



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

RUBSON PATRIK SENA RIBEIRO

**GLICERINA BRUTA PRODUZIDA PELA BIORREFINARIA
BERSO: Purificação e Preparação do Carbonato de Glicerol**

Recife

2022

RUBSON PATRIK SENA RIBEIRO

**GLICERINA BRUTA PRODUZIDA PELA BIORREFINARIA
BERSO: Purificação e Preparação do Carbonato de Glicerol**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Nascimento de Oliveira

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R484g Ribeiro, Rubson Patrik Sena
GLICERINA BRUTA PRODUZIDA PELA BIORREFINARIA BERSO: Purificação e Preparação do Carbonato de Glicerol / Rubson Patrik Sena Ribeiro. - 2022.
60 f. : il.

Orientadora: Patricia Lopes Barros de Araujo.
Coorientador: Ronaldo Nascimento de Oliveira.
Inclui referências e anexo(s).

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2022.

I. Carbonato de glicerol. 2. Glicerol. 3. Síntese. 4. Purificação do Glicerol. I. Araujo, Patricia Lopes Barros de, orient. II. Oliveira, Ronaldo Nascimento de, coorient. III. Título

CDD 540

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

RUBSON PATRIK SENA RIBEIRO

**GLICERINA BRUTA PRODUZIDA PELA BIORREFINARIA
BERSO (BIORREFINARIA EXPERIMENTAL DE RESÍDUOS
SÓLIDOS ORGÂNICOS): Purificação e Preparação do Carbonato de
Glicerol**

Aprovado em: XX de XXXXX de XXXX.

Banca Examinadora

Patrícia Lopes Barros de Araújo – Orientadora
Universidade Federal de Pernambuco

Ronaldo Nascimento de Oliveira (a) – Co-Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Elmo Silvano de Araújo – 1º avaliador
Universidade Federal de Pernambuco

Jose Euzebio Simões Neto – 2º avaliador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico está monografia aos meus pais, a minha família e, principalmente, a minha avó, Maria das Neves da Cruz. Ela, que antes mesmo de iniciar a graduação, já sonhava no momento de me ver formado. Hoje, te guardamos no coração, na memória e nos lampejos de saudade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois ele é meu guia, ele é meu tudo, ele está presente em todos os meus caminhos, somente ele, tudo a ele. (Ao fã clube, a gente deixa baixo!)

Um imenso obrigado ao professor Ronaldo Oliveira, por aceitar colaborar com essa monografia. À professora Patrícia, pela orientação nesses dois anos de PIBITI, e que possibilitaram construir essa monografia.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, que desde 2018 me acolheu.

Esse agradecimento é especial, pois ele é para Andreza e Thaises do LPN, pela realização de análises e ajudas na interpretação de dados.

Aos meus pais Adelania e Robson, por me ajudar a permanecer no curso e por me dar foças ao construir esse trabalho e, aos meus melhores amigos, em especial Day, Well e Henrique, que não são tantos, mas são os mais verdadeiros que tenho e sei o quanto posso contar, obrigado! Vocês são os que me escutaram reclamando durante toda graduação, sobretudo nos períodos finais, eu amo vocês.

Obrigado a Universidade Federal Rural de Pernambuco, a Ruralinda, juntamente ao curso de Licenciatura em Química, foram anos de vivências e aprendizados que levarei para vida. Neste lugar eu conheci a oportunidade e pude conhecer a mim mesmo, e estar com pessoas incríveis que quero levar para sempre nas minhas lembranças, principalmente o DALQ e a chapa Esperançar. Agradeço a UFPE e ao CNPq/CAPES pela oportunidade de realizar as pesquisas de iniciação científica e tecnológica.

RESUMO

Desde o século passado é inevitável a percepção do uso desenfreado dos combustíveis fósseis à base de petróleo e gás natural. Aliada a isto, vemos uma corrida em busca de fontes energéticas que superem a demanda e produção socioeconômicos do mundo atual. No Brasil, há um solo fértil para geração de matéria-prima para produção do biodiesel, pela grande quantidade de espécies vegetais e oleaginosas tais como mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, além da matéria-prima animal, como o sebo bovino, dentre outras. A partir da reação de transesterificação dos triglicerídeos de um óleo ou gordura com um álcool, são produzidos ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos, que são o biodiesel. O glicerol é coproducto desta reação, recebe a designação comercial de glicerina para amostras contendo mais de 95% do composto glicerol. O aumento da oferta global de glicerina levou à busca de alternativas para o consumo deste coproducto em forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado. Este trabalho baseia-se na inclusão da glicerina, como um insumo abundante e barato, na indústria de polímeros de alto valor agregado. A estratégia foi fundamentada na obtenção do carbonato de glicerol, um monômero para síntese de policarbonatos biodegradáveis de glicerol, a partir da glicerina purificada. Os resultados apontam para obtenção de um glicerol purificado, com 82% de pureza, e um carbonato de glicerol com mais de 85% pureza, ambos os resultados a partir de análise das interações químicas e caracterizações dos produtos obtidos utilizando a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN de ^1H e ^{13}C) e análise termogravimétrica (TGA). Desta forma, este trabalho ganha a possibilidade de solucionar problemas práticos relacionados à obtenção de materiais poliméricos avançados para uso nas indústrias e laboratórios.

Palavras-chave: Carbonato de glicerol. Glicerol. Síntese. Purificação do Glicerol.

ABSTRACT

Since the last century, the perception of the rampant use of fossil fuels based on oil and natural gas is inevitable. Allied to this, we see a race in search of energy sources that exceed the socioeconomic demand and production of the current world. In Brazil, there is a fertile soil for generating raw material for biodiesel production, due to the large amount of vegetable and oilseed species such as castor bean, palm, sunflower, babassu, peanut, jatropha, soybean, in addition to animal raw material, such as beef tallow, among others. From the transesterification reaction of the triglycerides of an oil or fat with an alcohol, methyl (or ethyl) esters of fatty acids are produced, which are biodiesel. Glycerol is a co-product of this reaction, which receives the commercial designation of glycerin, for samples containing more than 95% of the glycerol compound. The increase in the global supply of glycerin has led to the search for alternatives for the consumption of this co-product in its raw form and/or as derivatives with high added value. This work is based on the inclusion of glycerin as an abundant and cheap input in the high value-added polymer industry. The strategy was based on obtaining glycerol carbonates, a monomer for the synthesis of biodegradable glycerol polycarbonates, from purified glycerin. The results were obtained by obtaining a purified glycerol with 82% purity and a glycerol carbonate with more than 85% purity, both results from the analysis of chemical interactions and characterizations of the products obtained using Fourier Transform Infrared (FTIR), hydrogen and carbon-13 nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). In this way, this work gains the possibility of solving practical problems related to obtaining advanced polymeric materials for use in industries and laboratories.

Keywords: Glycerol Carbonate. Glycerol. Synthesis. Glycerol Purification.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1: MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) – 2011-2020**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 2: Estruturas do glicerol**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 3: Distribuição do consumo de glicerina por diferentes setores da indústria nacional.....**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 4: Produtos da oxidação do glicerol**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 5: O potencial dos carbonatos cílicos nas sínteses orgânicas.....**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 6: Alguns dos policarbonatos aromáticos e alifáticos mais importantes.**
..........Erro! Indicador não definido.
- Figura 7: Amostras das fases do glicerol. Glicerol P.A (A); Glicerol bruto (B); Glicerina loira (C); e Glicerina purificada pós tratamento com carvão (D).**.....31
- Figura 8: Síntese do carbonato glicerol (CG).**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 9: Espectro de FTIR do glicerol P.A (A); da glicerina bruta (B); glicerina purificada (C).**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 10: FTIR do glicerol P.A., da glicerina bruta e da glicerina purificada.**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 11: Termograma de TGA do glicerol P.A.....**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 12: Termograma de TGA da glicerina bruta. .**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 13: Termograma de TGA do glicerol P.A e da glicerina pré-purificada (loira).**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 14: Espectro de FTIR do Carbonato de Glicerol**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 15: Espectro de RMN 1H (400 MHz, DMSO-d6) do CG.**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 16: Espectro de RMN 13C (100 MHz, DMSO-d6) do CG....**.....Erro! Indicador não definido.
- Figura 17: Termograma de TGA do CG.....**.....Erro! Indicador não definido.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões – 2011-2020
	
	
	
	
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.
	
	
Tabela 3: Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2011-2020
	
	
Tabela 4: A comparação de propriedades entre carbonato de glicerol e glicerol puro.
	
Tabela 5: Termograma de TGA das amostras de glicerol P.A, glicerol bruto, glicerol purificado e carbonato de glicerol.	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AcOEt	Acetato de etila
APCs	Policarbonatos Alifáticos
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CG	Carbonato Glicerol
DCM	Diclorometano
DMC	Dimetil Carbonato
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
MeOH	Metanol
NaOH	Hidróxido de sódio
PCs	Policarbonatos
Rf	Fator de retenção
RMN de ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
ROP	Polimerização por Abertura de Anel
Sn(Oct) ₂	Octanoato de Estanho
TGA	Análise Termogravimétrica
USP	Unitet States Pharmacopeia
s	Simpleto
d	Dupletos
t	Tripleto
q	Quarteto
sl	Simpleto largo
dd	Duplo dupletos
J	Constante de acoplamento
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 GLICEROL	16
3.1.1 Principais Sinteses Envolvendo o Glicerol	22
3.2 CARBONATO DE GLICEROL	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 Purificação da Glicerina Bruta	31
4.2.2 Síntese do Carbonato de 1,2-Glicerol	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA	36
5.1.1 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
5.1.2 Análise do Termograma (TGA)	38
5.2 SÍNTESE DO CARBONATO DE GLICEROL	41
5.2.1 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	41
5.2.2 Análise do Termograma (TGA)	44
6 CONCLUSÕES	45
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXO 1	49

1 INTRODUÇÃO

As buscas desenfreadas por novas tecnologias, fontes de energias limpas e combustíveis renováveis também são materializadas no campo econômico. As indústrias e os setores de produção sentem a necessidade de ter uma matéria-prima que cumpra um papel sustentável, seja pelos fatores ambientais (de natureza político governamental), seja para se adequar ao mercado que cada vez mais cresce e produz *commodities* provenientes de fontes biorrenováveis. Partindo deste ponto de vista, o biodiesel ganha um destaque por ser um combustível alternativo e eficaz alternativa às fontes de combustíveis fósseis, como os provenientes do petróleo, por exemplo.

O uso de óleos, gorduras e biomassas buscando eficiência e baixo custo como substituinte dos derivados do petróleo, fez surgir o biodiesel como alternativa para fontes de combustíveis e produtos de materiais agregados. Obtido a partir da transesterificação de óleos com álcool catalisada por base, o biodiesel é formado dando origem a um coproducto muito popular, o glicerol (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Por meio dos benefícios e o apelo sustentável de fontes biorrenováveis, a demanda global por biodiesel projetou um crescimento na produção de glicerol em várias toneladas ao longo dos últimos anos, criando a necessidade de discutir alternativas para o aproveitamento do glicerol extra, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, e que justifique e viabilize a produção do biodiesel com tanto coproduto.

Para tentar inovar e desenvolver tecnologias e novas rotas de obtenção, que ainda produzem polímeros de base inteiramente petroquímica, foi pensado um caminho para produção de polímeros biodegradáveis especiais, de alto valor agregado, utilizando fontes sustentáveis de carbono para a obtenção dos materiais. Isso possibilita até a utilização de resíduos de indústrias sem a necessidade de grandes estruturas e logísticas de produção.

O trabalho partiu do uso da glicerina bruta, um insumo abundante e barato, com o objetivo de incluí-la na indústria de polímeros de alto valor agregado. A estratégia foi baseada na obtenção de carbonato de glicerol, derivado do glicerol.

A diversidade funcional encontrada em carbonatos cílicos é maior que a encontrada em ésteres ou éteres cílicos. Este fato, combinado ao desenvolvimento de

técnicas sintéticas em condições mais suaves possibilita a preparação de uma grande quantidade de diferentes policarbonatos alifáticos biodegradáveis, de maneira a permitir o engenheiramento de características de biodegradação e propriedades físico-químicas adequadas às mais diversas aplicações biomédicas.

As pesquisas referentes a materiais poliméricos biodegradáveis para fins médicos estão crescendo rapidamente. Já foi comprovado que grupos funcionais podem modificar propriedades poliméricas, como hidrofilicidade, permeabilidade e biocompatibilidade, e que grupos funcionais nas laterais facilitam a ligação de biomoléculas, pró-drogas e ligantes de direcionamento para aplicações médicas (CAOVILLA, 2012). Na busca por novas possibilidades de materiais biodegradáveis, a síntese do precursor carbonato de glicerol a partir do resíduo da produção do biodiesel abre oportunidade para produção de diversos policarbonatos biodegradáveis.

