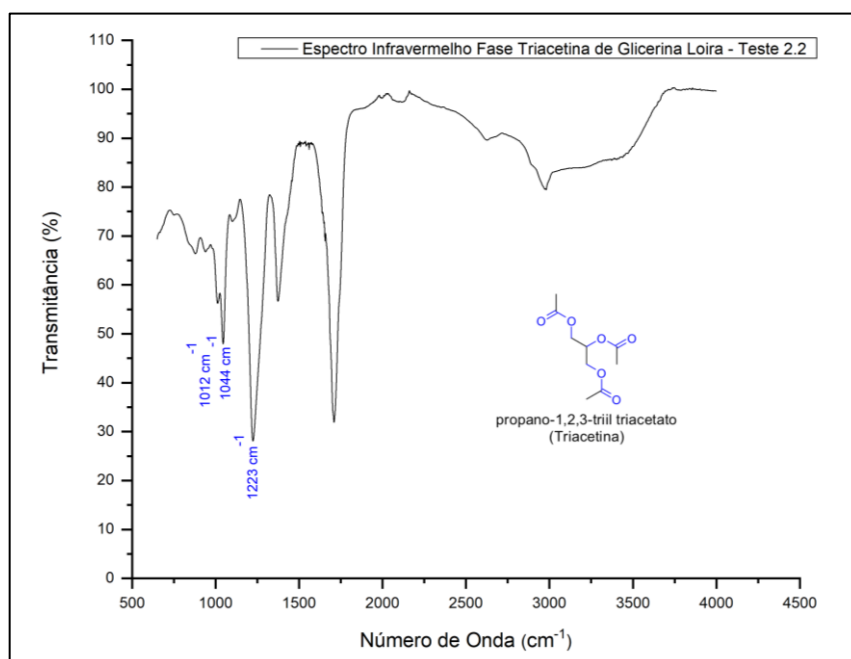
Fonte: Referência – Autor

Figura 61 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 2.1



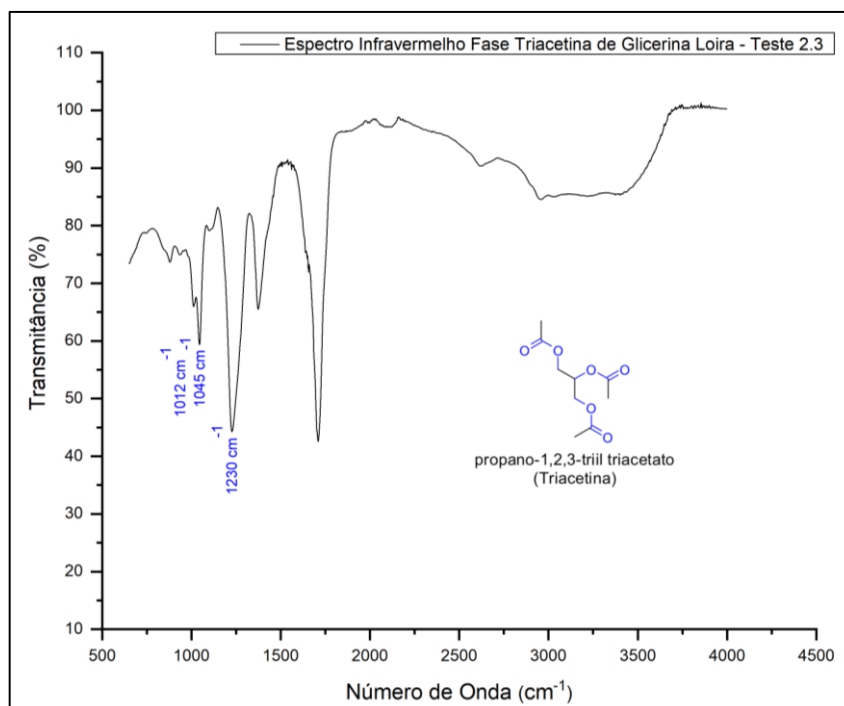
Fonte: Referência – Autor

Figura 62 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 2.2



Fonte: Referência – Autor

Figura 63 – Espectro de absorção na região do infravermelho para fase triacetina obtida do teste 2.3



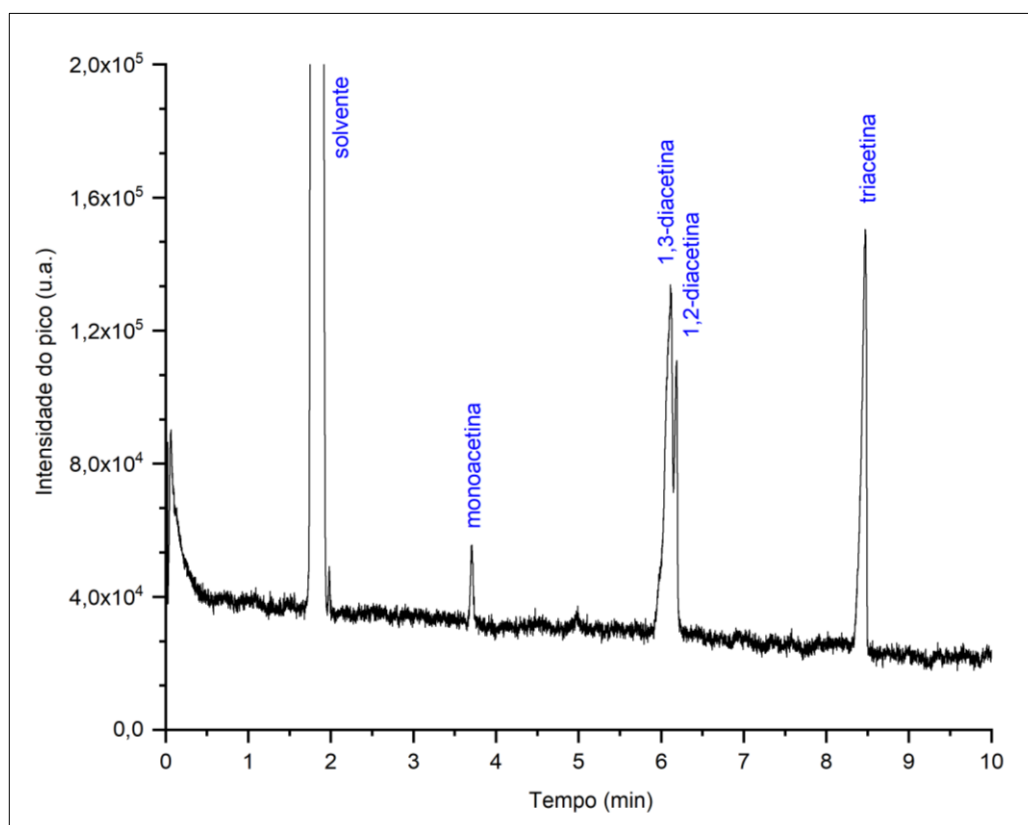
Fonte: Referência – Autor

Nos espectros apresentados (**Figuras 56 a 63**), observam-se características marcantes, as bandas de absorções médias axiais de estiramento (C – O) entre 1000 e 1300 cm^{-1} , uma mais forte e larga do que as demais, na região de impressão digital, assinaladas e descritos os valores, (gráficos acima), (em cm^{-1}) do número de onda^{58,59,60}. Portanto, através dos gráficos acima, foi possível, identificar as bandas de estiramentos axiais distintas de éster, características do produto (triacetina) de interesse e de forma conjunta a identificação dos coprodutos, as monoacetinas e diacetinas.

4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS – CG/EM (GC/MS)

Para a análise qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos pela esterificação do glicerol presente na glicerina loira tratada de biodiesel, além da preparação da curva de calibração, os dados obtidos por meio do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas foram gerenciados pelo software LabSolutions GCMS®, com banco de dados espectrometria de massas de compostos orgânicos, foram plotados e apresentados por meio de cromatogramas nas **Figuras 64 a 68**.

