



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**QUÍMICA - BACHARELADO**

**THAISSA JOYCE DIAS GONÇALVES**

**AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA  
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL E DA GLICERINA**

**Fortaleza**

**2021**

THAISSA JOYCE DIAS GONÇALVES

AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA  
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL E DA GLICERINA

Monografia apresentada ao Curso de Química  
Bacharelado da Universidade Federal do  
Ceará como requisito parcial para a obtenção  
do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

G629a Gonçalves, Thaissa Joyce Dias.  
Avaliação do uso da fibra do coco como adsorvente para purificação do biodiesel e da glicerina / Thaissa Joyce Dias Gonçalves. – 2021.  
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Biodiesel. 2. Glicerina . 3. Adsorventes. 4. Purificação. I. Título.

CDD 540

---

THAISSA JOYCE DIAS GONÇALVES

AVALIAÇÃO DO USO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA  
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL E DA GLICERINA

Monografia apresentada ao Curso de Química  
Bacharelado da Universidade Federal do Ceará  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Ms. Francisco de Assis Rocha da Silva  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Jorge e Teresa.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser meu Rei, Senhor e Salvador, por tudo de bom que Ele faz e continua fazendo na minha vida e pelas pessoas que agradecerei a seguir.

Aos meus pais que há 22 anos me apoiam com muita dedicação, amor e carinho e me ensinam a viver sem medo dos desafios que surgem ao longo da nossa história.

Ao meu querido e maravilhoso irmão que parece ter respostas para todas as perguntas que faço, por todo o apoio, conselhos dados e por ter se casado com uma mulher maravilhosa que adotei como irmã.

Aos meus três avós que são exemplos de superação em meio a tantas dificuldades, pela fidelidade a uma relação matrimonial e pelo temor a Deus.

Ao meu caro professor, coordenador e orientador Antoninho Valentini que aceitou o desafio de me guiar na elaboração deste trabalho, por tantos conselhos e ensinamentos, mesmo com pouco tempo hábil, em meio à pandemia do Coronavírus e poucos meses para a conclusão do curso. Também sou grata por sua esposa, a professora Regina, que me trouxe muitos conselhos e também contribuiu para os resultados desse trabalho.

Aos meus colegas de graduação, pois juntos compartilhamos as aventuras e desventuras pelas quais todo aluno universitário passa, em especial Nandressa, Jéssica, Maria Rodrigues, Maria Imaculada e todos da turma de química bacharelado de 2016.1.

A todos os professores, servidores e funcionários da UFC que se dedicam todos os dias para o funcionamento da Universidade, sem eles, não seria possível a minha graduação.

E por fim, a todas as pessoas que entraram na minha vida e, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento espiritual, emocional e profissional, sendo eles familiares, irmãos em Cristo, vizinhos, ex-colegas, ex-professores, etc.

A todos, muito obrigada!

*“Não acumulem para vocês tesouros na terra, onde a traça e a ferrugem destroem, e onde os ladrões arrombam e furtam. Mas acumulem para vocês tesouros nos céus, onde a traça e a ferrugem não destroem, e onde os ladrões não arrombam nem furtam. Pois onde estiver o seu tesouro, aí também estará seu coração”*

Jesus Cristo (Mt 6: 19-21)

## RESUMO

A busca por fontes de energia com menor impacto ambiental levou os estudos envolvendo biodiesel, um biocombustível, de curiosidade para necessidade. Nesse sentido, rotas de síntese com a aplicação de materiais menos poluentes e biodegradáveis impulsionam pesquisas sobre o uso de matéria-prima vegetal a fim de tornar o processo cada vez mais ecologicamente sustentável. Com o intuito de estudar a aplicação de um adsorvente para o decréscimo do nível de impurezas do biodiesel e de seu coproduto, glicerina, é proposto o uso da fibra de coco verde, produto de elevada disponibilidade no Brasil. O emprego de um adsorvente sólido em uma das etapas de purificação do biodiesel complementa o objetivo do uso do mesmo, que é diminuir a emissão ou geração de poluentes resultantes do emprego da lavagem com água. A eficiência da fibra como adsorvente foi testada na amostra de biodiesel após a lavagem com água e a secagem a vácuo, verificando assim sua eficiência da diminuição da acidez do biocombustível e a retenção de impurezas no mesmo e na glicerina. A amostra de fibra de coco foi seca ao sol seguida de secagem em estufa. Foram geradas três amostras para estudo: 1- Fibra de coco carbonizada a 250 °C (FCC), 2- fibra de coco triturada sem carbonização (FCT) e, 3- fibra de coco triturada e carbonizada a 250 °C (FCTC). As amostras de biodiesel e de glicerina foram preparadas pelo processo de transesterificação em meio homogêneo e posteriormente submetidos ao processo de adsorção com as amostras de fibra de coco preparadas. Sendo em seguida determinada sua acidez para avaliar a eficiência das amostras. A glicerina “loira” também foi submetida ao processo de adsorção. Todas as amostras, biodiesel e glicerina, foram avaliadas por espectroscopia UV-Vis. Os resultados apresentados mostram que a amostra FCT libera tanino para o biodiesel e de modo mais significativo para a glicerina, afetando sua coloração e na determinação do índice de acidez. Porém as amostras FCC e FCTC promoveram queda da acidez do biodiesel, que apesar de ser pouco expressiva, os resultados apontam para a possibilidade de melhoramento do desempenho, se efetuadas novas etapas de ativação do adsorvente.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Glicerina. Adsorção. Purificação



## ABSTRACT

The search for energy sources with less environmental impact has led to biodiesel studies, a biofuel, from curiosity to necessity. In this sense, synthesis routes with less polluting and biodegradable materials encourage research on the use of vegetable feedstock to make the process more and more ecologically sustainable. To study the application of an adsorbent to decrease the level of impurities in biodiesel and its by-product, glycerin, the use of unripe coconut fiber, a product of high availability in Brazil, is proposed. The use of a solid adsorbent in one of the biodiesel purification stages complements the objective of its use, which is to reduce emission or generation of pollutants resulting from the use of water washing. The fiber efficiency test as an adsorbent was carried out with the sample of biodiesel and glycerin. However, the biodiesel first went through the washing process with water and vacuum drying. The coconut fiber sample was sun-dried, followed by oven drying. Three samples of adsorbents were generated: 1- coconut fiber carbonized at 250 °C in a muffle furnace (FCC), 2- milled coconut fiber without carbonization (FCT) and, 3- coconut fiber ground and carbonized at 250 °C (FCTC). The biodiesel and glycerin were prepared by transesterification process in a homogeneous medium and subsequently subjected to the adsorption process with the prepared coconut fiber samples. Then its acidity is determined to evaluate the efficiency of the adsorbent. The “blonde” glycerin was also subjected to the adsorption process. All samples, biodiesel and glycerin, were analyzed by UV-Vis spectroscopy. The results presented show that the FCT sample releases tannin for biodiesel and more significantly for glycerin, affecting its color and determining the acidity index. However, the FCC and FCTC samples decreased the acidity of biodiesel, which, despite being not very expressive, results point to the possibility of improving the performance after carrying out new stages of adsorbent activation.

**Keywords:** Biodiesel. Glycerin. Adsorption. Purification

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – A fruta coco (a) e as fibras do coco (b).....   | 18 |
| Figura 2 – Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisador.....   | 20 |
| Figura 3 – Aplicações tradicionais do glicerol na indústria.....   | 25 |
| Figura 4 – Fluxograma com as etapas realizadas durante o processo estudado.....  | 30 |
| Figura 5 – Fibra do após trituração e tratamento térmico.....  | 31 |
| Figura 6 – Glicerina sem adsorção (a) após FCC (b) após FCT (c) após FCTC (d).....   | 36 |
| Figura 7 – Tanino, componente da fibra do coco.....  | 36 |
| Figura 8 – Água em contato com FCT (a), biodiesel sem adsorvente (b), biodiesel com FCT (c) e biodiesel com FCC (d).....                     | 37 |
| Figura 9 – Curvas potenciométricas para o biodiesel sem adsorção com NaOH 0,02 mol/L (a) e 0,01 mol/L (b).....                               | 38 |
| Figura 10 – Curva potenciométrica para o solvente etanol:água.....   | 39 |
| Figura 11 – Curvas potenciométricas para o biodiesel, após adsorção, comparadas ao biodiesel sem adsorção (linha vermelha).....              | 40 |
| Figura 12 – Curvas de titulação de ácido forte com base forte (a) e de ácido fraco com base forte (b).....                                   | 41 |
| Figura 13 – Resultados do índice de Acidez.....  | 42 |
| Figura 14 – Espectros de absorção no UV-Vis para água após contato com amostra de FCT Extrato (a) após diluição (b).....                     | 43 |
| Figura 15 – Espectros de absorção no UV-Vis para cada amostra de biodiesel após adsorção.....  | 44 |
| Figura 16 – Espectro de absorção no UV-Vis para a glicerina pura.....  | 45 |
| Figura 17 – Espectros de absorção no UV-Vis para a glicerina após adsorção com FCC tendo água como solvente em diferentes concentrações..... | 45 |

Figura 18 – Espectros de absorção no UV-Vis para a glicerina pura e após a etapa de adsorção..... 47

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Valores específicos para biodiesel, glicerol e os adsorventes.....  | 35 |
| Tabela 2 – Volumes de solução de NaOH adicionado para neutralização do biodiesel, para o pH 7 e para o indicador visual..... | 38 |
| Tabela 3 – Índice de Acidez para o biodiesel após adsorção e sem adsorção nos pontos de viragem ppH e pIV.....               | 41 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |   |
|--------|---|
| ABNT   | Associação Brasileira de Normas Técnicas                    |
| AGLs   | Ácidos Graxos Livres  |
| ASTM   | American Society for Testing and Materials                  |
| CA     | Carvão Ativado  |
| CG/EM  | Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa     |
| DAGs   | Diacilgliceróis   |
| DTE    | Departamento Técnico Econômico                              |
| FAEP   | Faculdade de Educação Paulistana                            |
| FCC    | Fibra do coco carbonizada                                   |
| FCT    | Fibra do coco triturada                                     |
| FCTC   | Fibra do coco triturada carbonizada                         |
| FTIR   | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| MAGs   | Monoacilgliceróis   |
| NA     | Número de Acidez  |
| NBR    | Norma Brasileira Regulamentar                               |
| pIV    | Ponto de viragem do indicador visual                        |
| ppH    | Ponto de viragem em pH 7                                    |
| RMN    | Ressonância Magnética Nuclear                               |
| TAGs   | Triacilgliceróis  |
| TGA    | Termogravimetria  |
| UV-Vis | Espectroscopia no Ultravioleta-visível                      |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                            |                                       |
|----------------------------|---------------------------------------|
| <b>°C</b>                  | Graus centígrados                     |
| <b>mmHg</b>                | Miligramas de Mercúrio                |
| <b>pH</b>                  | Potencial Hidrogeniônico              |
| <b>%</b>                   | Porcentagem                           |
| <b>(p/p)</b>               | Quantidade de massa em total de massa |
| <b>mL</b>                  | Mililitros                            |
| <b>L</b>                   | Litro                                 |
| <b>mg</b>                  | Miligramas                            |
| <b>g</b>                   | Gramas                                |
| <b>Kg</b>                  | Quilogramas                           |
| <b>M</b>                   | Molaridade                            |
| <b>nm</b>                  | Nanômetros                            |
| <b>cm<sup>-1</sup></b>     | Centímetros <sup>-1</sup>             |
| <b><math>\alpha</math></b> | Alfa                                  |
| <b><math>\beta</math></b>  | Beta                                  |
| <b>x</b>                   | Multiplicação                         |
| <b>/</b>                   | Divisão                               |
| <b>=</b>                   | Igualdade                             |
| <b>±</b>                   | Mais ou menos                         |