Esta monografia se desenvolveu a partir da purificação da glicerina bruta, dividida em algumas etapas, para obtenção de uma glicerina com alta porcentagem de glicerol, tendo em seguida desenvolvido uma síntese do monômero do carbonato de glicerol a partir da glicerina purificada, contribuindo na produção de recursos e desenvolvimentos de materiais com valor agregado. Criando outras possibilidades através de novas rotas sintéticas como em sínteses dos policarbonatos biodegradáveis derivados do glicerol, por exemplo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Producir carbonatos de glicerol a partir de resíduos de glicerina bruta purificada para desenvolvimento e uso na produção de materiais com possibilidade de valor agregado.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Avaliar e interpretar o processo de purificação da glicerina bruta;
- Avaliar as caracterizações da glicerina purificada e do carbonato de glicerol;
- Comparar os desempenhos da glicerina purificada e do glicerol P.A. como precursor de carbonato de glicerol;

3 REVISÃO DA LITERATURA

O desenvolvimento desta seção está dividido em duas partes, a primeira apresenta e discute alguns dos referenciais a respeito da obtenção e principais usos do glicerol, seguido pala apresentação e definição do carbonato de glicerol.

3.1 GLICEROL

Desde o século passado é inevitável a percepção e uso desenfreado dos combustíveis fósseis a base de petróleo e gás natural. Aliado a isto, vemos uma corrida em busca de fontes energéticas que supere a demanda e produção socioeconômico do mundo atual. No entanto, há um fator agravante que fez acender um alerta acerca das mudanças climáticas e do excesso de extração de matéria-prima nas reservas ambientais e petroleiras, que é o esgotamento dessas fontes fósseis, além da perda na capacidade de absorver, de maneira eficaz, os gases poluentes produzido durante as reações e processos de combustão.

A alteração do clima por conta das transmissões de CO₂ e CO, conduziu pesquisas capazes de aperfeiçoar os biocombustíveis que, por serem de origem vegetal, conseguem minimizar os efeitos climáticos no planeta. O uso de óleos, gorduras e biomassas buscando eficiência e baixo custo como substituinte dos derivados do petróleo, fez surgir o biodiesel como alternativa para fontes de combustíveis e produtos de materiais agregados. Obtido a partir da transesterificação de óleos com álcool, catalisada por base, o biodiesel é formado dando origem a um coproducto muito popular, o glicerol (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

A reação de transesterificação tem como reagentes um óleo ou gordura reagindo com um álcool, produz ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos, que são o próprio biodiesel, mas também o glicerol como coproducto desta reação, que pode ser chamado de glicerina. Segundo Beatriz, Araújo e Lima (2011), cada reação chega a produzir 10% de glicerol da massa total do que foi produzido, sendo aproximadamente 1 mol de glicerina para cada 3 mols de biodiesel formado. No Brasil, há um solo fértil para produção do biodiesel, pela grande quantidade de espécies vegetais e oleaginosas, tais como mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, sebo bovino, dentre outras.

Na Figura 1, analisa-se as principais matérias-primas produtoras do biodiesel no Brasil, sendo a soja a principal, equivalente a 71,4% do total; seguidas de alguns outros óleos vegetais (óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de milho, óleo de fritura usado) correspondendo a 15,6% do total, seguida por gordura animal e óleo de algodão, 11,3% e 1,7%, respectivamente (ANP, 2022).

Figura 1: MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) – 2011-2020



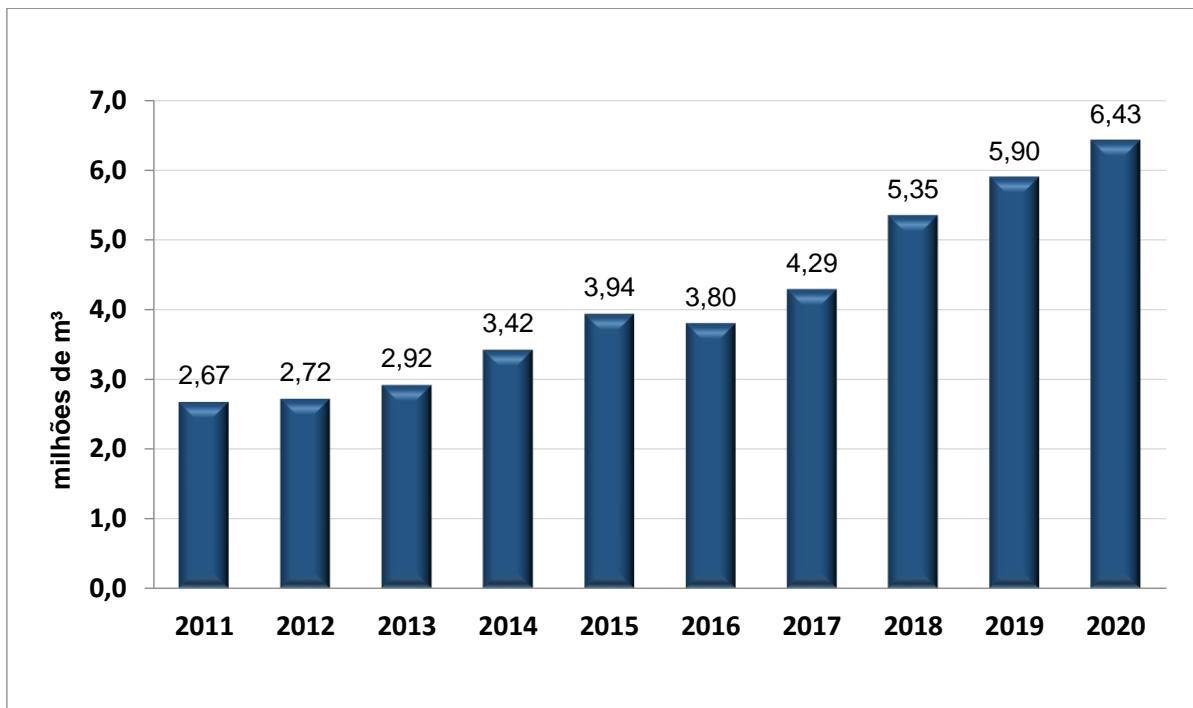
FONTE: ANP/SPC (Tabela 4.13).

¹ Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de milho, óleo de palmiste, óleo de fritura usado e outros materiais graxos. ² Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco.

Estando a frente de muitos países na produção e consumo de vários biocombustíveis, o Brasil, por meio do governo federal, no ano de 2004 deu início ao Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que tinha por finalidade adicionar percentualmente o biodiesel ao diesel fóssil a cada ano, conforme a Lei nº 13.263/2016. Em 2008, por exemplo, o diesel era comercializado com 3% de biodiesel (B3), em 2013 o percentual foi de 5% (B5), aumentando a cada ano, chegando em 2020 com o B100 (ANP, 2022), sendo o biodiesel comercializado completamente como uma alternativa ao diesel tradicional. Essas metas vieram acompanhadas com a crescente quantidade de glicerol produzido (toneladas de m³/ano), e que precisaria ganhar uma utilidade, mesmo com os processos de purificação sendo bastante custoso.

Segundo a ANP/SPC, em 2020, a capacidade de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de 28,4 mil m³/dia, enquanto a produção naquele ano chegou a 6,4 milhões de m³, sendo 9% superior ao ano de 2019, o que correspondeu a 62,9% da capacidade total (Gráfico 1).

Gráfico 1: Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2011-2020



Fonte: Adaptado de ANP/SPC (tabela 4.10)

Na Tabela 1, analisa-se a produção nacional por regiões, sendo a região Sul a maior produtora de biodiesel do país com volume de aproximadamente 2,7 milhões de m³, que equivale a 42,6% da produção nacional, seguida da região Centro-Oeste com de 2,6 milhões de m³, 39,8% do total nacional.

Tabela 1: Produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões – 2011-2020

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Produção de biodiesel (B100) - (m ³)										20/19 %
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
Brasil	2.672.760	2.717.483	2.917.488	3.422.210	3.937.269	3.801.339	4.289.840	5.336.529	5.902.461	6.432.008	8,97
Região Norte	103.446	78.654	62.239	84.581	66.225	38.958	7.821	101.332	108.286	148.611	37,24
Região Nordeste	176.417	293.573	278.379	233.176	314.717	304.605	290.945	376.338	454.326	478.224	5,26
Região Sudeste	379.410	255.733	261.373	270.891	295.436	254.259	332.620	457.702	499.875	506.121	1,25
Região Sul	976.928	926.611	1.132.405	1.361.320	1.512.484	1.556.690	1.762.174	2.198.927	2.396.868	2.741.413	14,37
Região Centro-Oeste	1.036.559	1.162.913	1.183.092	1.472.242	1.748.407	1.646.828	1.896.280	2.202.230	2.443.106	2.557.640	4,69

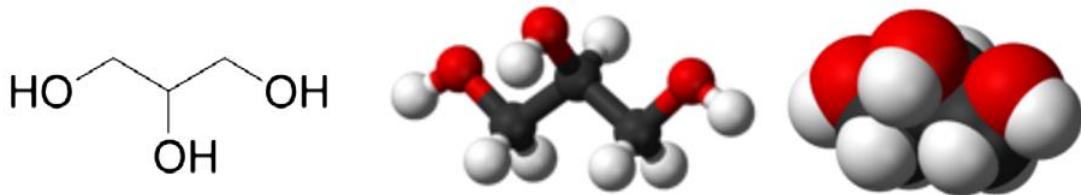
Fonte: Adaptado de ANP/SPC, conforme Resolução ANP nº 729/2018.

¹Biodiesel (B100), especificado conforme Resolução ANP nº 45/2014.

A demanda global por biodiesel projetou um crescimento de várias toneladas de glicerol ao longo dos últimos anos. Sendo necessário discutir alternativas para o consumo do glicerol extra, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, e que justifique e viabilize a produção do biodiesel com tanto coproduto (BEATRIZ, ARAÚJO e LIMA, 2011).

De nome oficial (IUPAC) 1,2,3-propanetriol, esse tri-álcool (Figura 2), o glicerol, é um líquido viscoso, incolor e inodoro, que pode derivar tanto de fontes naturais, como também de fonte sintéticas e petroquímicas.

Figura 2: Estruturas do glicerol



Fonte: Adaptado de: https://www.merkmillipore.com/BR/pt/product/Glycerol,MDA_CHEM-104095

Os grupos hidroxilas garantem a molécula de glicerol interações intra e intermoleculares por meio de ligações de hidrogênio, além de solubilidade em água, uma certa polaridade e algumas outras propriedades físico-químicas observadas na Tabela 2.

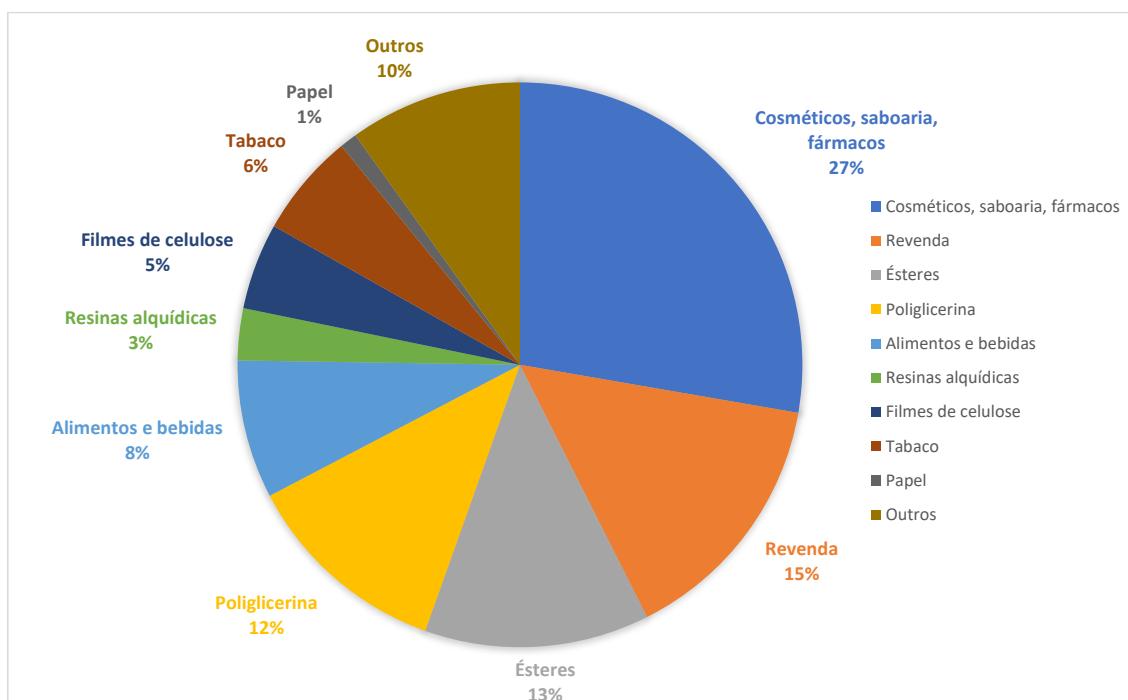
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.

Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09382 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
Calorias	4,32 kcal g ⁻¹
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial	64,00 mN m ⁻¹
Coeficiente de temperatura	-0,0598 mN (mK) ⁻¹

Fonte: Adaptada de Beatriz, Araújo e Lima, (2011).