Figura 64 – Cromatograma do padrão de triacetina – (teste 3.0)



Fonte: Referência – Autor

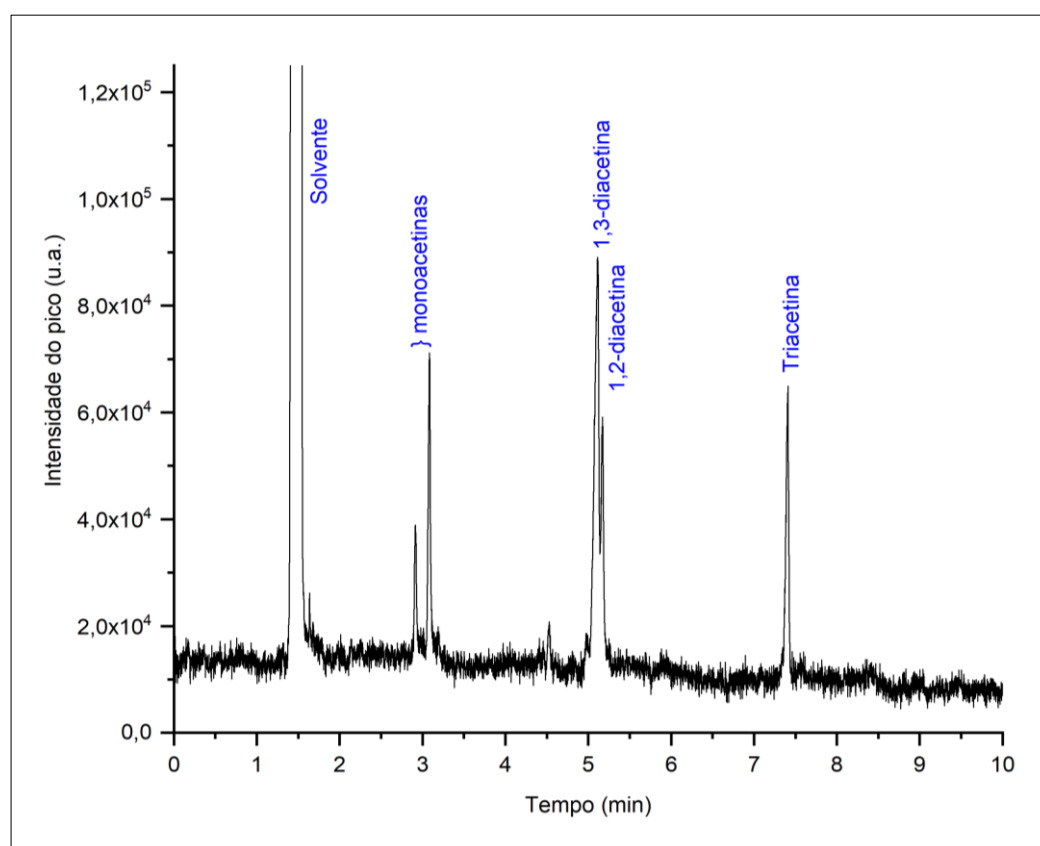
Observa-se no cromatograma padrão (**Figura 64**) a presença clara do pico de triacetina surgindo no tempo de retenção de 8,47 min, os picos intermediários de 1,3-diacetinas e 1,2-diacetinas surgindo nos tempos de retenção 6,11 e 6,19 min respectivamente e monoacetinas no tempo de retenção de 3,70 min, e o solvente (éter dietílico) em 1,82 min; o pico correspondente de triacetina é o que apresenta maior

intensidade $1,5 \times 10^5$ u.a. (unidade arbitrária), seguido pelos picos das diacetinas, $1,3 \times 10^5$ e $1,1 \times 10^5$ u.a. e o pico das monoacetinas $5,6 \times 10^4$ u.a.

Para o padrão de Triacetina obtido pelos produtos/coprodutos da reação esterificação de glicerol contido na glicerina P.A. denominada Teste 3.0, foi possível além de obter o cromatograma padrão e o espectro de massas, construir uma curva de calibração (que serão discutidos adiante) de Triacetina na região em que apareceu para o pico registrado em 8,47 min.

Tendo estabelecido os tempos de retenção pela análise do padrão de triacetina, foram analisadas as áreas deste pico nas demais análises dos produtos de reação para obtenção das triacetinas para as amostras e posteriormente quantificadas com o emprego da curva analítica.

Figura 65 – Cromatograma acetinas de glicerina loira – (teste 2.0)

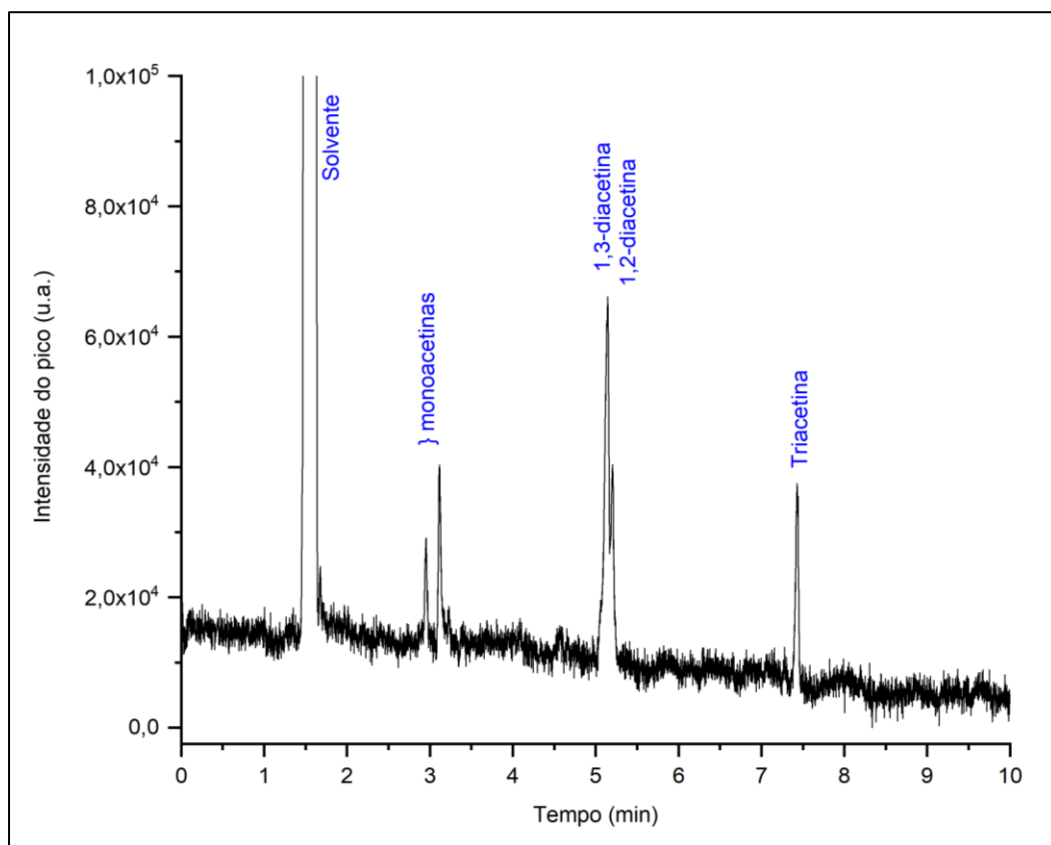


Fonte: Referência – Autor

Observa-se no primeiro cromatograma (**Figura 65**) a presença do pico de triacetina surgindo no tempo de retenção de 7,40 min, os picos intermediários de 1,3-

diacetinas e 1,2-diacetinas aparecendo nos tempos de retenção 5,18 e 5,12 min (respectivamente) e monoacetinas no tempo de retenção de 3,08 e 2,91 min; o solvente (éter dietílico) no tempo de retenção 1,47 min; o pico da triacetina apresenta intensidade de $6,5 \times 10^4$ u.a. (unidade arbitrária), seguido pelos picos das diacetinas, $5,9 \times 10^4$ e $8,9 \times 10^4$ u.a. (pico maior intensidade 1,3-diacetina no cromatograma) e os picos das monoacetinas $7,1 \times 10^4$ e $3,9 \times 10^4$ u.a.

