



FURG

Dissertação de Mestrado

**PURIFICAÇÃO DE GLICEROL PROVENIENTE DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO COAGULANTE
À BASE DE QUITINA**

Viviane de Carvalho Arabidian

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2022

PURIFICAÇÃO DE GLICEROL PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO COAGULANTE À BASE DE QUITINA

por

Viviane de Carvalho Arabidian

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2022

Ficha Catalográfica

A658p Arabidian, Viviane de Carvalho.

Purificação de glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando coagulante à base de quitina / Viviane de Carvalho Arabidian. – 2022.

58 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Júnior.

1. Glicerol 2. Biodiesel 3. Coagulação 4. Quitina I. Cadaval Júnior, Tito Roberto Sant'Anna II. Título.

CDU 662.6

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e
Ambiental

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

PURIFICAÇÃO DE GLICEROL PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL UTILIZANDO COAGULANTE À BASE DE QUITINA

Elaborado por

Viviane de Carvalho Arabidian

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e
Ambiental

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr. (FURG)
(Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto (FURG)

Documento assinado digitalmente
gov.br NAURO DA SILVEIRA JUNIOR
Data: 22/08/2022 11:25:08-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nauro da Silveira Junior (FURG)

Documento assinado digitalmente
gov.br RAFAEL LIPINSKI PAES
Data: 23/08/2022 10:39:26-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Rafael Lipinski Paes (FURG)

Rio Grande, 19 de agosto de 2022.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Carmen e Adilson (*in memoriam*), irmão Vinicius, vó Leda e família

Por acreditarem e apoiarem minhas escolhas, pelo incentivo durante todos os anos de estudos e pelos momentos em família.

As minhas amigas Daniele, Dara, Keli e Laísa

Que muitas vezes, mesmo distantes, foram essenciais desde a época de graduação, me incentivando e distraíndo quando necessário através de encontros e conversas.

Ao meu namorado Thayllor

Pela parceria desde o início da realização do trabalho, estando presente nos momentos mais difíceis e auxiliando para que tudo ficasse mais leve.

Ao meu orientador Prof. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Por incentivar e contribuir na realização do trabalho, por toda ajuda e acolhimento no laboratório.

Ao meu coorientador Prof. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Por todas as conversas e ensinamentos de todos os tipos passados ao longo das mesmas.

A Amália Franco

Por todo auxílio e disponibilidade ao longo da realização dos experimentos.

Ao Nauro da Silveira Junior

Na qual tive a oportunidade de aprender muito durante a época de graduação e na realização desse trabalho, mesmo que a distância, sempre estive à disposição para tirar as muitas dúvidas que surgiram ao longo do processo.

Ao técnico de laboratório, Seu Luiz

Por toda ajuda prestada na resolução dos eventuais problemas referentes a equipamentos durante a realização dos experimentos e pelas ótimas cucas e conversas nos momentos de distração.

Aos colegas de laboratório, em especial a Bruna e ao Andrei

Por todo tipo de ajuda durante a realização do trabalho e pela disposição de sempre.

Aos professores PPGQA

Por todas aulas e ensinamentos durante o período de realização do trabalho.

Ao CIA/FURG

Pelas análises de ressonância magnética nuclear e termogravimétrica.

Ao CEME-SUL/FURG

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura.

A FURG

Por propiciar um ensino e pesquisa de qualidade e fornecer a estrutura física para realização do trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos específicos	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Combustíveis fósseis e seu impacto ambiental.....	14
3.2 Biodiesel	15
3.3 Obtenção do glicerol	20
3.4 Propriedades do glicerol	22
3.5 Aplicações industriais do glicerol.....	24
3.6 Métodos para purificação do glicerol	26
3.7 Coagulação/Floculação	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1 Produção de biodiesel e obtenção do glicerol	35
4.2 Produção do coagulante à base de quitina	36
4.3 Experimentos de coagulação	36
4.4 Experimentos de adsorção	37
4.5 Caracterização do glicerol e experimentos.....	37
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	40
5.1 Caracterização do glicerol bruto e tratado e do coagulante ..	40
CONCLUSÕES	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação.....	15
Figura 2: Barris de biodiesel produzidos por dia de 2010 a 2019.....	17
Figura 3: Produção nacional de biodiesel de 2006 a 2019.....	19
Figura 4: Esquema simplificado da produção de biodiesel	20
Figura 5: Produção nacional de glicerol de 2010 a 2019	21
Figura 6: Estrutura molecular do glicerol.....	22
Figura 7: Principais setores industriais de utilização da glicerina no Brasil.....	26
Figura 8: Etapas simplificadas do processo de purificação de glicerol.....	28
Figura 9: Tamanho de partícula.	32
Figura 10: Representação conceitual da dupla camada elétrica.....	33
Figura 11: Reator para produção do glicerol bruto	35
Figura 12: Experimentos de coagulação.....	37
Figura 13: Formação de sabões com adição de coagulante	41
Figura 14: Espectros de FTIR do experimento 1, glicerol bruto e glicerina PA.	42
Figura 15: Termograma do glicerol bruto e experimento 1.....	44
Figura 16: Imagem de MEV das cinzas do glicerol bruto.	45
Figura 17: Imagem de MEV das cinzas do glicerol do experimento 1.....	46
Figura 18: Espectro de H-RMN do glicerol bruto (a) e experimento 1 (b).	47
Figura 19: Espectro de FTIR para o coagulante à base de quitina.	48
Figura 20: Termograma do coagulante à base de quitina.	49
Figura 21: Varredura em UV-Vis do glicerol bruto, glicerol tratado antes e após adsorção.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C	23
Tabela 2: Compostos derivados do glicerol e suas aplicações	24
Tabela 3: Parâmetros de qualidade de glicerol bruto e comercial.....	27
Tabela 4: Percentual de cinzas e teor de glicerol correspondentes aos experimentos de coagulação.....	40

RESUMO

Título: PURIFICAÇÃO DE GLICEROL PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO COAGULANTE À BASE DE QUITINA

Autor: Viviane de Carvalho Arabidian

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Devido a importância da utilização de combustíveis provenientes de fontes renováveis em substituição aos de origem fóssil, no Brasil há um incentivo desde 1997 a esse assunto. Desde então, a legislação torna obrigatória a adição de um percentual de biodiesel ao diesel comercializado, o que trouxe como consequência o aumento na produção deste biocombustível, bem como de seu principal subproduto, o glicerol. Esse glicerol possui diversas impurezas que impossibilitam sua utilização nos diferentes setores industriais, o que torna importante o estudo de diferentes técnicas para sua purificação, que atualmente possui um preço elevado por conta do uso da destilação a vácuo, que demanda um consumo energético muito alto. Dentre as técnicas possíveis estão a coagulação, muito utilizada para tratamento de água, porém não convencional para tratamento de glicerol, e a adsorção como complemento da mesma. No presente trabalho, foi obtido o glicerol a partir da produção prévia de biodiesel, e utilizado um coagulante à base de quitina e posterior adsorção com carvão ativado comercial no melhor resultado do tratamento por coagulação. O glicerol purificado e o glicerol bruto foram caracterizados por FTIR, TGA, RMN 1H, bem como realizou-se a determinação do teor de glicerol e cinzas, essa última analisada por MEV. Na melhor condição de coagulação o glicerol apresentou um teor de cinzas de 1,75 % e o teor de glicerol foi de 93,57%, enquanto as análises de FTIR indicaram a remoção de algumas impurezas e as imagens de MEV indicaram a ausência de cristais de NaCl no glicerol tratado. A remoção de cor foi monitorada utilizando espectroscopia na região UV-vis.

Palavras-chave: glicerol; biodiesel; coagulação; quitina.

ABSTRACT

Title: PURIFICATION OF GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION USING CHITIN-BASED COAGULANT

Author: Viviane de Carvalho Arabidian

Advisor: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Due to the importance of using fuels from renewable sources to replace those of fossil origin, in Brazil there has been an incentive since 1997 to this subject. Since then, legislation made it mandatory to add a percentage of biodiesel to commercialized diesel, which has resulted in an increase in the production of this biofuel, as well as its main by-product, glycerol. This glycerol has several impurities that make it impossible to use in different industrial sectors, which makes it important to study different techniques for its purification, which currently has a high price due to the use of vacuum distillation, which requires very high energy consumption. Among the possible techniques are coagulation, widely used for water treatment, but unconventional for glycerol treatment, and adsorption as a complement to it. In the present work, glycerol was obtained from the previous production of biodiesel, and a coagulant based on chitin was used and subsequent adsorption with commercial activated carbon in the best result of the coagulation treatment. Purified glycerol and crude glycerol were characterized by FTIR, TGA, ^1H NMR, as well as the determination of glycerol and ash content, the latter analyzed by SEM. In the best coagulation condition, the glycerol presented an ash content of 1.75% and the glycerol content was 93.57%, while the FTIR analysis indicated the removal of some impurities and the SEM images indicated the absence of NaCl crystals in the treated glycerol. Color removal was monitored using spectroscopy in the UV-Vis region.

Keywords: glycerol; biodiesel; coagulation; chitin.

1. INTRODUÇÃO

Glicerol é definido como um hidrocarboneto oxigenado e é um dos compostos orgânicos mais versáteis devido a sua estrutura e propriedades físico-químicas, que possibilitam sua aplicação em diferentes produtos desde alimentícios, cosméticos, produtos de higiene pessoal até medicamentos (PAGLIARO; ROSSI, 2008). A produção de glicerol até o final da década de 1940 ocorria a partir da epicloriglicerina obtida do propileno (PAGLIARO *et al.*, 2007).

Atualmente, o glicerol é gerado principalmente a partir da produção de biodiesel através de reações de transesterificação, que consistem na conversão de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos a partir de um agente transesterificante e um catalisador. (PEITER *et al.*, 2016)

Desde 1997 o Brasil possui uma política energética orientada para implementação de biocombustíveis na matriz energética nacional, sendo atualmente pautada em leis que definem um percentual mínimo obrigatório de biodiesel no diesel brasileiro. A lei mais recente, nº 13.263 de 2016, autoriza uma adição de até 15% do biodiesel a partir de 36 meses após sua promulgação. (BRASIL, 1997) (BRASIL, 2016)

Em consequência dos sucessivos incentivos à produção de biodiesel, a obtenção de seu principal subproduto, que é o glicerol, aumentou consideravelmente. Esse composto está entre os mais versáteis no que se refere a conversão em outros produtos com alto valor agregado, devido as duas características estruturais (PAGLIARO; ROSSI, 2008) (KAUR *et al.*, 2020)

Entretanto, o glicerol proveniente da produção de biodiesel possui inúmeras impurezas oriundas da reação tais como resíduos de álcool, catalisador, sabões, sais entre outros. Assim, esse glicerol não pode ser empregado comercialmente, necessitando passar por etapas de purificação. (SILVEIRA JR, 2018)

Atualmente, o tratamento de glicerol consiste em algumas etapas que envolvem precipitação utilizando ácidos fortes, evaporação e destilação a vácuo, sendo essa última responsável pelo alto teor de pureza do produto final. Porém, a destilação gera um elevado custo ao tratamento pois a temperatura de ebulição do glicerol é muito alta (290°C), demandando elevado custo energéticos. (WAN ISAHAK *et al.*, 2015)

Em virtude desse alto consumo de energia, entre outras desvantagens do emprego da destilação a vácuo, torna-se relevante o estudo e investimento em outras formas para purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel, que tornem

seu tratamento mais acessível e menos custoso. Dentre os métodos alternativos para purificação do mesmo existem a filtração convencional e microfiltração, troca iônica e adsorção. (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013)

Métodos envolvendo coagulação/floculação são comumente aplicados para tratamento de água de diferentes tipos de efluentes, como aqueles provenientes de indústrias têxteis, de esgoto ou óleos residuais, podendo ser aplicada no tratamento de glicerol proveniente da produção de biodiesel. (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012) (IWUOZOR, 2019) (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2006)

A coagulação/floculação envolve primeiramente a desestabilização de partículas presentes em uma suspensão ou solução devido a adição de um coagulante, posteriormente ocorrendo a aglomeração destas partículas, que por se tornarem mais densas começam a decantar. (BRATBY, 2016)

Dentre os coagulantes mais utilizados no tratamento de água estão os sais de ferro e alumínio, como o sulfato de alumínio, hidroxicloreto de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico além de poliméricas sintéticos como o policloreto de alumínio e o sulfato poliférrico. (BRATBY, 2016). Entretanto, estes coagulantes não são capazes de remover as impurezas do glicerol, além de aumentarem a quantidade de íons no meio.

Neste contexto, torna-se importante o estudo de biocoagulantes, provenientes de fontes renováveis e que não apresentem toxicidade e sejam biodegradáveis tais como taninos, alginatos, quitosana e quitina (BRATBY, 2016)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho foi estudar o efeito de um coagulante à base de quitina no tratamento de glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel, através de diferentes dosagens do coagulante, e posterior etapa de adsorção com carvão ativado.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir coagulante à base de quitina, biodiesel e consequentemente glicerol em escala piloto através da reação de transesterificação;
- A partir do glicerol e coagulante obtidos, realizar experimentos de coagulação em diferentes dosagens de coagulante a fim de verificar a eficiência do mesmo no tratamento do glicerol bruto;
- Realizar a determinação do teor de cinzas e umidade com as amostras de glicerol purificado e bruto para posterior comparação;
- Realizar análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas de glicerol purificado e bruto;
- Realizar a determinação do teor de glicerol nas amostras de glicerol purificado e bruto;
- Realizar análises de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier), TGA (Análise Termogravimétrica) e RMN ¹H (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio) nas amostras de glicerol purificado e bruto;
- Utilizar a operação de adsorção no melhor resultado dentre os experimentos de coagulação;
- Monitorar a remoção de cor utilizando espectroscopia na região do UV-Vis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Combustíveis fósseis e seu impacto ambiental

Desde o início da Revolução Industrial, a demanda por combustíveis fósseis como carvão e petróleo aumentou significativamente e, desde então, milhões de barris de petróleo são produzidos por dia e movimentam um sistema entre produtores e consumidores. (CURLEY, 2012)

Em 2019, a produção mundial de petróleo foi em torno de 95,3 milhões de barris/dia (ANP, 2019) e o Brasil se consolidou como décimo maior país produtor de petróleo, subindo 3 posições desde 2010, com aproximadamente 2,59 milhões de barris/dia e uma expectativa do governo que em 10 anos o país alcance a quinta posição no ranking mundial de produção de petróleo. (CNN BRASIL, 2020)

O uso energético destes combustíveis de origem fóssil se dá através da queima dos mesmos, que por consequência emite diversos gases causadores do efeito estufa, como vapor de água, dióxido de carbono (CO₂), metano, óxido nitroso e ozônio, que ficam presentes na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global, poluição urbana e chuva ácida. (CASPER, 2010)

Por conta destes problemas e o fato desses combustíveis serem esgotáveis, desde 1972 se inicia um processo de conscientização acerca dessas problemáticas ambientais, na qual destaca-se a Conferência de Estocolmo, onde chefes de Estado se reuniram pela primeira vez para tratar a respeito da degradação ambiental, reconhecendo diversos problemas ambientais e apresentando recomendações aos países para contribuírem com a preservação do meio ambiente. (UNITED NATIONS, 1972)

Posterior a Conferência de Estocolmo houveram diversos encontros e documentos elaborados com o objetivo de conscientizar a respeito do direito humano a uma vida saudável e em harmonia com a natureza e, paralelamente, propor um conjunto de ações voltadas para preservação ambiental em diversos contextos, desde reduzir a emissão de clorofluorcarbonos (CFCs), com a adoção do Protocolo de Montreal (1987) até reduzir o nível de emissões de gases de efeito estufa através do Protocolo de Kyoto (1997). (HCFCS, 2011) (SENADO, 2021)

Um tratado mais específico, voltado para reduzir o aquecimento global, é o Acordo de Paris (2015), que tem como um dos objetivos manter o aumento da temperatura global média do planeta abaixo de 2°C, visto que isso reduziria significativamente os riscos e impactos gerados pela mudança climática. (SOUZA; CORAZZA, 2017)

Tendo em vista que o aumento na temperatura global é resultado principalmente das emissões de gases de efeito estufa, que são produzidos através da queima de combustíveis fósseis, percebeu-se a necessidade de reduzir e/ou substituir o uso desse tipo de combustível, a fim de minimizar seus efeitos negativos. (MEIRELES, 2020)

Alternativas utilizadas para substituir combustíveis fósseis são provenientes de fontes renováveis, como a partir de energia eólica, energia solar, a partir de hidroelétricas e de matéria orgânica (biomassa), que pode ser utilizada para produção de combustíveis renováveis como álcool e o biodiesel. (PACHECO, 2006)

3.2 Biodiesel

Dentre as alternativas ao uso de combustíveis fósseis está o biodiesel, que é um biocombustível derivado da transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos de origem vegetal ou animal. Nesse tipo de reação, os triglicerídeos são transformados em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador (ácido ou alcalino), conforme indicado na Figura 1.