Vale ressalta que o termo glicerol se aplica ao composto bruto 1,2,3-propanotriol, e o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados contendo, normalmente, ao menos 95% de glicerol. Com isso, encontra-se algumas designações a respeito da glicerina, sobretudo na função que irá desempenhar. Por exemplo, a bruta possui diversos compostos e resíduos da transesterificação, do etanol, água, ácido graxos e sabões; a glicerina loira possui de 75 a 85% de glicerol após purificação, e a glicerina P.A, grau USP, que é a glicerina loira após ser bidestilada a vácuo e tratada contendo mais de 99% de pureza, possui diversas aplicações usuais, tais como cosméticos, alimentação, medicamentos, plásticos, fumo, resinas, até mesmo na produção de bioetanol, que mesmo apresentando dificuldades no rendimento durante a purificação e no difícil controle de pH, o uso do glicerol como fonte na obtenção de produção do etanol, reduziu os custos em até 40% (SILVA, SOUZA e ANTERO, 2017), conforme Figura 3.

Figura 3: Distribuição do consumo de glicerina por diferentes setores da indústria nacional.



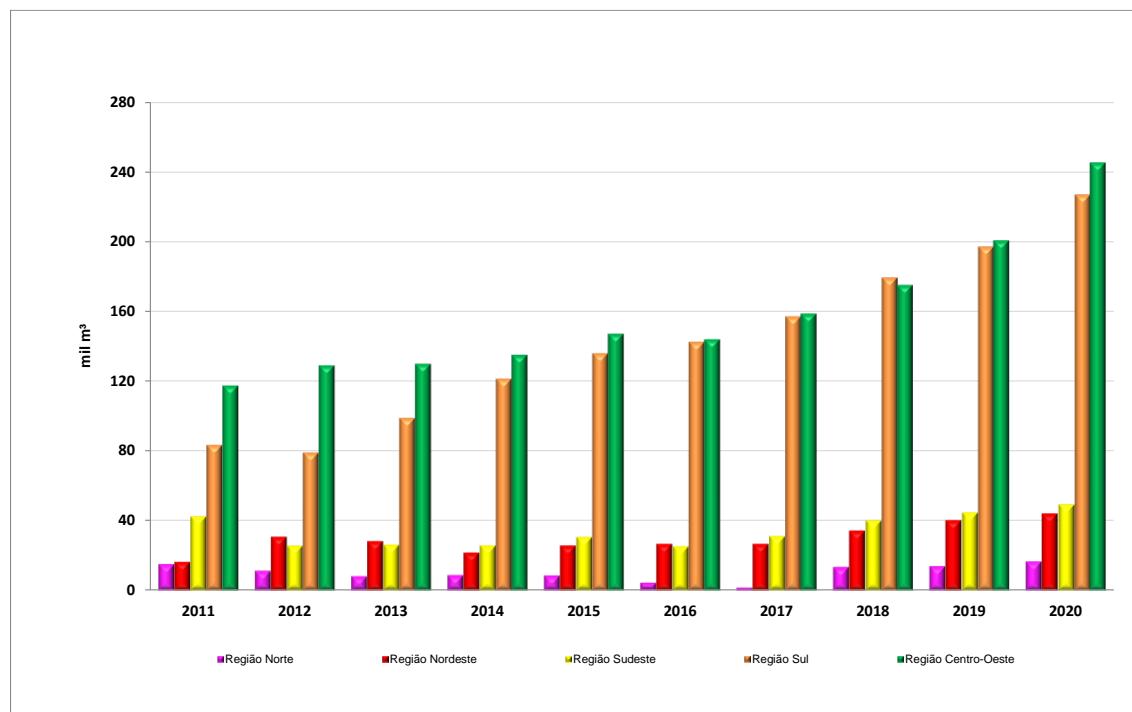
Fonte: Adaptada de Beatriz, Araújo e Lima (2011).

Pensando na grande quantidade de excedente e da necessidade do tratamento de impurezas para tentar substituir o glicerol comercial, o mercado reagiu com preços flexíveis, variando de cerca de R\$ 3,00 o quilo, em 2005, e R\$ 1,60 e R\$ 1,70, em 2008.

Isto mobilizou os pesquisadores a buscar alternativas para o excesso de coproducto do biodiesel. O preço da glicerina bruta chegou, em 2014, a R\$ 80,00/tonelada e a glicerina loira chegou a R\$ 400,00/tonelada, fazendo o glicerol ser exportado internacionalmente, produzido por diversas usinas e aumentando em até 17,7% as exportações do produto brasileiro (UBRABIO, 2020).

A produção de glicerina varia de acordo com a linha de produção e das matérias-primas utilizadas. Segundo a ANP/SPC, em 2020, foram gerados 580,1 mil m³ de glicerina como subproduto da produção de biodiesel (B100), 13,3% a mais que em 2019, demonstrado no Gráfico 2.

Gráfico 2: Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões – 2011-2020



Fonte: ANP/SPC (tabela 4.12)

A maior geração por regiões foi no Centro-Oeste (42,3%), seguida das regiões Sul (39,1%), Sudeste (8,4%), Nordeste (7,5%) e Norte (2,7%), demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3: Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2011-2020

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) - (m ³)										20/19 %
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
Brasil	273.353	274.683	290.260	311.827	346.839	341.911	379.322	445.499	512.139	580.070	13,26
Região Norte	14.409	10.753	7.759	8.471	8.205	4.294	2.880	13.319	15.285	15.846	3,67
Região Nordeste	16.275	30.527	27.979	21.463	25.515	26.472	25.707	33.981	39.816	43.687	9,72
Região Sudeste	41.862	25.326	25.846	25.477	30.196	24.871	32.371	39.562	44.145	48.567	10,02
Região Sul	83.368	79.031	98.772	121.294	135.799	142.360	156.104	181.927	196.885	226.674	15,13
Região Centro-Oeste	117.440	129.045	129.904	135.121	147.124	143.914	162.260	176.710	216.008	245.297	13,56

Fonte: Adaptado de ANP/SPC, conforme Resolução ANP nº 729/2018.

3.1.1 Principais Sinteses Envolvendo o Glicerol

Do ponto de vista sintético, mesmo com a possibilidade de obter uma gama de materiais de alto valor agregado, os processos e reações que o glicerol era submetido, inviabilizava seu uso e consumo em grande escala, devido aos baixos rendimentos, custos e rotas ambientalmente inviáveis, visto que utilizavam oxidantes fortes a base de permanganato de potássio (KMnO₄) ou quantidades significativas de ácidos crômico e nítrico (UMPIERRE; MACHADO, 2012).

Com a alta demanda de biodiesel e consequente aumento na produção do glicerol, o mercado precisou buscar alternativas de usos e rotas fora das tradicionais, cuja capacidade fosse além da consumida pelas indústrias de cosméticos, de alimentos e farmacêuticas, e que não produzisse estoques a longos prazos, sujeitos a sofrer degradação microbiana. Ou seja, qualquer alternativa deveria, obrigatoriamente, apresentar uma viabilidade econômica e de custos reduzidos. Dentre as quais, as crescentes pesquisas sobre hidrogenólise e desidratação, polimerizações do glicerol que apresentam boas propriedades mecânicas e podem ser biodegradáveis e biocompatíveis, ou sínteses de gases via craqueamento associada a reações de Fischer-Tropsch (reações de produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gases de síntese) (UMPIERRE; MACHADO, 2012).

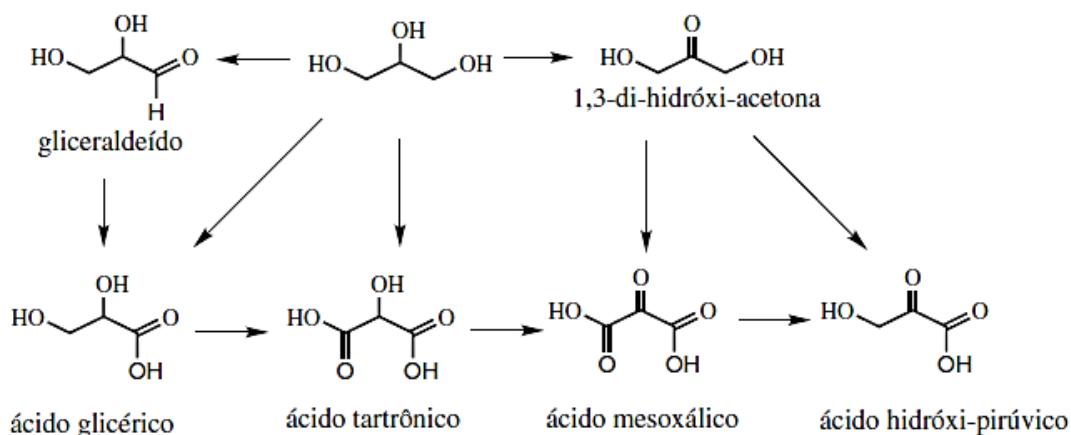
Como alternativa, Umpierre e Machado (2012) apresentam a oxidação catalítica no intuito de propor variedades de produtos com relativa seletividade. A oxidação de álcoois primários conduz a formação de gliceraldeído, ácido glicérico, e ácido hidroxipirúvico. Já os álcoois secundários conduzem à formação de dihidroxiacetona. Na combinação desses dois, os produtos formados são os ácidos mesoxálico e tartrônico. Muitas das

oxidações são assistidas por catalisadores heterogêneos metálicos, como o Paládio (Pd), a Platina (Pt) e Ouro (Au) em solução aquosa de glicerol e oxigênio molecular. Nestas reações, outra propriedade muito influente é o pH, interferindo tanto na atividade catalítica quanto na seletividade. Entre o pH 3 e 5, meio ácido, são favorecidas as oxidações com álcoois secundários, já nos meios alcalinos, pH entre 8 e 10, são favorecidas as oxidações com álcoois primários. Ainda assim, em escala industrial ou de laboratório, existe um custo muito grande para reações que exigem um controle de ambiente e pressões muito específicas.

As principais contribuições dos cetais e acetais derivados do glicerol são as diversas aplicações como aditivos de combustíveis, surfactantes, flavorizantes, e seu uso em medicina. Ao reagir o glicerol com aldeídos e cetonas, se formarão moléculas com anéis de 5 membros (cineticamente favorecidos) e 6 membros (termodinamicamente favorecidos), pela desidratação de hemiacetais, por meio da formação de um carbocátion, no caso das cetonas, e pelo mecanismo Sn_2 , no caso do aldeído. A hidroxila remanescente nas moléculas garante uma polaridade que contribui em reações de hidrolises, sendo necessário, segundo os autores, a funcionalização dessas hidroxilas por agentes alquilantes ou acilantes para formar compostos de aplicações diversas.

Na oxidação do glicerol, é possível se obter vários compostos com finalidades diversas, como por exemplo, ácido hidróxi-pirúvico (HPA), 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA) e gliceraldeído (Figura 4), sobretudo no processo reacional de algumas moléculas. Os métodos mais utilizados envolvem fermentação do glicerol, oxidação eletrocatalítica, catalisadores de Pt/C, ligas metálicas de Au/Pt e Au/Pd, além de metalossilicatos (como titânio, vanádio e ferro). Todos esses caminhos auxiliam de maneira eficaz a clivagem entre C-C e na obtenção de alguns polímeros, mas também estão presentes como moléculas intermediárias em nosso metabolismo (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Figura 4: Produtos da oxidação do glicerol



Fonte: Adaptada de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

As sínteses estereosseletivas, utilizando derivados do glicerol como produto de partida opticamente ativos, são trabalhadas, basicamente, por dois métodos: a dessimetriação e a resolução cinética. Os processos apresentados, estão quimicamente ligados aos substratos por meio de catálises, enzimas, auxiliares quirais e complexos convertendo o glicerol em substâncias quirais e enantiosseletivas para uso industrial, diminuindo a dependência do petróleo.

Beatriz, Araújo e Lima (2011) abordam o 2,3-carbonato de glicerol como um composto orgânico puro e de interesse biológico. Apresentam algumas rotas alternativas da literatura, como a catálise por Sn, trocas iônicas e carboxilação do glicerol com dióxido de carbono. Além da bioglicerina bruta com CDI (N,N' -carbonil-di-imidazol), síntese enzimática do CG a partir de glicerol e dimetil carbonato, e a transesterificação catalisada por lipase de *Pseudomonas fluorescens* (PFL).

A biotecnologia surge como alternativa para encaminhar a alta produção do glicerol proveniente do biodiesel a produtos de valor agregado. Por meio da tecnologia microbiana, Silva, Souza e Antero (2017) apresentam a bioconversão do glicerol bruto em 1,3-propanodiol e 2,3-butanodiol mediante fermentação microbiana, apontando o glicerol como promissor nas biorrefinarias para sintetizar combustíveis, produtos químicos e energia.

Para a produção microbiana do 1,3-propanodiol ser possível, o processo deve ser planejado desde o micro-organismo utilizado, o tipo de fermentação, temperatura no meio reacional e o controle do pH durante todo procedimento. Segundo Silva, Souza e Antero (2017), o glicerol, servindo como fonte energética e de carbono por vias redutivas ou oxidativas, possibilitaria o crescimento de micro-organismos como *Citrobacter freundii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium butyricum*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter aerogenes* e *Lactobacillus reuteri*, por meio de reações anaeróbicas. No Quadro 1, é apresentado as vantagens e desvantagens na conversão de glicerol em 1,3-propanodiol por via Química e por via Biológica.