Figura 66 – Cromatograma acetinas de glicerina loira – (teste 2.1)

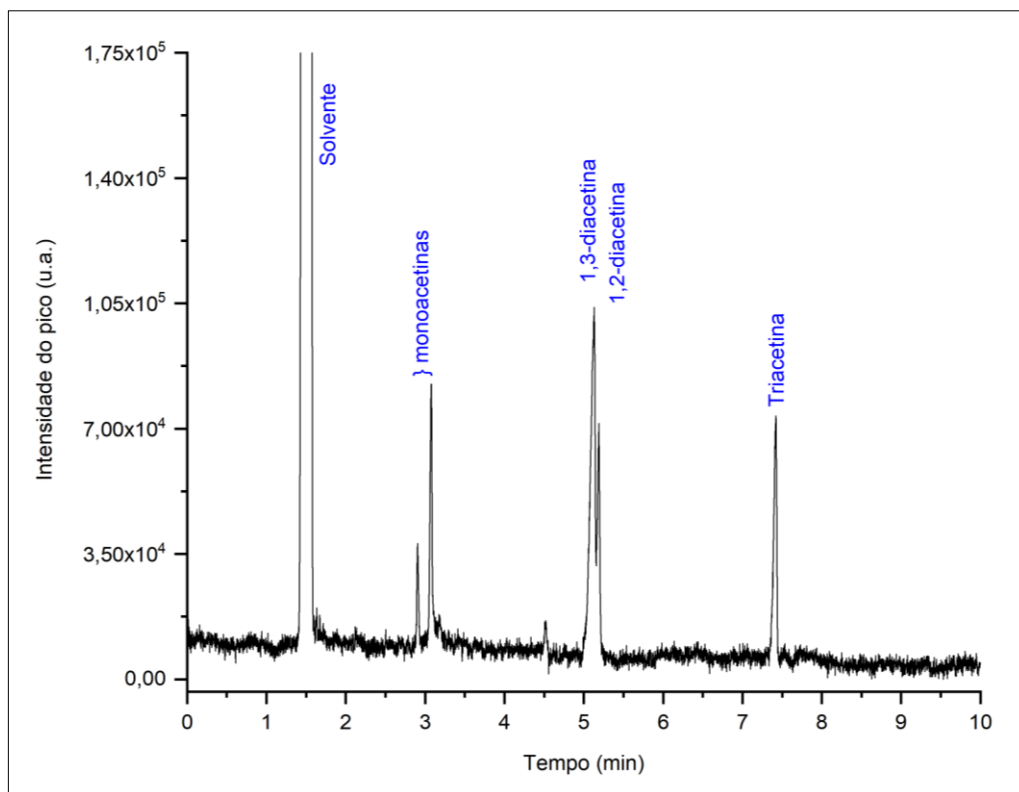


Fonte: Referência – Autor

No cromatograma das acetinas do teste 2.1 (**Figura 66**), o pico de triacetina aparece no tempo de retenção de 7,43 min, os picos intermediários de 1,3-diacetinas e 1,2-diacetinas aparecendo nos tempos de retenção 5,20 e 5,15 min (respectivamente) e monoacetinas no tempo de retenção de 3,12 e 2,95 min; o solvente (éter dietílico) no tempo de retenção 1,55 min; o pico da triacetina apresenta intensidade de $3,7 \times 10^4$ u.a. (unidade arbitrária), seguido pelos picos das diacetinas, $4,0 \times 10^4$ e $6,6 \times 10^4$ u.a. (pico maior intensidade 1,3-diacetina no cromatograma) e

os picos das monoacetinas $4,0 \times 10^4$ e $2,9 \times 10^4$ u.a.

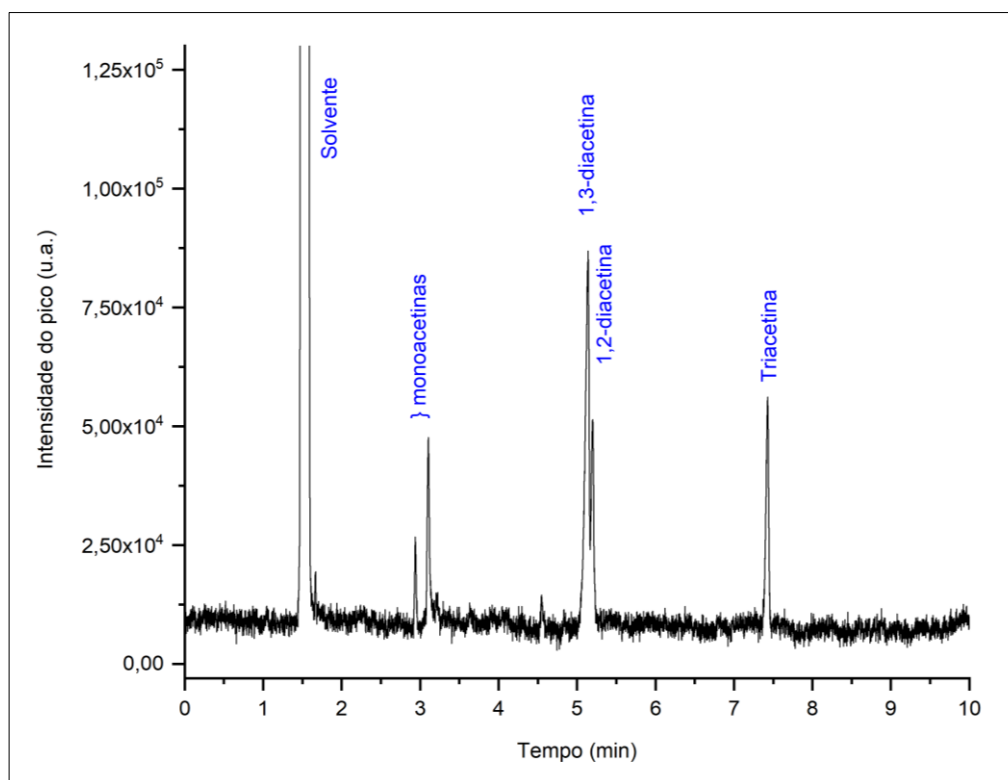
Figura 67 – Cromatograma acetinas de glicerina loira – (teste 2.2)



Fonte: Referência – Autor

Neste cromatograma (**Figura 67**), o pico de triacetina aparece no tempo de retenção de 7,42 min, os picos intermediários de 1,3-diacetinas e 1,2-diacetinas aparecendo nos tempos de retenção 5,19 e 5,13 min (respectivamente) e monoacetinas no tempo de retenção de 3,08 e 2,91 min; o solvente (éter dietílico) no tempo de retenção 1,43 min; o pico da triacetina apresenta intensidade de $7,3 \times 10^4$ u.a. (unidade arbitrária), seguido pelos picos das diacetinas, $1,04 \times 10^5$ e $7,1 \times 10^4$ u.a. (pico maior intensidade 1,3-diacetina no cromatograma) e os picos das monoacetinas $3,8 \times 10^4$ e $8,2 \times 10^4$ u.a..