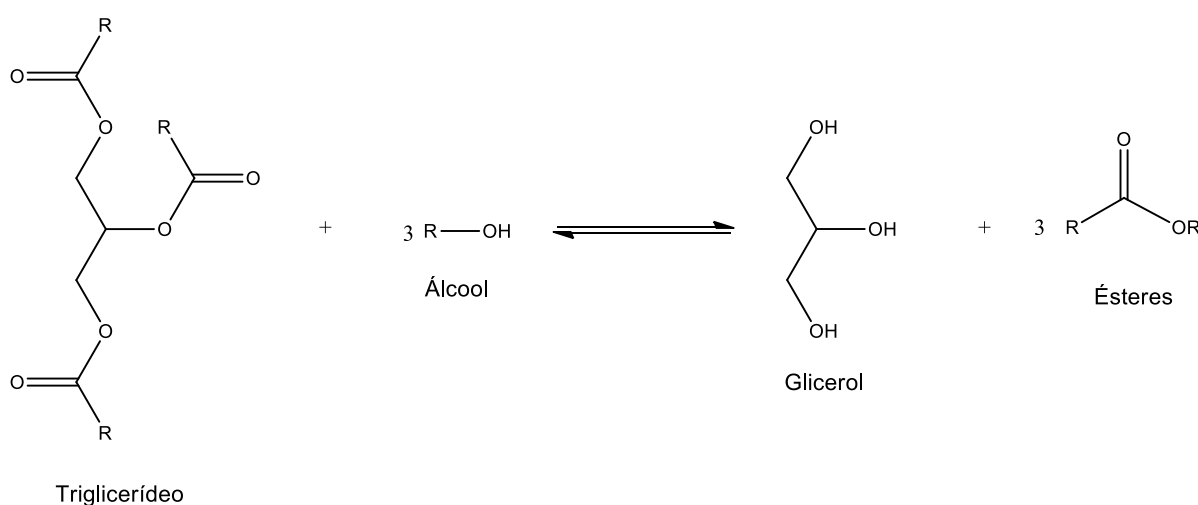


Figura 1: Reação de transesterificação (adaptado de PEITER *et al.*, 2016).

Além da vantagem de ser proveniente de fontes renováveis, o biodiesel ainda apresenta maior eficiência de combustão, menor teor de enxofre e aromáticos (KNOTHE; SHARP; RYAN, 2006; MA; HANNA, 1999), maior número de cetano e maior biodegradabilidade em comparação ao diesel (MUDGE; PEREIRA, 1999; ZHANG *et al.*, 2003).

No que diz respeito as emissões de gases causadores do efeito estufa gerados pela utilização de biodiesel, existem tanto resultados positivos quanto negativos. Estas características dependem diretamente de propriedades físico químicas do combustível como teor de oxigênio, número de cetano, viscosidade, densidade, capacidade calorífica, grau de saturação, tensão superficial e condutividade térmica. Além disso, essas propriedades podem variar de acordo com o tipo de matéria prima utilizada para produção do biodiesel, podendo ser óleos de origem vegetal ou animal. (VELMURUGAN; SATHIYAGNANAM, 2017)

No caso dos resultados apresentados por S. Kent Hoekman e Curtis Robbins, em comparação com o combustível diesel convencional, o uso de biodiesel reduziu as emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (PM), entretanto aumentou as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx). (HOEKMAN; ROBBINS, 2012)

Por outro lado, o trabalho de Hao Chen e colaboradores comparou a emissão de NOx através da combustão de diesel e biodiesel em motores e concluiu que o biodiesel, em média e baixa velocidades, emite menos gases do tipo NOx em comparação ao diesel. (CHEN, H. *et al.*, 2018)

Outro trabalho de Jayashri N. Nair e colaboradores (NAIR; KAVITI; DARAM, 2017) comparou misturas de diesel e biodiesel obtido a partir do óleo de Neem (B10, B20 e B30) e concluiu que a mistura B10, com 10% de biodiesel, é a melhor em termos eficiência e emite menor quantidade dos gases CO, HC e Nox, cerca de 23%, 8,5%, e 22% menos, respectivamente, que o diesel puro.

Segundo um artigo de K.A. Abed, as emissões de CO, HC, CO₂ e fumaça foram mais baixas para as misturas de biodiesel B10 e B20, proveniente dos óleos de *Jatropha*, algas e palma em comparação ao diesel puro. Enquanto emissões de CO₂ das misturas de biodiesel B10 e B20 produzidas a partir de óleo de cozinha residual foram maiores em comparação com o combustível diesel e as emissões de NOx de todas as misturas de biodiesel B10 e B20 aumentaram em comparação ao diesel. (ABED *et al.*, 2019)

Como resultado da menor emissão destes gases, pode haver um impacto positivo na saúde humana, conforme mostra um estudo de realizado na Região Metropolitana do Estado de São Paulo, que indica que a adição de 10% de biodiesel evitou 4,8% das emissões provenientes do setor de transportes e contribuiu com o acréscimo de nove dias na expectativa de vida da população, além de reduzir 244 óbitos anualmente. (BRASIL, 2021) (ENERGIA, 2021)

Considerando as vantagens citadas e a preocupação em torno da diminuição do uso de combustíveis fósseis que iniciou há quase cinquenta anos, com o decorrer do tempo, a produção mundial de biodiesel começa a aumentar, conforme representado na Figura 2.

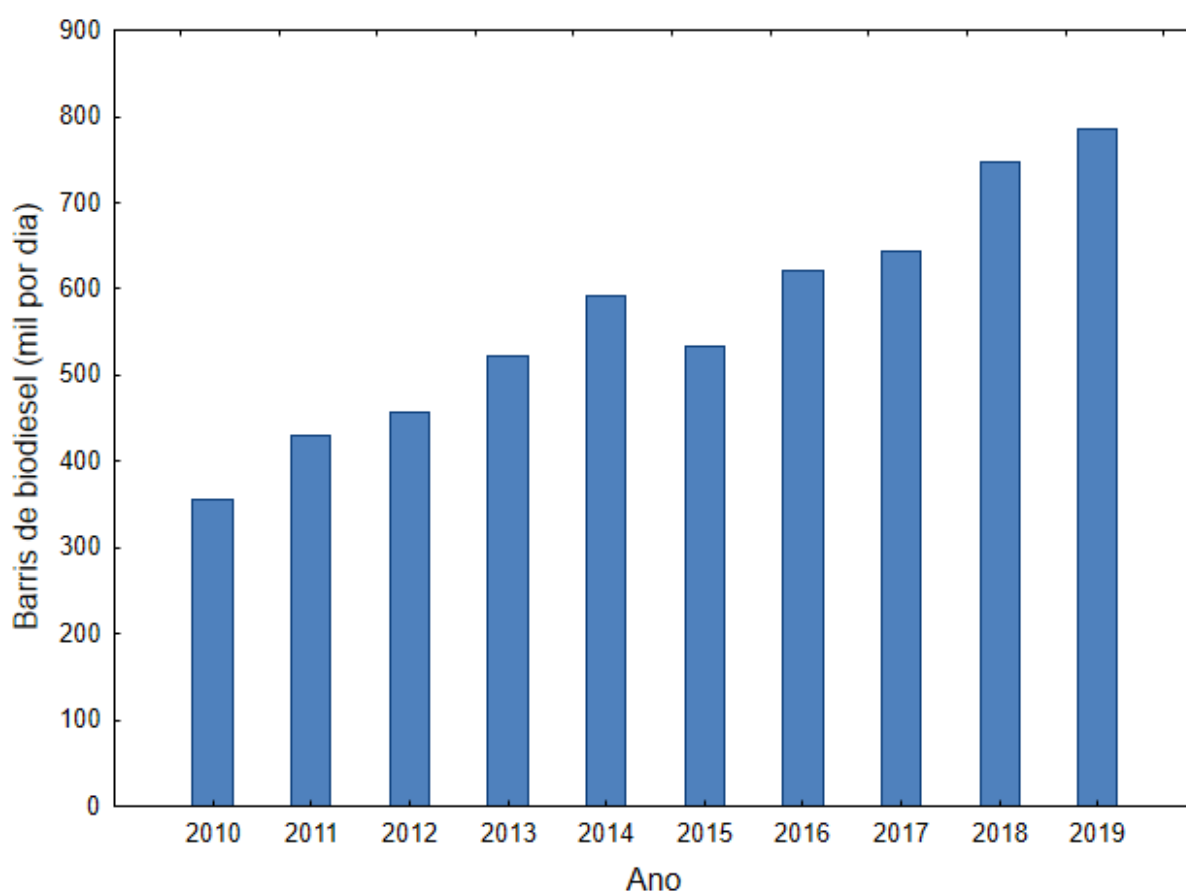


Figura 2: Barris de biodiesel produzidos por dia de 2010 a 2019 (adaptado de KNOEMA, 2019).

No Brasil, a partir de 1997 com a Lei nº 9.478 o país passa a dispor de uma política energética nacional, que entre os objetivos estava a criação do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e da Agência Nacional do Petróleo (ANP), implementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional, utilizar

fontes alternativas de energia, bem como mitigar as emissões de gases causadores de efeito estufa e outros poluentes. (BRASIL, 1997)

Em 2002 o Brasil começa o investimento em programas voltados para o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel no país, como é o caso do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (ProBiodiesel), que tinha como propósito avaliar a viabilidade técnica, socioambiental e econômica do biodiesel no mercado brasileiro. (RIBEIRO; SILVA, 2020)

Dando continuidade ao ProBiodiesel, em dezembro de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que visava implantar de forma sustentável a produção e o uso de biodiesel, evidenciando a inclusão social e o desenvolvimento regional. (ABREU; VIEIRA; RAMOS, 2006)

Somente a partir de 2005, com a conversão da Medida Provisória nº 214 em Lei nº 11.097, ficou estabelecida a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de 5% de biodiesel ao óleo diesel. Sendo que este percentual teria um prazo até 2013 para ser cumprido, mas em 2008, a mistura já havia atingido 2%. (ABREU; VIEIRA; RAMOS, 2006)

Desde então, essa Lei segue sendo atualizada a fim de aumentar gradualmente os valores de percentual de biodiesel, variando de 6% a partir de 2014 até 10% em 2016 de acordo com a Lei nº 13.263, que também autoriza a adição de 15% se em até 36 meses após promulgação da Lei os testes e ensaios em motores validem seu uso. (BRASIL, 2016)

Em consequência do incentivo e posterior obrigatoriedade do uso de biodiesel na matriz energética do país, desde 2007 a produção nacional do biocombustível aumenta no decorrer dos anos, chegando a aproximadamente 6 milhões de m³ no ano de 2019, conforme representado na Figura 3.

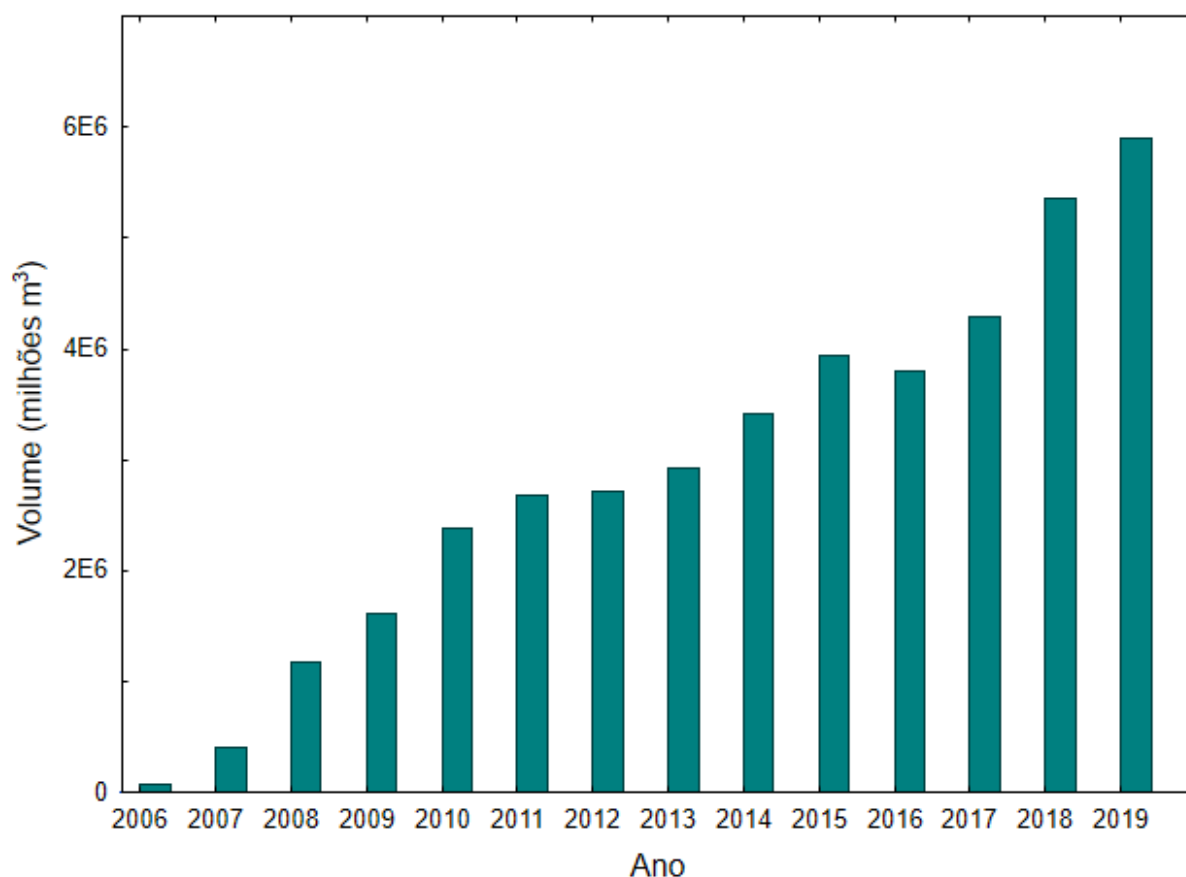


Figura 3: Produção nacional de biodiesel de 2006 a 2019 (adaptado de TÁVORA, 2011).