## SUMÁRIO

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                  | 17 |
| 2       | <b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....                       | 19 |
| 2.1     | <b>Contexto Histórico</b> .....                          | 19 |
| 2.2     | <b>Biodiesel</b> .....                                   | 19 |
| 2.2.1   | <i>Reação de Transesterificação</i> .....                | 20 |
| 2.2.2   | <i>Degradação de Óleos e Gorduras</i> .....              | 21 |
| 2.2.3   | <i>Técnicas de Análise da Degradação Oxidativa</i> ..... | 21 |
| 2.2.4   | <i>Acidez do Biodiesel</i> .....                         | 22 |
| 2.3     | <b>Biodiesel no Brasil</b> .....                         | 23 |
| 2.4     | <b>A Produção de Glicerina e Suas Aplicações</b> .....   | 24 |
| 2.5     | <b>Processos de Purificação</b> .....                    | 25 |
| 2.5.1   | <i>Lavagem com Água</i> .....                            | 26 |
| 2.5.2   | <i>Filtração por Membrana</i> .....                      | 26 |
| 2.5.3   | <i>Destilação</i> .....                                  | 27 |
| 2.5.4   | <i>Uso de Adsorvente ou Bioadsorventes</i> .....         | 27 |
| 2.5.4.1 | <i>Carvão Ativado</i> .....                              | 27 |
| 3       | <b>OBJETIVOS</b> .....                                   | 29 |
| 3.1     | <b>Objetivo Geral</b> .....                              | 29 |
| 3.2     | <b>Metas</b> .....                                       | 29 |
| 4       | <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....                   | 30 |
| 4.1     | <b>Produção do Biodiesel</b> .....                       | 30 |
| 4.2     | <b>Preparação do Adsorvente</b> .....                    | 31 |
| 4.2.1   | <i>Adsorção</i> .....                                    | 32 |
| 4.3     | <b>Índice de Acidez</b> .....                            | 32 |
| 4.3.1   | <i>Instrumentação</i> .....                              | 32 |
| 4.3.2   | <i>Método Experimental</i> .....                         | 33 |
| 4.3.3   | <i>Cálculo do Índice de Acidez</i> .....                 | 33 |
| 4.4     | <b>Absorção no UV-Vis</b> .....                          | 34 |
| 4.4.1   | <i>Instrumentação</i> .....                              | 34 |
| 4.4.2   | <i>Método Experimental</i> .....                         | 34 |
| 5       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                      | 35 |

|            |                                      |           |
|------------|--------------------------------------|-----------|
| <b>5.1</b> | <b>Preparação dos Materiais.....</b> | <b>35</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Índice de Acidez.....</b>         | <b>37</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Espectros de Absorção.....</b>    | <b>42</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>               | <b>47</b> |
| <b>7</b>   | <b>PERSPECTIVAS.....</b>             | <b>48</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>              | <b>49</b> |



## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível de fonte alternativa utilizado atualmente pelo setor de transporte terrestre. O uso desse combustível, de origem vegetal, tem se destacado nas duas últimas décadas, sendo uma interessante alternativa ao diesel mineral, que pode ser considerado um combustível renovável. Portanto, o biodiesel é menos nocivo ao meio ambiente, pois resulta em menor emissão de gases do efeito estufa. Deve ser salientado ainda que, a depender da oleaginosa, seu uso resulta em retorno econômico para pequenos produtores agrícolas (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012).

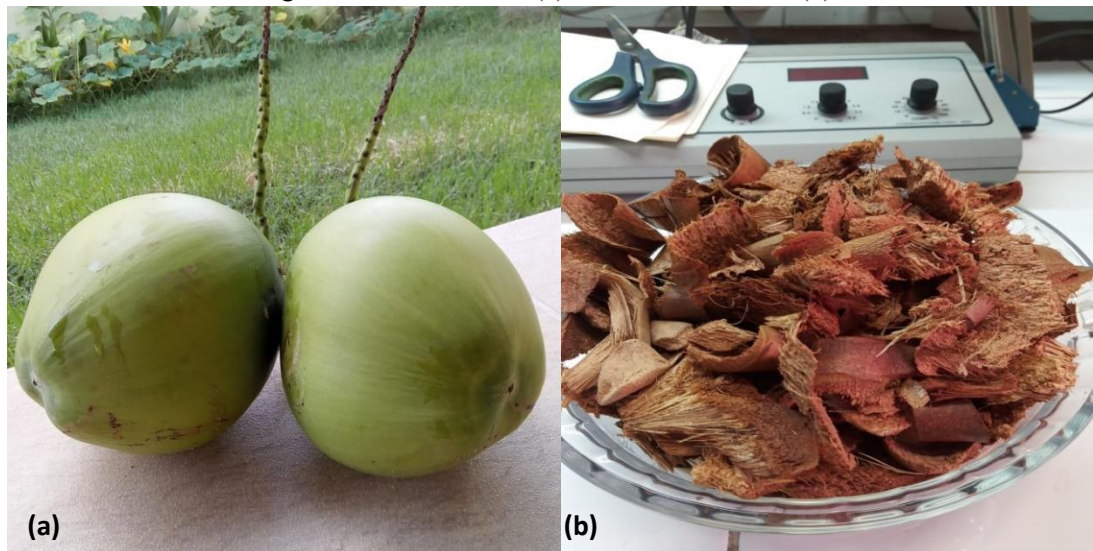
Para a obtenção do biodiesel, a reação comumente utilizada é a transesterificação, a qual envolve a reação de um álcool de cadeia curta (metanol preferencialmente) com triglicerídeos, catalisada por uma base ou por um ácido. Os triglicerídeos são obtidos de fontes renováveis que incluem diferentes tipos de óleo de planta como soja, babaçu, canola, girassol, entre outros. Também podem ser oriundos de gordura animal, óleo de cozinha usado e algas fotossintéticas (MONTEIRO *et al.*, 2018). A catálise básica é a mais utilizada pelo setor comercial devido à alta taxa de conversão de óleo (triglicerídeos) a biodiesel (ésteres metílicos) em uma reação química simples, de curto tempo, apresentando-se com menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos, quando comparada à catálise ácida (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012). Esta reação tem como principais produtos o éster e o glicerol, além de resíduos provenientes dos materiais de partida que não reagiram.

A purificação do biodiesel é um dos estágios mais importantes da produção no qual há grande consumo de energia. Atualmente, os métodos mais utilizados são a remoção das impurezas por lavagem com água, pelo uso de materiais adsorventes que fazem trocas iônicas ou por adsorventes como sílica e o Magnesol, um adsorvente sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro (FACCINI *et al.*, 2011). No processo de limpeza com água, são gerados efluentes que tornam quimicamente inviável o descarte da água de lavagem e por esta razão, ela serve também de pré-tratamento para a purificação da glicerina que é tão utilizada na indústria química quanto o biodiesel. Entretanto, existem pontos negativos nesses estágios sequenciais de lavagem, entre eles o tempo consumido que pode levar muitas horas ou até mesmo vários dias, resultando em um fluxo de resíduos aquosos de 0,2-3,0 vezes maior do que o biodiesel bruto. Além disso, em regiões onde há escassez de água, não é muito viável a utilização desse recurso em grandes proporções (OTT *et al.*, 2018).

O outro método de purificação pode ser pelo uso de adsorventes ou bioadsorventes. O processo de adsorção é muito simples pelo fato de reter na superfície do material as moléculas indesejadas e também, por ser por via seca, gerando menor quantidade de efluentes aquosos. Quanto ao tipo a ser escolhido, os adsorventes comerciais são de grande eficiência, porém aumentam o custo da produção dos materiais. Quanto aos bioadsorventes, que podem ser originados de resíduos de atividades agroindustriais cuja fonte vem de produtos naturais e de igual modo biodegradáveis e reduzem o impacto ecológico, eles são uma melhor alternativa na purificação do biodiesel e do seu coproduto, a glicerina (ARENAS *et al.*, 2021).

O Brasil possui uma das maiores biodiversidades, com uma variedade de plantas frutíferas úteis como fonte de pesquisas científicas, como exemplo o coco (*Cocos nucifera*). A fibra do coco (Figura 1) é uma fibra natural heterogênea coletada da casca do coco. Possui baixo custo, é durável e conseqüentemente de muita aplicabilidade desde a fabricação de colcha de estofados a escovas, ao meio de plantação para cultivo de orquídeas (OTT *et al.*, 2018). Nesse contexto, esse trabalho traz uma abordagem sobre a eficiência da fibra do coco como material adsorvente para a diminuição da acidez do biodiesel e na purificação da glicerina, pela determinação de alguns aspectos de qualidade desses materiais.

Figura 1 - A fruta coco (a) e as fibras do coco (b).



Fonte: elaborada pelo autor

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Contexto Histórico

Um dos grandes marcos da história no século XVIII foi a revolução industrial e com ela, o advento das máquinas a vapor, gerado com energia proveniente da queima do carvão mineral. Décadas mais tarde, a descoberta e uso do petróleo como combustível veio a ser a motivação para a criação de automóveis movidos à gasolina, primeiramente patenteados pelos engenheiros alemães Karl Benz e Gottlieb Daimler. A partir de então, a ideia de carros como meios de transporte cresceu junto às construções de estradas e ruas asfaltadas. Segundo as palavras de Henry Ford, um pioneiro na fabricação de carros, o carro passou de um brinquedo para “o cavalo da família”. (GODINHO, 2020)

O motor de ciclo Diesel, cujo inventor Rudolf Diesel, utilizou óleo de amendoim como combustível para o aparelho. Entretanto, as melhores propriedades e a boa razão custo-benefício do petróleo consolidaram sua era no século XX (ARICETTI, 2010). Não obstante, a grande demanda de carros ao redor do globo trouxe à tona os impactos ambientais causados pelos gases liberados na queima de combustíveis fósseis junto ao exacerbado valor de energia demandada na destilação de hidrocarbonetos de óleo cru que, segundo Sholl e Lively (2016), a maioria das usinas consomem em torno de 230 gigawatts mundialmente, equivalente ao total de energia consumida no Reino Unido em 2014 ou metade da consumida no Texas.

Atualmente, o biodiesel vem ocupando lugar de destaque na busca por alternativas que visam a substituição do petróleo por fontes biodegradáveis e de menor impacto ambiental.

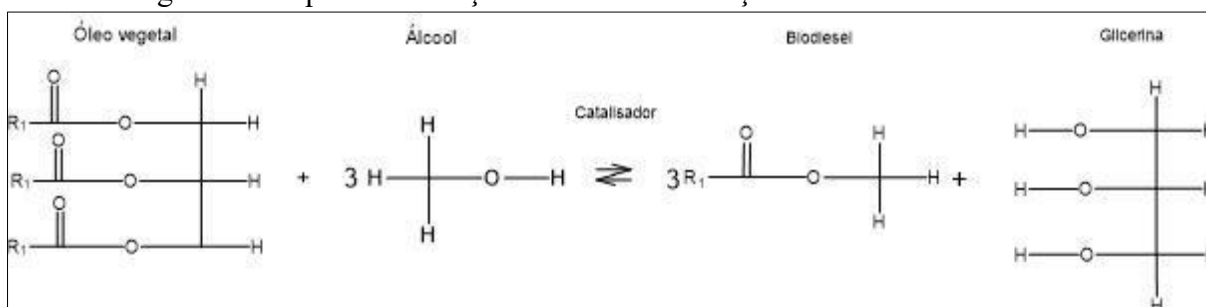
### 2.2 Biodiesel

O uso do biodiesel como um combustível renovável, sendo uma alternativa ao diesel mineral (petrodiesel), tem sido visto como uma importante estratégia de transição na busca de novas fontes de energia. O biodiesel pode ser produzido de muitas fontes renováveis. Dentre essas, incluem os seguintes tipos de óleo de plantas: babaçu, canola, couve-marinha, palma, semente de rabanete, girassol, pinhão-manso, tremoço, soja, amendoim, óleo de mamona e macaúba. Pode ser produzido também de gordura animal, óleo de cozinha usado e algas fotossintéticas (MONTEIRO *et al.*, 2018).

O biodiesel é considerado como sendo uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou

por transesterificação de óleos e gorduras (triacilglicerídeos) (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). Na reação de transesterificação, o óleo ou a gordura vegetal reagem com o álcool (normalmente o metanol) na presença de um catalisador, básico ou ácido, normalmente o KOH, gerando, além dos ésteres, a glicerina como coproduto (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012). A reação geral pode ser representada pela Figura 2.

Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação utilizando catalisador.



Fonte: elaborada pelo autor

De acordo com Aricetti (2010), ainda que a produção do biodiesel seja bastante simples, não proporciona um produto final de alta qualidade. Pequenas quantidades de reagentes e coprodutos formados durante a reação, como água, monoacilgliceróis (MAGs), diacilgliceróis (DAGs), triacilgliceróis (TAGs), ácidos graxos livres (AGLs), catalisador, álcool residual e sabão podem estar presentes no biodiesel.