Figura 68 – Cromatograma acetinas de glicerina loira – (teste 2.3)



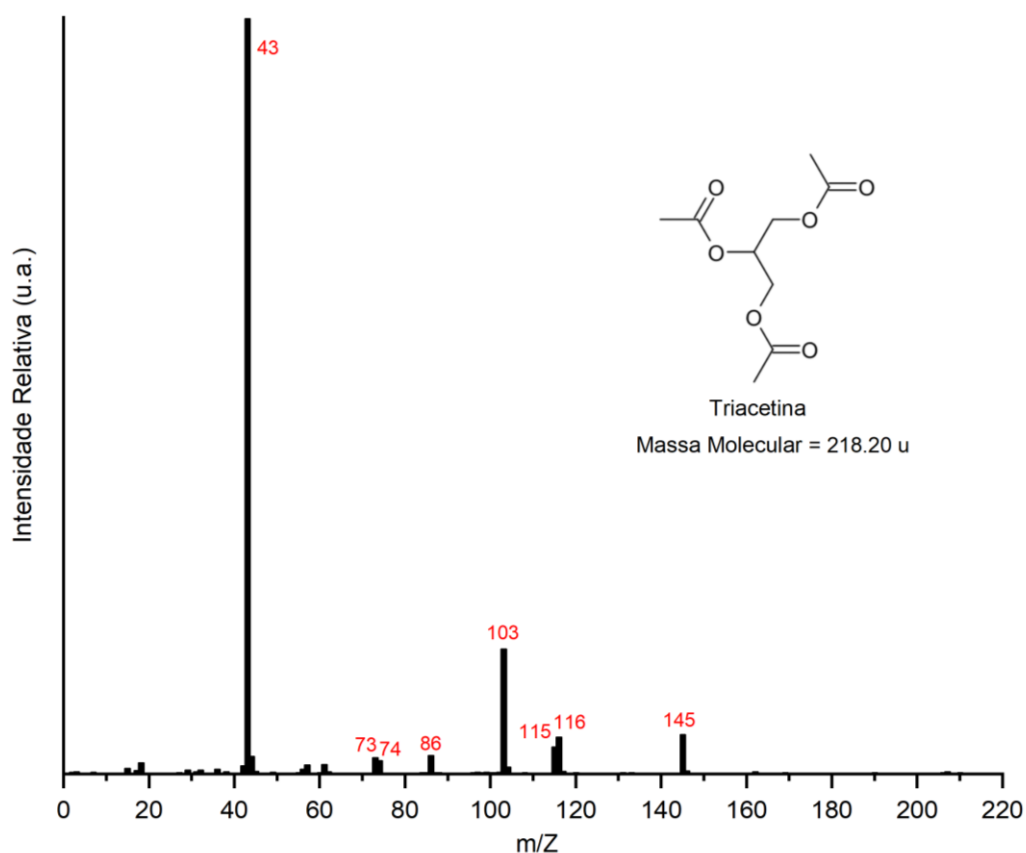
Fonte: Referência – Autor

No último cromatograma (**Figura 68**), o pico de triacetina aparece no tempo de retenção de 7,43 min, os picos intermediários de 1,3-diacetinas e 1,2-diacetinas aparecendo nos tempos de retenção 5,14 e 5,20 min (respectivamente) e monoacetinas no tempo de retenção de 3,11 e 2,9 min; o solvente (éter dietílico) no tempo de retenção 1,53 min; o pico da triacetina apresenta intensidade de $5,6 \times 10^4$ u.a. (unidade arbitrária), seguido pelos picos das diacetinas, $8,7 \times 10^4$ e $5,1 \times 10^4$ u.a. (pico maior intensidade 1,3-diacetina no cromatograma) e os picos das monoacetinas $4,8 \times 10^4$ e $2,7 \times 10^4$ u.a..

4.5.1 Análise do espectro de massas de triacetina

Na **Figura 69** será apresentado o espectro de massas para o pico em 8,47 min identificado como pico de triacetina no cromatograma padrão (**Figura 64**) que norteou a identificação dos picos de triacetina em 7,4 min nos demais cromatogramas de acetinas de glicerinas loiras (**Figuras 65 a 68**), para confirmação de sua identidade.

Figura 69 – Espectro de massas de triacetina no CG/EM



Fonte: Referência – Autor

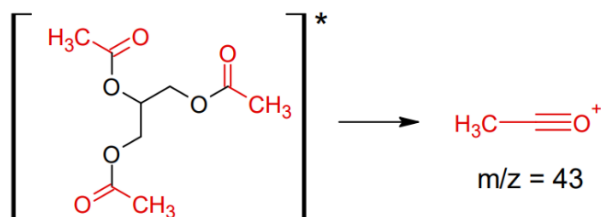
O pico do íon molecular $m/z = 218$ (m/z – massa/carga), não aparece no espectro conforme observa-se na **Figura 69**.

No entanto, íons fragmentos importantes são identificados e deduzidos:

Pico Base: $m/z = 43$

O íon, $[R-\equiv O^+]$ (íon acílio), característico dos ésteres^{58,59} aparece como o pico base do espectro $m/z = 43$. Sua representação é exposta na **Figura 70** e sua provável origem na molécula de triacetina.

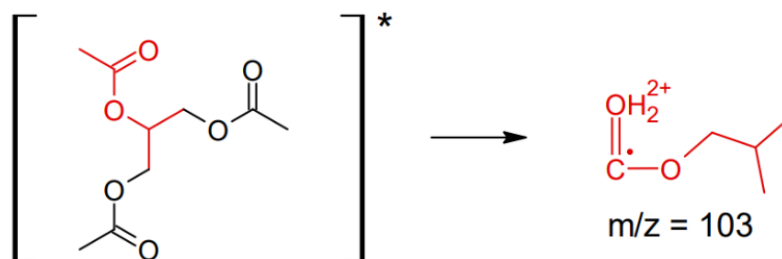
Figura 70 – Íon fragmento



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [10], [58] e [59]

O íon fragmento de maior intensidade depois do pico base é o $m/z = 103$, com a possível estrutura, de carbocátion radicalar^{58,59} deduzida pela estrutura molecular da triacetina, descrita na **Figura 71**:

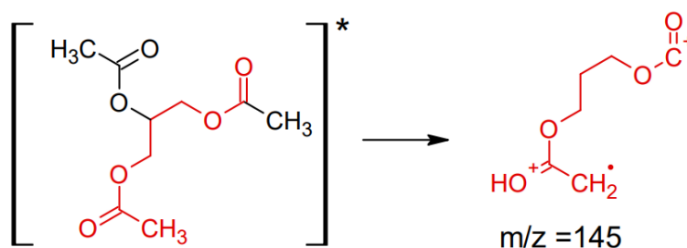
Figura 71 – Íon fragmento



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [10], [58] e [59]

O íon fragmento de intensidade marcante é o $m/z = 145$, onde em sua provável estrutura, umas das carbonilas do fragmento molecular ocorre o rearranjo de McLafferty, a transferência intramolecular de hidreto, e outra o carbocátion $[\text{R}-\text{O}-\text{C}^+=\text{O}]$ ^{58,59} de fórmula molecular: $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ é deduzida na **Figura 72**:

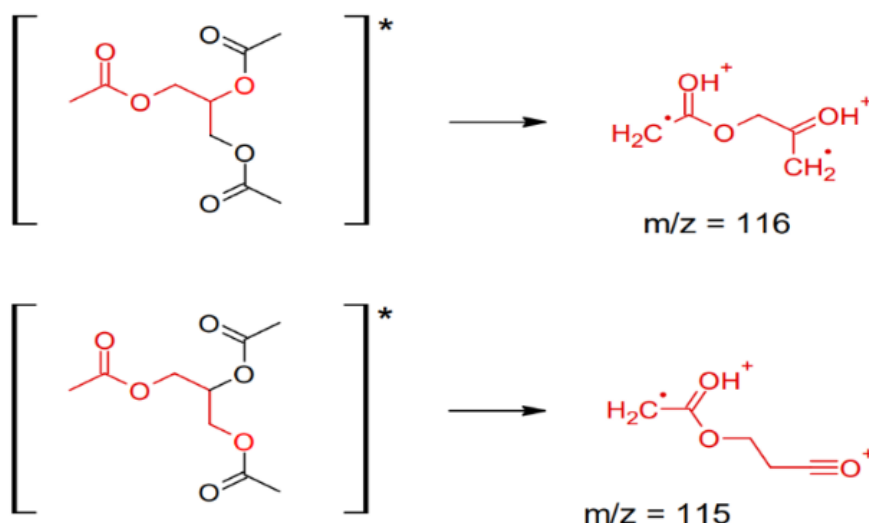
Figura 72 – Íon fragmento



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [10], [58] e [59]