A expectativa era de aumento na quantidade de biodiesel produzido no país, em 2022 a perspectiva era de que com o B14 seriam necessários mais 1,1 milhão de metros cúbicos de biodiesel para suprir a demanda.

Entretanto, a mistura foi reduzida de B13 para B10 com a justificativa de escassez da matéria prima devido ao aumento de preço durante a pandemia, apesar disso, em 2023 há a expectativa que a mistura atinja o B15, aumentando a demanda de biodiesel (POPOV, 2020)

A produção comercial de biodiesel ocorre através de algumas etapas que iniciam com a preparação da matéria prima, conforme representado na Figura 4, que no caso do Brasil a principal é o óleo de soja, após se inicia a reação de transesterificação que forma duas fases, uma contendo os ésteres de ácidos graxos e outra o glicerol bruto. Posteriormente estas fases são purificadas e obtém-se o biodiesel e seu principal subproduto, o glicerol. (OSAKI; BATALHA, 2011).

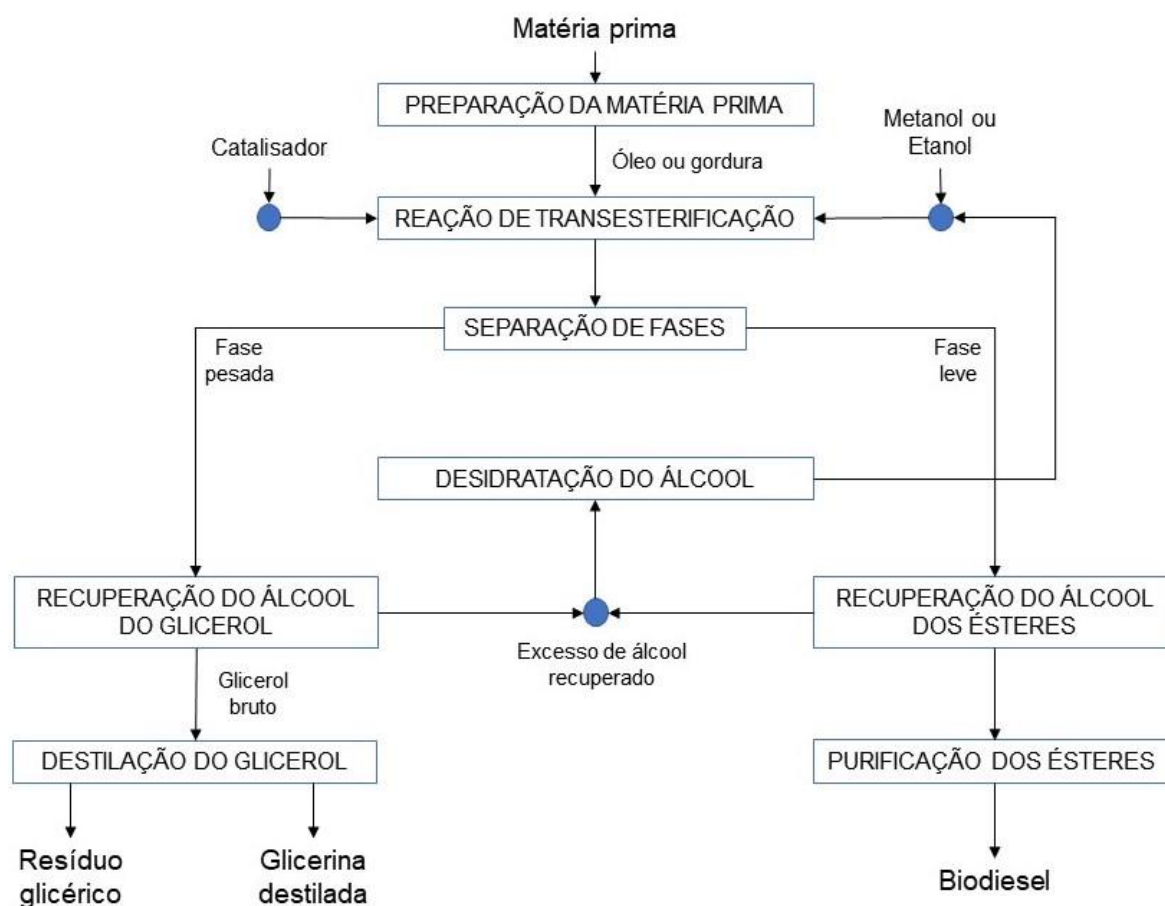


Figura 4: Esquema simplificado da produção de biodiesel (adaptado de Biodiesel, 2008).

O glicerol bruto obtido ao final do processo de produção de biodiesel possui inúmeras impurezas que impossibilitam a sua aplicação em setores industriais, que exigem uma glicerina com grau de pureza elevado.

Portanto, existe a necessidade do estudo de métodos que proporcionem a purificação do mesmo, visto que os métodos clássicos são dispendiosos em termos energéticos e utilizam produtos químicos que geram mais resíduos.

3.3 Obtenção do glicerol

Com o emprego da política nacional que estabelece a adição obrigatória de biodiesel no diesel e como resultado do crescimento na produção desse

biocombustível, uma das consequências tem sido o aumento da geração de seu principal subproduto, o glicerol, que corresponde a cerca de 10% do total da massa de biodiesel produzida, a cada tonelada são obtidos 100 kg do glicerol. A Figura 5 representa o aumento na produção nacional de glicerol. (ONDUL *et al.*, 2014).

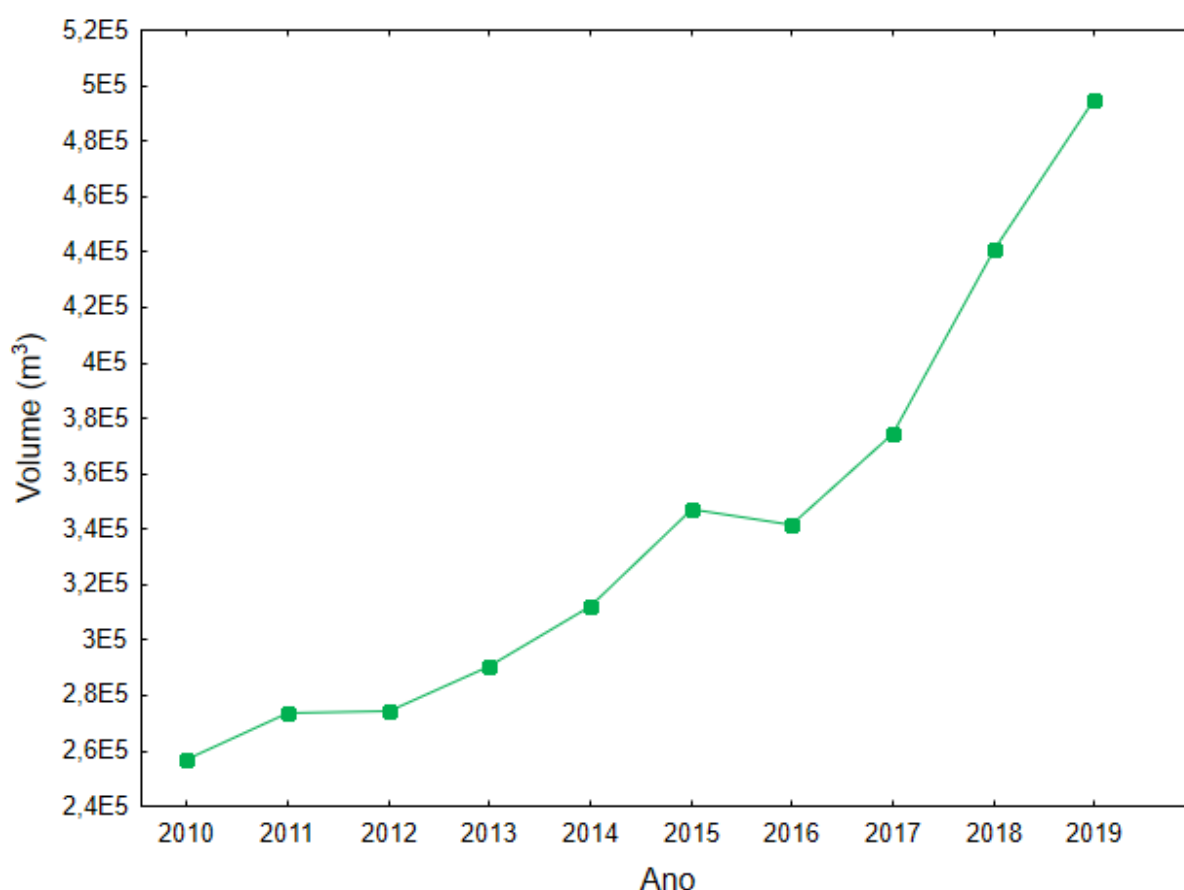


Figura 5: Produção nacional de glicerol de 2010 a 2019 (adaptado de ANP, 2020).

Apesar desse aumento na produção de glicerol, este subproduto da produção de biodiesel não possui utilidade comercial devido ao nível de impurezas além de ser um passivo ambiental para as usinas de biodiesel. Devido a este fator, atualmente existe um excedente de glicerol não purificado no mercado, já que não há interesse por uma parte dos produtores de realizar esse tratamento.

Em virtude disto, algumas usinas armazenam este glicerol, já que o mesmo não pode ser descartado de forma incorreta, devido a presença de substâncias tóxicas, como a acroleína e a alta taxa de degradação microbiana. (UNITED STATES

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1986) (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009)

3.4 Propriedades do glicerol

O termo glicerol corresponde ao nome do componente químico 1,2,3-propanotriol, que quando em estado bruto apresenta pureza entre 70 a 80%, e precisa ser purificado para poder ser considerado como glicerina, que é o produto em sua forma comercial, com pureza acima de 95% em massa de glicerol. (PAGLIARO; ROSSI, 2008)

O glicerol é caracterizado como um hidrocarboneto oxigenado (Figura 6), não possui toxicidade tanto para seres humanos quanto para o meio ambiente, é um líquido muito viscoso e de alto ponto de ebulição devido as ligações de hidrogênio intermoleculares e quando puro é límpido, incolor e inodoro. (SPEIGHT, 2002) (CHEN, C. *et al.*, 2009).

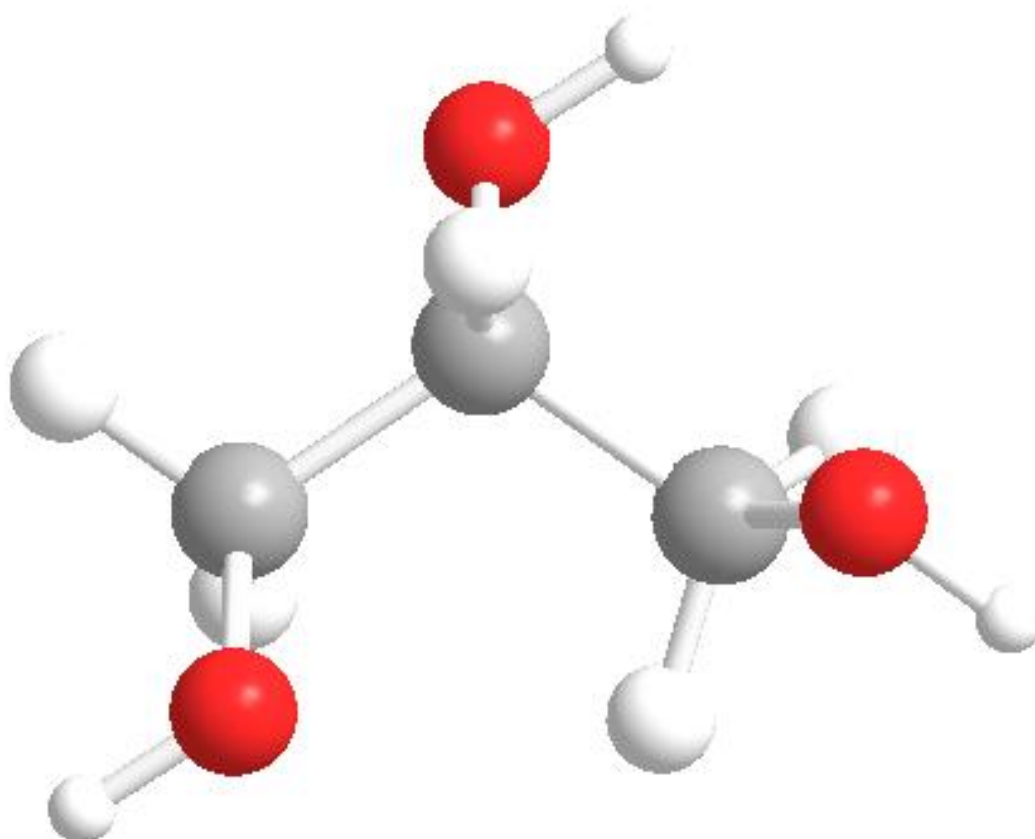


Figura 6: Estrutura molecular do glicerol.

Ele é estável em condições normais de armazenamento e manuseio e é completamente solúvel em água e álcoois, ligeiramente solúvel em éteres e dioxanos e insolúvel em hidrocarbonetos. Algumas propriedades físico-químicas do glicerol são demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C.

Propriedade	Valor
Massa molar	92,093 g mol ⁻¹
Densidade	1,261 g cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de fusão	18,2°C
Ponto de ebulição	290°C
Valor energético	18,074 kJ g ⁻¹
Ponto de ignição	160°C
Tensão superficial	64,00 mN m ⁻¹
Coeficiente de temperatura	-0,0598 mN mK ⁻¹

Fonte: Adaptado de PAGLIARO; ROSSI, 2008.

A glicerina pode ser classificada em quatro categorias: a Bruta (contém diversas impurezas, desde restos de catalisador, álcool, água, ácido graxos e sabões); a Loira (que é a bruta após receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos e possui de 75 a 85% de glicerol); Grau farmacêutico (é a Loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com adsorventes, atingindo mais de 99% de pureza); e Grau alimentício (completamente isenta de etanol, pode ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras) (BIODIESELBR, 2008).

A Tabela 2 apresenta as aplicações de alguns tipos de glicerol com suas respectivas purezas, na qual quanto maior a pureza, melhor o uso em aplicações na área farmacêutica, cosmética e alimentícia.

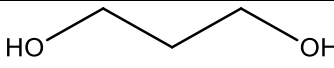
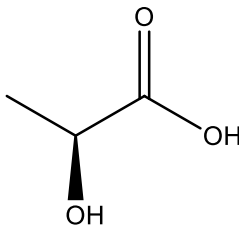
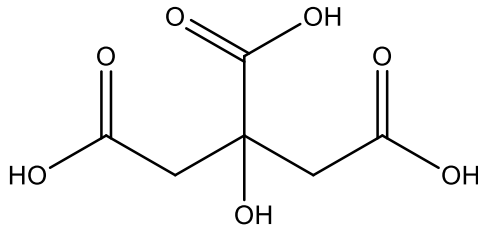
Tabela 2: Tipos de glicerol, teor de pureza e suas aplicações.