### 2.2.1 Reação de Transesterificação

Os primeiros relatos sobre o estudo da reação de transesterificação são datados de 1937, na Bélgica, em que a reação foi feita para fins energéticos. A patente relata a conversão de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel, relatou o uso do biodiesel, produzido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol, no funcionamento de um caminhão (SUAREZ; MENEGHETTI., 2007).

Entre os álcoois que podem ser usados, os de cadeia curta são os preferencialmente empregados devido ao superior maior poder nucleofílico, entre eles, o metanol é o mais utilizado, pois sua maior eficácia é acordada entre os pesquisadores (ARICETTI, 2010). Por outro lado, pelos aspectos ambiental e estratégico, o etanol é mais

atrativo, pois apresenta baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis como a cana-de-açúcar (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

Em relação ao catalisador utilizado, quando se trata de catalisador homogêneo, os mais citados na literatura são os de metais alcalinos como NaOH e KOH (ARENAS *et al.*, 2021) (RODRIGUES; SILVA; ANDRADE, 2019), (ZHANG; WU, 2015). O KOH é bastante utilizado, mas apresenta grande dificuldade em recuperação. Já a utilização de catalisadores heterogêneos tem suas vantagens como serem não corrosivos, ambientalmente favoráveis e apresentam menos problemas de eliminação. Com base nesses parâmetros, Gondim *et al.* (2017) apresentam uma metodologia utilizando um catalisador de KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foi eficaz na reação de produção do biodiesel por meio da transesterificação do óleo de algodão.

### ***2.2.2 Degradação de Óleos e Gorduras***

Óleos são definidos como compostos de triacilgliceróis, moléculas constituídas por ésteres, os quais apresentam entre 8 e 24 átomos de carbono, com duplas ligações, ligados a uma molécula de glicerol. Devido a sua estrutura, os TAGs são susceptíveis a reações de degradação. Estudos revelam que quanto maior a insaturação, maior a possibilidade de ocorrer reações de oxidação, portanto, maior a instabilidade oxidativa do composto. Os fatores externos também influenciam na estabilidade dos compostos poliinsaturados além do ar atmosférico, temperatura, traços de íons metálicos, peróxido, luz e umidade. Essas reações são de muita importância na indústria de biodiesel e como tal, são agentes determinantes na qualidade e no processo de estocagem do biodiesel (ARICETTI, 2010).

### ***2.2.3 Técnicas de Análise da Degradação Oxidativa***

O biodiesel contém reativos ésteres de ácidos graxos insaturados, majoritariamente de oleato e linoleato, os quais são susceptíveis à degradação oxidativa durante o processo de estocagem. Estes resultados de degradação resultam em baixa performance dos motores devido à diluição do óleo e na dilatação dos selos do elastômero. A maior mudança ocorre no valor de peróxido que mede os hidroperóxidos que decompõem cetona, ácidos, oligômeros, etc (HASNAIN; SHARMA, 2019).

Para que se tenha clareza e informação detalhada sobre o estado de oxidação do biodiesel, o uso de métodos de análises instrumentais é requerido. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é amplamente usada para monitorá-los, os

quais têm absorção característica por volta de  $1745\text{ cm}^{-1}$  devido aos ésteres carbonílicos. A presença de dienos conjugados no biodiesel oxidado pode ser monitorado pela espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-Vis) com uma forte correlação linear positiva entre o valor de peróxido e absorbância no UV em específicos comprimentos de onda. A formação de compostos com alto peso molecular pode mudar o perfil termogravimétrico (TGA) do biodiesel, o qual pode apresentar diferentes etapas de perda de massa atribuídas à decomposição e/ou à volatilização de ésteres metílicos e produtos de oxidação. Em adição, mudanças no perfil dos ácidos graxos, no biodiesel oxidado, podem ser determinados facilmente por ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM) (ZHOU *et al.*, 2017).

#### **2.2.4 Acidez do Biodiesel**

A acidez do biodiesel é medida pela quantidade de KOH (mg) por grama de amostra cujo os limites são equivalentes aos do diesel. No Brasil, a determinação dessa característica do produto é realizada segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 14248 ou pela American Society for Testing and Materials (ASTM) D924. Essas normas descrevem um método para a determinação de constituintes ácidos ou básicos em produtos de petróleo em geral, solúveis ou quase completamente solúveis em misturas de tolueno e álcool isopropílico. A solução de fase única resultante é titulada com solução padrão alcoólica básica ou ácida.

Na literatura, são encontrados trabalhos que revisam esses métodos de análise e propõem procedimentos alternativos à utilização dos reagentes empregados nas normas. Aricetti (2010) destaca que o tolueno, além de inflamável, é rapidamente absorvido por ingestão, inalação e pela pele e sua contaminação pode causar severas dermatites, irritação nos olhos, náusea e até mesmo morte por insuficiência respiratória ou fibrilação ventricular súbita. Já o álcool isopropílico pode causar irritação nos olhos, pele, nariz e garganta, sonolência e dor de cabeça. Por esta razão, o autor desenvolveu um método com a finalidade de diminuir a toxicidade dos solventes utilizados empregando como reagentes alternativos álcool etílico e água destilada. Os resultados das aplicações do método proposto pelo autor foram comparados com as metodologias padrões utilizando o teste *F* obtendo um nível de precisão de 95% de confiança quanto à eficiência na determinação da acidez.

Miyashiro *et al.* (2011) utilizou uma solução de NaOH como titulante do biodiesel solubilizado em uma mistura de éter:álcool. Apesar de a justificativa para o uso de tais reagentes/solventes ser a falta dos reagentes do método oficial, os resultados apresentados foram satisfatórios, e mostraram que o biodiesel produzido pelo autor estava com o índice de acidez de 0,1 a 0,5 mg de NaOH/g, enquanto as especificações impostas pela ANP eram de limite máximo de 0,50 mg de KOH/g.

### **2.3 Biodiesel no Brasil**

Similarmente a outros países, no Brasil, os estudos sobre a reação de transesterificação para a produção de biodiesel tem os primórdios datados da década de 40. Têm-se registro de estudos e uso de óleos vegetais puros em motores diesel, sendo inclusive proibida a exportação destes para forçar uma queda no seu preço e, assim, viabilizar o seu uso em locomotivas (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Entretanto, a produção de biodiesel no país ganhou força com a criação do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, em 2004 e pela Lei 11.097, de 13/05/2005, que estabeleceu a implantação de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional a partir de 2008. (RIOS, 2016). Segundo dados da revista O Presente (2019), no Brasil, a soja correspondia a 75% das matérias-primas utilizadas na produção do combustível verde. O economista Luiz Eliezer Ferreira, do Departamento Técnico Econômico (DTE) da FAEP, aponta que, dos 35 milhões de hectares ocupados pela oleaginosa no país, 5 milhões seriam destinados à produção de biodiesel, mais de 14% das produção nacional. Ainda de acordo com a revista, em 2018, as usinas brasileiras produziram 5,35 bilhões de litros do combustível verde, levando o país à segunda posição no ranking de produção mundial atualmente, atrás apenas dos Estados Unidos.

Como já dito, o biodiesel tem ocupado posição de destaque no debate de questões nacionais, tanto na imprensa quanto na literatura técnico-científica. Ele de fato é hoje considerado um biocombustível que a partir da aplicação de políticas corretas, pode constituir-se em uma fonte de energia alternativa de grande importância na matriz energética brasileira (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

## 2.4 A Produção de Glicerina e Suas Aplicações

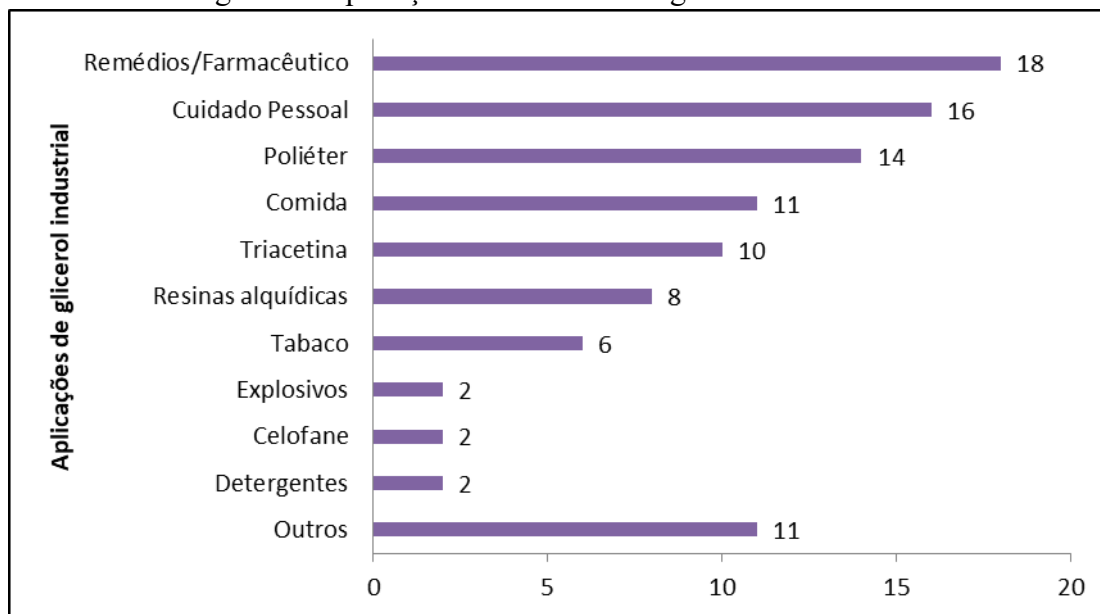
Glicerol é um coproduto primário do processo de produção do biodiesel. Em geral, aproximadamente 1 Kg de glicerol pode ser gerado juntamente com a produção de 10 Kg de biodiesel. Glicerol bruto usualmente contém menos que 88% de glicerol, é de baixo valor de mercado e é usualmente disposto em depósito de resíduos, especialmente em pequena ou média escala nas plantas industriais devido ao alto custo para purificação do glicerol bruto (ZHANG; WU, 2015).

Descoberto em 1779, pelo químico farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele, denominado como “o doce princípio das gorduras”, foi obtido pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Ele também pode ser obtido de fontes fósseis através do propeno. No processo, há a cloração do hidrocarboneto a altas temperaturas, produzindo o cloreto de alila, sendo posteriormente feita a adição do ácido hipocloroso e tratamento em meio básico, gerando o glicerol. Devido ao incentivo na utilização do biocombustível, conseqüentemente a oferta de glicerina no mercado aumentou significativamente, conseqüentemente (no ano de 2016) uma única planta estava produzindo glicerol via propeno, no mundo (RIOS, 2016).

Glicerol é matéria prima renovável e versátil usado principalmente nas indústrias químicas. Pode também ser usado como umectante em doces, bolos, carnes e queijos, além de solvente, adoçante e conservante em bebidas e alimentos, oferecendo sabor e coloração às comidas e às bebidas. Esta variedade de aplicações industriais junto com o aumento na viabilidade do biodiesel fez com que aumentasse o mercado do glicerol e encorajou a busca por novas aplicações, já que os tradicionais usos para o glicerol, mostrados na Figura 3 não conseguem absorver o crescimento da produção (MONTEIRO *et al.*, 2018).



Figura 3 - Aplicações tradicionais do glicerol na indústria.



Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.* (2018)

## 2.5 Processos de Purificação

Durante a reação de transesterificação, a presença de água hidrolisa os TAGs causando a formação de AGLs. A alta concentração de AGLs facilita a formação de sabão em um processo homogêneo básico, reduzindo a conversão do TAGs em éster. Sendo a catálise por KOH ou NaOH o método mais convencional, há a formação de compostos indesejáveis durante a produção do biodiesel que implicam em maior consumo de energia pela purificação. Sendo assim, essa etapa se mantém como uma das mais importantes na cadeia de produção do biodiesel. Entre os processos mais utilizados estão a lavagem com água, resinas de troca iônica e adsorventes (ARENAS *et al.*, 2021).

Plantas de biodiesel utilizam glicerol bruto para gerar energia, por meio de combustão, ou vender o produto sem nenhum tratamento, porém, a alta viscosidade atrapalha o fluxo de pulverização, o bombeamento e a estabilidade da chama. Não obstante, a emergente indústria de biodiesel levou ao crescimento significativo do fornecimento de glicerina. Apesar da saponificação e a hidrólise serem rotas de síntese com maior pureza de glicerol, atualmente, a transesterificação na produção de biodiesel é o mecanismo principal de obtenção global de glicerina (MONTEIRO *et al.*, 2018). A purificação dessa substância faz uso de processos como a destilação a vácuo, troca iônica por adsorção ou tratamento físico-

químico como filtração, saponificação, acidificação, neutralização, extração e adsorção (DHABHAI *et al.*, 2016).