Os íons fragmentos $m/z = 116$ e $m/z = 115$, estão presentes, um com maior intensidade o $m/z = 116$, característico de ésteres de maior cadeia, uma das carbonilas do fragmento molecular ocorre o rearranjo intramolecular de McLafferty, a transferência de hidreto, e rearranjo também no oxigênio heteroátomo onde termina o fragmento^{58,59}. No íon $m/z = 115$, ocorre a rearranjo de McLafferty de transferência de hidreto na extremidade da carbonila, e na outra uma provável presença de íon acílio [$R-C\equiv O^+$]^{58,59}, representados na **Figura 73**:

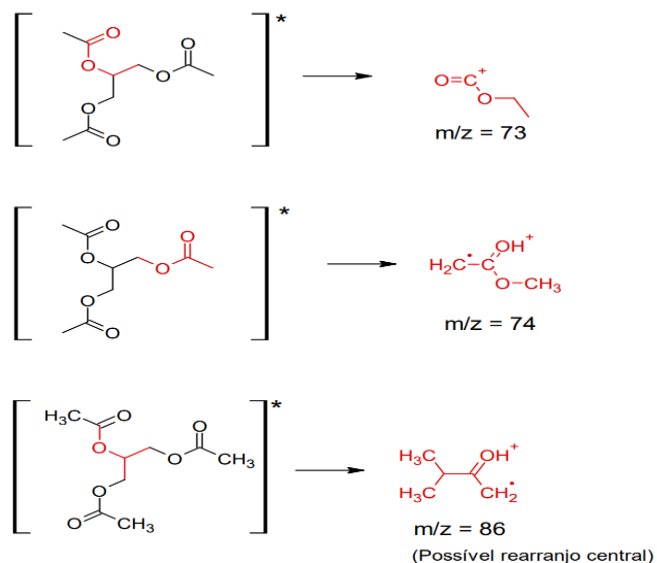
Figura 73 – Íons fragmentos



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [10], [58] e [59]

No fragmento $m/z = 73$, ocorre o íon [$O=C^+-C-R$]^{58,59}; no íon $m/z = 74$, rearranjo de McLafferty, a transferência intramolecular de hidreto^{58,59}; no fragmento $m/z = 86$, ocorre um possível rearranjo central, na forma de íon [$^+HO=C-R$]^{58,59}, que combina com fórmula molecular $C_5H_{10}O$ proposta⁵⁹ para $m/z = 86$. Ambos os íons fragmentos aparecem em baixa intensidade no espectro, entretanto são de grande relevância na caracterização da triacetina e são descritos na **Figura 74**:

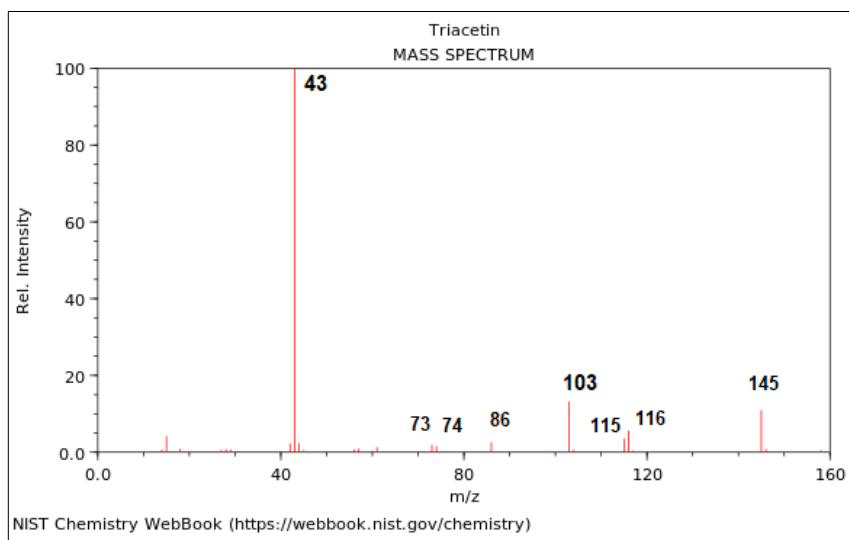
Figura 74 – Íons fragmentos



Fonte: Referência – Autor construída pelo software ACD/ChemSketch (Freeware) [10], [58] e [59]

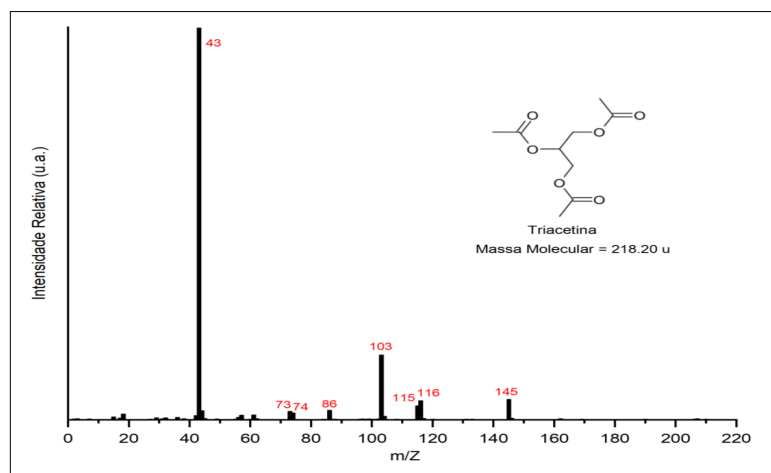
Existe um espectro padrão de Triacetina (**Figura 75**) (para fins comparativos) no banco de dados do site: *NIST Chemistry WebBook - NIST Standard Reference Database Number 69*⁶¹, apresentado que é similar ao obtido pela análise via CG-EM (**Figura 76**). Esta é uma forte evidência da obtenção do produto desejado, a triacetina.

Figura 75 – Espectro de massas de triacetina - *NIST Chemistry WebBook*



Fonte: Adaptado – Referência [61]

Figura 76 – Espectro de massas de triacetina da análise CG-EM (Idem - **Figura 79**)



Fonte: Referência – Autor

4.5.2 Curva de Calibração – Determinação Quantitativa de Triacetina nas Amostras Tratadas de Acetinas Loiras

Para a construção da curva de calibração, e assim, estimar de forma quantitativa o valor de triacetina obtido nos testes de acetilação de glicerina loira, depois da marcha de separação, cada amostra de foi diluída por 100 vezes com éter dietílico conforme o descrito na metodologia, portanto uma vez obtido a percentagem do valor da área cromatográfica do pico correspondente a triacetina padrão (indicada na **Figura 65**) em relação a todo cromatograma da amostra e seus componentes indicados, pelo software LabSolutions GCMS®, no valor de 37 %, determina-se portanto a pureza da amostra em concentração de triacetina de 37 %, ou seja, a amostra padrão tem concentração de triacetina 37 % (v/v).

Fazendo os ajustes para as concentrações de triacetina para os pontos da curva de calibração:

1. $0,1 \mu\text{L mL}^{-1} \Rightarrow 0,037 \mu\text{L mL}^{-1}$
2. $0,5 \mu\text{L mL}^{-1} \Rightarrow 0,185 \mu\text{L mL}^{-1}$
3. $1,0 \mu\text{L mL}^{-1} \Rightarrow 0,370 \mu\text{L mL}^{-1}$
4. $2,5 \mu\text{L mL}^{-1} \Rightarrow 0,925 \mu\text{L mL}^{-1}$
5. $5,0 \mu\text{L mL}^{-1} \Rightarrow 1,85 \mu\text{L mL}^{-1}$

Na **Tabela 13** são descritos os valores das concentrações e as correspondentes áreas de pico de **triacetina** dos cromatogramas das amostras de diluição das amostras de acetinas padrão (determinadas pelo software LabSolutions GCMS®).