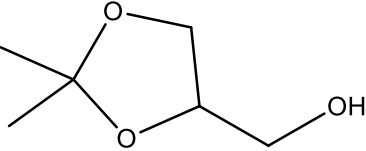
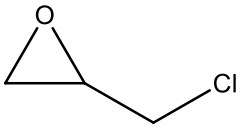
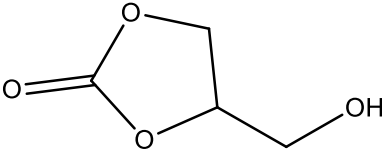
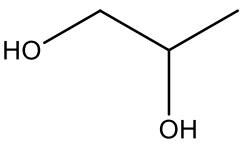
Tipos de Glicerol	Teor de Glicerol (%)	Aplicações
Glicerol Bruto	70-90	Utilizado como suplemento alimentar animal
Grau técnico	99,5	Matéria prima para indústria química
US Pharmacopeia (USP)	99,5 USP	Utilizado em cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentos
Codex Químico de Alimentos (FCC)	99,7 USP	Utilizado em alimentos

3.5 Aplicações industriais do glicerol

A presença dos grupos hidroxila primários e secundário torna o glicerol uma molécula muito versátil, já que estes grupos podem ser substituídos por outros através de reações químicas, formando novos compostos com alto valor agregado ou que possuam aplicação em outras reações. Alguns destes compostos e suas aplicações estão citados na Tabela 3.

Tabela 3: Compostos derivados do glicerol e suas aplicações.

Nome	Fórmula estrutural	Aplicações
1,3-Propanodiol		Solvente; adesivos
Ácido láctico		Indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e agrícola
Ácido cítrico		Indústria alimentícia como conservante

Solketal		Aditivo de combustível oxigenado; surfactante; agente aromatizante
Epicloridrina		Resinas epóxi
Carbonato de glicerol		Eletrólito; solvente em baterias
Propileno glicol		Anticongelante; agente de degelo; resinas de poliéster; produtos farmacêuticos; alimentos; detergentes; esmaltes; rações para animais

Fonte: adaptado de (KAUR *et al.*, 2020)

Dentre desses produtos está o 1,3-Propanodiol (1,3-PDO), que é um intermediário químico obtido a partir da fermentação do glicerol muito utilizado na produção de cosméticos, como anticongelante e como base em soluções para refrigeração de motores. A aplicação mais comum é na produção do polímero polipropileno tereftalato (PPT), que começou a ser produzido em larga escala somente após o desenvolvimento de rotas químicas para a síntese do 1,3-PDO. (SILVA *et al.*, 2014)

Outro produto importante que pode ser obtido a partir do glicerol é o ácido láctico, que possui um alto valor comercial e inúmeras aplicações, sendo a principal na indústria de alimentos, na qual é utilizado como conservante, acidulante, flavorizante, aromatizante e emulsificante. Na indústria de cosméticos, é aplicado na produção de hidratantes e formulação de pomadas e loções e na indústria química, pode ser empregado na produção de bases químicas e solventes orgânicos (BENEVENUTI *et al.*, 2016).

A Figura 7 apresenta os principais setores industriais para emprego da glicerina no Brasil, ficando predominantemente para o setor de cosméticos e fármacos e outra

importante aplicação é na revenda, correspondendo a 14% de glicerina total, podendo essa parcela ser estudada para o emprego em outros setores mais lucrativos.

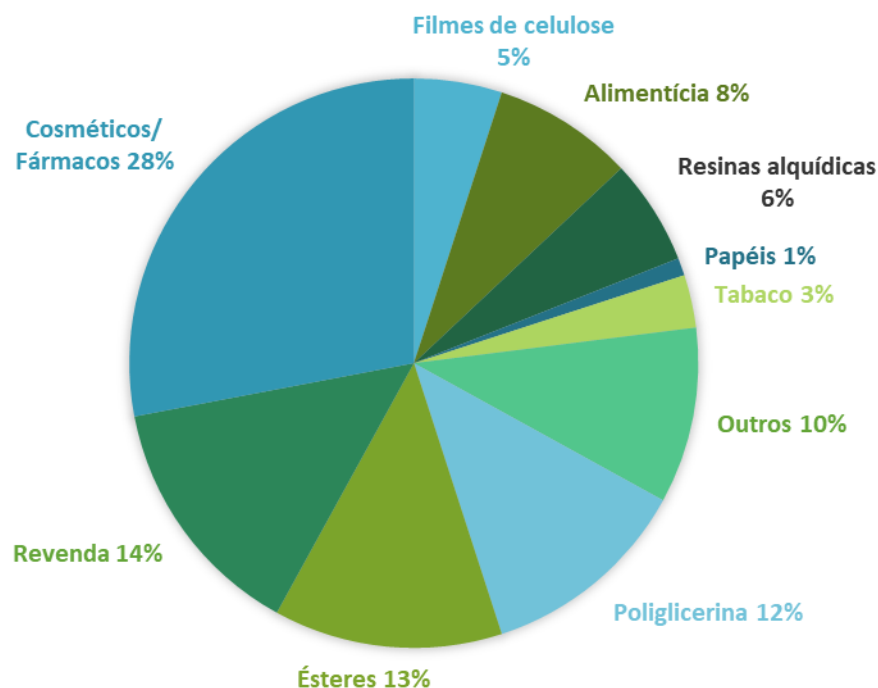


Figura 7: Principais setores industriais de utilização da glicerina no Brasil (adaptado de MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

3.6 Métodos para purificação do glicerol

Para ser utilizado nos diferentes setores industriais, o glicerol precisa possuir um elevado grau de pureza (>99%), que não é o que acontece quando ele é obtido a partir da produção de biodiesel, na qual a sua concentração fica em torno de 30 a 60%. (GOMES, M. C. S.; PEREIRA; BARROS, 2010) (HÁJEK; SKOPAL, 2010)

Algumas das impurezas presentes no glicerol são sais, íons dissolvidos, sabões, álcool, traços de glicerídeos e pigmentos (HÁJEK; SKOPAL, 2010) e a Tabela 4 apresenta um comparativo entre a composição do glicerol bruto e do glicerol comercial.

Tabela 4: Parâmetros de qualidade de glicerol bruto e comercial.

<i>Parâmetro</i>	<i>Glicerol bruto</i>	<i>Glicerol comercial</i>
Teor de glicerol (%)	60 – 80	99,2 – 99,98
Teor de umidade (%)	1,5 – 6,5	0,14 – 0,29
Teor de cinzas (%)	1,5 – 2,5	<0,002
Sabões (%)	3,0 – 5,0	N/A
Acidez (pH)	0,7 – 1,3	0,04 – 0,07
Cloreto (ppm)	ND	0,6 – 9,5
Cor (APHA)	Escuro	1,8 – 10,3

Fonte: Adaptado de (HAZIMAH; OOI; SALMIAH, 2003)

A diferença tão alta em termos de teor de glicerol no bruto e comercial, 60% e 99,98%, respectivamente, é o que impossibilita o emprego do bruto diretamente nos setores industriais citados anteriormente, precisando passar por etapas de purificação.

No geral, os processos de purificação do glicerol consistem em algumas etapas pré-estabelecidas. A primeira envolve a remoção de compostos denominados “não glicerol” (ácidos graxos livres e sais), e pode ser realizada através de precipitações durante a neutralização utilizando ácidos fortes.

A segunda etapa consiste em concentrar a solução por evaporação, na qual o álcool é removido. A última etapa é a de purificação e refino, que normalmente é realizada pela combinação de alguns métodos como destilação a vácuo, troca iônica, separação por membrana e adsorção. (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Na Figura 8, ficam exemplificadas as etapas de purificação.

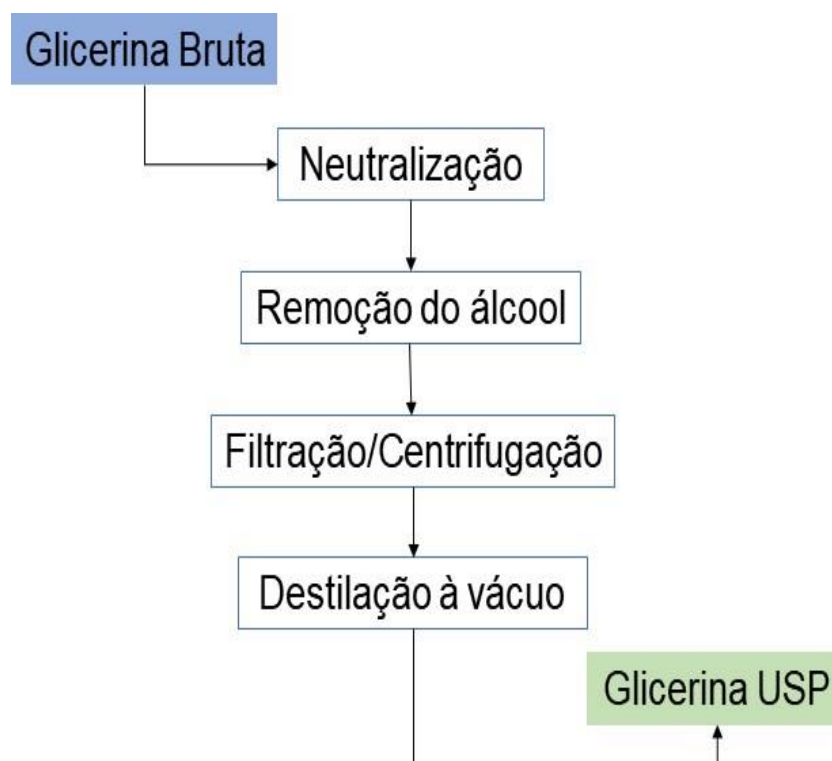


Figura 8: Etapas simplificadas do processo de purificação de glicerol (adaptado de SDRULA, 2010).

A destilação à vácuo é muito utilizada pois tem a capacidade de gerar glicerol com altos valores de pureza, entretanto, é uma operação que pode propiciar reações indesejáveis que ao final reduzem o rendimento de glicerol. (WAN ISAHAK *et al.*, 2015)

Essas reações são polimerização, desidratação e oxidação, na qual a polimerização gera o poliglicerol e pode ocorrer em altos valores de pH, excesso de concentração de NaOH e altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$). A desidratação acarreta a formação de acroleína, normalmente ocorre em pH baixo. Além dessas reações, o glicerol ainda pode oxidar em gliceroose, gliceraldeído e dihidroxiacetona. (WAN ISAHAK *et al.*, 2015)

Além dessas reações desvantajosas, a destilação à vácuo consiste na utilização de uma temperatura em torno de 290°C para purificação, que corresponde à temperatura de evaporação do glicerol, o que consequentemente torna o processo custoso em termos de energia, sendo mais uma desvantagem dessa operação, uma vez que existe a necessidade de cada vez mais reduzir o consumo de energia, a fim de tornar os processos mais sustentáveis. (GOMES, R. N. *et al.*, 2018)

Atualmente, inúmeras técnicas são aplicadas para purificação de glicerol bruto, como por exemplo: filtração convencional e microfiltração, tratamentos físicos e químicos, troca iônica e adsorção. (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013)

Troca iônica

É um método aplicado principalmente no tratamento de água e consiste na passagem da solução que se deseja purificar por um leito fixo de resina de troca iônica, podendo ser catiônica (quando libera íons sódio ou hidrogênio) ou aniônica (quando libera íons hidroxila), então as espécies iônicas são trocadas estequiometricamente por aquelas de mesmo sinal de carga. (SLATER, 1991)

Destaca-se no tratamento de líquidos com pouco teor de sal por ser simples, seletiva, ter altos valores de recuperação e um relativo baixo custo, além de poder ser empregada em pequena escala. (INOUE, 2003) (SAVARI; SACHDEVA; KUMAR, 2008)

Alguns autores trazem o método de troca iônica para tratamento do glicerol normalmente em conjunto com outra técnica, como Abdul e colaboradores (2019), que empregaram uma resina de troca catiônica forte, que foi utilizada após um processo de acidificação com ácido fosfórico, elevando a pureza do glicerol de 35,6 a 98,2% e com as condições otimizadas. (XIAO; XIAO; VARMA, 2013) (ABDUL RAMAN; TAN; BUTHIYAPPAN, 2019)

Apesar das vantagens, a troca iônica não pode ser empregada para o tratamento de glicerol com alto teor de sais ou com algum material em suspensão, pois isso reduz a capacidade de troca das resinas, além destes fatores, existe a necessidade do uso de produtos químicos para a regeneração das resinas após o uso. (MIERZWA, 1996)

Tratamento químico

Para tratamento químico de glicerol normalmente se utiliza um ácido forte a fim de neutralizar impurezas como restos de catalisador, transformando-o em um sal inorgânico, além de reduzir a concentração de sabões, convertendo-os em ácidos graxos livres insolúveis. (ABDUL RAMAN; TAN; BUTHIYAPPAN, 2019)

Hájek e Skopal (2010) utilizaram diferentes ácidos para o tratamento químico de glicerol e posterior destilação à vácuo para remoção do metanol remanescente, obtendo um glicerol com 86% de pureza ao utilizar ácido fosfórico.

Ao adicionar o ácido, são formadas mais duas fases além do glicerol, a de sabão e a outra composta pelo sal inorgânico, que podem dificultar a separação do glicerol ao final e causar perda em seu rendimento, além disso, a acidificação não remove todas

impurezas, tornando-se necessário o uso de outro método em conjunto a fim de remover restos de metanol, água e compostos que conferem cor. (ABDUL RAMAN; TAN; BUTHIYAPPAN, 2019) (HÁJEK; SKOPAL, 2010)

Filtração por membranas

O processo de filtração por membranas ocorre devido as diferenças nas taxas de transporte das espécies químicas (impurezas) através da interface da membrana, que pode variar de acordo com a concentração das espécies, o tamanho das moléculas, bem como a estrutura da membrana, que pode ter diferentes valores de dureza e cristalinidade que influenciam a interação com as impurezas. (STRATHMANN, 1981)

A função da membrana é restringir a passagem de diversas espécies químicas de forma específica e sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea, simétrica ou assimétrica, ser neutra ou ter cargas positivas ou negativas. A espessura varia entre menos de 100 nm a mais de um centímetro. (STRATHMANN, 1981)

Dhabhai e colaboradores (2016) empregaram filtração com membrana de cerâmica em conjunto com tratamento físico químico e adsorção com carvão ativado e obtiveram um glicerol com 97,5% de pureza e baixos teores de cinzas e água, bem como baixas concentrações de ácidos graxos livres residuais. (DHABHAI *et al.*, 2016)

Apesar de ser uma operação prática, a principal desvantagem do uso de filtração por membranas é a obstrução da membrana que ocorre por conta da permanência das espécies químicas na mesma, o que ocasiona uma diminuição do fluxo de passagem da solução e, conseqüentemente, uma perda de produtividade ao longo do tempo. (CHEIS, 2013)

Adsorção

A adsorção é uma operação conhecida por ser relativamente econômica dependendo do adsorvente utilizado e eficaz para remoção de contaminantes sendo caracterizada pela adesão espontânea de componentes de uma fase fluida (adsorbato) na superfície de uma fase sólida (adsorvente), podendo essa adesão ser reversível ou não. (RUTHVEN, 1984)

Dependendo do tipo de interação entre adsorbato e adsorvente a adsorção pode ser do tipo química (quimissorção), na qual a energia de ligação fica na mesma ordem

de grandeza de ligações químicas de formação de moléculas, o que torna esse tipo de operação irreversível.