Quadro 1: Comparação entre a viabilidade de conversão de glicerol em 1,3-propanodiol

Parâmetros	Conversão Química	Conversão Biotecnológica
Matéria-prima	Derivados do petróleo	Glicerol ou Glicerina
Temperatura	Altas	Ambiente
Pressão	Altas	Usual
Subprodutos	Tóxicos	Atóxico
Produtividade	Baixa	Alta
Rendimento	Alto com catalisador	Relativo
Custo operacional	Alto	Baixo

Fonte: Adaptada de Silva, Souza e Antero (2017).

O 2,3-butanodiol tem, entre suas características, ser um composto biodegradável, que favorece o meio ambiente, podendo ser empregado na constituição de polímeros, perfumes, explosivos, plastificantes e produtos farmacêuticos. Na obtenção do 2,3-butanodiol o destaque fica para a bactéria Gram-negativa *K. oxytoca*, com alta capacidade de produção, chegando a um rendimento de 80% a 90% (SILVA, SOUZA e ANTERO (2017) de produto final, sendo um bom potencial biotecnológico. No entanto, o processo pós fermentação tem se mostrado bastante caro, sendo necessário uma elevada produção para conseguir o produto de interesse, tentando compensar os custos dessa etapa, visto que o 2,3-butanodiol possui um alto ponto de ebulição e é hidrofílico, tornando mais difícil a separação no meio de cultura do micro-organismo.

3.2 CARBONATO DE GLICEROL

O carbonato de glicerol tem como nome oficial 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, um carbonato cíclico com diversas propriedades apresentados na tabela 4 (a exemplo, boa biodegradabilidade, baixa toxicidade, alto ponto de ebulição, etc), ganhando um status na lista de produtos e compostos orgânicos da química verde, sendo um composto com ampla reatividade amplamente utilizado como um componente industrial de polímeros, tintas, detergentes, lubrificantes, além da síntese de outros compostos químicos das indústrias farmacêuticas e de cosméticos (NOMANBHAY et al., 2020).

Tabela 4: A comparação de propriedades entre carbonato de glicerol e glicerol puro.

Propriedades	Unidade	Carbonato de Glicerol	Glicerol Puro
Peso molecular	g/mol	118.09	92.094
Densidade a 25°C	g/ml	1.4	1.261
Ponto de ebulição	°C	354	290
Ponto de fusão	°C	-69	17.8
Pressão de vapor a 177°C	bar	0.008	0.003
Ponto de inflamação	°C	190	177
Constante dielétrica a 20°C	SEU	111.5	42.5
Parâmetro de solubilidade de Hansen delta D a 25°C	MPa ^{1/2}	17.9	17.4
Parâmetro de solubilidade de Hansen delta P a 25°C	MPa ^{1/3}	25.5	12.1
Parâmetro de solubilidade de Hansen delta H a 25°C	MPa ^{1/4}	17.4	29.3
Parâmetro de solubilidade de Hildebrand a 25 °C	MPa ^{1/5}	34.1	36.1
Viscosidade a 25°C	cP	85.4	1500

Fonte: Adaptado de NOMANBHAY et al., 2020 (tradução própria).

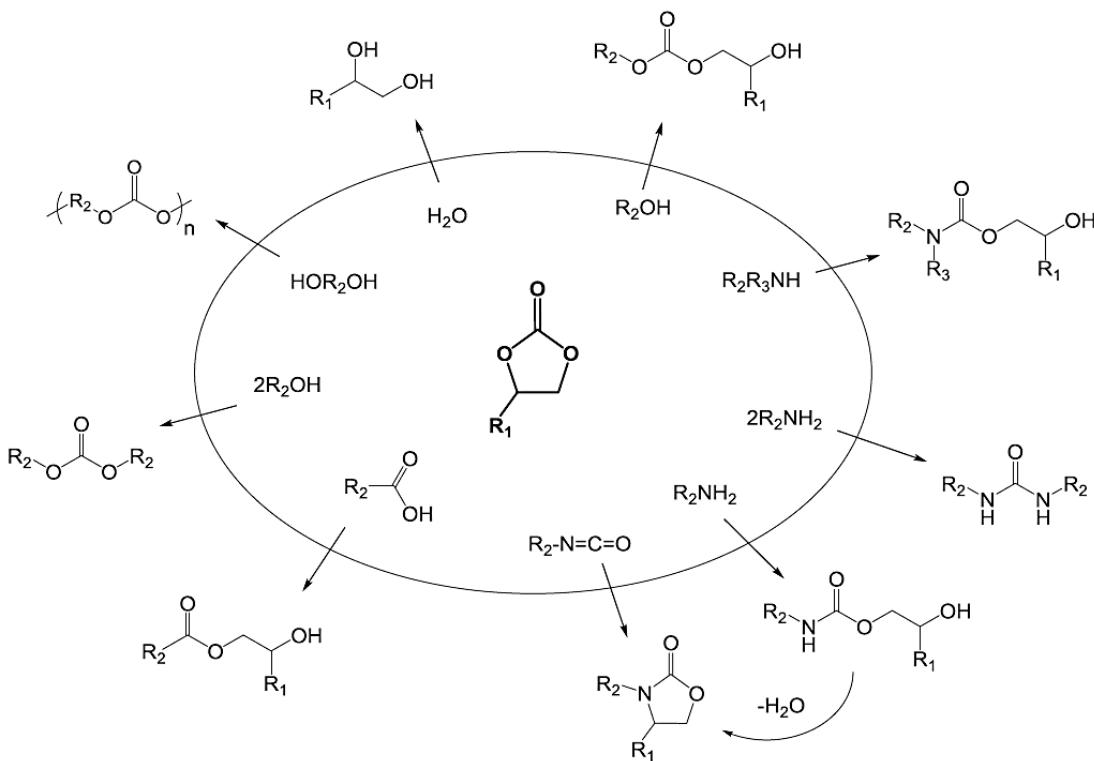
Segundo Nomanbhay et al. (2020), por possuir duas regiões reativas a molécula do carbonato de glicerol tem a capacidade de reagir como um nucleófilo por meio da hidroxila, mas também como um eletrófilo por meio dos carbonos ligados ao ciclo, sendo potencial apara fazer do CG uma molécula precursora.

Os carbonatos orgânicos que são ésteres de ácidos, possuem diversas aplicações, sobretudo os seus monômeros e polímeros utilizados como termoplásticos, aditivos de combustíveis, materiais de construções, entre outros. Um grande aliado para obtenção dos carbonatos é o dióxido de carbono (CO₂), pensado como meio de substituição de insumos tóxicos e ambientalmente desfavorável, ele se encaixa no grupo das substâncias que conseguem trazer soluções economicamente viáveis, além de ser uma fonte de carbono

renovável, contribuindo positivamente para reduzir os gases do efeito-estufa e ser uma ótima fonte de consumo por parte da indústria (ABDAL, 2015).

Os carbonatos cílicos tem ganhado destaque pela sua versatilidade como intermediário sintético de policarbonatos, poliuretanas, solventes polares apróticos, substituintes de petroquímicos e em aplicações biomédicas (ABDAL, 2015). A Figura 5 destaca as rotas de origem sustentável, atendendo a princípios da Química Verde, tais como economia atômica, solventes verdes, reagentes seguros, redução de derivados, etc., que buscam atender a uma Química limpa e ambientalmente viável.

Figura 5: O potencial dos carbonatos cílicos nas sínteses orgânicas.

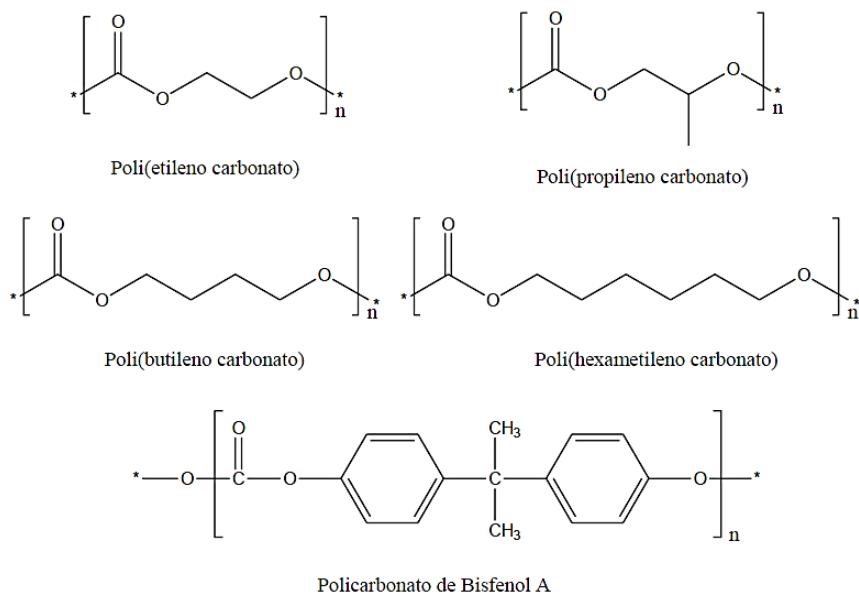


Fonte: Adaptado de Abdal (2015).

Os policarbonatos e os carbonatos são amplamente utilizados devido suas propriedades físicas e químicas, proporcionando a esses materiais o posto de biodegradáveis. Por meio de reações de policondensação e poliadição, conseguem ganhar um grau de flexibilidade de processamento em determinadas aplicações (CAOVILLA, 2012).

São divididos em duas classes: os policarbonatos alifáticos e aromáticos. Os aromáticos são obtidos a partir da transesterificação com difenil carbonato, na presença de catalisador ácido, ou a partir do Bisfenol A, pela condensação de fosgênio, ganhando algumas desvantagens como toxicidade e fácil oxidação pela exposição a luz ultravioleta. Os alifáticos ganham cada vez mais espaço por meio de reações de polimerização por abertura de anel (ROP), devido as baixas toxicidades, a biodegradabilidade e biocompatibilidade dos monômeros de cinco, seis e sete membros. Ainda, podem sofrer com a degradação em condições oxidantes, mas sua taxa de degradação pode ser melhorada pela massa do polímero e também pela copolimerização com monômeros diferentes (CAOVILLA, 2012). Na Figura 6 observa-se alguns exemplos dos policarbonatos alifáticos e aromáticos mais utilizados.

Figura 6: Alguns dos policarbonatos aromáticos e alifáticos mais importantes.



Fonte: Adaptado de Caovilla (2012)

Caovilla (2012) aborda a importância de ter grupos laterais funcionalizados capazes de regular algumas propriedades mecânicas, dentre elas a hidrofobicidade/hidrofilicidade, permeabilidade, bem como facilidade nas ligações covalentes entre os pró-fármacos e os polímeros, possibilitando a diversas aplicações.

Nosso trabalho desenvolveu a purificação da glicerina bruta em algumas etapas para obtenção de uma glicerina com alta porcentagem de glicerol, tendo em seguida desenvolvido uma síntese do monômero do carbonato de glicerol a partir da glicerina purificada, servindo para desenvolvimentos de materiais com valor agregado. Criando outras possibilidades, por exemplo, em sínteses dos policarbonatos biodegradáveis derivados do glicerol através de novas rotas sintéticas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na busca por novas possibilidades de materiais biodegradáveis, a síntese de policarbonatos possibilita uma diversidade funcional e um alinhamento nas propriedades físico-químicas com capacidade para diversas aplicações. Baseado nesta ideia, a primeira proposta é a purificação da glicerina bruta obtida a partir da síntese do biodiesel, e a segunda proposta é a obtenção do carbonato de glicerol. Todas as etapas foram realizadas no laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN-UFPE).

4.1 MATERIAIS

Os solventes e reagentes utilizados nas reações durante desenvolvimento da pesquisa foram: hexano destilado, acetato de etila, ácido sulfúrico (H_2SO_4), diclorometano, dimetilformamida (armazenado em peneira molecular 3 \AA), hidróxido de sódio ($NaOH$), éter etílico, formaldeído e indicador azul de bromotimol; todos solventes da marca Vetec e Cinética. Os reagentes, das marcas Sigma-Aldrich e Merck, foram carbonato de potássio, carbonato de sódio, carvão ativado, sulfato de sódio anidro, aldeído, glicerol P.A, etilenoglicol, glicerina bruta (adquirida da BERSO), metaperiodato de sódio ($NaIO_4$) e octanoato de estanho ($Sn(Oct)_2$).

Placas CCD de sílica em gel, da marca F254 – Merck, 4,0 cm de comprimento por 2 cm de largura, serviram durante o acompanhamento das reações, observadas usando lâmpada ultravioleta com $\lambda = 254$ nm. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna em sílica gel Merck 60 (malha 70-230).