Alguns procedimentos de purificação, como pode ser visto, são aplicados tanto para o biodiesel quanto para o glicerol, portanto eles serão explanados de maneira geral para qualquer tipo de “limpeza química” que se deseja efetuar, com alguns exemplos específicos relacionados ao tema do trabalho em questão.

### **2.5.1 Lavagem com Água**

O procedimento mais comum de purificação do biodiesel cru é a lavagem repetitiva com água (às vezes realizado com uma pequena concentração de ácido). Ele consome bastante tempo, levando de horas a muitos dias, o que resulta em águas residuais com volume 0,2 – 0,3 vezes maior do que o biodiesel bruto que está sendo lavado. Além da possibilidade da formação de sabão no efluente, esta metodologia é indesejável em regiões onde a escassez de água é existente, (OTT *et al.*, 2018).

Em geral, essas águas resultantes do processo de lavagem do biodiesel apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico, sendo, do ponto de vista de preservação ambiental, necessária a adoção de técnicas de tratamento para este efluente (ROMERO *et al.*, 2012).

### **2.5.2 Filtração por Membrana**

Outra maneira de refinar o biodiesel ou o glicerol é com membrana de filtração. São muito utilizadas na limpeza de água e na separação de gás. Essas membranas podem ser de cerâmica ou de gel/polímero *in natura*. A eficácia de uma membrana de gel ou polímero pode ser afetada pela temperatura, pressão, composição e velocidade do fluxo da passagem do material pela membrana. Adicionalmente, a escolha de uma membrana orgânica polimérica de gel versus uma membrana inorgânica rígida pode influenciar fortemente tanto a extensão quanto a facilidade do refino (OTT *et al.*, 2018).

De acordo com Dhabhai *et al.* (2016), essa filtração tem grande potencial e promove soluções para muitos problemas ambientais a partir da recuperação de valiosos produtos. A combinação de processos físico-químicos junto ao uso de membranas pode realçar a eficiência da purificação do glicerol. Membranas cerâmicas também são potenciais alternativas por sua estabilidade térmica, química e mecânica.

### 2.5.3 Destilação

A destilação simples não pode ser usada para o glicerol, pois promove a degradação térmica seguida de polimerização, desidratação ou oxidação devido à elevada temperatura necessária (DHABHAI *et al.*, 2016).

A glicerina pode ser purificada utilizando a destilação à vácuo já que apresenta um ponto de ebulição de 290°C. O processo pode contar com uma pressão reduzida de 60 mmHg e a glicerina obtida é límpida e incolor denominada glicerina destilada (RIOS, 2016).

### 2.5.4 Uso de Adsorventes ou Bioadsorventes

A purificação por adsorção consiste em um processo por via seca com a vantagem de um menor volume de rejeitos gerados. Como a síntese de biodiesel gera muitas impurezas, as quais estão contidas na fase rica em glicerol, essa técnica se apresenta como uma boa alternativa para a diminuição dos contaminantes e para substituição da lavagem por água (RODRIGUES; SILVA; ANDRADE, 2019). O mesmo autor aborda a aplicação de fécula de mandioca como adsorvente para a purificação de biodiesel.

Um adsorvente correntemente usado para a limpeza seca do biodiesel é Amberlite BD10DRY o qual é um polímero de troca iônica. Entre as suas desvantagens, estão a formação de AGLs que aumentam a acidez do combustível. Fazendo-se uso de adsorventes comerciais, há um grande impacto econômico pelo aumento no custo da produção e um grande impacto ambiental devido sua disposição final quando ficam saturados. Uma saída para este problema seria a utilização de bioadsorventes que são biodegradáveis e, geralmente, vem de rejeitos das atividades agroindustriais como madeira, aguapés, alimento, fibra de coco, casca de noz-pecã entre outros (ARENAS *et al.*, 2021).

#### 2.5.4.1 Carvão Ativado

O termo carvão ativado (CA) diz respeito a uma gama de compostos tendo o carbono como constituinte, que não apresenta nenhuma morfologia específica porém apresenta elevada área superficial e grande porosidade (RIOS, 2016).

O carvão ativado pode ser usado tanto como adsorvente quanto como catalisador. Phan e colaboradores (2006) traz uma abordagem sobre a utilização de CA de celulose natural oriunda das fibras de coco (*Cocos nucifera*) e juta (*Corchorus capsularis*) no tratamento de água. O autor compara a aplicação das fibras carbonizadas e das fibras carbonizadas ativadas

na adsorção de fenol e de um corante poluente. Ainda que a área de superfície seja um fator importante para a remoção de impurezas, foi observada a influência da porosidade e a distribuição do seu tamanho.

Em seu trabalho, Habaki *et al.* (2019) produz carvão ativado da casca da purgueira (*Jatropha curcas*), também mostrando eficiência na remoção de impurezas de glicerol. O autor também destaca a importância de pesquisas voltadas ao uso de plantas não somente para a produção de biodiesel, que vem a ser um assunto preocupante na competição para a geração de materiais alimentícios dessas plantas, mas também de seus resíduos.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar a fibra de coco como material adsorvente para a purificação do biodiesel e do glicerol, obtidos por reação de transesterificação homogênea.

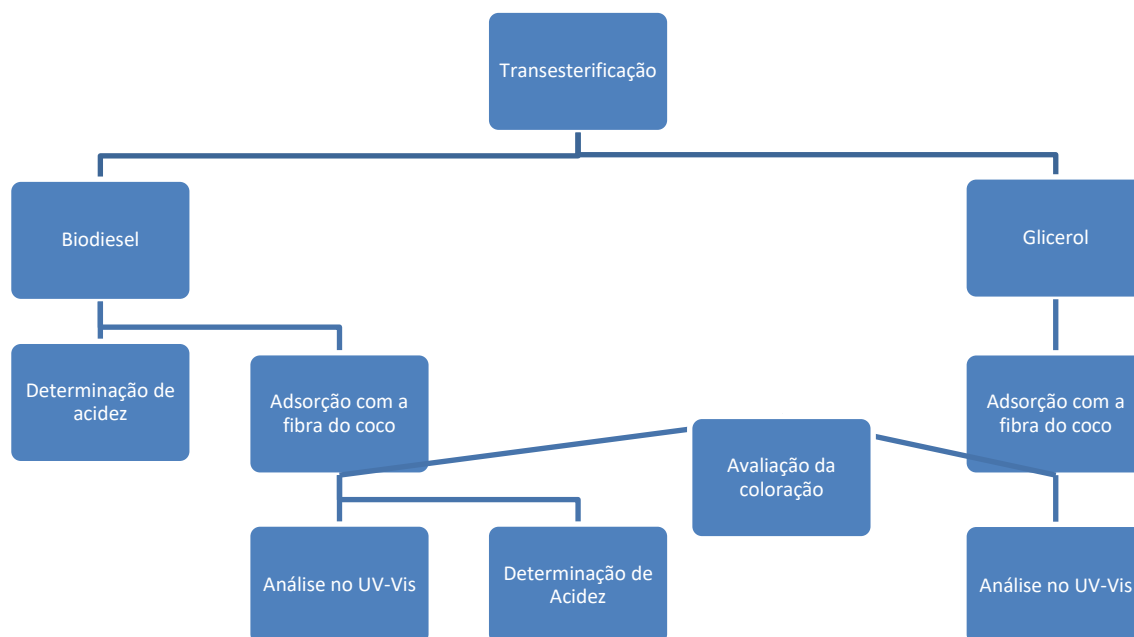
#### **3.2 Metas**

- Coleta, secagem e tratamento térmico da fibra de coco verde;
- Produzir biodiesel e glicerina a partir da reação de transesterificação de óleo de soja para a determinação de parâmetros de qualidade utilizando a fibra do coco como material adsorvente;
- Testar a fibra do coco como adsorvente do biodiesel em três aspectos diferentes de pré-tratamento;
- Determinar a acidez do biodiesel antes e depois de da adsorção da fibra do coco utilizando titulação com indicador visual e potenciométrica;
- Avaliar a capacidade adsorvente da fibra do coco na remoção de impurezas contidas no biodiesel e no glicerol.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4 mostra as etapas envolvidas, de forma sintetizada, no estudo da produção, purificação e análises do biodiesel e da glicerina.

Figura 4 - Fluxograma com as etapas realizadas durante o processo estudado



Fonte: elaborado pelo autor

##### 4.1 Produção do Biodiesel

A reação foi conduzida em um balão volumétrico de 500 mL equipado com um agitador magnético. Foram pesados 230g de óleo de soja e colocado em aquecimento no balão sob agitação. Enquanto isso, uma massa de 0,6% (p/p) de NaOH em relação ao óleo foi adicionada em um volume de 64 mL de metanol, sob agitação, até a completa dissolução da base e a formação do composto catalisador (metilato de sódio). Em seguida, essa solução foi adicionada ao óleo contido no balão. A razão molar metanol/óleo foi de 6:1 e quantidade de catalisador 0,6% (p/p).

Essa mistura foi deixada sob agitação magnética à temperatura de 50°C em um sistema de refluxo durante 1 hora.

A mistura obtida foi colocada em um funil de decantação por um período de 1 hora, em que foi possível observar a separação de duas fases, sendo a superior do biodiesel (ésteres metílicos) e a fase inferior do composto glicerinado. Após o glicerol ser recolhido em

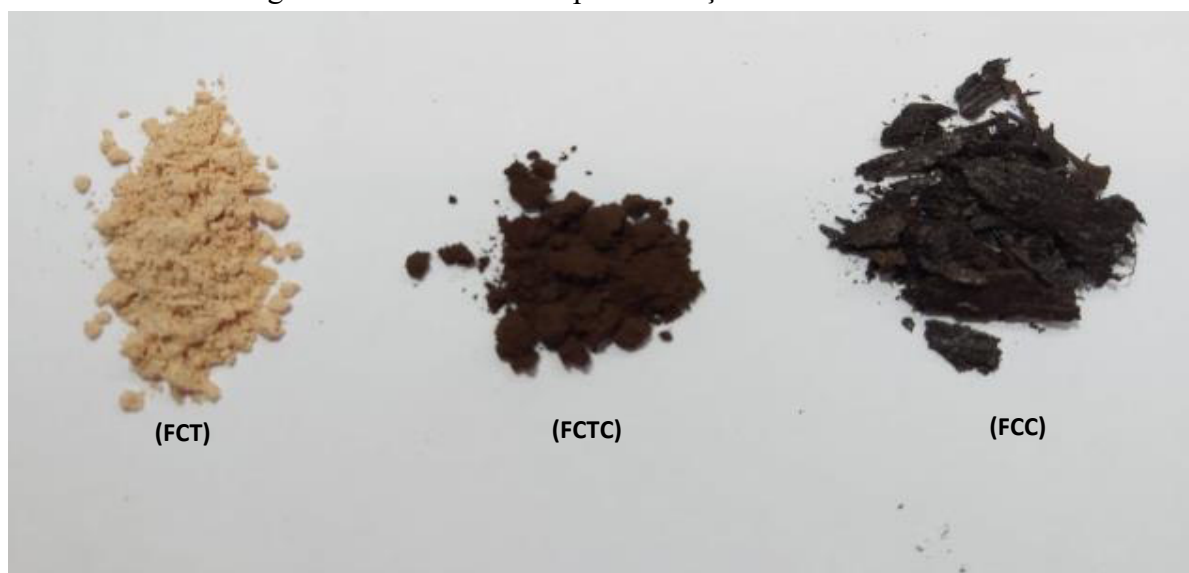
frasco de vidro âmbar, foram feitas três lavagens com água destilada cujo volume utilizado equivale a 10% do volume de biodiesel sendo que a primeira lavagem foi realizada com solução de 5% de HCl 0,1M. Em seguida, o biodiesel foi submetido a aquecimento a 50 °C sob vácuo, para secagem.