De outro modo, a adsorção física (fisiossorção) ocorre com forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, que são mais fracas, portanto esse tipo de adsorção pode ser reversível, permitindo a recuperação do adsorvente através de procedimentos de dessorção, que possibilitam sua reutilização. (YOUSSEF; EL-NABARAWY; SAMRA, 2004) (BRATBY, 2016)

Esse tipo de operação tem como principal função elevar a pureza do glicerol a nível alimentício ou farmacêutico após a utilização de outro método de purificação, como é relatado por Contreras-Andrade e colaboradores (2015) que empregaram a adsorção com carvão ativado após extração com solventes, elevando a pureza do glicerol até 99,2%. (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015)

Outro trabalho, de Muniru e colaboradores (2016), trata o glicerol bruto tanto com ácido fosfórico quanto através de destilação simples e posterior extração com solvente, entretanto, com o intuito de remover os ácidos graxos remanescentes e a cor desse glicerol, fazem a adsorção com carvão ativado, obtendo um glicerol com grau de pureza de 97%. (MUNIRU *et al.*, 2016)

3.7 Coagulação/Floculação

Coagulação é caracterizada como o processo em que ocorre a desestabilização de uma determinada suspensão ou solução, através da adição de um coagulante. Enquanto a floculação pode ser definida quando essas partículas, já desestabilizadas, são induzidas a se juntarem e formar grandes aglomerados. (BRATBY, 2016)

Durante o processo de floculação existem duas fases, uma de transição, na qual o floco aumenta de tamanho até um valor máximo, e o estado estacionário, onde o tamanho do floco não varia mais de maneira significativa. Essas partículas floculadas podem variar em termos de tamanho ficando na faixa de nanômetros, conhecida como partículas coloidais até partículas visíveis na faixa dos milímetros, conforme a Figura 9. (IVES, 1978) (HE *et al.*, 2012)

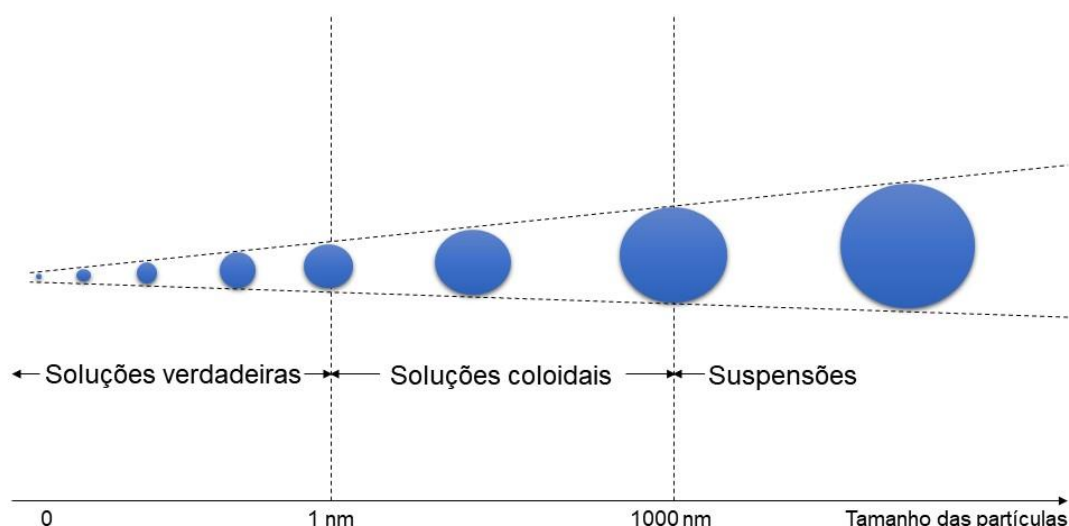


Figura 9: Tamanho de partícula.

A estabilidade da suspensão dependerá das propriedades superficiais dos coloides, que podem ser divididos em duas classes gerais: liofóbico e liofílico, na qual os coloides hidrofílicos interagem com a água, porém possuem dificuldade em agregar em comparação aos coloides hidrofóbicos. (SUOPAJÄRVI, 2015) (EVERETT, 1988)

Quando se trata de um meio aquoso, as partículas coloidais adquirem uma carga primária negativa, que gera forças repulsivas capazes de manter as partículas separadas e evitam sua aglomeração (BRATBY, 2016)

Essas cargas superficiais influenciam na distribuição dos íons presentes no líquido, de forma que os contra íons começam a acumular na superfície das partículas suspensas, ficando em concentração maior quando próximos da superfície do que no restante do líquido, conforme nota-se na Figura 10.

A presença de contra íons dá origem a formação de uma dupla camada elétrica, que é neutra e está condicionada a um excesso de carga na superfície da partícula.

Dentre os fatores que influenciam na coagulação/floculação estão o pH, dependendo da faixa de pH pode ser necessário aumentar a quantidade de coagulante, o que pode tornar o processo mais lento, dependendo dos íons presentes na amostra. (TRIPATHY, 2006)

Outro fator são os sais dissolvidos no meio, que podem influenciar diretamente na faixa de pH além de reagir de forma diferente ao coagulante adicionado. A temperatura influencia, quanto menor mais lentamente ocorre o processo de formação dos flocos.

Por fim, a quantidade adicionada de coagulante influencia diretamente na turbidez da amostra, quanto menor a massa de coagulante adicionada, é possível que não haja formação de flocos, não contribuindo para diminuição de turbidez.

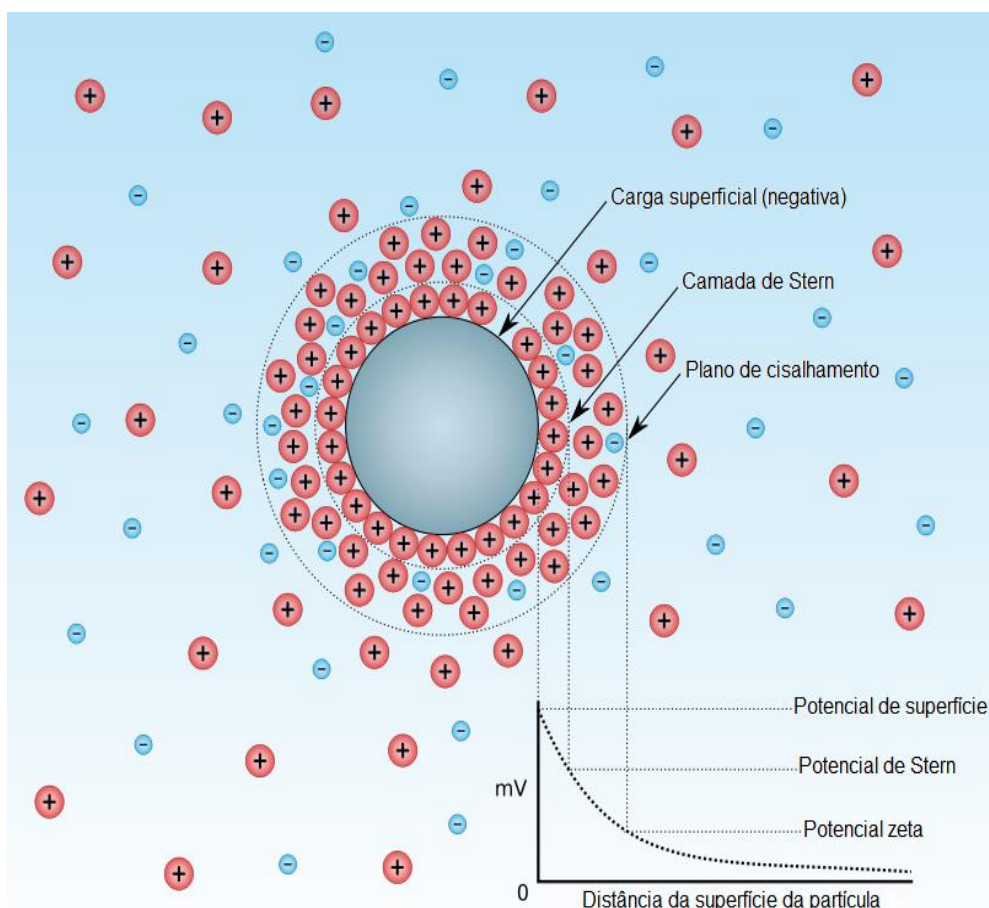


Figura 10: Representação conceitual da dupla camada elétrica. (adaptado de: SUOPAJÄRVI, 2015)

Por outro lado, se a quantidade adicionada for muito alta, pode ocorrer um aumento de turbidez por conta do tamanho de microflocos, fazendo com que a sedimentação seja muito baixa.

A quantidade de coagulante influencia diretamente na eficiência da coagulação, se for utilizada uma pequena porção de coagulante, é provável que a turbidez presente seja alta, se a quantidade de coagulante for alta, a turbidez será diretamente devido ao tamanho de microflocos é pequeno o que torna a taxa de sedimentação muito baixa. (TRIPATHY, 2006)

Atualmente, existem poucos estudos que envolvem processos de coagulação/floculação para tratamento de glicerol bruto, e dentre esses os coagulantes utilizados são os compostos por polialumínio (PACl) e poliacrilamida (PAM) e tanino (XIE *et al.*, 2012) (LOPES *et al.*, 2019).

4.MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção de biodiesel e obtenção do glicerol

O biodiesel foi produzido em escala piloto em um reator com volume de 2 L, representado na Figura 11, na qual foram adicionados 1,3 kg de óleo de soja e 0,4 kg de metanol, em proporção molar de 1:6 moles de óleo para álcool, em seguida 13 g do catalisador metilato de sódio foram adicionados para dar início a reação.



Figura 11: Reator para produção de biodiesel.

O sistema ficou em temperatura de 60°C, agitação de 300 rpm e pressão de 1 atm, durante 1 h, sob refluxo, com o intuito de evitar a perda do metanol por evaporação.

Após o final do tempo de reação, a mistura permaneceu dentro do reator, porém sem agitação, para que ocorresse a separação do biodiesel e do glicerol bruto, onde o último formava a camada mais inferior, sendo armazenado posteriormente para as devidas aplicações.

4.2 Produção do coagulante à base de quitina

O coagulante utilizado nos experimentos foi produzido a partir da dissolução de quitina em uma mistura de ácido sulfúrico 1% e glicerina PA, esse sistema ficou sob agitação durante 48 h e temperatura ambiente até a solubilização completa da quitina, que ao final ficou em concentração 2% (m/m).

4.3 Experimentos de coagulação

Para realização dos experimentos, foram adicionados 50 g de glicerol bruto em um béquer de 150 mL, que ficou sob agitação constante e temperatura de 60°C em um agitador magnético com aquecimento.

Após atingir a temperatura esperada, foi adicionado o coagulante à base de quitina em quantidades diferentes, conforme representado no esquema da Figura 12, e solução de H₂SO₄ até que o pH ficasse igual a 7, então o sistema ficou em agitação durante 10 min.

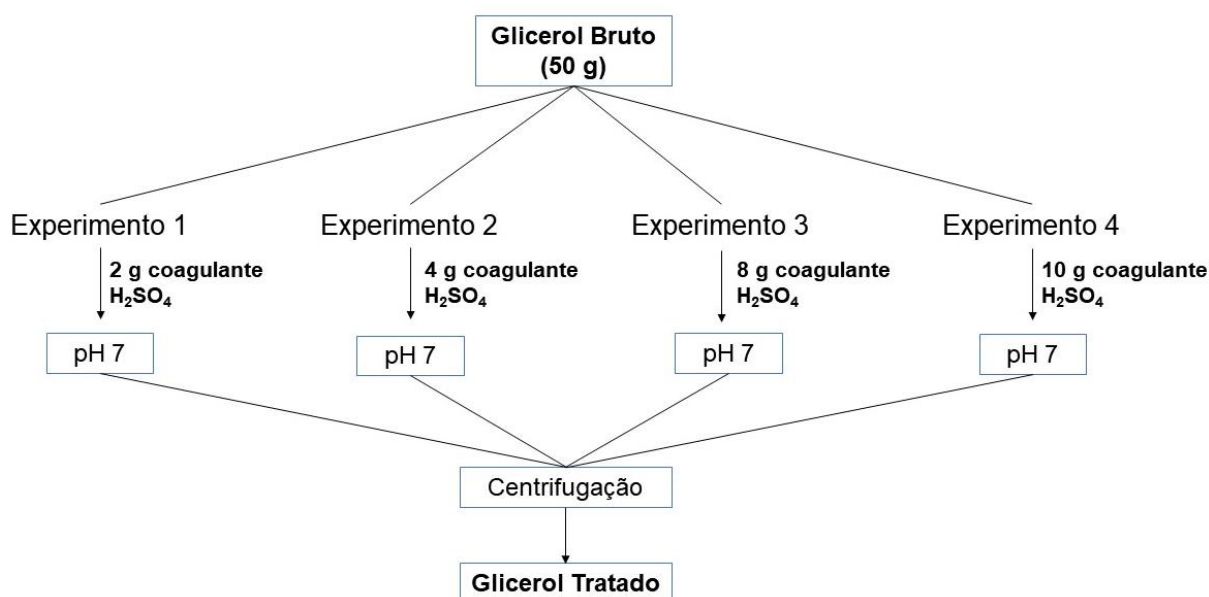


Figura 12: Experimentos de coagulação com diferentes quantidades de coagulante.

Após esse período, a agitação cessou e a mistura ficou em repouso durante 30 min para favorecer a separação das fases formadas, que foram centrifugadas para facilitar sua separação.

Com as fases devidamente separadas, o glicerol tratado foi armazenado à parte para posteriores caracterizações a fim de identificar mudanças na composição do glicerol e a natureza dos contaminantes.

4.4 Experimentos de adsorção

Após verificar o melhor resultado dentre as amostras de glicerol tratado, a mesma passou por um experimento de adsorção com carvão ativado na concentração de 1% (m/m) em relação a massa de glicerol de 30 g.

O sistema ficou sob agitação dentro de um béquer durante 60 s e temperatura de 60°C, que foram predeterminados anteriormente em outro trabalho, como os melhores parâmetros para adsorção nesse caso. (SILVEIRA JR, 2019)

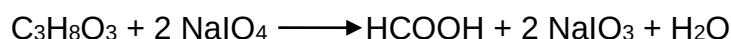
Após esse período, a mistura passou por uma filtração à vácuo, separando o glicerol tratado do adsorvente, e logo após esse glicerol passou por uma varredura na região do ultravioleta-visível a fim de verificar alguma modificação entre glicerol bruto e tratado pós adsorção.

4.5 Caracterização do glicerol e experimentos

Tanto glicerol bruto quanto o glicerol tratado posteriormente foram caracterizados quanto ao teor de cinzas e umidade segundo as normas AOAC (1995),

sendo as cinzas analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV; Jeol, JSM - 6610LV).

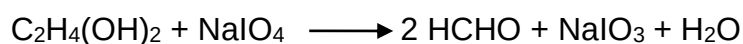
O teor de glicerol foi determinado através do método volumétrico descrito por Pisarello et al. (2010) que se baseia na oxidação do glicerol através da adição de periodato de sódio em meio ácido, que gera aldeído e ácido fórmico, conforme representado na reação abaixo.



O ácido fórmico foi titulado com uma solução de hidróxido de sódio com um indicador de pH e através da estequiometria da reação foi possível determinar o teor de glicerol presente na amostra.

No início desse método, as amostras de glicerol foram diluídas em água destilada e neutralizadas com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, posteriormente o periodato de sódio foi adicionado e a reação permaneceu no escuro durante 30 min.

Após o período estabelecido, foi adicionado um pequeno volume de etilenoglicol que consumiu o excesso de periodato de sódio, conforme reação abaixo, para que este não interferisse posteriormente. A reação permaneceu novamente no escuro por mais 20 min.



Depois desse tempo, com a formação de formaldeído e ácido fórmico, foi possível realizar a titulação com solução de hidróxido de sódio padronizada de aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando fenolftaleína como indicador, como a quantidade de glicerol era equivalente a de ácido fórmico calculou-se a massa de glicerol.

Além dessas determinações, o glicerol também foi caracterizado utilizando o método espectroscópico na região de infravermelho (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão), por meio da técnica de refletância atenuada total (ATR-FTIR), também foi realizada análise termogravimétrica (TGA-50-Shimadzu), além da técnica de ressonância magnética nuclear para o hidrogênio (RMN Bruker – ASCEND 400).