Para análise das interações químicas e caracterizações dos produtos obtidos, foi utilizado o Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), modelo 4600 da Jasco. Na análise térmica, o comportamento das amostras foi analisado por meio de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), com o equipamento TGA/DSC 2STAR da System-Mettler Toledo. Para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN de 1H e ^{13}C) foi utilizado o aparelho Varian Mercury 400 MHz, com tetrametilsilano (TMS) como referência interna para hidrogênio e frequência de 100 MHz para carbono-13. Os

espectros foram feitos em DMSO-d6, e os valores de deslocamento químico (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm).

As estruturas químicas foram desenhadas empregando o programa Advanced Chemistry Development (ACD). ACD/Labs Release: 12.00, Versão do Produto: 12.01.

4.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho ocorreram em dois caminhos, o primeiro com a purificação da glicerina bruta, seguida pela síntese do monômero de carbonato de glicerol.

4.2.1 Purificação da Glicerina Bruta

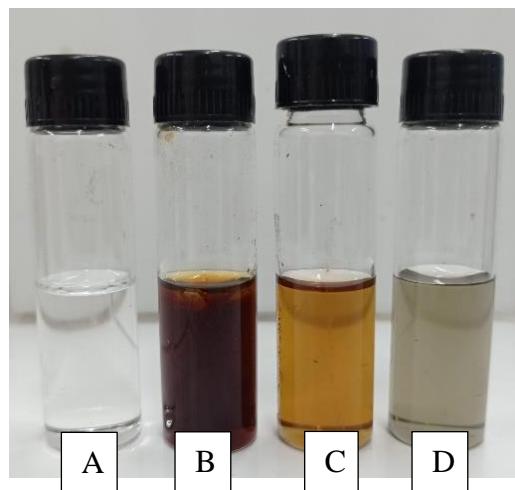
O glicerol bruto é constituído de uma mistura de substâncias como ácidos graxos, produzidos por processos de decomposição do óleo, água, sais, triglicerídeos não reagidos, restos dos catalisadores e excesso do álcool da transesterificação, além de sais solúveis que diminuem a qualidade do glicerol bruto, necessitando de etapas de pré-purificação. A glicerina bruta utilizada foi cedida pela Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos (BERSO), que, no intuito de tratar e reutilizar os resíduos orgânicos gerados UFPE, tem um projeto vinculado ao Departamento de Energia Nuclear, em parceria com a Diretoria de Gestão Ambiental (DGA) da universidade.

O processo de purificação é dividido em seis etapas: lavagem com solventes, acidificação, neutralização, precipitação por antissolvente, tratamento com carvão ativado e caracterização (Figura 7).

Em um funil de decantação, fora transferido aproximadamente 150 g de glicerol bruto e acrescentado 30 mL de hexano. Após agitar a mistura, ela ficou em repouso para a separação das fases (procedimento repetido por três vezes), formando três fases que são os resíduos de ésteres e triacilgliceróis. Após a lavagem, a glicerina resultante foi transferida para um bêquer e aquecida a uma temperatura de 60°C, titulada, lentamente, com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3,0 mol L⁻¹ até pH = 4, utilizando fita indicadora de pH para controle, em seguida, a glicerina bruta foi neutralizada, em temperatura ambiente, com

adição lenta de hidróxido de sódio (NaOH) 6,0 mol L⁻¹ até pH = 6,5. A solução foi centrifugada para separação dos sais formados, submetida à 3000 rpm, no tempo de 5 minutos.

Figura 7: Amostras das fases do glicerol. Glicerol P.A (A); Glicerol bruto (B); Glicerina loira (C); e Glicerina purificada pós tratamento com carvão (D).



Fonte: Autor

As três fases formadas, foram separadas por pipetação e pesadas¹. A fase superior são os ácidos graxos, a intermediaria o glicerol e a fase densa são os sais restantes.

Em seguida, adicionou-se etanol na proporção 2:1, chamado de “Salting-outing”, também conhecida como precipitação por antisolvante. É um método rápido e simples, no qual se adiciona um solvente, em relação ao volume de glicerina, e centrifuga a mistura para separação dos possíveis precipitados formados. No último passo, a glicerina foi submetida a tratamento com carvão. O carvão deve ser ativado durante 2 horas na estufa. A glicerina foi colocada num bêquer e aquecida por, aproximadamente, 30 minutos, a 150° C. Posteriormente a glicerina foi filtrada a vácuo e pesada. Por fim, foi colocada em uma estufa com temperatura de 105 °C por 2 horas, para a retirada de água.

Para a etapa de caracterização, iniciou-se com a determinação do teor de glicerina, pesando-se 0,5g da amostra, que foi diluída em 50mL de água destilada. Como indicador e com fitas de pH, utilizou-se 7 gotas de azul de bromotimol acidificando o meio com 0,1

¹ No momento da pesagem do glicerol bruto, há à presença dos ácidos graxos voláteis.

N de H₂SO₄ até pH 4. Depois, neutralizando até o pH = 8, ponto de viragem na cor azul, com 0,5 N de NaOH. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, aproximadamente 50mL de metaperiodato de sódio 10% (m/m), e mantido no escuro por 30 min. Passado o tempo, adicionou-se 10 mL de etilenoglicol 50% (m/m), e mais uma vez mantido no escuro e em repouso por 20min. A mistura foi diluída até o 300mL e titulada com uma solução de NaOH 0,125 N. A porcentagem de massa glicérica presente na amostra foi calculada pela expressão:

Equação (1)

$$\frac{\% \text{ (m/m)} = [\text{NaOH}] \cdot V_T \cdot MM}{m}$$

Em que:

- [NaOH] a concentração da solução de NaOH utilizada, em mol/L;
- V_T o volume do titulante utilizado (em litros);
- MM a massa molar do glicerol;
- m é a massa da amostra

Para a determinação de cloretos, foi feita uma titulação em triplicata, utilizando 0,5 g de glicerina purificada, diluindo-se em 10mL de água destilada com solução de nitrato de prata (AgNO₃) 0,01 mol.L⁻¹ (titulante). O cromato de potássio foi utilizado como indicador da reação de precipitação. O valor da concentração de íons cloreto foi obtida por meio da relação:

Equação (2)

$$\frac{\text{MgCl}^-/\text{L} = (A - B) \times M \times 35453}{V_{am}}$$

Em que:

A = volume da solução de AgNO₃ gasto para titular a amostra, em mL;

B = volume da solução de AgNO₃ gasto para titular o branco, em mL;

M = concentração molar da solução de AgNO₃;

V_{am} = volume utilizado na amostra, em mL;

Já para determinação da alcalinidade, com titulação também realizada em triplicata, foram utilizados 0,5 g de glicerina purificada, diluído em 10 mL de água destilada e solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,01 mol.L⁻¹ (titulante). Como indicador da reação

de precipitação, foi utilizado o verde de bromocresol. Para determinação de CO_3^{2-} na solução, utilizou-se a relação:

Equação (3)

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{V \cdot N \cdot 50000}{V_{\text{am}}}$$

Em que:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação, mL;

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - normalidade da solução de ácido sulfúrico usada;

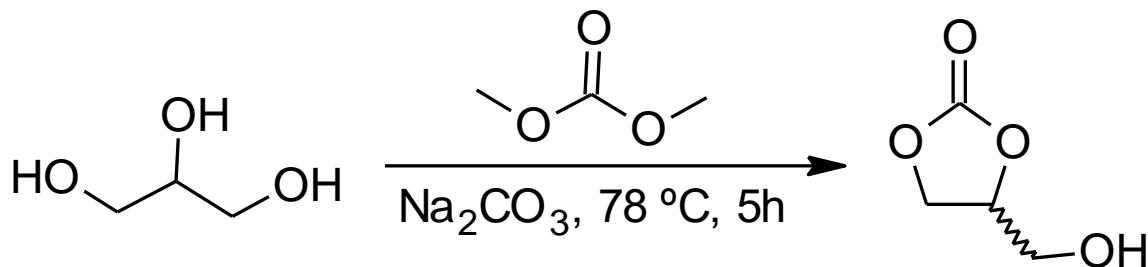
V_{Amostra} - volume da amostra tomada para análise, mL.

Mais detalhes sobre o processo de purificação podem ser encontrados no artigo publicado pelo grupo de pesquisa, Anexo 1.

4.2.2 Síntese do Carbonato de 1,2-Glicerol

Na realização da síntese (Figura 8), foi necessário a utilização de um balão de fundo redondo de 125 ml, 5 g de glicerol e 13 ml de dimetil carbonato (DMC), mantido sob agitação e aquecimento constante em um sistema de refluxo. Também foram adicionados 0,5 g de carbonato de sódio e a reação durou aproximadamente 5 horas, a uma temperatura de 78°C. Após o tempo reacional da síntese do carbonato de glicerol, a solução foi filtrada com acetona e o excesso de solvente foi evaporado em baixa pressão, até a obtenção de um líquido incolor, cujo teste de cromatografia apresentou pureza já determinada na literatura e um grau de 80% de rendimento.

Figura 8: Síntese do carbonato glicerol (CG).



Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção será apresentado e discutido os principais resultados obtidos com as análises espectroscópicas e termogravimétricas das amostras do glicerol purificado e do carbonato de glicerol.

5.1 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

A glicerina bruta utilizada tem como principais características ser um líquido marrom escuro, viscoso e de odor peculiar. Passando por algumas etapas para retirar os resíduos de ésteres e triacilgliceróis, por exemplo, mas também para separação e remoção de sais e ácidos graxos, pigmentos e odores, levando a um produto menos viscoso com tons de cor mais claro. Ao compararmos nossos testes e caracterizações em relação ao glicerol P.A., a purificação da glicerina bruta se apresentou bastante eficaz na remoção da maioria dos contaminantes. O teor de glicerol obtido foi de 81,72 % com desvio padrão de 2,82. Com esse grau de pureza o glicerol poderia ser empregado como aditivos e plastificantes, visto que o parâmetro seria da glicerina loira, possuído cerca de 75 a 85 % de glicerol, e os 18,28 % restante são compostos de sais, água e traços de etanol.

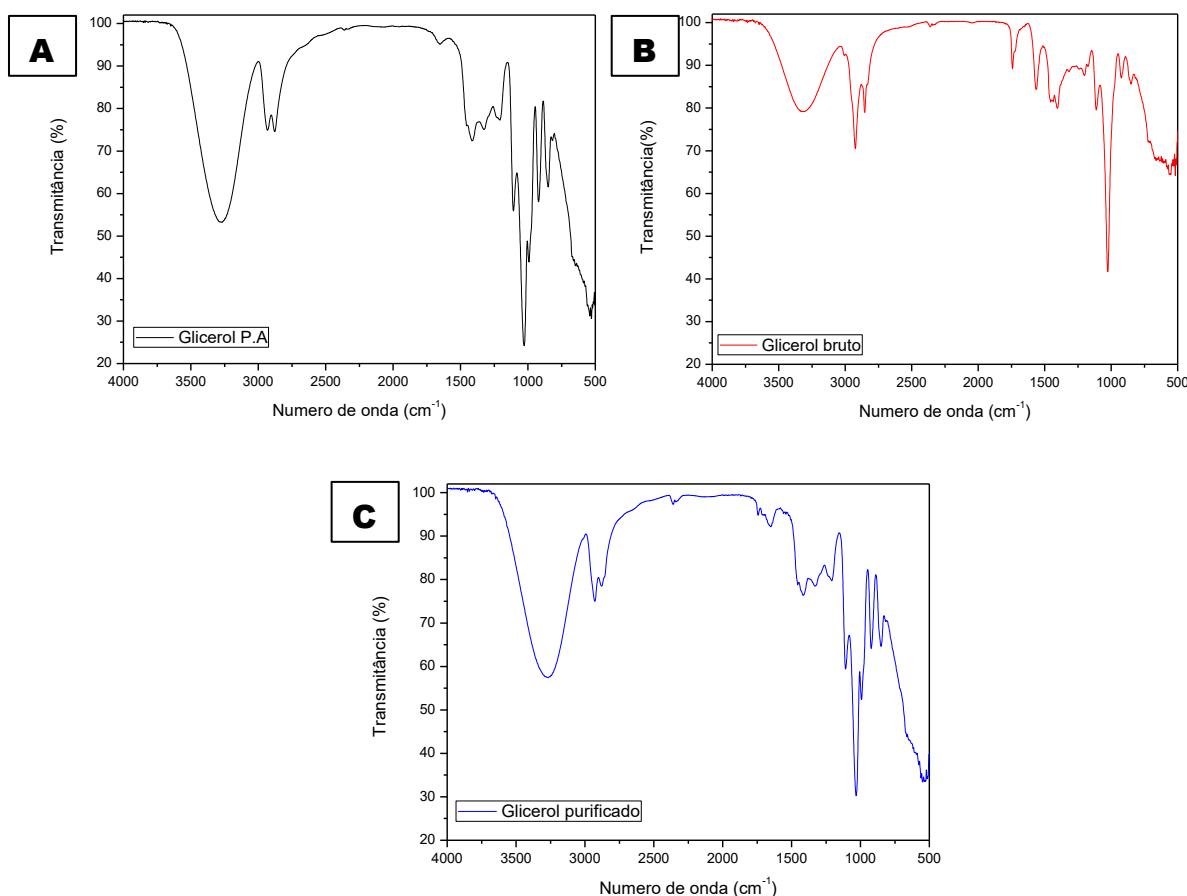
5.1.1 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nas análises vibracionais de absorção no infravermelho, apresentou-se os espectros do glicerol P.A., do glicerol bruto e o glicerol purificado juntos, como uma forma de comparar os pontos convergentes e divergentes. O espectro do glicerol puro (Figura 9(A)) apresenta uma banda larga de absorção em 3267 cm^{-1} característico de estiramento das hidroxilas (O-H) proveniente dos grupos álcoois, e a absorção em 1652 cm^{-1} corresponde à deformação angular do mesmo grupo -OH. As bandas em 2987 e 2877 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de estiramento C-H, já em 1410 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular -CH₂. Na região da identidade do espectro, as absorções em ~ 1107 e $\sim 1027\text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, ao estiramento C-O de álcool secundário e do primário. Estas absorções já são encontradas na literatura para o glicerol comercial (NASIR et al., 2017; GABHANE et al., 2020).