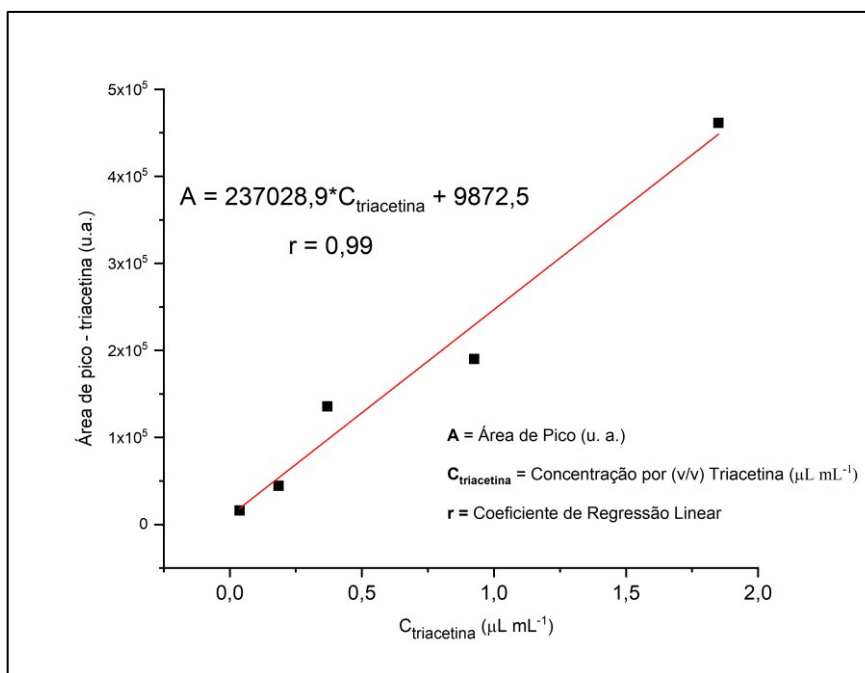
Tabela 13. Áreas de pico de triacetina do cromatograma padrão de acordo com as concentrações de diluições das amostras padrão de acetinas

Concentração de triacetina na diluição do padrão ($\mu\text{L mL}^{-1}$)	Áreas de pico (u.a.)
0,037	16029
0,185	44521
0,370	135494
0,925	190137
1,85	461258

Referência – Autor

Para quantificação do pico da triacetina nos cromatogramas, foi construída a curva analítica da **Figura 77**, correlacionando as concentrações do padrão triacetina com as respectivas áreas de pico registradas no tempo de retenção da triacetina. A equação da reta foi obtida a partir da regressão linear dos dados e a equação é apresentada no interior da **Figura 77** e na **Equação 5**. Esta equação foi empregada para quantificar a triacetina em cada reação avaliada.

Figura 77 – Curva de padrão de calibração de triacetina e equação de calibração



Fonte: Referência – Autor

(5)

$$A = 237028,9 \cdot C_{\text{Triacetina}} + 9872,5$$

As áreas de pico das amostras diluídas de acetinas tratadas de glicerina loira, determinadas pelo software LabSolutions GCMS[®], foram anotadas e descritas na **Tabela 14**.

Tabela 14. Áreas de pico de triacetina do cromatograma de acetinas loiras

Amostra de acetinas loiras (testes)	Áreas de pico (u.a.)
2.0	121831
2.1	85821
2.2	166980
2.3	124047

Referência – Autor

As concentrações de triacetina nas alíquotas diluídas analisadas para reação avaliada são apresentadas na **Tabela 15**.

Tabela 15. Concentrações de triacetina nas alíquotas diluídas

Amostras diluídas 1:100 (acetinas:éter dietílico)	C _{Triacetina} ($\mu\text{L mL}^{-1}$)
2.0	0,472
2.1	0,320
2.2	0,663
2.3	0,482
Referência – Autor	

Através do valor teórico, $\rho = 1,16 \text{ g mL}^{-1}$ de densidade da triacetina pura foi possível converter a concentração das triacetinas para mg mL^{-1} , conforme pode ser observado na **Tabela 16**.

Tabela 16. Concentrações de triacetina nas alíquotas diluídas

Amostras diluídas 1:100 (acetinas:éter dietílico)	C _{Triacetina} (mg mL^{-1})
2.0	0,548
2.1	0,372
2.2	0,769
2.3	0,559
Referência – Autor	

Uma vez determinada as concentrações das amostras diluídas (1:100), determina-se a concentração das amostras originais de triacetina, multiplicando os valores obtidos por 100, descritos na **Tabela 17**.

Tabela 17. Concentrações de triacetina nas alíquotas originais

Amostras de acetinas	C _{Triacetina} (mg mL ⁻¹)
2.0	54,8
2.1	37,2
2.2	76,9
2.3	55,9
Referência – Autor	

Na **Tabela 18**, segue os valores do percentual em massa de triacetina obtido nas reações de esterificação da glicerina loira, depois da marcha de separação das acetinas dos excessos (água e ácido acético) e catalisador (H₂SO₄), juntamente com os valores de massa e volume dos produtos acetinas.

Tabela 18. Valores percentuais de triacetina obtidos

Amostras de acetinas	Massa amostra acetinas (g)	Volume amostra acetinas (mL)	% _{Triacetina} (m/m)
2.0	10,1824	9,5	5,11
2.1	18,1697	17	3,48
2.2	11,3347	10	6,78
2.3	12,1856	11	5,04
Referência – Autor			

A reação realizada que obteve maior rendimento na conversão de triacetina, depois da marcha de separação das acetinas, da água e catalisador (com possíveis perdas mínimas durante os procedimentos), foi o teste 2.2; tendo um percentual de 6,78 % (m/m), o teste inicial 2.0 ficou em segundo lugar com conversão em triacetina 5,11 % (m/m), seguido do 2.3, com 5,04 % (m/m), o teste que teve o menor rendimento de triacetina foi 2.1, com 3,48 % (m/m).

Os percentuais em massa de triacetina para os testes ficaram próximos, exceto para o teste 2.1 onde se verificou percentual (m/m), massa e volume finais

discrepantes em relação aos demais, concluindo-se que o mesmo deva ser desconsiderado para análise final, justificando-se ser consequente de problemas enfrentados no processo ou inerentes aos procedimentos experimentais.

O subproduto água na reação leva a um favorecimento na produção de diacetinas e monoacetinas, uma vez que glicerina loira, tratada com HCl conc., possui uma demanda extra que acaba deslocando na formação de esterificações parciais na molécula de glicerol, por isso, existe uma necessidade de desenvolver e aperfeiçoar métodos e tecnologias de separação de água já nos períodos reacionais, começando logo no início da reação, através de aplicação de agentes desidratantes, como por exemplo, a sílica (SiO_2), para deslocamento de equilíbrio químico no produto de interesse a triacetina. Precisa-se, além disso, aplicar a técnica de desidratação, usando sílica (SiO_2) para a glicerina loira tratada, para assim, a água oriunda do HCl não favorecer as esterificações parciais do glicerol (mono e diacetinas).

Estimativas teóricas (**Figura 78**) em outra pesquisa realizada⁴⁷, determinam que os valores percentuais de triacetina obtidos nos experimentos de esterificação da glicerina loira realizada nessa monografia, foram em geral, semelhantes, pela razão molar do padrão (teste 1.0 e 3.0, considerando concentração hipotética da glicerina loira igual a glicerina pura e conversão para massa pela densidade da glicerina loira, $\rho = 1,1270 \text{ g mL}^{-1}$), Razão molar (HAc:Glicerol) = (5,7:1) $\approx$ (6:1) (cálculos da razão molar estão no **APÊNDICE**).