Antes e após os experimentos de adsorção, o glicerol passou por uma varredura na região do ultravioleta-visível (UV-Vis; Shimadzu, Japão), a fim de verificar se houve mudança na banda correspondente ao glicerol.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização do glicerol bruto e tratado e do coagulante

Teor de cinzas e glicerol

Amostras de glicerol bruto e tratado por cada experimento de coagulação descrito anteriormente foram submetidas a determinação do teor de cinzas e glicerol conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Percentual de cinzas e teor de glicerol correspondentes aos experimentos de coagulação.

Amostra	Teor de cinzas (%, m/m)	Teor de glicerol (%, m/m)
Exp. nº 1	1,75	93,57
Exp. nº 2	3,16	89,3
Exp. nº 3	2,95	86,7
Exp. nº 4	3,80	67,8
Glicerol bruto	3,33	64,5

Comparando o experimento nº 1 com o glicerol bruto, houve uma redução considerável no teor de cinzas, indicando que o coagulante à base de quitina teve capacidade de reduzir em cerca de duas vezes a quantidade de cinzas, sugerindo que 2 g de coagulante foram ideais na remoção de certos contaminantes.

Entretanto, o teor de cinzas dos experimentos nº 2, nº 3 e nº 4 não demonstraram mudança expressiva em relação ao glicerol bruto, sendo que no experimento nº 4 o teor ainda aumentou em relação ao bruto, provavelmente indicando que uma quantidade de coagulante ficou remanescente na mistura e contribuiu no aumento desse percentual.

Com relação ao teor de glicerol, determinado pelo método de titulação, o melhor resultado correspondeu ao experimento nº 1 que ficou em torno de 93%, enquanto o glicerol bruto tinha cerca de 64,5%.

Como o experimento nº 1 correspondeu a menor quantidade de coagulante experimentada, há possibilidade de melhoria dos resultados obtidos, com quantidades ainda menores de coagulante.

A Figura 13 mostra a formação de uma camada superior composta por sabões presentes no glicerol bruto que, através da adição do coagulante, favoreceu a desestabilização da mistura e formou os “flocos”.



Figura 13: Formação de sabões com adição de coagulante.

Espectros de Infravermelho por transformada de Fourier do glicerol

A Figura 14 representa os espectros de infravermelho obtidos para todas as amostras dos experimentos realizados bem como do glicerol bruto.

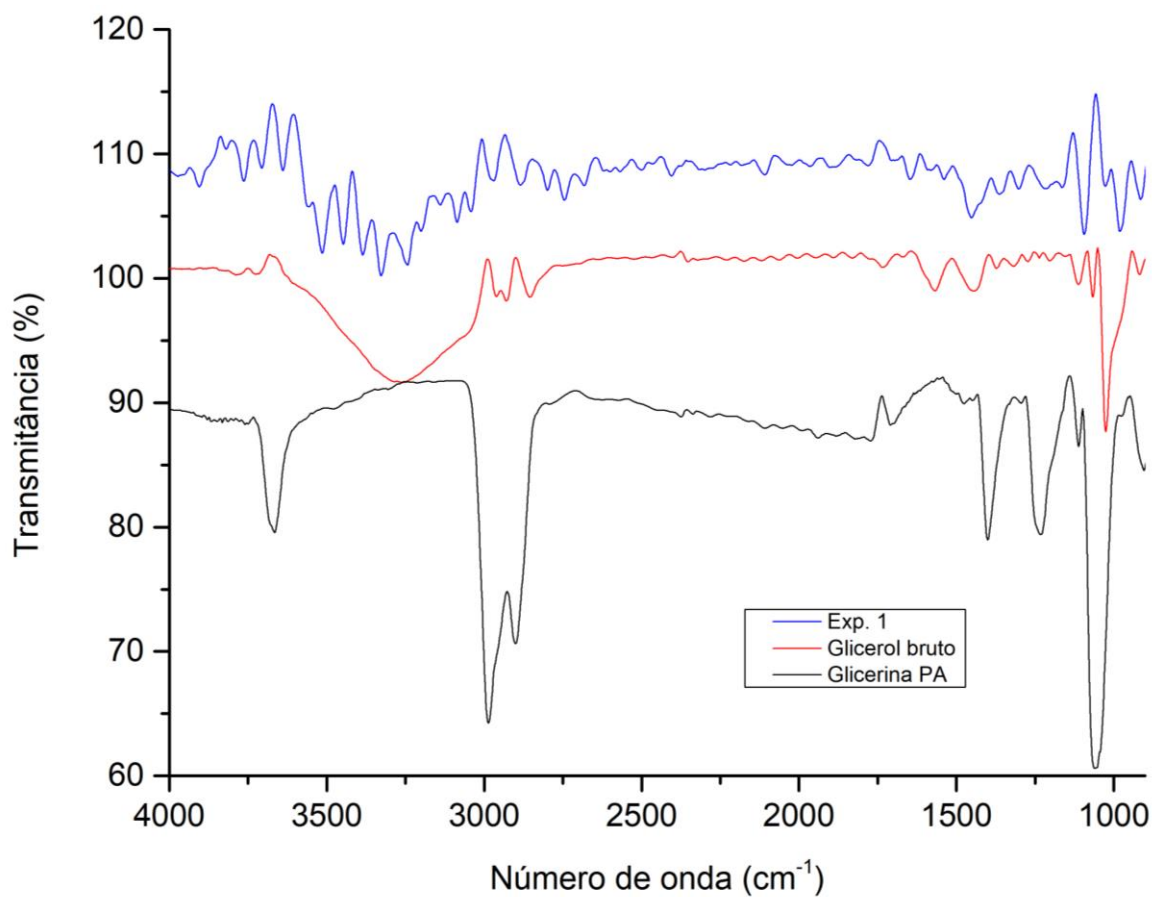


Figura 14: Espectros de FTIR do experimento nº 1, glicerol bruto e glicerina PA.

Ao comparar os espectros da glicerina pura, com o glicerol bruto e o melhor resultado definido anteriormente em termos de remoção de cinzas e teor de glicerol, correspondente ao experimento nº 1, nota-se que as amostras de glicerina e a do experimento possuem as bandas na região entre 3500 a 3100 cm^{-1} que correspondem ao estiramento da ligação -OH presente na estrutura do glicerol, entretanto para o glicerol tratado nota-se que essa banda é bem menos acentuada e definida. (SAIFUDDIN; REFAL; KUMARAN, 2014)

As bandas mais acentuadas em aproximadamente 1066 e 1025 cm^{-1} , da glicerina PA e experimento nº 1, respectivamente, correspondem ao estiramento da ligação CO da função de álcool secundário presente no glicerol, enquanto bandas em torno de 1562 e 1442 cm^{-1} presentes no glicerol bruto indicam a presença de sabão (COO^-), que é uma impureza que não ocorre no experimento nº 1, pois não há essa banda no mesmo. (ISAHAK *et al.*, 2010)

Outra banda correspondente a impureza que está presente no glicerol fica em torno de 2955 cm^{-1} , que diz respeito a presença de algum composto insaturado ($\text{C}=\text{C}$), porém essa banda também aparece no espectro do glicerol tratado com coagulante em cerca de 2984 cm^{-1} . (SAIFUDDIN; REFAL; KUMARAN, 2014)

Análise termogravimétrica e imagens de MEV

O termograma representado na Figura 15 mostra a decomposição térmica da amostra e a perda de massa conforme a temperatura aumenta. Para o glicerol bruto há uma perda de massa ocorrendo em temperatura de aproximadamente 53°C e outra, notada ao fazer a derivada da curva, em 34°C, enquanto a decomposição da amostra começa em aproximadamente 250°C.

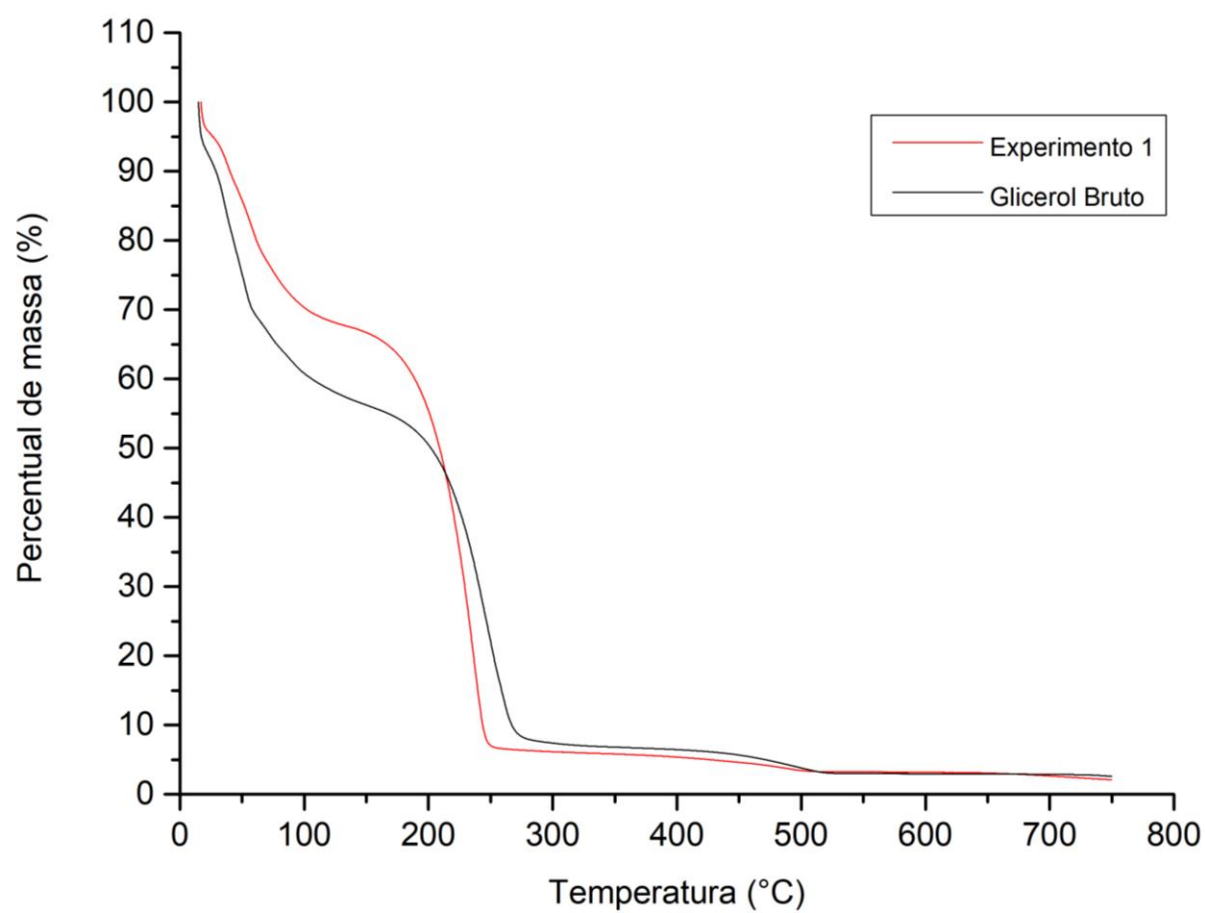


Figura 15: Termograma do glicerol bruto e experimento nº 1.

Para o glicerol do experimento nº 1, existem duas transições em 37 e 59°C, ao fazer a derivada da curva, mas a perda de massa estabiliza mais rápido que para o glicerol bruto e a degradação começa por volta de 234°C, decaindo em massa mais rapidamente que para o glicerol bruto.

A imagem das cinzas de glicerol bruto obtida por MEV, representada na Figura 16, indica que havia muitas estruturas cúbicas, apontando, possivelmente, a presença de cristais de cloreto de sódio, visto que este formato é característico desse sal e a existência do mesmo na amostra de glicerol bruto é na forma de contaminante, devido ao catalisador utilizado durante a produção de biodiesel, que possui sódio em sua composição.

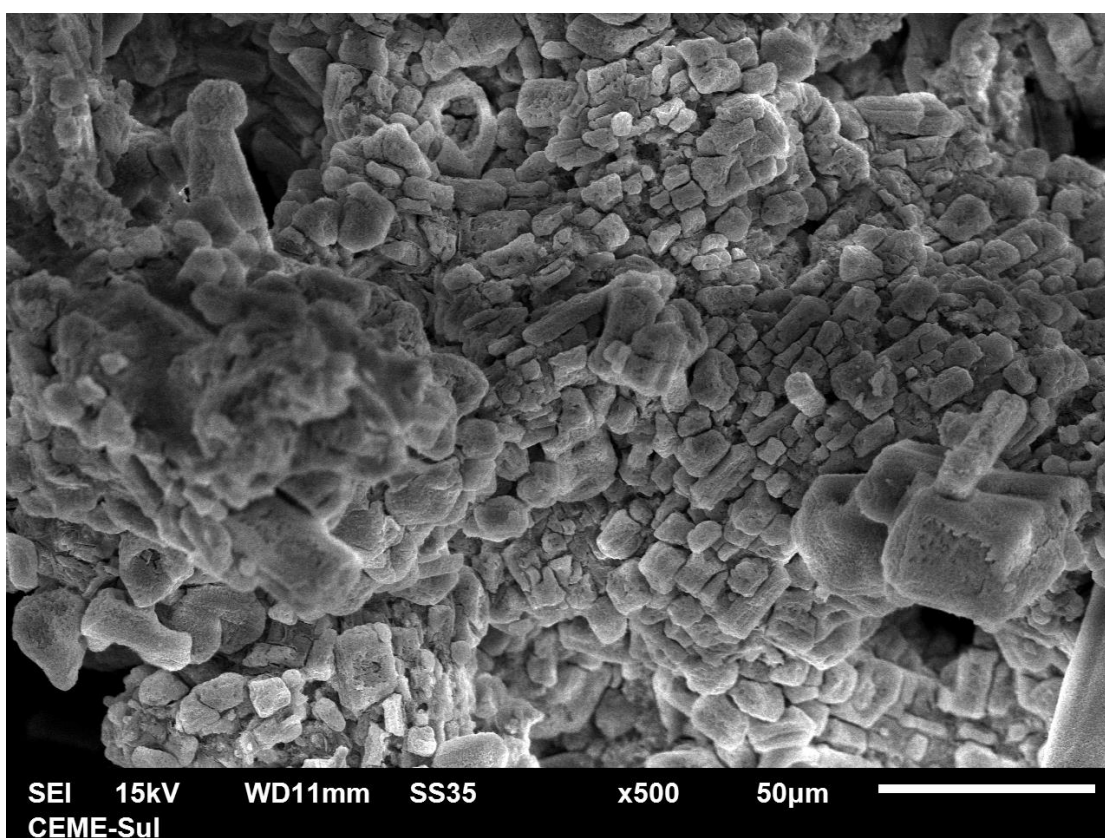


Figura 16: Imagem de MEV das cinzas do glicerol bruto.

Por outro lado, conforme a Figura 17, as cinzas do experimento nº 1 não apresentaram a presença dos mesmos cristais de NaCl, exibindo uma superfície mais irregular, possivelmente indicando que o tratamento por coagulação foi capaz de remover esse tipo de impureza.