No glicerol bruto (Figura 9(B)) há o aparecimento de algumas outras bandas, que podem estar associadas as vibrações de ligações C=C encontradas em aromáticos

(absorção em $\sim 1564 \text{ cm}^{-1}$). O pico referente ao O-H característico dos álcoois em 3329 cm^{-1} , também a absorção em 1740 cm^{-1} , caracterizado pela presença de carbonila (C=O). Se repetem as bandas de absorção em 1109 e 1028 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O de álcoois. Após a purificação e refinamento com carvão ativado, o espectro de FTIR (Figura 9 (C)) apresenta bandas similares a encontrada no glicerol P.A. Por exemplo, o pico de absorção em 3269 cm^{-1} característico de estiramento O-H. Assim como as bandas referente as ligações CH e a absorção em $\sim 1656 \text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação angular do grupo hidroxila. Algumas bandas indesejadas desaparecem no espectro do glicerol após as purificações, indicando a retirada de grupos contaminantes.

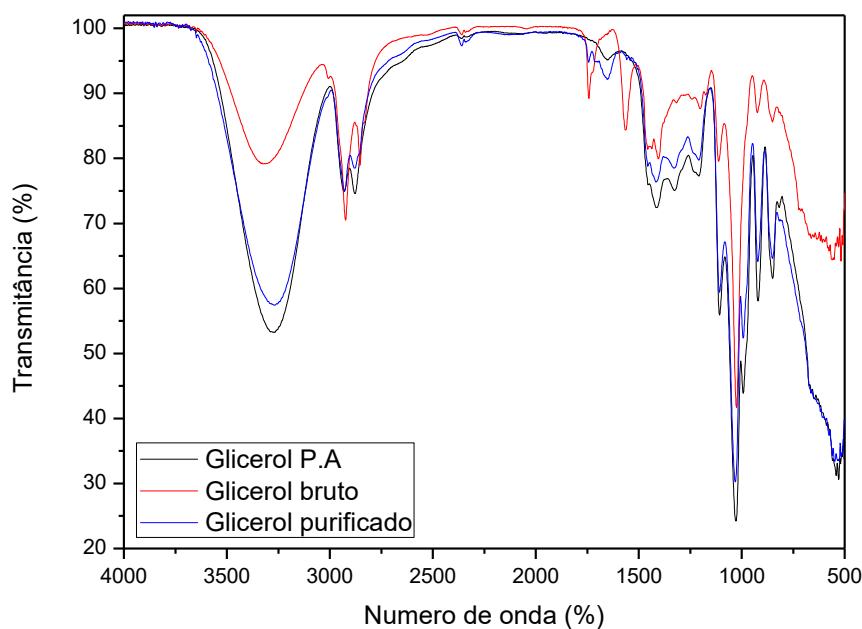
Figura 9: Espectro de FTIR do glicerol P.A (A); da glicerina bruta (B); glicerina purificada (C).



Fonte: Autor.

Comparando as três amostras juntas (Figura 10), dá para facilitar a análise dos picos de absorção dos gliceróis, principalmente da glicerina purificada, visto que o glicerol bruto possui uma quantidade significativa de coprodutos e impurezas, além de um excesso de catalisadores, álcool, água, ácidos graxos e sabões. Após os processos de acidificação e neutralização, o agora o glicerol purificado apresentou algumas bandas semelhantes ao glicerol comercial, de forma até mais limpa e clara, consolidando o processo e tornando o glicerol uma boa opção para a síntese de matérias de valor agregado, podendo ser empregado em aditivos e plastificantes.

Figura 10: FTIR do glicerol P.A., da glicerina bruta e da glicerina purificada.



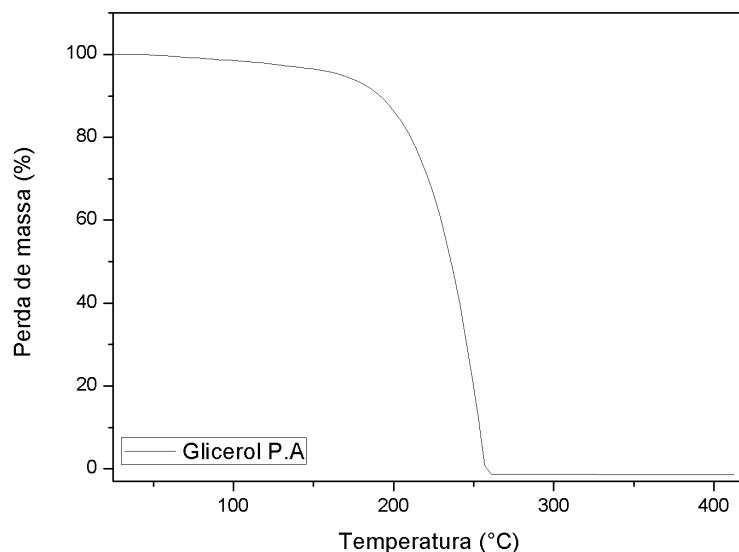
Fonte: Autor.

5.1.2 Análise do Termograma (TGA)

Para estudo da estabilidade térmica do material, as amostras foram analisadas antes e após o processo de purificação. No glicerol P.A (Figura 11), o processo de degradação térmica se deu em única etapa, numa temperatura de aproximadamente 249,39 °C, identificado como um processo de pirólise (STRIUGAS et al., 2017). Para o glicerol bruto, a degradação sofreu três etapas de perda massa (Figura 12). A primeira perda foi de 12,34% com início em torno de 53,14°C e término em 110 °C, a causa para esta perda é a remoção de água, metanol e algumas substâncias voláteis. A perda mais significativa

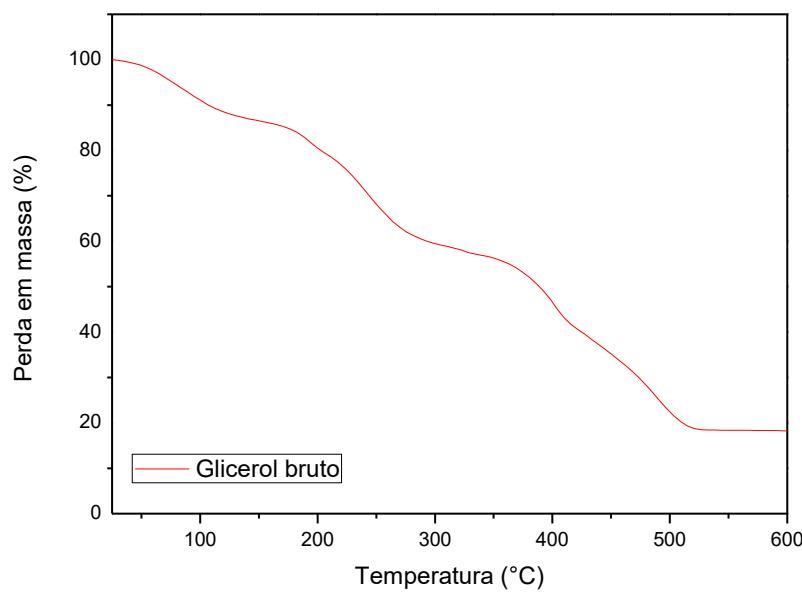
foi a segunda etapa do processo de decomposição, nas temperaturas entre 200,65 °C a 245 °C que foi de aproximadamente 26,71% da massa inicial, explicada pela possível decomposição de todo glicerol. A terceira etapa com início em 374 °C, corresponde a 39,27% de perda de massa, relacionada à perda dos resíduos como cinzas e sais.

Figura 11: Termograma de TGA do glicerol P.A.



Fonte: Autor.

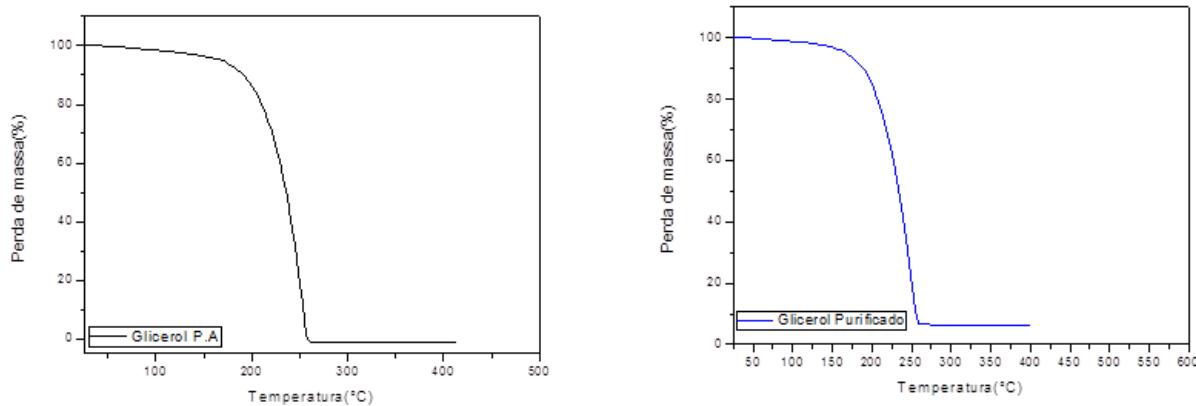
Figura 12: Termograma de TGA da glicerina bruta.



Fonte: Autor.

Com o glicerol purificado, após o tratamento com o carvão e antes da análise térmica, a amostra foi colocada em estufa a uma temperatura de 105 °C por 2 h, a fim de remover o excesso de água. O termograma do glicerol purificado (Figura 13), demonstra bastante semelhança ao termograma do glicerol P.A, revelando eficiência no processo de purificação, removendo contaminantes oriunda do biodiesel, resultando em uma glicerina loira com pureza de 81 % com a estabilidade térmica reestabelecida.

Figura 13: Termograma de TGA do glicerol P.A e da glicerina pré-purificada (loira).



Fonte: Autor.

A nível de comparação e uma melhor observação dos dados térmicos dos materiais analisados, a tabela 5 apresenta os dados de T_{onset} , T_{max} e T_{endset} das amostras de glicerol P.A, glicerol bruto, glicerol purificado e carbonato de glicerol.

Tabela 5: Termograma de TGA das amostras de glicerol P.A, glicerol bruto, glicerol purificado e carbonato de glicerol.

Amostras		T _{onset}	T _{max}	T _{enset}	Percentual de massa decomposta (%)
Glicerol P.A		221,69 °C	249,39 °C	252,85 °C	96,56%
	Etapa 1	53,14°C	84,12 °C	110 °C	12,34%
Glicerol Bruto	Etapa 2	200,65 °C	243,04 °C	245 °C	26,71%
	Etapa 3	374 °C	402,03 °C	475,92 °C	39,27%
Glicerol Purificado		213,94 °C	251,67 °C	257,23 °C	91,39%
Carbonato de Glicerol		210 °C	233,18 °C	245 °C	87,30%

Fonte: Autor.

5.2 SÍNTSE DO CARBONATO DE GLICEROL

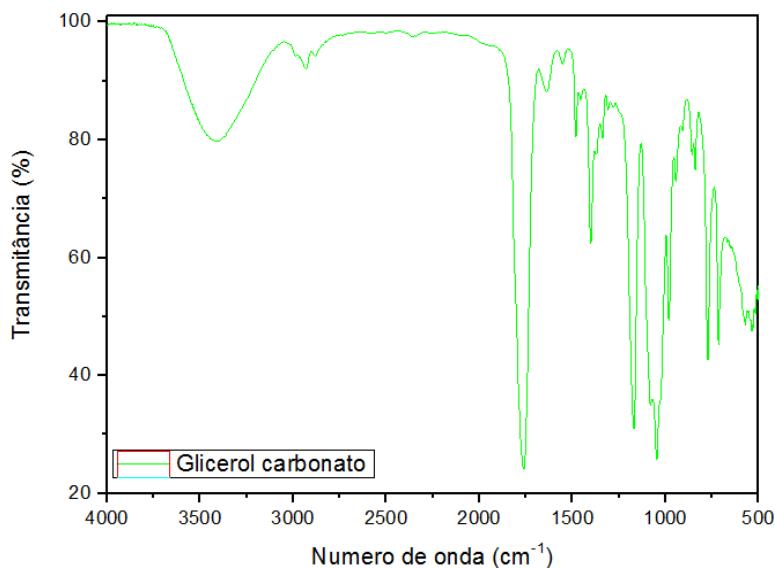
Para a polimerização dos APCs, o caminho utilizado foi partindo do monômero contendo o grupo carbonato, neste caso o carbonato de glicerol (CG), cuja rota de polimerizações ainda não foi encontrada em literatura. Este trabalho faz parte de um projeto de tese para o doutorado, em andamento neste momento.