Figura 79 – Percentuais de triacetina obtidos em outra pesquisa diferente (com catalisadores heterogêneos) seguindo protocolo semelhante

Catalyst	Acetic acid/ glycerol	Glycerol Conversion, %	Selevtivity		
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin
WTZ	3:1	85.05	65.89	30.04	4.07
	4:1	87.24	63.87	31.16	4.97
	5:1	93.89	58.83	35.29	5.88
	6:1	99.02	53.21	40.01	6.78
MTZ	3:1	90.66	59.56	34.98	5.43
	4:1	92.68	55.81	37.07	6.23
	5:1	94.61	54.64	39.08	6.78
	6:1	~100	52.03	40.45	7.52

Fonte: Adaptada – Referência [47]

Com os valores de percentagem de massa de triacetina obtidos, determina-se (**Tabela 19**) a massa de triacetina (m_{Triac}), quantidade de matéria (n_{Triac}) e concentração molar ($[\text{Triacetina}]$), pela massa molar de triacetina, $M_{\text{Triac}} = 218,20 \text{ g mol}^{-1}$.

Tabela 19. Massas, quantidades de matéria, concentrações molares de triacetina nas alíquotas originais

Amostras de acetinas	Massa triacetina (g)	Quantidade de matéria (mol)	Volume amostra acetinas (mL)	[Triacetina] (mol L ⁻¹)
2.0	0,5205	$2,386 \times 10^{-3}$	9,5	0,251
2.1	0,6319	$2,896 \times 10^{-3}$	17	0,170
2.2	0,7689	$3,524 \times 10^{-3}$	10	0,352
2.3	0,6146	$2,817 \times 10^{-3}$	11	0,256

Referência – Autor

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que a síntese do 1,2,3-triacetoxipropano (triacetina) utilizando propan-1,2,3-triol obtido de fase glicerina decantada e tratada de processo produtivo de biodiesel, bem como o rendimento percentual (m/m) obtido de triacetina apresentado nos experimentos foi considerado satisfatório e promissor.

Estudos futuros devem ser realizados para melhorar os meios eluentes e os reveladores na cromatografia de camada delgada, uma vez que os resultados obtidos nas análises do presente trabalho foram aceitáveis e satisfatórios indicando com clareza de resultados produtos de acetinas obtidos.

O procedimento de tratamento e de separação das acetinas neste trabalho, mostrou-se como uma ideia promissora, podendo ser aperfeiçoada a separação de ácido acético dos produtos acetinas, sugerindo-se o uso da técnica de destilação para recuperar o ácido acético para ser reutilizado no processo.

Para pesquisas futuras, sugerem-se aperfeiçoamentos nas tecnologias e meios de síntese para evitar o aumento das esterificações parciais no glicerol (presente na glicerina loira), formando os isômeros monoacetinas e isômeros diacetinas, prevalecendo à esterificação completa à triacetina, que é o produto de maior interesse.

Os procedimentos analíticos utilizados foram considerados significativos e de suma importância tanto para confirmação, identificação, quantificação de triacetina, feitas por este trabalho de síntese e caracterização do 1,2,3-triacetoxipropano.

Para os coprodutos monoacetinas e diacetinas existem aplicações interessantes que podem ser desenvolvidas e aperfeiçoadas como o uso e desenvolvimento de novos produtos de interesse^[grifo nosso] e aditivos, como o caso do diacetilgliceróis, (diacetinas) juntamente com a triacetina, demonstraram ser valiosos aditivos ao combustível gasolina, levando a uma melhoria nas condições de arranque a frio e da viscosidade, quando misturado com combustível diesel, biodiesel, biodiesel/diesel ou propriedades antidetonantes quando adicionado à gasolina⁶³.

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. **Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo.** *Química Nova na Escola*, v. 28, n. 1, p. 58-59, 2009.
2. DABDOUB, M. J. et al. **Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria.** *Quim. Nova*, v. 23, n. 3, p. 776-792, 2009.
3. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia.** *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 21;23, 2005.
4. BiodieselBR.com. **Indonésia conclui testes e confirma B30 em 2020.** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/out/indonesia-conclui-testes-e-confirma-b30-em-2020-291119>>. Acesso em: 8 maio 2021.
5. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. Departamento de Informações e Estudos Energéticos. **Resenha Energética Brasileira.** Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/documents/36208/948169/Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+-+edi%C3%A7%C3%A3o+2020/ab9143cc-b702-3700-d83a-65e76dc87a9e>>. Acesso em: 8 maio 2021.
6. IEA - International Energy Agency. **Global biofuel production in 2019 and breakdown for 2020.** Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-biofuel-production-in-2019-and-breakdown-for-2020>>. Acesso em: 8 maio 2021.
7. BiodieselBR.com. **Indonésia produziu 8,6 milhões de m³ de biodiesel em 2020.** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/indonesia/indonesia-produziu-8-6-milhoes-de-m-de-biodiesel-em-2020-270121>>. Acesso em: 8 maio 2021.
8. **Intrducao_lipidios.** Disponível em: <https://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_lipidios/introducao_lipidios.htm>. Acesso em: 16 maio 2021.
9. NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** Tradução: Ana Beatriz Gorini da Veiga, et al. Revisão Técnica: Carlos Termignon, et al. 6. ed, Porto Alegre: Artmed, 2014. p. 357-360; 506. Original Inglês.
10. **ChemSketch Download for Academic and Personal Use | ACD/Labs.** Disponível em: <<https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/download.php>>. Acesso em: 16 maio 2021.
11. **Home | LibreOffice - A melhor suíte office livre.** Disponível em: <<https://pt-br.libreoffice.org/>>. Acesso em: 16 maio 2020.
12. SANTOS, D. Q. **Transesterificação de Triacilglicerol de Óleos de Milho e de Soja: Análise Quimiométrica do Processo e Propriedades Físico-Químicas Essenciais do Produto, para Uso como Biodiesel.** 2010. Tese (Doutorado em Química) – Programa Multi-institucional de Doutorado em Química da UFG / UFMS / UFU, Universidade Federal de Goiás, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
13. ARAÚJO, P. H. M. **Obtenção de Bioquerosene de Aviação "drop in" por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus Coronata*).** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
14. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: A Review.** *J. Braz. Chem. Soc.* v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
15. GERIS, R. et al. **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica.** *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.
16. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, S. M. R; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 668, 2007.

17. SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
18. PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.
19. CORDEIRO, C. S. et al. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel)**. *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
20. **Óleos Vegetais e Biodiesel: Conceitos, Produção E Uso – Autoentusiastas**. Disponível em: <<https://www.autoentusiastas.com.br/2016/11/oleos-vegetais-biodiesel-conceitos-producao-uso/>> Acesso em: 20 maio 2021.
21. **Especificação do Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>>. Acesso em: 05 jun. 2021.
22. **SEI_ANP- 126822 - Nota Técnica Conjunta**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/ntconj2021.pdf>> Acesso em: 21 maio 2021.
23. **Despacho do Presidente da República - Despacho do Presidente da República - DOU - Imprensa Nacional. Ministério de Minas e Energia. Resolução, nº 4, de 9 de abril de 2021**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-313697367>> Acesso em: 21 maio 2021.
24. ZUNIGA, A. D. G. et al. **Revisão: Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel. Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, v. 21, n. 3, p. 55-72, 2011.
25. RUSCHEL, C. F. C. et al. **Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada**. *Orbital: Electronic Journal of Chemistry*. v. 6, n. 1, p. 39-46, 2014.
26. VARGAS, B. S.; LISSNER, L. A.; METH, S. **Características Físico-Químicas do Biodiesel Conforme Especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. *Revista da Mostra de Trabalhos de Conclusão de Curso*. v. 1, n. 1, p. 317-327 2017.
27. **ASTM D6751 - 20a Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6751.htm>>. Acesso em: 05 jun. 2021.
28. **Alternative Fuels Data Center: ASTM Biodiesel Specifications**. Disponível em: <https://afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_specifications.html/>. Acesso em: 05 jun. 2021.
29. KNOTHE, G., STEIDLEY, K. R. **Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Relates Compounds. Influence of Compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuel Components**. *Fuel*, 84, p. 1059–1065, 2005.
30. ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. **Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends**. *Fuel*, v. 88, p. 75–80, 2009.
31. MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceriquímica: Novos Produtos e Processos a partir da Glicerina de Produção de Biodiesel**. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
32. **Dicas - Tipos de Reagentes**. Disponível em: <<https://www.quimidrol.com.br/dicas/tipos-de-reagentes/>> Acesso em: 21 maio 2021.
33. OLIVEIRA, J. S. et al. **Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal**. *Ciência Rural*, v. 43, n. 3, p. 509-512, 2013.
34. SEQUINEL, R. **Caracterização Físico-Química da Glicerina Proveniente de Usinas de Biodiesel e Determinação de Metanol Residual por CG Com Amostragem por Headspace Estático**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