## 4.2 Preparação do Adsorvente

A fibra de coco, após coleta foi cortada em pedaços e deixada para secagem ao sol. Posteriormente foi realizada a secagem em estufa (60 °C) por um período de 7 dias. As fibras secas foram separadas em duas amostras: a primeira passou pelo processo de moagem, em moinho de bolas, até a granulometria de pó fino, identificada como fibra do coco triturada (**FCT**), do qual foi separada uma amostra e levada a tratamento térmico à 250 °C, em forno tubular sob fluxo de gás N<sub>2</sub>, a qual foi rotulada como fibra do coco triturada carbonizada (**FCTC**); o segundo grupo também foi levado a tratamento térmico em forno mufla na temperatura de 250 °C e por fim triturado com auxílio de um almofariz, recebendo o nome de fibra do coco carbonizada (**FCC**). O tratamento térmico aqui explanado pode ser chamado de carbonização (OKTAVIAN *et al.*, 2020).

A Figura 5 mostra o aspecto final dos três materiais obtidos.

Figura 5 - Fibra do coco após trituração e tratamento térmico



Fonte: elaborada pelo autor

### **4.2.1 Adsorção**

Após o pré-tratamento da fibra, foi realizada uma mistura do adsorvente com amostra de biodiesel e outra com a glicerina na temperatura ambiente.

Para tais, foram medidas 0,20 gramas de cada um dos três materiais e colocados em contato com 24 gramas de glicerina, assim obtendo três sistemas de análise. Após 2 horas e 45 minutos, as misturas foram filtradas em papel de filtro para determinação da absorvância no UV-Vis.

Da mesma maneira, foram medidas 0,20 gramas de cada uma das fibras tratadas e colocados em contato com 25 gramas de biodiesel, também obtendo-se três sistemas de análise, sendo estes deixados em contato por 2 horas. Seguido esse tempo, as misturas foram filtradas em papel de filtro e levadas para determinação do índice de acidez e absorvância no UV-Vis.

Uma pequena quantidade de FCT foi deixada em água para comparação da cor da solução com as outras soluções preparadas com biodiesel, glicerol e os adsorventes.

## **4.3 Índice de Acidez**

Para a determinação do índice de acidez, foram feitas titulações com indicador visual e potenciométricas tendo como base o modelo proposto no trabalho de Aricetti,(2010) no qual é empregada a mistura de água destilada e etanol ao invés de tolueno em álcool isopropílico (normas ABNT). O indicador utilizado foi a fenolftaleína e o titulante foi uma solução de NaOH.

### **4.3.1 Instrumentação**

As titulações foram feitas manualmente e simultaneamente utilizando pHmetro modelo PHS – 3B e fenolftaleína 1% como indicador visual. O eletrodo foi calibrado com soluções tampão de pH  $7,00 \pm 0,05$  (tampão fosfato) a 25°C e pH  $4,00 \pm 0,05$  (tampão acetato) a temperatura ambiente antes das determinações analíticas. As curvas potenciométricas e volumétricas foram construídas utilizando-se o programa Excel 2010.



### 4.3.2 Método Experimental

Utilizando as mesmas proporções de amostra como proposto por Aricetti (2010), este trabalho também preparou reagentes com menor toxicidade do que os utilizados pelo método ABNT NBR 2018.

- Álcool etílico p.a.
- Água destilada
- Solução de NaOH 0,02 mol.L<sup>-1</sup>
- Solução de fenolftaleína 1%

Preparou-se o solvente com 300 mL de água destilada e 300 mL de etanol PA. Em um béquer, foram pesados cerca de 20,00 g da amostra, adicionou-se 70 mL do solvente etanol 50% e cinco gotas de fenolftaleína. O béquer com a mistura foi colocado sob agitação magnética e titulado com solução de NaOH até a mudança de cor para um rosa fixo ao mesmo tempo que os potenciais de pH foram medidos. Com a mesma metodologia, o solvente foi titulado para descontar a sua acidez daquelas obtidas para o biodiesel.

### 4.3.3 Cálculo do Índice de Acidez

O cálculo do número de acidez (NA) foi realizado segundo a equação abaixo, proposta pelo método ABNT (2018):

$$NA = \frac{(A-B) \times C \times 56,1}{M} \text{ mg KOH/g} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

A = volume, em mililitros, de solução titulante usados para titular uma amostra;

B = volume, em mililitros, de titulante para a titulação do branco;

C = concentração, em mol por litro, da solução titulante

M = massa da amostra, em gramas

## **4.4 Absorção no UV-Vis**

### ***4.4.1 Instrumentação***

As medidas de absorção no UV-Vis foram feitas no espectrofotômetro Genesy 10S UV-VIS spectrophotometer com uma cubeta de quartzo à temperatura ambiente com o comprimento de onda na faixa de 190-800 nm. As curvas de absorbância foram plotadas manualmente no programa Excel 2010.

### ***4.4.2 Método Experimental***

As três amostras de glicerina foram solubilizadas em água com as proporções (5:0.5), (5:1), (25:1) e (50:1) de H<sub>2</sub>O:glicerol a fim de obter valores mais distinguíveis de absorbância. Em conformidade, os espectros de UV-Vis para o biodiesel foram realizados utilizando hexano como solvente para diluição.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Preparação dos Materiais

Como descrito no procedimento experimental, a mistura reacional (óleo de soja, metanol e catalisador) foi mantida em contato por um período de uma hora sob agitação na temperatura de 50 °C. No entanto, ao adicionar a solução de NaOH em metanol sobre o óleo, imediatamente foi observada a ocorrência da reação de transesterificação, por meio de mudança das propriedades visuais da mistura.

Após decantação em funil de separação, o biodiesel e o glicerol foram separados em frascos diferentes e deixados por até 2 semanas antes de serem feitas as análises físico-químicas, fator que deve ser considerado nos resultados preliminares de acidez do biodiesel.

Os valores específicos das massas pesadas, em gramas, para o biodiesel, o glicerol e os adsorventes, dos quais será feita a etapa de adsorção, estão apresentados na Tabela 1.

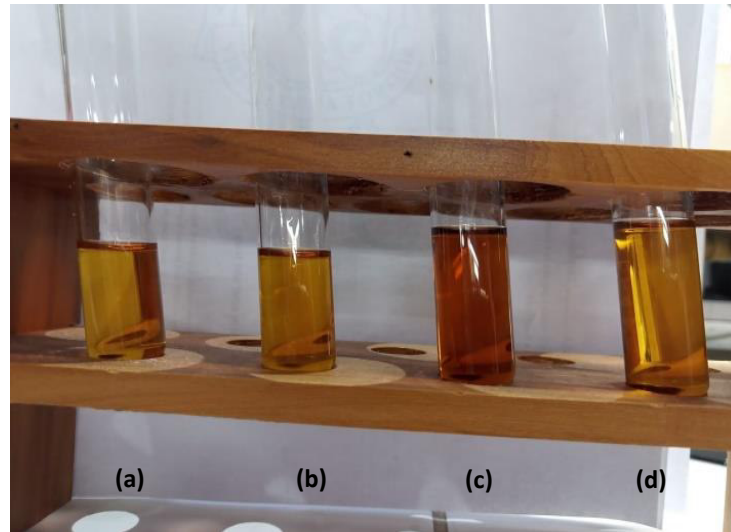
Tabela 1 - Valores específicos para biodiesel, glicerol e os adsorventes.

| Massa/ g          | Adsorvente |         |         |
|-------------------|------------|---------|---------|
|                   | FCC        | FCT     | FCTC    |
| <b>Glicerina</b>  | 23,8529    | 23,4425 | 24,0473 |
| <b>Adsorvente</b> | 0,2085     | 0,2104  | 0,2028  |
| <b>Biodiesel</b>  | 25,5495    | 25,0752 | 25,4224 |
| <b>Adsorvente</b> | 0,2072     | 0,2124  | 0,2082  |

Fonte: elaborada pelo autor

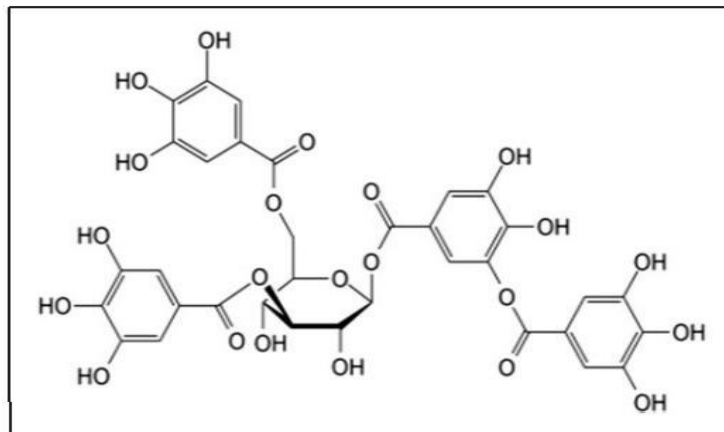
Após o contato com as fibras adsorventes, como mostra a Figura 6, o glicerol apresentou uma cor mais escura para a FCT e, aparentemente, nenhuma mudança de cor para as outras fibras. De acordo com Adeel *et al.* (2019), o Tanino, Figura 7, é o principal componente responsável pela coloração da fibra do coco e que provavelmente seja o que escureceu o seio da solução. A temperatura de decomposição térmica do tanino se encontra por volta de 200 °C (JÚNIOR, 2007), o que explica a manutenção da coloração das amostras de glicerol, quando utilizado o adsorvente tratado termicamente (Figura 6, tubos b e d)

Figura 6 - Glicerina sem adsorção (a) após FCC (b) após FCT (c) após FCTC (d).



Fonte: elaborada pelo autor

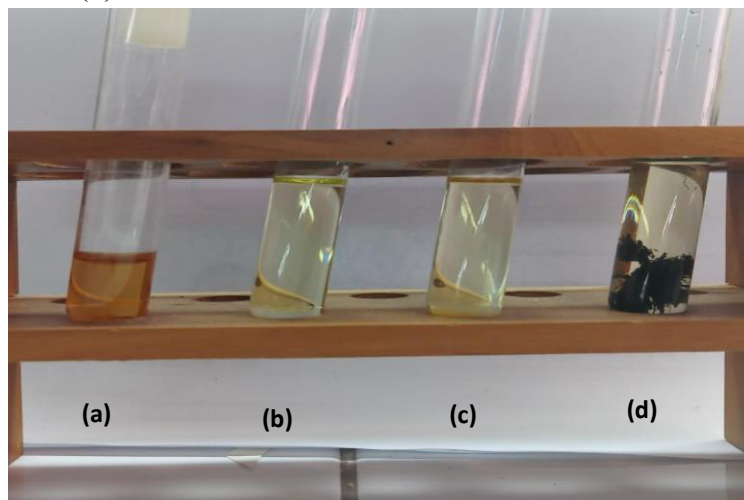
Figura 7 - Tanino, componente da fibra do coco.



Fonte: Adeel *et al.* (2019)

A Figura 8 apresenta os tubos contendo água com FCT, biodiesel, biodiesel com FCT e biodiesel com FCC. Observa-se que a água assumiu coloração alaranjada, indicando a presença de tanino. Com menor intensidade na coloração, se comparado com a amostra de água, a coloração do biodiesel com FCT também indica a presença de tanino. Essa amostra apresenta coloração pouco mais escura que o biodiesel sintetizado. A amostra de biodiesel com FCC, qualitativamente se pode afirmar que, não apresenta mudança de coloração em relação ao biodiesel sintetizado.

Figura 8 - Água em contato com FCT (a), biodiesel sem adsorvente (b), biodiesel com FCT (c) e biodiesel com FCC (d).