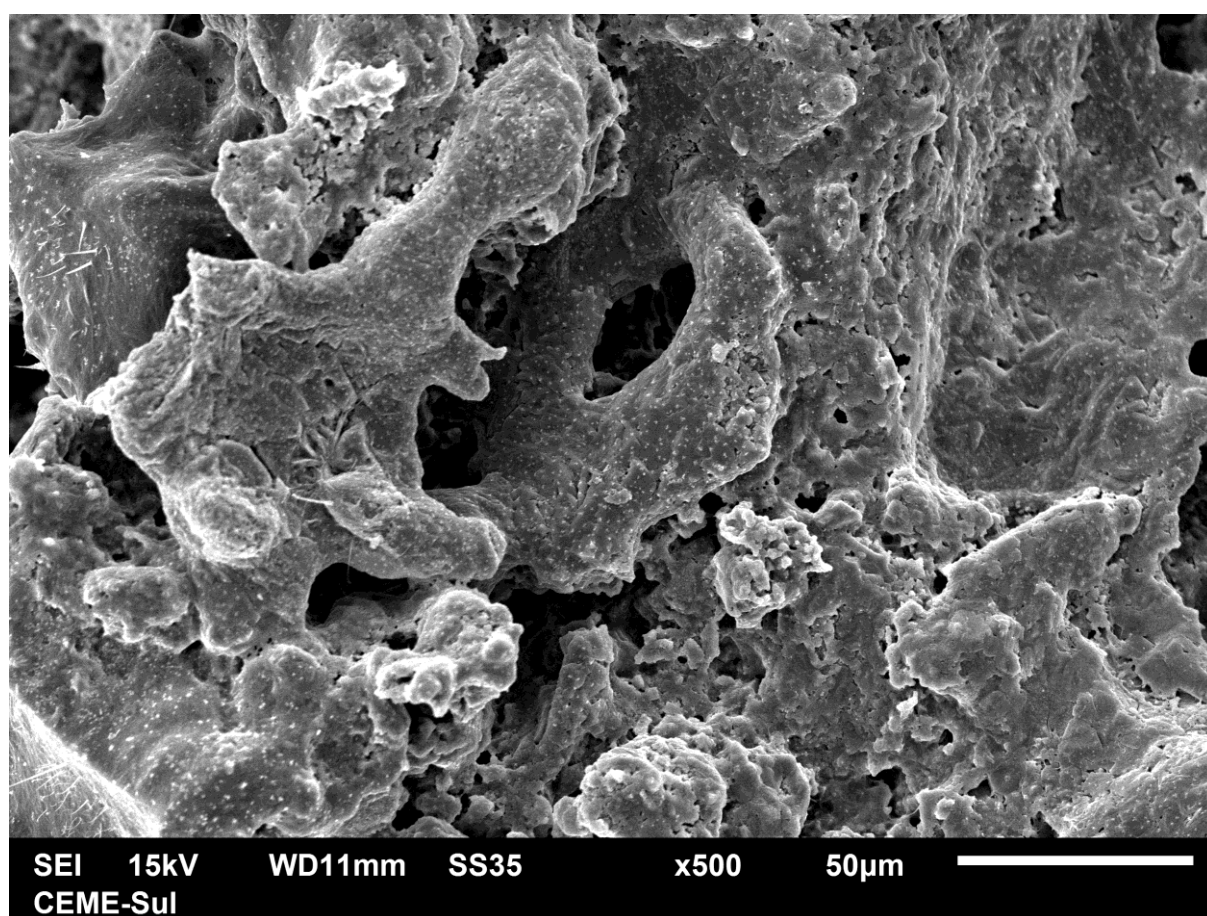


Figura 17: Imagem de MEV das cinzas do glicerol do experimento nº 1.

A Figura 18 (a) e (b) representa os picos relativos as moléculas de hidrogênio presentes nas amostras.

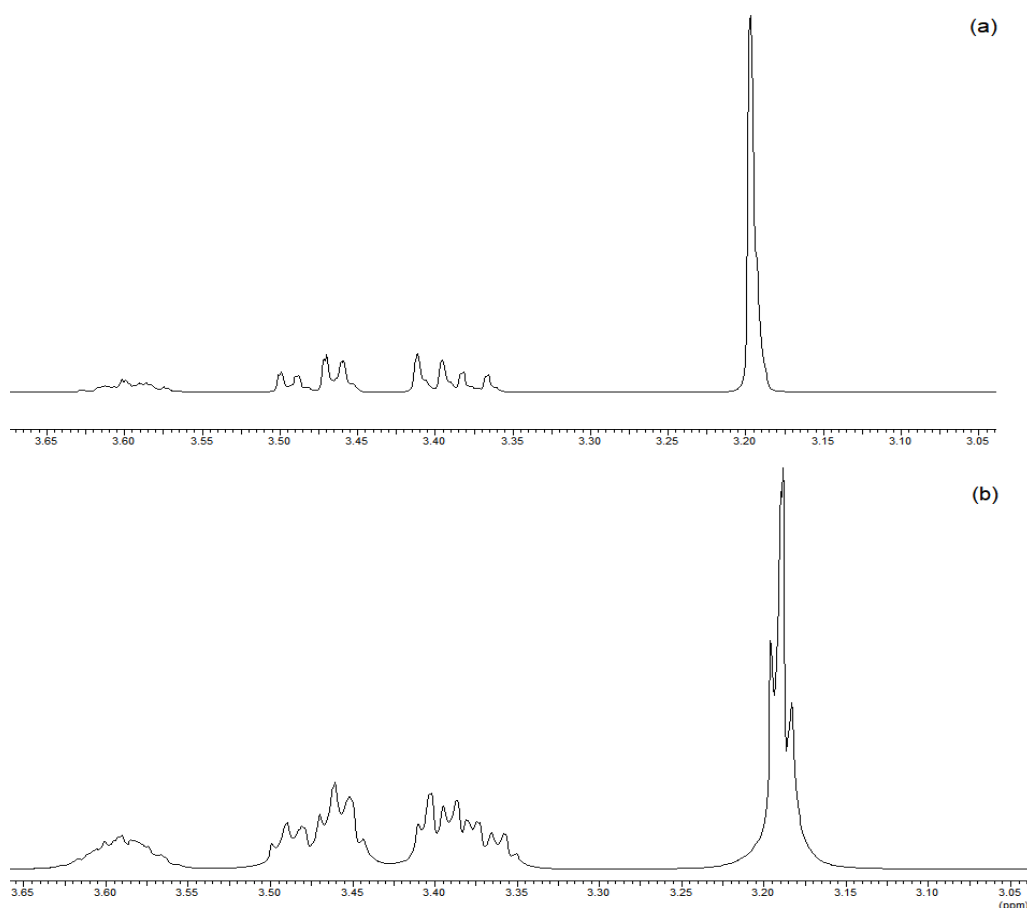


Figura 18: Espectro de H-RMN do glicerol bruto (a) e experimento nº 1 (b).

Em teoria, os deslocamentos químicos esperados para uma amostra de glicerol ficam em 4,48 ppm para o hidrogênio do grupo hidroxila ligado aos carbonos 1 e 3, e em aproximadamente 3,45 ppm o deslocamento corresponde ao hidrogênio ligado diretamente ao carbono 2. Os deslocamentos químicos em 3,38 e 3,31 ppm estão relacionados aos dois hidrogênios ligados em cada carbono nas posições 1 e 3. (TECHNOLOGY, 1999)

Entretanto, o que se percebe nos dois espectros é um deslocamento desses valores, ficando em torno de 3,60 a 3,45 ppm e a não presença do pico em 4,48 ppm, sabe-se que o deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila é muito variável,

podendo estar entre 0,5 e 5,0 ppm, então sua posição pode ter mudado devido a presença de impurezas do glicerol bruto. (TECHNOLOGY, 1999) (PAVIA *et al.*, 2012)

Caracterização do coagulante à base de quitina

O coagulante foi analisado por FTIR, segundo o espectro representado na Figura 19.

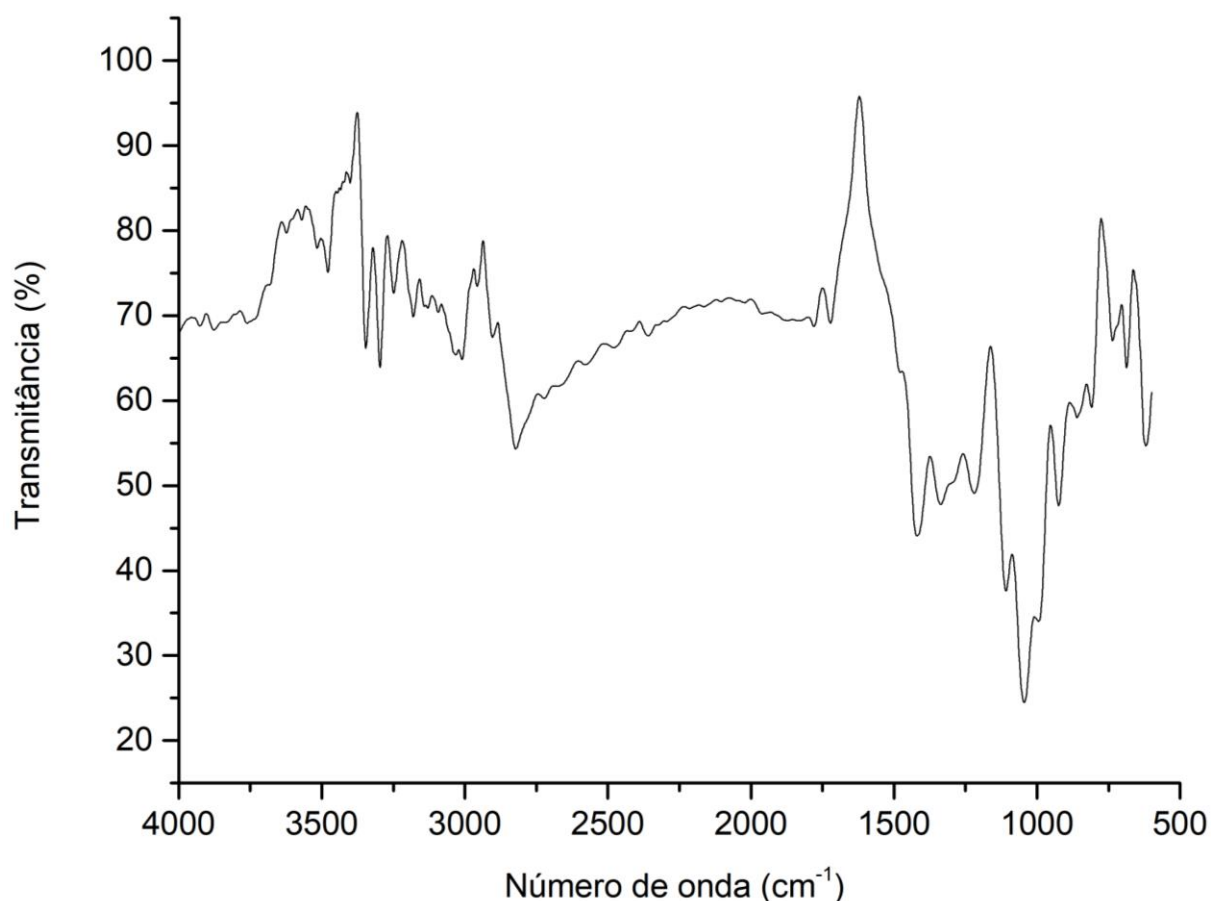


Figura 19: Espectro de FTIR para o coagulante à base de quitina.

A banda em aproximadamente 2823 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação —CH_2 ou CH_3 , que teoricamente ficariam próximas de 2840 e $2878\text{--}2890\text{ cm}^{-1}$. (PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960)

As bandas na região entre 3500 a 3000 cm^{-1} estão pouco pronunciadas no espectro, e essas corresponderiam a ligação N—H , que é um grupo presente na estrutura da quitina, indicando que pode ter ocorrido uma interação mais forte com os

outros componentes do coagulante, ácido sulfúrico ou a glicerina. (PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960)

As bandas em aproximadamente 1420 e 1330 cm^{-1} também estão presentes no espectro de FTIR da glicerina PA, entretanto nesse último citado em maior intensidade e definição. (PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960)

A banda mais pronunciada em aproximadamente 1053 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação CO e as pequenas bandas entre 930 e 850 cm^{-1} correspondem a ligação CH_3 presente ao longo da cadeia polimérica da quitina. (PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960)

A Figura 20 corresponde ao termograma do coagulante de quitina, na qual ocorre um evento em 96°C de perda de massa e a degradação da amostra começando em 245°C .

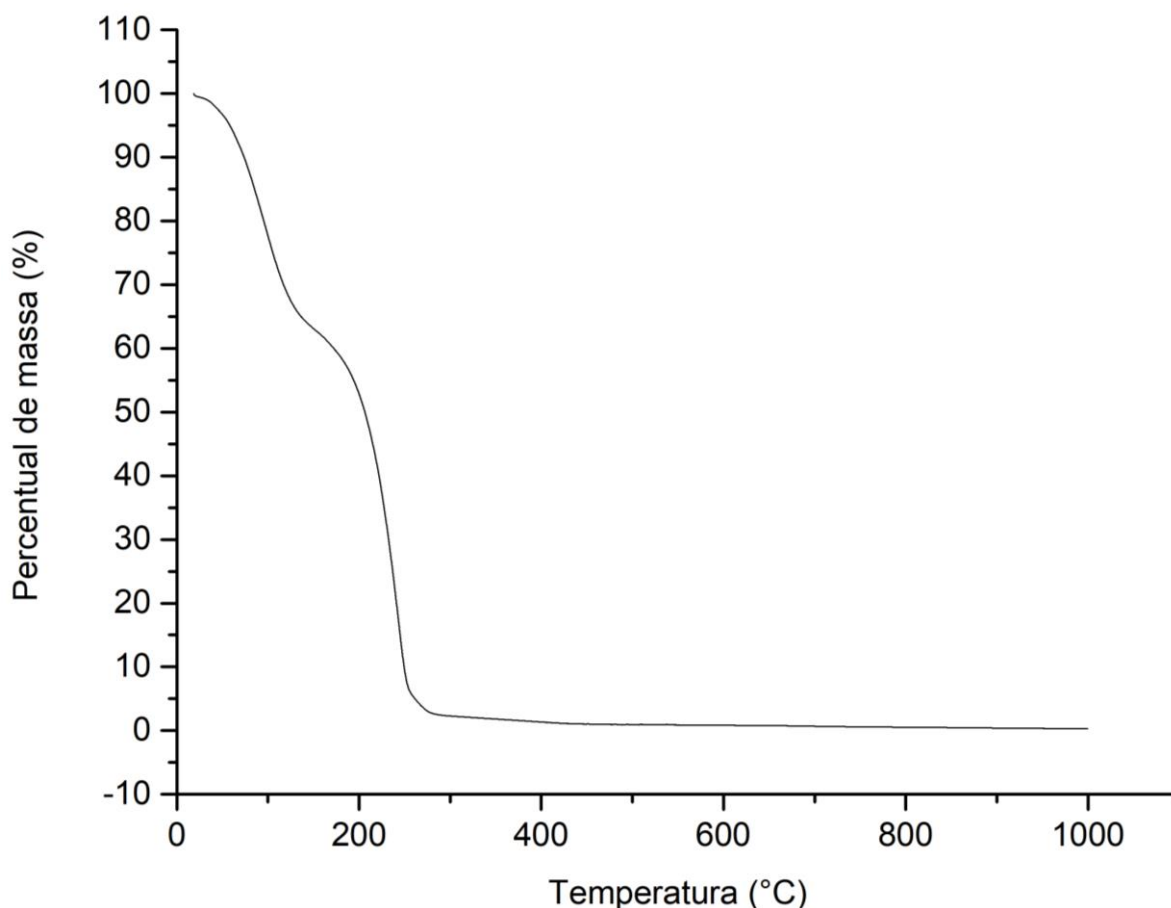


Figura 20: Termograma do coagulante à base de quitina.