Foi obtido um líquido incolor, que precisou ser rotaevaporado, depois lavado e filtrado com acetona, devido a formação de um precipitado branco. Após a filtragem, mais uma vez foi colocado em rotaevaporação até a saída do solvente, tornando-o mais viscoso. Um teste de cromatografia apresentou pureza em um grau de 81,36% de rendimento.

5.2.1 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 14, o espectro de FTIR do carbonato de glicerol apresenta uma banda de absorção em 3440 cm^{-1} , característico da hidroxila (OH) presente nos álcoois. Já a banda em $\sim 2929\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo de estiramento de ligações C-H. Nota-se, claramente, a faixa de absorção em 1755 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento presente nas ligações de C=O. Na região da identidade bandas entre $\sim 1169\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1044\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento de ligações C-O.

Figura 14: Espectro de FTIR do Carbonato de Glicerol

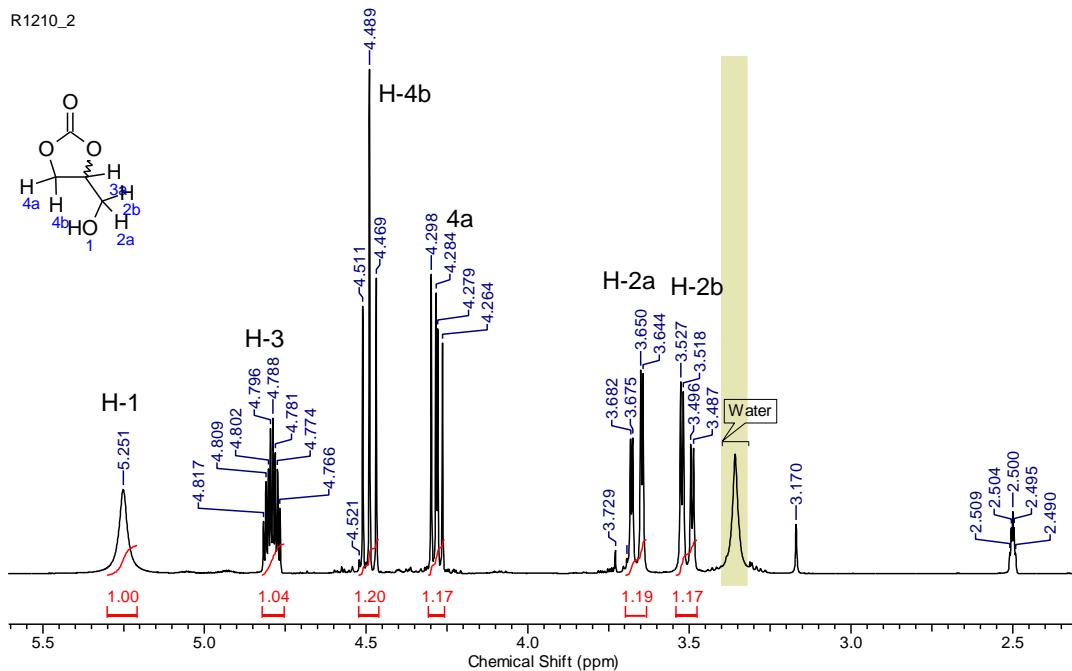


Fonte: Autor.

Na Figura 15, no RMN de ^1H do carbonato de glicerol observa-se dois sinais distintos nos hidrogênios alifáticos H-2 como dois duplos dupletos (dd) e com mesmo efeito que se repete para os hidrogênios alílicos H-4 como um duplo duplo e um triplo. Estes sinais distintos para os hidrogênios do mesmo carbono são decorrentes da presença de um carbono quiral que está diretamente ligada a esses carbonos, afetando o ambiente químico dos hidrogênios. No H-2a em 3,5 ppm apresenta uma constante de acoplamento (J) de $J = 12,8$ Hz e $J = 2,8$ Hz; o H-2b em 3,6 ppm apresenta $J = 12,4$ Hz e $J = 3,6$ Hz para a integração de um hidrogênio para ambos. Em 4,2 ppm um duplo duplo com $J = 7,6$ Hz e $J = 6$ Hz para o H-4a e em 4,4 ppm um triplo de $J = 8$ Hz para a integração de um hidrogênio para ambos. No H-3 do carbono quiral em 4,7 ppm há um octeto de $J = 8,4$ Hz, $J = 6$ Hz e $J = 3,2$ Hz para integração de um hidrogênio. Em 5,2 ppm um simpleto largo para o H-1, a hidroxila.

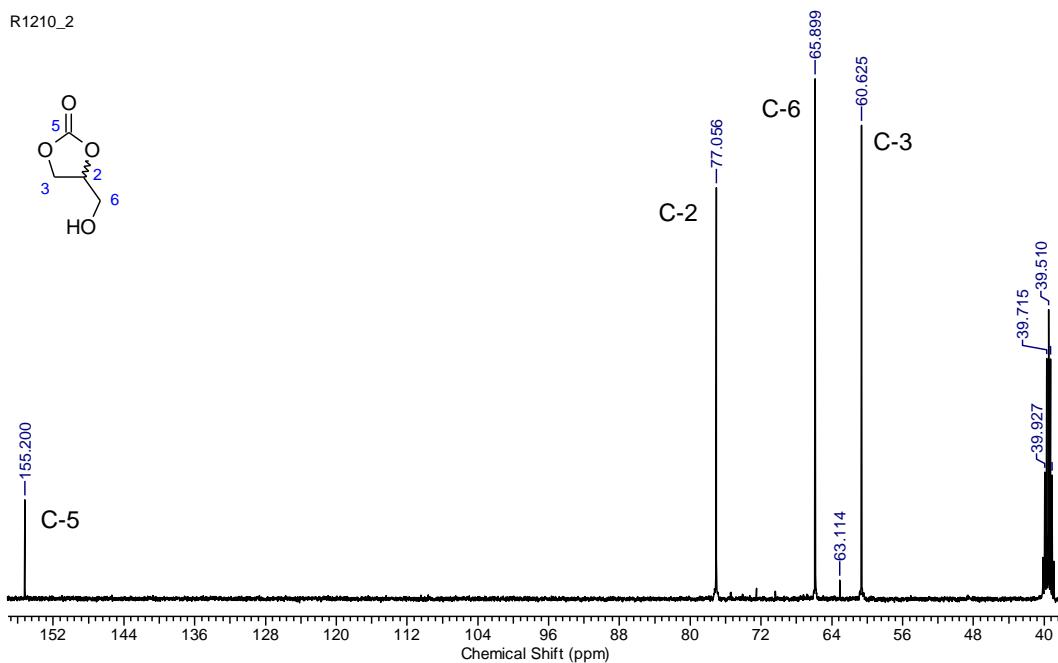
No espectro de RMN de ^{13}C do carbonato de glicerol, Figura 16, há o C-3 em 60,6 ppm, e em 65,8 ppm o C-6. O pico C-2, carbono quiral, aparece em 77,0 ppm. O mais deslocado em 165,2 ppm é o carbono C-5 da carbonila.

Figura 15: Espectro de RMN 1H (400 MHz, DMSO-d6) do CG.



Fonte: Autor

Figura 16: Espectro de RMN 13C (100 MHz, DMSO-d6) do CG.

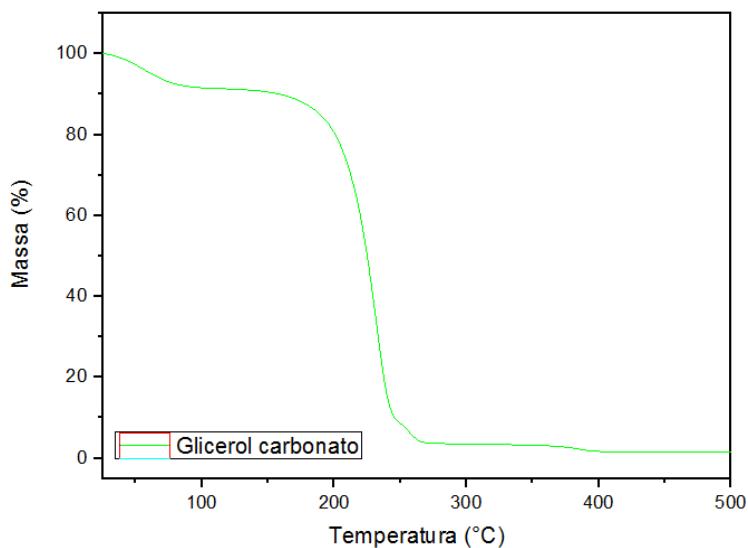


Fonte: Autor

5.2.2 Análise do Termograma (TGA)

Para análise do termograma de TGA do (Figura 17), o CG sofreu degradação na faixa de 210 – 245 °C, com perda de massa de 87,30% e temperatura de máxima taxa de degradação em 233,18 °C. A massa restante é referente aos resíduos presentes.

Figura 17: Termograma de TGA do CG



Fonte: Autor

A hidroxila livre do carbonato de glicerol apresentou-se como um grande obstáculo para polimerização a partir do monômero. A explicação está na hidrofilicidade acarretada por essa região do monômero, impossibilitando a formação do polímero. Para superar essa dificuldade, foi pensado uma síntese que pudesse proteger a hidroxila ou formar um novo monômero partindo do carbonato de glicerol. Muitas tentativas foram realizadas, mas não trouxeram resultados satisfatórios ou falharam, tais como: cloreto de sebacoíla (que formou vários subprodutos, devido a dupla função do cloreto), cloreto de acriloíla (baixo rendimento), cloreto de benzila (propiciou a abertura do carbonato, necessitando de uma segunda reação e coluna de sílica em gel, resultando em baixo rendimento de 30%).

6 CONCLUSÕES

De ante dos resultados apresentado neste trabalho, pode-se concluir que os objetivos propostos foram alcançados. No processo de purificação da glicerina bruta, as várias etapas de refinamento, apresentou um teor de pureza de 81,72 % com desvio padrão de 2,82, possibilitando ao glicerol purificado semelhanças com o glicerol comercial, parâmetros que já existe na literatura, dando uma boa alternativa para produção do carbonato de glicerol, material de partida desta pesquisa.

Ao comparar o glicerol bruto em relação ao glicerol P.A., a purificação da glicerina bruta se apresentou bastante eficaz na remoção da maioria dos contaminantes. Os testes e caracterizações do glicerol purificado apresentaram algumas bandas semelhantes ao glicerol comercial da maneira mais clara, consolidando o processo e tornando o glicerol uma boa opção para a síntese de matérias de valor agregado.

Conseguimos alcançar o objetivo de sintetizar o monômero de carbonato de glicerol com rendimento maior de 81,36%. Um líquido viscoso, incolor e inodoro, que se mostrou estável em seu processo de degradação, conseguindo se manter por uma faixa de alta temperatura, abrindo a possibilidade de ser útil como matéria-prima para diversas finalidades com um valor agregado, incluindo os termoplásticos. Por possuir vários sítios reacionais, é uma molécula que pode ser percursora em diversas rotas e sínteses, ganhando diversas outras funcionalidades propriedades física e químicas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como considerações finais, ao longo do período de desenvolvimento do projeto, foram obtidos alguns resultados importantes para pesquisa, assim como o aceite e publicação de um artigo científico referente a etapa de purificação da glicerina bruta. No entanto, não foi possível a realização de algumas etapas previstas, um polímero como produto final, por exemplo, devido à dificuldade na obtenção de alguns polímeros durante as polimerizações, prejudicando no andamento que somado com o curto acesso ao laboratório (devido ao momento sanitário causado pela pandemia da Covid 2019), impossibilitou o aprofundamento e análise dessas etapas.

Outros métodos continuam sendo estudados, além da tentativa de polimerizações a partir do monômero de carbonato de glicerol, mas que estarão presentes e serão apresentadas no projeto de doutorado que segue sendo desenvolvido por outra integrante do projeto de pesquisa.

Superadas as etapas de polimerizações, as produções dos filmes poliméricos e os estudos biológicos, pode se iniciar os estudos e análises dos filmes enxertados com fármacos modelos e a liberação controlada desses fármacos.