35. **Ficha de Informação de Produto Químico. Glicerina.** Disponível em:
<https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?Consulta=GLICERINA>. Acesso em: agosto 2022.
36. THOMPSON, J. C.; HE, B. B. **Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks.** *Applied Engineering in Agriculture*, v. 22(2), p. 261-265, 2006.
37. **História e Biodiesel | BiodieselBR.com.** Disponível em:
<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia>>. Acesso em: 17 jun. 2021.
38. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** Edgard Blücher: São Paulo, 2006, p. 5.
39. ENCARNÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
40. ALVES, A. P. et al. **Avaliação Técnica de Diferentes Processos de Separação para Purificação do Glicerol como Subproduto – Revisão.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 6, n.5, p. 955-982, 2017.
41. SOUZA, F. J. C. **Purificação da Glicerina Obtida como Coproduto na Produção de Biodiesel com Óleo de Soja Refinado.** 2013. Monografia (Tecnologia em Química Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
42. COSTENARO, H. S. **Hidrólise Ácida e Retirada de Sais da Glicerina Decantada Proveniente da Produção de Biodiesel.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Escola Politécnica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
43. GRAHAM SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** Tradução de Whei Oh Lin. v. 1. LTC: Rio de Janeiro, 2001, p. 79. Original inglês.
44. DEUBLEIN, D.; STEINNHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
45. KONRAD, O. et al. **Avaliação da Produção de Biogás e Geração de Metano a partir de Lodo de Estação de Tratamento de Efluentes E Glicerina Residual.** *Revista Destaques Acadêmicos*, ano 2, n. 4, p. 49-55, 2010.
46. CERON, L. B. **Síntese de Éteres e Ésteres da Glicerina Utilizados como Aditivo ao Biodiesel: Uma Proposta Mitigadora com Redução nas Emissões Gasosas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Universidade de Federal do Mato Grosso, São Paulo, 2010.
47. MUFRODI, Z. et al. **Operation Conditions in Syntesize of Bioaditive from Glycerol as By-product Biodiesel: A Review.** *Energy Procedia.*, 145, p. 434-439, 2018.
48. KEOGH, J. et al. **Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Nitrogen-Based Brønsted-Acidic Ionic Liquids.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, p. 17235–17243, 2019.
49. MARQUES, J. A.; BORGES, C. P. F. **Práticas de Química Orgânica.** Editora Átomo: Campinas, 2012, p. 176-179.
50. PEITER, G. C. et al. **Alternativas para o Uso do Glicerol Produzido a partir do Biodiesel.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.
51. **Ácido acético: história, estrutura, propriedades, usos.** Disponível em: <<https://maestrovirtuale.com/acido-acetico-historia-estrutura-propriedades-usos/#:~:text=Al%C3%A9m%20disso%2C%20o%20%C3%A1cido%20ac%C3%A9tico%20%C3%A9%20usado%20na,como%20tal%20e%20%C3%A9%20chamado%20%C3%A1cido%20ac%C3%A9tico%20glacial.>>. Acesso em: 16 julho 2022.
52. CARVALHO, M. A. G.; CEOLATO, T. A. **Esterificação de Glicerina Industrial.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

53. **LEMUP - Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal.** Disponível em: <<http://www.icenp.ufu.br/unidades/laboratorio/lemup-laboratorio-de-equipamentos-multiusuarios-do-pontal>>. Acesso em: 7 junho 2022.
54. BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos.** Ed. Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2008, p. 9.
55. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO EDENOR GTA KOSHER (Triacetina).** Disponível em: <<http://cosmoquimica2.tempsite.ws/waUpload/0021910201014947.pdf>>. Acesso em: 7 junho 2022.
56. SOUZA, T. F. C. **Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da esterificação do glicerol.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
57. PERRICONE, M. et al. **Estudo da reação de esterificação da glicerina com ácido acético.** Centro Universitário FEI. <<https://fei.edu.br/sites/sicfei/2016/Qu%C3%ADmica/ESTUDO%20DA%20REA%C3%87%C3%83O%20DE%20ESTERIFICA%C3%87%C3%83O%20DA%20GLICERINA%20COM%20%C3%81CIDO%20AC%C3%89TICO.pdf>>. Acesso em junho de 2022.
58. PAIVA, D. L. et al **Introdução à espectroscopia.** Tradução de Roberto Barros e Roberto Torrejon. 2. ed. Cengage Learning: São Paulo, 2015, p. 62-67; p. 697-702. Original inglês.
59. SILVERSTEIN, R. L. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 2. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2007, p. 92-95.; p. 26-27. p. 45-67. Original inglês.
60. BRUICE, P. Y. **Química orgânica.** Tradução de Débora Omena Futuro (coord.). v. 1, 4. ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2006, p. 496-515. Original em inglês.
61. **NIST Livro de Química na Web. Triacetin.** Disponível em: < <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=triacetin&Units=SI> >. Acesso em: 16 julho 2022.
62. RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo de palmeira Latina Americana macaúba – *Acrocomia aculeata*.** 2007. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
63. MELERO, J. A. et al. **Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel.** *Energy & Fuels*, v. 21, n. 3, p. 1782–1791, 2007.

APÊNDICE

Cálculos da Razão Molar de Ácido Acético/Glicerol para o Teste Padrão 1.3 e 3.0

Equação genérica:



$$n_{\text{Glicerol}} = ?$$

$$M_{\text{Glicerol}} = 92,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Glicerol}} = 1,261 \text{ g mL}^{-1} (20^\circ\text{C})$$

$$T = 99,89 \% \text{ (v/v)}$$

$$99,89 = \frac{V_{\text{Glicerol puro}}}{13,5 \text{ mL}} \times 100$$

$$V_{\text{Glicerol puro}} = 13,485 \text{ mL}$$

$$1,261 \text{ g mL}^{-1} = \frac{m_{\text{Glicerol}}}{13,485 \text{ mL}}$$

$$m_{\text{Glicerol}} = 17,005 \text{ g}$$

$$n_{\text{Glicerol}} = \frac{17,005 \text{ g}}{92,10 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{Glicerol}} = 0,185 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HAc}} = ?$$

$$M_{\text{HAc}} = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{HAc}} = 1,05 \text{ g mL}^{-1}$$

$$T = 99,7 \% \text{ (v/v)}$$

$$99,7 = \frac{V_{\text{HAc puro}}}{60 \text{ mL}} \times 100$$

$$V_{\text{HAc puro}} = 59,8 \text{ mL}$$

$$1,05 \text{ g mL}^{-1} = \frac{m_{\text{HAc}}}{59,8 \text{ mL}}$$

$$m_{\text{HAc}} = 62,8 \text{ g}$$

$$n_{\text{HAc}} = \frac{62,8 \text{ g}}{60,05 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{HAc}} = 1,046 \text{ mols}$$

∴

$$N_{\text{nHAc/nGlicerol}} = \frac{n_{\text{HAc}}}{n_{\text{Glicerol}}}$$

$$N_{\text{nHAc/nGlicerol}} = \frac{1,046 \text{ mols}}{0,185 \text{ mol}}$$

$$N_{\text{nHAc/nGlicerol}} = 5,654$$

∴

Razão molar (HAc:Glicerol) = (5,7:1) ≈ (6:1)

ANEXOS

Anexo I - Métodos ABNT²¹

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

Fonte: Referência [21]

Anexo II - Métodos ASTM^{27,28}

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter

ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

Fonte: Referência - [27] e [28]

Anexo III - Métodos EN/ISO^{27,28}

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method

EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono, di - and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method

Fonte: Referência [27] e [28]