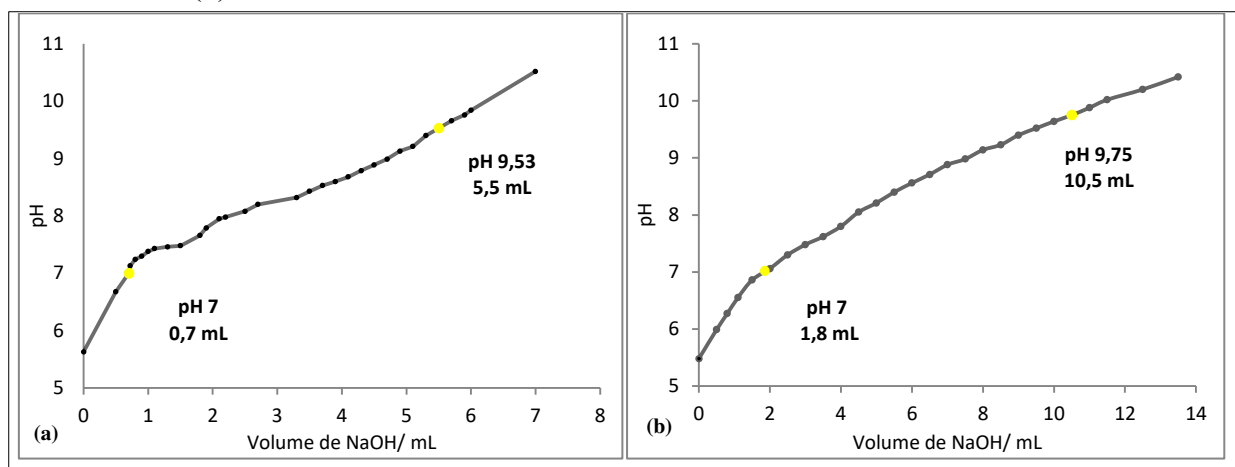
Fonte: elaborada pelo autor

A estrutura da molécula observada na Figura 7, com vários grupamentos O-H sugere superior afinidade pelo glicerol e pela água em relação ao biodiesel (éster de cadeia longa), o que explica a mudança de cor pouco significativa na amostra de biodiesel com FCT (Figura 8).

## 5.2 Índice de Acidez

A solução de NaOH  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  foi preparada e logo usada como titulante para o biodiesel produzido sem tratamento com adsorvente. Em béquer, sob agitação magnética constante, foi colocado o eletrodo e as gotas da solução de fenolftaleína, de tal maneira que pequenos volumes eram adicionados, o pH medido, até a viragem do indicador. É possível observar na Figura 9a que o pH aumenta rapidamente com pouca quantidade de titulante, portanto optou-se por diminuir a concentração da base para  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , o que demonstrou ser mais viável para a visualização do ponto de equivalência, já que a titulação era manual e a menor quantidade de volume seria em gotas.

Figura 9 - Curvas potenciométricas para o biodiesel sem adsorção com NaOH 0,02 mol/L (a) e 0,01 mol/L (b)



Fonte: elaborada pelo autor

Para comparação entre as medidas potenciométricas e colorimétricas, foram destacados em amarelo os pontos referentes ao pH 7 (ppH) e no ponto de viragem do indicador visual (pIV). As curvas não apresentaram um comportamento regular com ponto de inflexão, por isso não foi possível determinar o ponto final da titulação com métodos algébricos.

A Tabela 2 mostra os valores de volume do titulante e do pH nos pontos ppH e pIV conforme coordenadas cartesianas referentes ao gráfico da Figura 9.

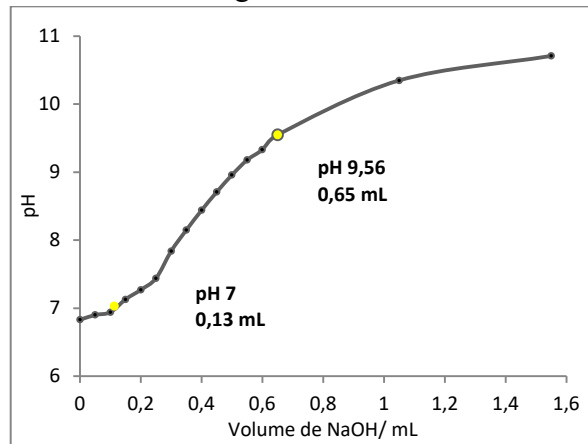
Tabela 2 - Volumes de solução de NaOH adicionado para neutralização do biodiesel, para o pH 7 e para o indicador visual.

| Técnica/pH | Volume de solução de NaOH (mL) |            |
|------------|--------------------------------|------------|
|            | 0,02 mol/L                     | 0,01 mol/L |
| ppH / 7    | 0,7                            | 1,8        |
| pIV / 9,7  | 5,5                            | 10,5       |

Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 10 mostra a curva potenciométrica para a titulação do solvente (branco) com NaOH 0,01 mol/L.

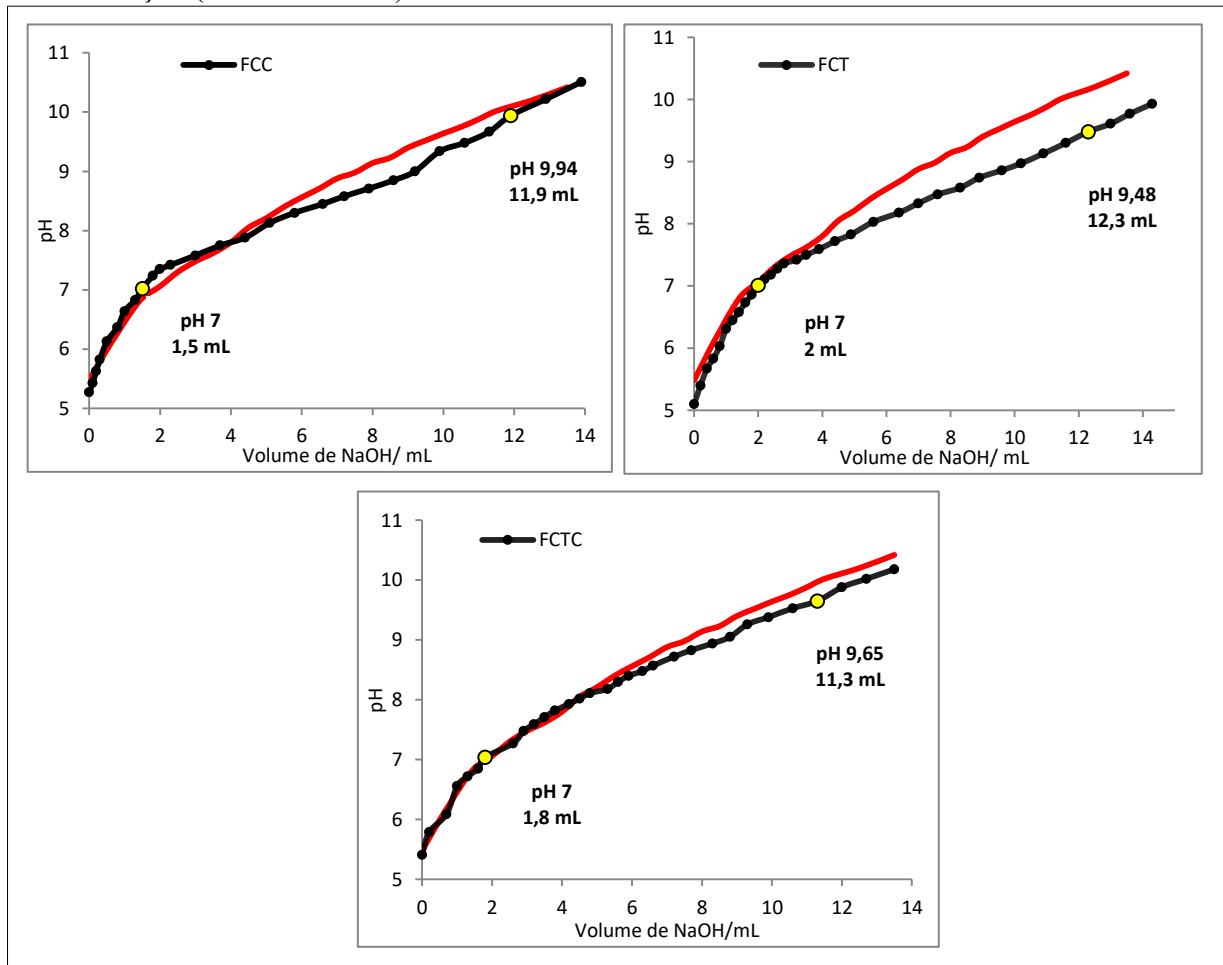
Figura 10 - Curva potenciométrica para o solvente etanol:água



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 11 traz os resultados obtidos nas titulações das amostras de biodiesel após estarem em contato com os adsorventes preparados neste trabalho, tendo como referencial a curva potenciométrica para o biodiesel (indicada pela linha vermelha) mostrada na Figura 9b.

Figura 11 - Curvas potenciométricas para o biodiesel, após adsorção, comparadas ao biodiesel sem adsorção (linha vermelha)

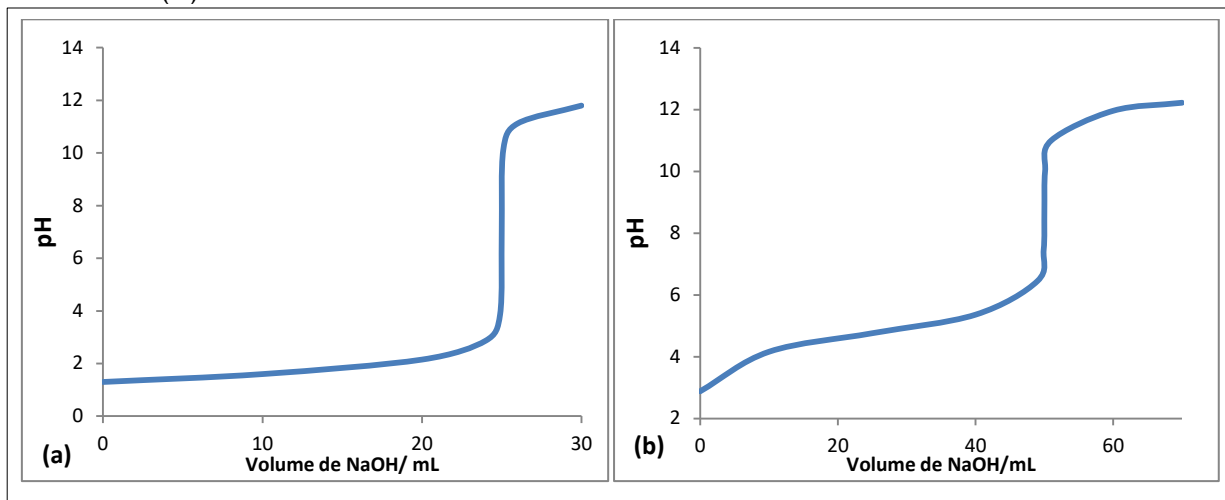


Fonte: elaborada pelo autor

Em geral, as curvas potenciométricas não apresentam um comportamento sigmóide como esperado para titulações de ácido forte com base forte ou para ácido fraco com base forte, a exemplo das curvas na Figura 12, dificultando em todos os casos a determinação do pH. Para isso, foi necessário ampliar as figuras com os gráficos e marcar os pontos visualmente. Em primeiro momento, houve a tentativa de determinação dos pontos de equivalência por métodos algébricos (1ª e 2ª derivadas), porém, a ausência de um ponto de inflexão nas curvas mostrou a impossibilidade desses valores serem obtidos.



Figura 12 - Curvas de titulação de ácido forte com base forte (a) e de ácido fraco com base forte (b).



Fonte: elaborada pelo autor

Outra justificativa para a inclinação menor seria a baixa concentração da base que poderia ser contornada com o uso de bureta automática para a adição de pequenos volumes, com isso, teria-se optado pelo titulante com concentração maior e conseqüentemente, poderia resultar em curvas mais regulares.

A Tabela 3 traz o índice de acidez (em mgKOH/g) referente a cada adsorvente utilizado, considerando as coordenadas em ppH e pIV, ao biodiesel titulado com NaOH 0,01 mol/L sem uso de adsorvente.

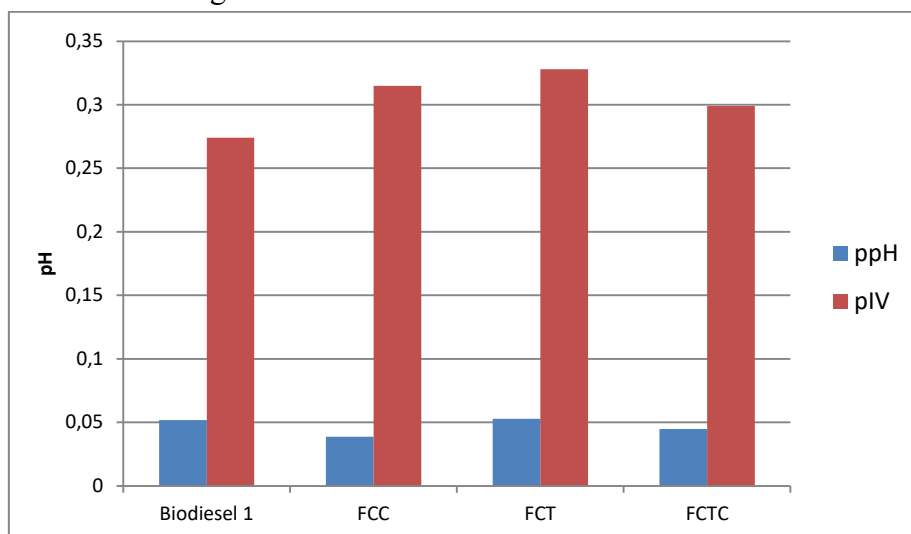
Tabela 3 - Índice de Acidez para o biodiesel após adsorção e sem adsorção nos pontos de viragem ppH e pIV.

| Adsorvente            | Índice de acidez (mg KOH/g) |       |
|-----------------------|-----------------------------|-------|
|                       | ppH                         | pIV   |
| <b>FCC</b>            | 0,0387                      | 0,315 |
| <b>FCT</b>            | 0,0529                      | 0,328 |
| <b>FCTC</b>           | 0,0448                      | 0,299 |
| <b>Sem adsorvente</b> | 0,0518                      | 0,274 |

Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 13 mostra os índices de acidez em nova perspectiva para melhor análise.