Após o experimento de adsorção utilizando carvão ativado como adsorvente na amostra de glicerol do experimento nº 1, a varredura em UV-Vis indicou a presença de dois principais picos de absorção, conforme representado na Figura 21.

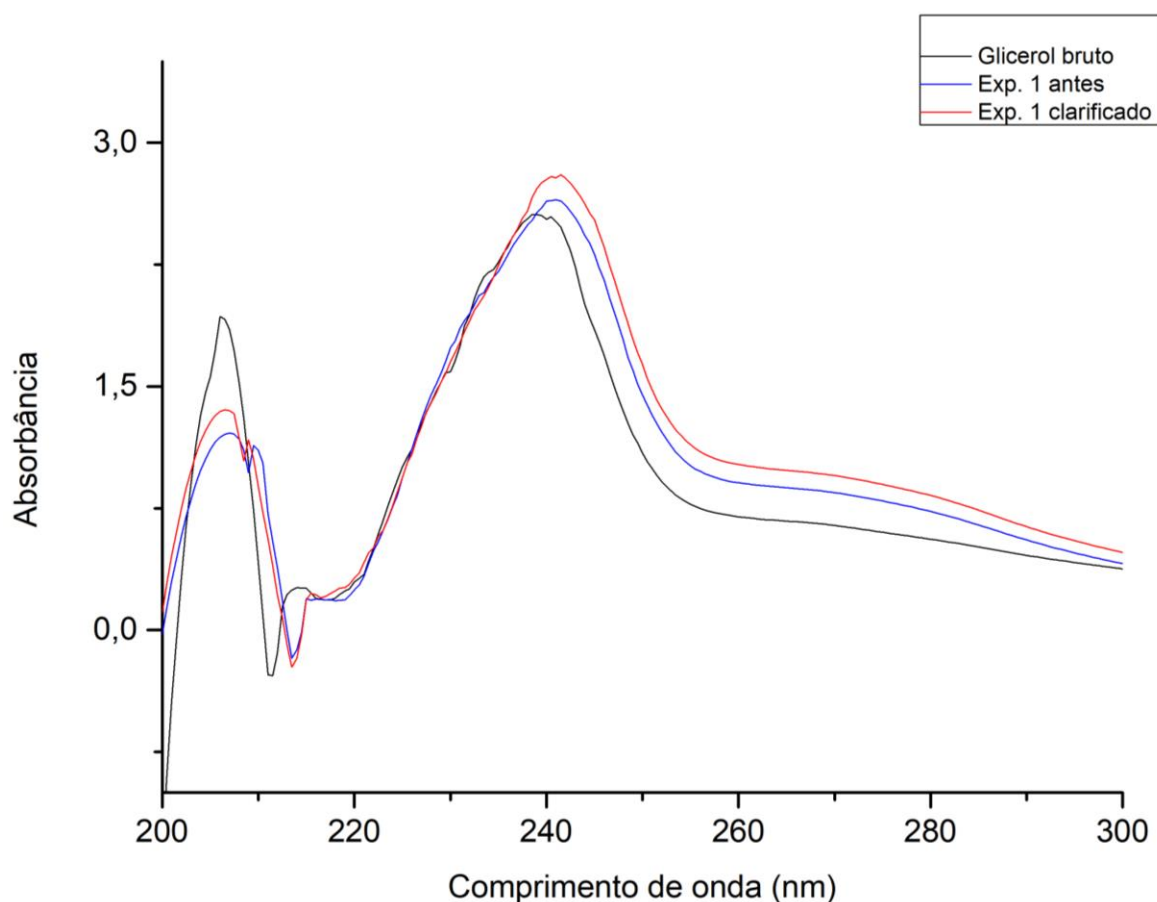


Figura 21: Varredura em UV-Vis do glicerol bruto, glicerol tratado antes e após adsorção.

O pico em torno de 240 nm representa o comprimento de onda mais próximo ao da absorção característica do glicerol, que é de 265 nm. O outro pico em 206 nm aparenta ser de alguma impureza que teve sua intensidade reduzida ao passar pelo processo de adsorção.

CONCLUSÕES

O glicerol bruto foi obtido a partir da produção de biodiesel e caracterizado através das análises de FTIR, TGA e RMN, bem como comparado ao glicerol tratado com o coagulante. Os espectros de FTIR demonstraram bandas características do glicerol, porém as do glicerol bruto continham algumas representando impurezas como sabão e compostos insaturados, que não se repetiram no glicerol tratado.

O termograma referente ao TGA, indicaram decomposições em temperaturas próximas tanto para glicerol bruto quanto tratado e os espectros de RMN ficaram muito semelhantes em termos de deslocamento químico, exceto pela intensidade dos sinais.

Dentre as quatro dosagens de coagulante utilizadas, a que melhor apresentou resultados em termos de redução de cinzas e aumento de teor de glicerol foi a com 2 g do coagulante em 50 g de glicerol, que teve um teor de cinzas de 1,75 % e de glicerol de 93,57, valores melhores que os referentes ao glicerol bruto, indicando uma eficiência no tratamento do mesmo.

As imagens de MEV das cinzas de glicerol bruto e tratado demonstraram uma mudança na superfície, na qual cristais de cloreto de sódio estavam presentes somente na amostra de glicerol bruto, indicando uma remoção dos mesmos devido aos experimentos de coagulação.

Por fim, a adsorção com carvão ativado no melhor resultado do experimento de coagulação foi capaz de clarificar o glicerol, conforme indicado nos espectros de UV-Vis, com a redução do pico referente a impurezas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL RAMAN, A. A.; TAN, H. W.; BUTHIYAPPAN, A. Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1–9, 2019.

ABED, K. A. *et al.* Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 28, n. 2, p. 183–188, 2019.

ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. de S.; RAMOS, S. Y. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel: diretrizes, desafios e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, v. 3, n. 15, p. 5–18, 2006.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 99–105, 2006.

ANP. Anuário Estatístico, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/texto-secao-1.pdf>>. Acesso em: 5 maio 2021.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015.

BRASIL. Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Secretaria Geral, Brasília, DF, 23 mar. 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm>. Acesso em: 10 jun. 2021.

BRASIL. Lei n. 9.478, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. Casa Civil, Brasília, DF, 6 ago. 1997. <Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9478.htm>. Acesso em: 6 jun. 2021.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 3. ed. Londres: IWA Publishing, 2016. 524 p.

CASPER, J. K. **Fossil Fuels and Pollution: The Future of Air Quality**. 1. ed. Nova York: Facts on File, 2010. 268p.

CHEIS, D. Nanotecnologia Aplicada Em Sistemas De Filtragem Por Membrana, 2013. Disponível em: <<https://www.meiofiltrante.com.br/Artigo/1013/nanotecnologia--aplicada-em-sistemas-de-filtragem-por-membrana>>. Acesso em: 27 jun. 2021.

CHEN, C. *et al.* Hydrogen bonding analysis of glycerol aqueous solutions: A molecular dynamics simulation study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 146, n. 1–2, p. 23–28, 2009.

CHEN, H. *et al.* NO_x emission of biodiesel compared to diesel: Higher or lower? **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 584–593, 2018.

CNN BRASIL. Em 10 anos, Brasil subiu 3 posições e já é 10º maior produtor de petróleo global, 2020. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/business/2020/11/06/em-10-anos-brasil-subiu-3-posicoes-e-ja-e-10-maior-produtor-de-petroleo-global>>. Acesso em: 5 maio 2021.

CONTRERAS-ANDRADE, I. *et al.* Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by 1H NMR. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 99–104, 2015.

CURLEY, R. **Fossil Fuels (Energy: Past, Present, and Future)**. 1. ed. Nova York: Britannica Educational Publishing, 2012. 142 p.

DHABHAI, R. *et al.* Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 101–106, 2016.

EMBRAPA. Transesterificação, 2008. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

EPE. Impacto na saúde humana pelo uso de biocombustíveis na Região Metropolitana de São Paulo, 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-570/NT-EPE-DPG-SDB-2020-01_NT_Impacto_saude_uso_bios.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2021.

EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. 1. ed. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 1988. 270 p.

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. de. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1–2, p. 271–276, 2010.

GOMES, R. N. *et al.* Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. **Revista Fitos**, v. 12, n. 4, p. 80–89, 2018.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3242–3245, 2010.

HAZIMAH, A. H.; OOI, T. L.; SALMIAH, A. Recovery of Glycerol and Diglycerol From Glycerol Pitch Recovery of Glycerol and Diglycerol From Glycerol Pitch. **Journal of Oil Palm Research**, v. 15, n. 1, p. 1–5, 2003.

HE, W. *et al.* Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 509–520, 2012.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237–249, 2012.

INOUE, H. Removal of sodium ion from bile acid solution using diffusional dialysis with cation exchange membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 33, n. 2, p.189–197, 2003.

ISAHAK, W. N. R. W. *et al.* Purification of crude glycerol from transesterification RBD palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for the biolubricant preparation. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2590–2595, 2010.

IVES, K. J. **The scientific basis of flocculation**. 1. ed. Londres: Sijthoff & Noordhoff International Publishers, 1978. 369 p.

IWUOZOR, K. O. Prospects and Challenges of Using Coagulation-Flocculation method in the treatment of Effluents. **Advanced Journal of Chemistry-Section A**, v. 2, n. 2, p. 105–127, 2019.

KAUR, J. *et al.* Valorization of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. 1–52, 2020.

KNOEMA. Biodiesel production, 2019. Disponível em: <<https://knoema.com/atlas/topics/Energy/Renewables/Biodiesel-production>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

KNOTHE, G.; SHARP, C. A.; RYAN, T. W. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 1, p. 403–408, 2006.

LOPES, A. P. *et al.* Purified glycerol is produced from the frying oil transesterification by combining a pre-purification strategy performed with condensed tannin polymer derivative followed by ionic exchange. **Fuel Processing Technology**, v. 187, n. 95, p. 73–83, 2019.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MEIRELES, T. Acordo de Paris completa cinco anos com lições aprendidas, 2020. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?77471/Acordo-de-Paris-completa-cinco-anos-com-licoes-aprendidas>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MIERZWA, J. C. **Estudo sobre tratamento integrado de efluentes químicos e radioativos, introduzindo-se o conceito de descarga zero**. 1996. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Manual de ajuda para o controle das substâncias que destroem a camada de ozônio, 2011. Disponível em: <http://www.protocolodemontreal.org.br/site/images/publicacoes/programa_brasileiro_eliminacao_hcfc/Manual_de_ajuda_para_o_controle_das_substancias_que_destroem_a_Camada_de_Oznio.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2021.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MUDGE, S. M.; PEREIRA, G. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. **Spill Science and Technology Bulletin**, v. 5, n. 5–6, p. 353–355,

1999.

MUNIRU, O. *et al.* Valorization of Biodiesel Production: Focus on Crude Glycerine Refining/Purification. **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 11, n. 5, p. 1–8, 2016.

NAIR, J. N.; KAVITI, A. K.; DARAM, A. K. Analysis of performance and emission on compression ignition engine fuelled with blends of Neem biodiesel. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 4, p. 1–5, 2017.

ONDUL, E. *et al.* Glycerol: A Major By-product in the Biodiesel Manufacturing Process, **Journal of The Institute of Natural & Applied Sciences**, v. 19, n. 1–2, p. 75–79, 2014.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 13, n. 2, p. 227–242, 2011.

PACHECO, F. Energias Renováveis: Breves Conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, v. 1, n. 149, p. 4–11, 2006.

PAGLIARO, M. *et al.* From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4434–4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol**. 2. ed. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 2008. 170 p.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol New Uses of a Versatile Raw Material**. 1. ed. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 2008. 144 p.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. Bellingham: Learning, Cengage, 2012. 700 p.

PEARSON, F. G.; MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. **Journal of Polymer Science**, v. 43, n. 141, p. 101–116, 1960.

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.

POPOV, D. Soja: mudanças podem quebrar o setor de biodiesel do país, 2020. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/projeto-soja-brasil/soja-mudancas-podem-quebrar-o-setor-de-biodiesel-do-pais-diz-abiove/>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

RIBEIRO, V. S.; SILVA, M. A. da R. Política pública do biodiesel no Brasil: uma análise na perspectiva do ciclo das políticas públicas. **Desenvolvimento Regional em Debate**, v. 10, p. 833–861, 2020.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464 p.

SAIFUDDIN, N.; REFAL, H.; KUMARAN, P. Rapid purification of glycerol by-product from biodiesel production through combined process of microwave assisted acidification and adsorption via chitosan immobilized with yeast. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 7, n. 3, p. 593–602, 2014.

SAVARI, S.; SACHDEVA, S.; KUMAR, A. Electrolysis of sodium chloride using composite poly(styrene-co-divinylbenzene) cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1–2, p. 246–261, 2008.

SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1070–1072, 2010.

SENADO FEDERAL. **Protocolo de Kyoto**, 2021. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/entenda-o-assunto/protocolo-de-kyoto>>. Acesso em: 7 jun. 2021.

SILVA, G. P. Da *et al.* 1,3-Propanodiol: Produção, aplicações e potencial biotecnológico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 527–534, 2014.

SILVEIRA JR, N. **Purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel**. 2019. 115f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2019.

SILVEIRA JR, N. *et al.* Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: kinetics and thermodynamics analyses. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1388–1398, 2018.

SLATER, M. J. **Principles of Ion Exchange Technology**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991. 182 p.

SOUZA, M. C. O.; CORAZZA, R. I. Do Protocolo Kyoto ao Acordo de Paris: uma análise das mudanças no regime climático global a partir do estudo da evolução de perfis de emissões de gases de efeito estufa. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 42, p. 52–80, 2017.

SPEIGHT, J. **Chemical Process and Design Handbook**. 1. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2002. 565 p.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, p. 121–189, 1981.

SUOPAJÄRVI, T. **Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications**. 2015. 81 f. Dissertação (Formação Doutoral de Tecnologia e Ciências Naturais) – Universidade de Oulu, Linnanmaa, 2015.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013.

TÁVORA, F. L. História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil, 2011. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-89-historia-e-economia-dos-biocombustiveis-no-brasil#:~:text=Em%201525%2C%20apenas%2025%20anos,produtos%20advindos%20do%20setor%20sucroalcooleiro>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Spectral Database for Organic Compounds, 1999. Disponível em:

<https://sdb.s.db.aist.go.jp/sdb.s/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>. Acesso em: 29 jul. 2021.

TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. **Journal of Physical Sciences**, v. 10, p. 93–127, 2006.

UNITED NATIONS. Report of the United Nations Conference on the Human Environment, 1972. Disponível em: <https://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/CONF.48/14/REV.1>. Acesso em: 5 maio 2021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health Assessment Document for Acrolein - Review Draft, 1986. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30001F7V.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1986>> Thru 1990&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=>. Acesso em: 16 jun. 2021.

VELMURUGAN, K.; SATHIYAGNANAM, A. P. Effect of biodiesel fuel properties and formation of NO_x emissions: a review. **International Journal of Ambient Energy**, v. 38, n. 6, p. 644–651, 2017.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154–168, 2012.

WAN ISAHAK, W. N. R. *et al.* Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification. **Separation and Purification Reviews**, v. 44, n. 3, p. 250–267, 2015.

XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 14291–14296, 2013.

XIE, Q. G. *et al.* Removal of organic impurities in waste glycerol from biodiesel production process through the acidification and coagulation processes. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 7, p. 1158–1163, 2012.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, n. 1–3, p. 153–163, 2004.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 229–240, 2003.