Figura 13 - Resultados do Índice de Acidez



Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados mostram que se os procedimentos titulométricos fossem feitos apenas com indicador visual, o valor de acidez seria mais elevado do que o do biodiesel sintetizado. Importante ressaltar que a mistura do biodiesel com o solvente torna a solução de cor esbranquiçada, o que influencia desfavoravelmente o valor determinado pelo analista.

Na literatura, Aricetti (2010) verifica que os métodos que utilizam indicador visual para a detecção do ponto final da titulação, a cor amarela das amostras resulta em uma cor derivada, a qual não é a rósea característica da fenolftaleína, mas o alaranjado, fato que dificulta a determinação do ponto final da titulação pelo analista, levando a erros sistemáticos e que por esta razão, estes métodos geralmente apresentam valores de índice de acidez maior que os métodos potenciométricos.

As normas ABNT (2018) utilizam como solução indicadora padrão o *p*-naftolbenzeína, cujo ponto de viragem está na faixa de pH 9-11 e a mudança de cor no ponto final é de laranja para verde ou castanho-esverdeada.

Considerando o pH 7 como referência, observa-se que a amostra de biodiesel obtida após o contato com o adsorvente FCT apresenta índice de acidez superior ao biodiesel de origem (sintetizado sem a ação de adsorvente). Esse acréscimo no índice de acidez se deve a presença do tanino. O tanino pode dificultar a observação do ponto de viragem assim como pode contribuir para a estabilização de íons OH<sup>-</sup>, devido ao elevado número de grupos hidroxila em sua estrutura.

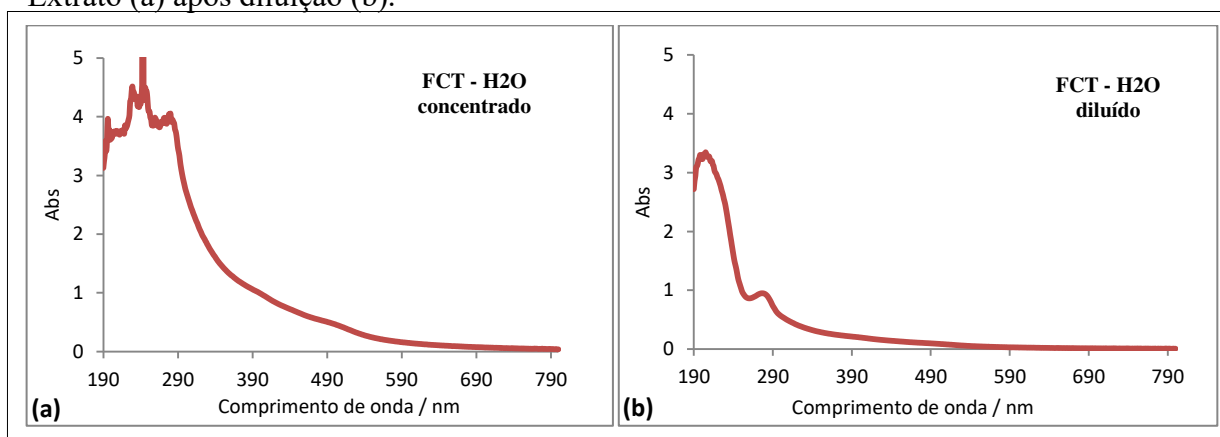
No entanto, as amostras provenientes do processo de adsorção de FCC e FCTC, apresentaram decréscimo do índice de acidez, com melhor desempenho para a amostra proveniente do tratamento térmico a 250 °C com posterior moagem (FCC), com redução de 25% da acidez. Enquanto a amostra FCTC promoveu um decréscimo de 13 %. O tratamento térmico do sólido adsorvente, portanto, é um passo necessário para se preparar um sólido com propriedades favoráveis ao processo de adsorção e consequente diminuição da acidez do biodiesel. Destaca-se também o decréscimo do diâmetro da partícula adsorvente por meio da moagem.

O trabalho de Oktavian *et al.* (2020) utilizou carvão ativado como material adsorvente para purificação de biodiesel e concluiu que quanto maior o tempo de contato da fibra com o óleo e a quantidade desse material, maior a redução de AGLs. Infelizmente, não foi possível realizar mais testes que pudessem analisar esses dois parâmetros para a qualidade do biodiesel. Outra alternativa seria a ativação da fibra carbonizada para aumento do tamanho dos poros de adsorção.

### 5.3 Espectros de Absorção

Na Figura 14, é apresentado qualitativamente o espectro UV-Vis da amostra de água que foi mantida em contato com o adsorvente FCT (Figura 8).

Figura 14 - Espectros de absorção no UV-Vis para água após contato com amostra FCT Extrato (a) após diluição (b).



Fonte: elaborada pelo autor

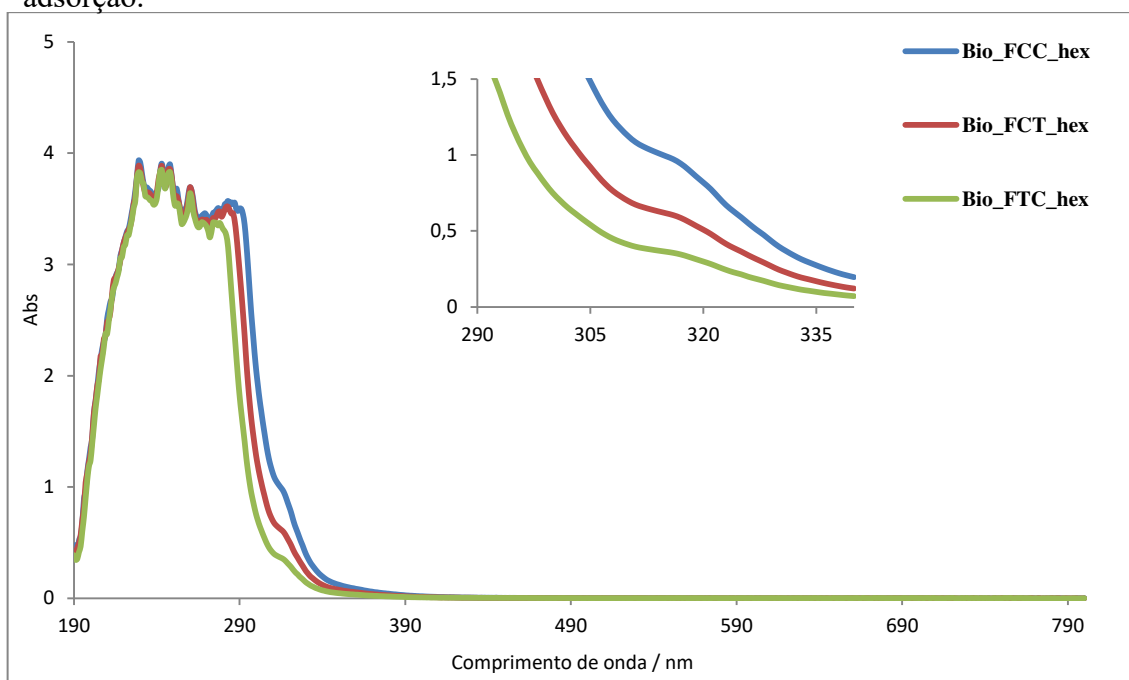
Não se observa um espectro bem definido, no entanto têm-se forte absorbância na região do ultravioleta, em adição a fraca absorbância que se arrasta até 600 nm, com um ombro situado a 500 nm (Figura 14 a). Após a diluição (Figura 14 b), tem-se uma banda

melhor definida em 277 nm, em adição a forte banda em 205 nm com ombro em 225 nm. Perfil característico de aromático substituído contendo grupos hidroxila.

A Figura 15 mostra o espectro de absorção para o biodiesel com o solvente hexano após o contato com cada um dos adsorventes. Observa-se uma forte banda de absorção entre 200 e 320 nm, característico de óleos vegetais e ao biodiesel, associado ao grupamento éster. Devido a sua forte intensidade não é possível observar a banda de absorção referente ao tanino, possivelmente presente na amostra após contato com o adsorvente FCT.

Observam-se diferentes intensidades para a absorção da fraca banda (ombro) em 315 nm, porém, não é possível correlacionar ao desempenho do adsorvente, pois os espectros são de natureza qualitativa.

Figura 15 - Espectros de absorção no UV-Vis para cada amostra de biodiesel após adsorção.

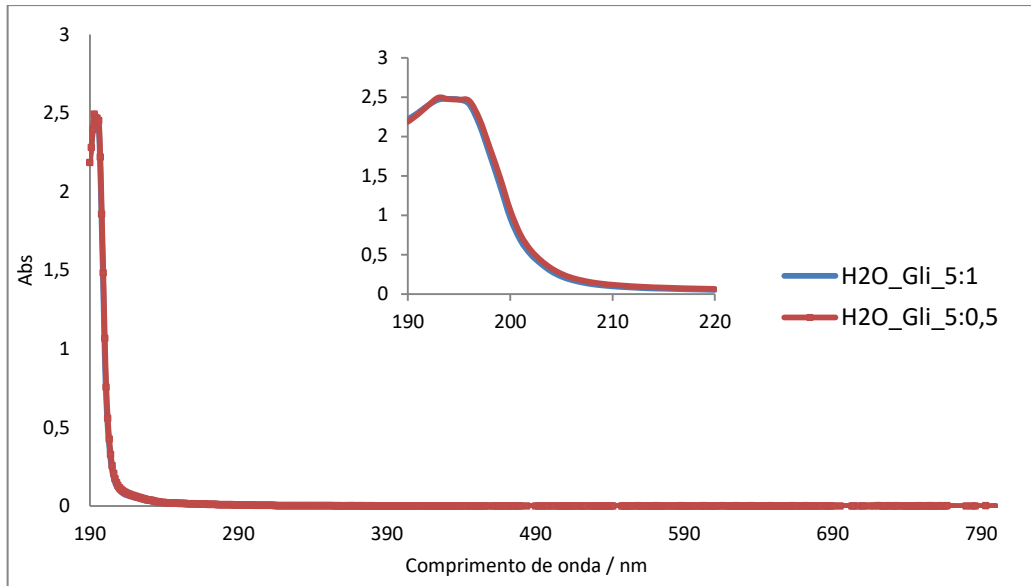


Fonte: elaborada pelo autor

Os maiores picos que estão entre 200 – 240 nm, possivelmente, ocorreram devido à formação de  $\alpha$ ,  $\beta$  aldeídos ou cetonas insaturadas com duplas ligações conjugadas. Hasnain *et al.* (2019).

A Figura 16 mostra o espectro de absorção para a solução aquosa de glicerina. O espectro para a glicerina pura em água mostra apenas uma banda na pequena região de 190-210 nm.

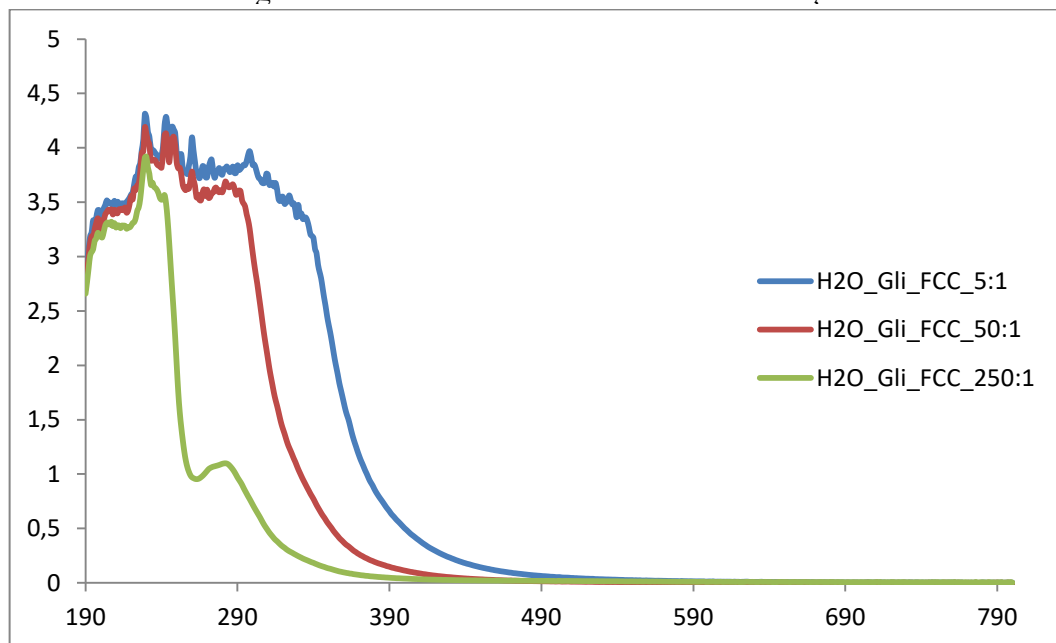
Figura 16 - Espectro de absorção no UV-Vis para a glicerina pura.



Fonte: elaborada pelo autor

O espectro para a glicerina comercial em água mostra apenas uma banda na pequena região de 190-220 nm. A Figura 17 mostra a comparação para as amostras de glicerina filtradas e diluídas (25:0,1 , 50:1 e 5:1), após o contato com a FCC.

Figura 17 - Espectros de absorção no UV-Vis para a glicerina após adsorção com FCC tendo água como solvente em diferentes concentrações



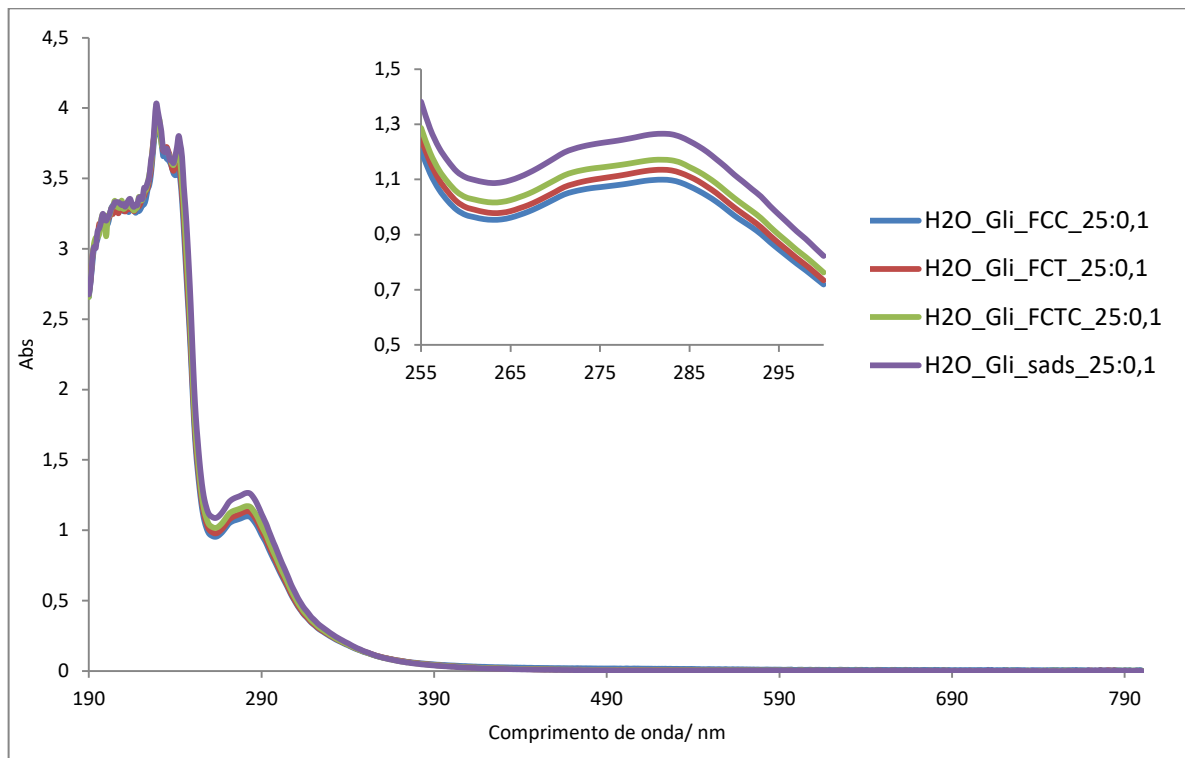
Fonte: elaborada pelo autor

Observa-se que, à medida que diluímos a amostra, o espectro evidencia uma banda com máximo em 280 nm, em adição a forte banda de absorção abaixo de 260 nm. Considerando a cor observada (laranja) para a glicerina proveniente da síntese do biodiesel (Figura 6), temos então um forte indício da presença de mono- ou di- glicerídeos na amostra de glicerina. Adicionalmente, essas observações sugerem a presença de compostos que possuem grupos cromóforos provenientes de processos oxidativos. Deve ser destacado que o óleo de soja possui aproximadamente 23% de ácido oleico (uma dupla), 50% de ácido linoleico (duas duplas conjugadas) e 7% de ácido linolênico (três duplas conjugadas), em sua composição. Assim como essas duplas ligações contribuem para a cor da amostra, elas são pontos que podem sofrer oxidação (ZHOU *et al.* 2017), o que aumenta sua afinidade pela fase rica em glicerina.

A presença dessas moléculas na fase rica em glicerol pode ser ainda evidenciada pela semelhança entre os espectros do biodiesel (Figura 15) e da glicerina (Figura 17), ambas apresentam elevada absorbância na região abaixo de 300 nm.

A Figura 18 traz, como resultado das análises de absorbância, os espectros para as amostras glicerina filtradas para após o período de adsorção pelos materiais adsorventes, junto ao espectro da glicerina produzida sem etapa de adsorção, tendo água como solvente, na proporção solvente:soluto de 25:0,1.

Figura 18 - Espectros de absorção no UV-Vis para a glicerina pura e após a etapa de adsorção.



Fonte: elaborada pelo autor

Os espectros da Figura 18 se sobrepõem, indicando que as amostras de adsorventes não apresentaram resultado diferenciado na adsorção das moléculas que promovem a banda de absorção em 280 nm.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as análises de controle de qualidade mostraram que a fibra do coco é um potencial bioadsorvente para a redução de acidez do biodiesel, principalmente quando passa por tratamentos térmicos. Entretanto, ainda se faz necessário um estudo mais aprofundado dos parâmetros aqui citados como massa, temperatura, ativação da fibra de carbono, as quais serão importantes para um possível e futuro uso deste material no estágio de refino desses óleos em escala industrial.

A técnica de absorção no UV-Vis indicou, qualitativamente, que a fase rica em glicerol reteve grande fração de moléculas que foram afetadas pela oxidação do óleo devido a armazenagem. Portanto, o resultado indica que no processo de transesterificação, paralelamente ocorre purificação do biodiesel.

Os resultados dos testes de adsorção mostram que a fibra de coco triturada (FCT) não pode ser usada diretamente para o processo de adsorção devido a liberação de tanino, o que é mais significativo na fase rica em glicerol. No entanto, após a decomposição térmica em 250 °C esse problema não é percebido novamente.



## 7. PERSPECTIVAS

As amostras de adsorventes podem ser caracterizadas por infravermelho para detectar a presença de grupos funcionais polares (O-H), assim como a determinação de área superficial, antes e depois da carbonização. Promover a ativação do material adsorvente, para abertura de poros ou gerar sítios responsáveis pela retenção dos AGLs.

Avaliar novas metodologias para a titulação com reagentes menos tóxicos também é um assunto que precisa de mais ênfase, haja vista que as poucas referências sobre ele revelam estatísticas muito boas em comparação com a metodologia padrão da ABNT.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14248**: Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e basicidade - Método do indicador. Rio de Janeiro: Moderna, 2008. 21 p.
- ADEEL, Shahid *et al.* Sustainable ultrasonic dyeing of wool using coconut coir extract. **Textile Research Journal**. Faisalabad, p. 744-756. 3 out. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 18 Março 2021.
- ARENAS, Emilio *et al.* Biodiesel Dry Purification Using Unconventional Bioadsorbents. **Processes**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 194, 21 jan. 2021.
- ARICETTI, Juliana Aparecida. **Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel**. 2010. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Unicamp, Campinas, 2010.
- DHABHAI, Ravi *et al.* Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 168, p. 101-106, ago. 2016.
- FACCINI, Candice Schmitt *et al.* Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **J. Braz. Chem. Soc.** Porto Alegre, p. 558-563. Mar. 2011.
- GODINHO, Renato Domith *et al.* (ed.). **Como foi inventado o automóvel?** 2020. Disponível em: <https://super.abril.com.br/mundo-estranho/como-foi-inventado-o-automovel/>. Acesso em: 17 mar. 2021.
- GONDIM, Amanda Duarte *et al.* PRODUÇÃO DE BODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Holos**, [S.L.], v. 1, p. 241-254, 18 jul. 2017. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN).
- HABAKI, Hiroaki *et al.* Purification of glycerol from transesterification using activated carbon prepared from Jatropha Shell for biodiesel production. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103303, out. 2019.
- HASNAIN, S. M. Mozammil *et al.* Evaluation of the performance and emission and spectroscopic analysis of an improved soy methyl ester. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 9, n. 46, p. 26880-26893, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC).
- JÚNIOR, Vilmar Barbosa. **Taninos como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem**

**vegetal**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 63-73, jan. 2013.

MIYASHIRO, C. S. et al. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palotina, v. 1, p. 63-76, Outubro 2011.

MONTEIRO, Marcos Roberto *et al.* Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 88, p. 109-122, maio 2018.

OKTAVIAN, Rama *et al.* Synthesis and performance assessment of coconut fiber solid adsorbent for waste cooking oil purification as biodiesel feedstock. **Malaysian Journal Of Fundamental And Applied Sciences**, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 374-377, 15 jun. 2020.

OTT, Lisa S. *et al.* From orchids to biodiesel: coco coir as an effective drywash material for biodiesel fuel. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 176, p. 1-6, jul. 2018.

PALOMINO-ROMERO, Joel A. *et al.* Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Quím. Nova**, Aracaju, v. 35, n. 2, p. 367-378, 30 set. 2012.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. [S.L.]: Cengage Learning, 2010. 699 p. Tradução da 4ª edição norte-americana.

PHAN, Ngoc Hoa *et al.* Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, [S.L.], v. 44, n. 12, p. 2569-2577, out. 2006.

PRESENTE, O. Aumento de biodiesel no óleo mineral tem reflexos no mercado brasileiro de soja. **BiodieselBr**, 2019. Disponível em:

<<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/negocio/aumento-de-biodiesel-no-oleo-mineral-tem-reflexos-no-mercado-brasileiro-de-soja-011019>>. Acesso em: 14 Abril 2021.

RIOS, Elise Ane Maluf. **Avaliação de metodologia de purificação da glicerina gerada como coproduto na produção de biodiesel**. 2016. 59 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

RODRIGUES, Emilly Rafaelly Rabelo *et al.* Purificação de Biodiesel pela adsorção com fécula de mandioca. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 13., 2019, São Paulo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 49-55.

SHOLL, David S.; LIVELY, Ryan P.. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, [S.L.], v. 532, n. 7600, p. 435-437, abr. 2016.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [S.L.]: Cengage Learning, 2005. 999 p. Tradução da 8ª edição norte-americana.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. Plentz. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

ZHANG, Mingming; WU, Hongwei. Effect of major impurities in crude glycerol on solubility and properties of glycerol/methanol/bio-oil blends. **Fuel**, [S.L.], v. 159, p. 118-127, nov. 2015.

ZHOU, Jian *et al.* Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV–Vis, TGA and TD-DES methods. **Fuel**, [S.L.], v. 202, p. 23-28, ago. 2017.