REFERÊNCIAS

- ABDAL, A. **Síntese e modificação química de biodiesel para formação de epóxidos e carbonatos cíclicos com potencial biodegradabilidade.** 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Presidente Prudente - São Paulo, p. 102. 2015.
- ABREU, P. A.. Bisfenol A: Efeitos no Sistema Endócrino e Mitigação Ambiental. 2020. p. 13. **Monografia em Engenharia Química** – Universidade Federal do Rio de Janeiro (Graduação – UFRJ/EQ), 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro de petróleo, gás natural e biocombustíveis.** 2021. Disponível em:< <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021>>. Acesso em 18 ago. 2022
- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. **GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSELETIVAS.** *Quim. Nova*, [s. l.], ano 2011, v. 34, ed. 2, p. 306-319, 8 dez. 2010.
- CAOVILLA, A. **Polimerização por abertura de anel do carbonato cílico 5-alil-1,3-dioxan-2-oná utilizando diferentes iniciadores/catalisadores.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, p. 146. 2012.
- CARO, P. et al. Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties. **Front. Chem.** Vol. 7, n. 308, 2019.
- FERREIRA, J. E. S. **Aplicação de novos catalisadores de alumina suportados com óxido de cálcio e magnésio na obtenção de carbonato de glicerol.** 2017. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2017.
- GABHANE, J.; KUMAR, S.; SARMA, A. K. Effect of glycerol thermal and hydrothermal pretreatments on lignin degradation and enzymatic hydrolysis in paddy straw. **Renewable Energy**, Vol. 154, p. 1304-1313, 2020.
- JÚNIOR, R. L. S.; ROSSI, T. M.; DETONI, C.; SOUZA, M. M. V.M. Glycerol carbonate production from transesterification of glycerol with diethyl carbonate catalyzed by Ca/Al-mixed oxides derived from hydrocalumite. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.
- LIMA, P. J. M. et al. An overview on the conversion of glycerol to value-added industrial products via chemical and biochemical routes. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, p. 1-25, 2020.

MOTA, CLAUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A. DA E GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova** [online]. V. 32, n. 3, pp. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. **Rev. Virtual Quim.** Vol 9, nº 1, 2017.

NASIR, N. F.; MIRUS, M. F.; ISMAIL, M. Purification of crude glycerol from transesterification reaction of palm oil using direct method and multistep method. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering**, Vol. 243, 2017

NOMANBHAY, N. et al. Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: a review. **Energies**, V.13, n.6, p. 1483-1506, mar, 2020.

OCHOA-GOMEZ, J. R. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General**. Vol. 366, p. 315–324, 2009.

Potencial aproveitamento da glicerina gerada na cadeia produtiva do biodiesel. **União brasileira do biodiesel e do bioquerosene**, 2020. Disponível em:<<https://ubrabio.com.br/2020/02/20/potencial-aproveitamento-da-glicerina-gerada-na-cadeia-produtiva-do-biodiesel/>> Acesso em: 28/09/2022.

ROSCHAT, W.; PHEWPHONG, S.; KAEWPUANG, T.; PROMARAK, V. Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. **Materials Today: Proceedings**. Vol. 5, p. 13909–13915, 2018.

SILVA, D. B.; SOUZA, B. R. de; ANTERO, R. V. P. Produção biotecnológica de produtos de valor agregado utilizando glicerol residual proveniente da síntese de biodiesel. **Evidência**, [S. l.], V. 17, n. 2, p. 63–86, 2017. DOI: 10.18593/eba.v17i2.15411. Disponível em:
<https://periodicos.unoesc.edu.br/evidencia/article/view/15411>. Acesso em: 5 set. 2022.

STRIUGAS, N. et al. Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS. **Fuel**. V. 204, p. 227-235, 2017.

UMPIERRE, Alexandre; MACHADO, Fabricio. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 106-116, 29 nov. 2012.

WANG, X-L. et al. Synthesis and Characterization of Novel Aliphatic Polycarbonates. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 40, p. 70–75, 2002.

ANEXO 1

Revista Brasileira de Geografia Física v.15, n.05 (2022) 2226-2237.



ISSN:1984-2295

Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgf>



Purificação Simplificada do Rejeito de Glicerina Bruta da Produção de Biodiesel da Biorrefinaria Berso-UFPE: Uma Prática Sustentável

Andreza Cristiane Custódio¹, Rubson Patrick Sena Ribeiro², Thaises Brunelle Santana de Lima³, Elmo Silvano de Araújo⁴ Patricia Lopes Barros de Araújo⁵

¹Doutoranda em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), Departamento de Energia Nuclear (DEN-UFPE), CEP: 50740-540, Recife (PE), Brasil, Tel.: (+55 81) 2126-7987, andrezacristiane03@gmail.com (corresponding author). ² Graduando em Licenciatura em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFPE). Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), Departamento de Energia Nuclear (DEN-UFPE), CEP: 50740-540, Recife (PE), Brasil, Tel.: (+55 81) 2126-7987, rubsonsema@gmail.com. ³Doutora em Tecnologia Energéticas e Nucleares pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), Departamento de Energia Nuclear (DEN-UFPE), CEP: 50740-540, Recife (PE), Brasil, Tel.: (+55 81) 2126-7987, thaises.lima@ufpe.br. ⁴ Professor do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), Departamento de Energia Nuclear (DEN-UFPE), CEP: 50740-540, Recife (PE), Brasil, Tel.: (+55 81) 2126-7987, elmo.araujo@ufpe.br. ⁵ Professora do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), Departamento de Energia Nuclear (DEN-UFPE), CEP: 50740-540, Recife (PE), Brasil, Tel.: (+55 81) 2126-7987, patricia.lbarraujo@ufpe.br.

Artigo recebido em 05/04/2022 e aceito em 28/06/22

RESUMO

A Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos (BERSO) do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) produz biodiesel a partir de rejeitos de óleos e gorduras de cozinha produzidos na própria Universidade. Esse tipo de produção do biodiesel aparece como uma alternativa para a produção do biocombustível a partir da utilização de resíduos. Entretanto, essa produção de biodiesel gera um subproduto, a glicerina bruta, em quantidade aproximada de 10% por litro do biocombustível obtido. Essa alta produção de resíduos traz problemas ambientais se a glicerina bruta for descartada no ambiente sem os devidos cuidados. Entretanto, o aproveitamento desse resíduo exige intensa purificação prévia, que acaba onerando o processo. Neste trabalho, é apresentado um processo simplificado de purificação da glicerina bruta que permitiu aumentar o teor de glicerol inicial, melhorando a viabilidade do processo de purificação. Desta maneira, o reaproveitamento tem o intuito de corroborar com a consolidação do processo sustentável para obtenção do biocombustível pela BERSO fazendo uso do subproduto obtido, o glicerol, que através de um processo de purificação e refinamento da fase bruta gera-se matéria-prima com teor de pureza acima de 80%.

Palavras-chave: Biodiesel. Biocombustível. Glycerol. Purificação. Desenvolvimento sustentável.

Simple Purification Process of Waste Glycerol from Berso-Ufpe Biorefinery Biodiesel Production: A Sustainable Practice

ABSTRACT

Experimental Biorefinery of Solid Organic Waste (BERSO) of Nuclear Energy Department of Federal University of Pernambuco (UFPE) produces biodiesel from waste of oils and fats produced at University. This type of biodiesel production appears as an alternative for the production of biofuel from the use of waste. However, this biodiesel production generates a by-product, crude glycerin, in an approximate amount of 10% per liter of the biofuel obtained. This high production of waste brings environmental problems if crude glycerin is discarded into the environment without due care. However, the use of this residue requires intense prior purification, which ends up burdening the process. In this work, a simplified process of purification of crude glycerin is presented, which allowed to increase the initial glycerol content, improving the viability of the purification process. In this way, the reuse is intended to corroborate the consolidation of the sustainable process for obtaining biofuel by BERSO making use of the by-product obtained, glycerol, which through a process of purification and refinement of the crude phase generates raw material with purity content above 80%.

Keywords: Biodiesel. Biofuel. Glycerol. Purification. Sustainable Development.

Introdução

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2019, o Brasil produziu cerca de 40,9 bilhões de litros de biodiesel. Sendo o país, um dos grandes líderes mundiais na produção do biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. No Brasil, 70% dessa produção é proveniente do óleo de soja, porém o biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de diferentes tipos de óleos e gorduras, tanto de origem animal quanto vegetal (Monteiro et al., 2018; Mahlia et al., 2020; Nezhad et al., 2021; Yaashikaa et al., 2022; Vaidya et al., 2022). No processo de produção do biodiesel, através da transesterificação, forma-se, como subproduto, a glicerina bruta (Chiosso et al., 2020; Chong et al., 2020; Thilakarathne et al., 2021). Estima-se que seja gerado 10% de glicerina bruta por volume do combustível produzido. Sendo assim, este subproduto pode se tornar um potencial poluente ambiental caso não haja o descarte e/ou reutilização correta (Sander et al., 2018; Chol et al., 2018; Barrios et al., 2021).

O termo “glicerol” é aplicável ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que os demais produtos comerciais são chamados glicerina. A classificação da glicerina irá depender do teor de glicerol presente na amostra, bem como de outras características, como cor, odor e impurezas (Mena-Cervantes et al., 2019; Teoh et al., 2021). A glicerina bruta, por diversas vezes chamada de glicerol bruto, é o termo usado para o resíduo obtido na produção do biodiesel. A partir da glicerina bruta, através de um processo de neutralização do catalisador e remoção dos ácidos graxos, pode se obter a glicerina loira, que possui cerca de 80% de glicerol, além de água, álcool e sais dissolvidos. A glicerina de grau técnico deve possuir cerca de 88-98% de teor de glicerol podendo ser usada como matéria-prima para a indústria, como na produção de materiais poliméricos. Com teor acima de 99,5% de glicerol, essa glicerina é considerada apta para uso na indústria farmacêutica e cosmética; e acima de 99,7%, tem-se uma glicerina usada como aditivo na indústria alimentícia (Bilck et al. 2015; Mena-Cervantes et al., 2019).

Para a produção do biodiesel, utiliza-se gordura animal ou óleos vegetais que passam por transesterificação através da reação com um tipo de álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, gerando uma fase glicérica como subproduto - esse processo está esquematizado na Figura 1. A fase glicérica é constituída de uma mistura de substâncias como

ácidos graxos produzidos por processos de decomposição do óleo, além de água, sais, triglycerídeos não reagidos, restos do catalisador e excesso do álcool utilizado na transesterificação. Alguns ácidos graxos voláteis se associam com bases utilizadas na transesterificação, originando sais solúveis que diminuem a qualidade da glicerina bruta, sendo necessária uma combinação de etapas de pré-purificação (Bhatia et al., 2021; Mathew et al., 2021). Lopes e Colaboradores (2014) trataram várias amostras de glicerina bruta, oriundas de óleos diferentes, realizando pré-purificação em cinco etapas resultando na obtenção de amostras de glicerina com teor de pureza entre 60 e 80%; mostrando a diferença do teor de glicerol obtido a depender do tipo e características do óleo usado para a produção do biodiesel e sendo necessário realizar processos específicos de purificação para obtenção de glicerina com alto teor de glicerol, em torno de 90%.

A composição da glicerina bruta irá depender, além da origem do biodiesel produzido, da qualidade e dos tipos de óleo utilizados, do tipo de catalisador e razão entre óleo e álcool (Adeniyi e Ighalo, 2019; Chozhavendhan et al., 2019; Chiosso et al., 2020). Com isso, a fase produzida como subproduto irá conter cerca de 10 a 20% do volume total em glicerol, fazendo-se necessário realizar tratamento e processos de purificação e refinamento, visando melhorar a qualidade e aumentar a concentração de glicerol (Chozhavendhan et al., 2019; Soares Dias et al., 2022). Assim, tem-se uma glicerina que, a depender do grau de pureza obtido, pode ser utilizada em diversas aplicações, como nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia, ou como matéria-prima para obtenção de polímeros policarbonatos (Ardi et al., 2015; Ayoub et al., 2016; Monteiro et al., 2018; Trzebiatowska et al., 2018; Bialik-Wąs et al., 2021; Amala et al., 2022), dentre outras.

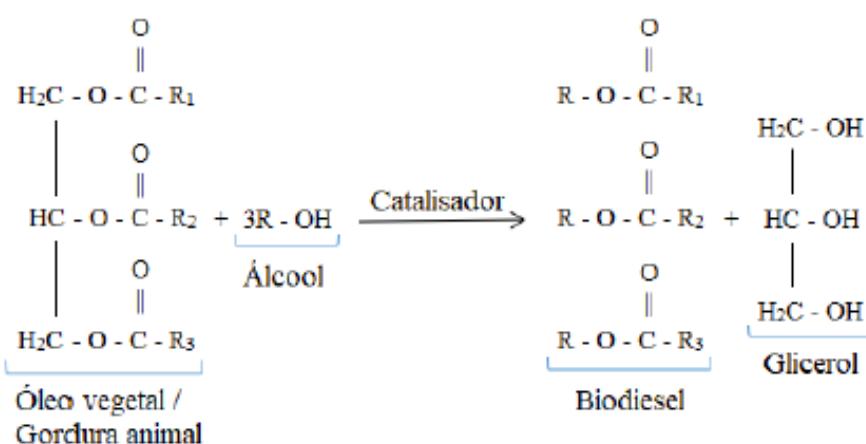
Atualmente, há uma busca por novos métodos para o tratamento da glicerina bruta, como a tecnologia de separação por membranas, que estão sendo bastante pesquisadas, mas que ainda são pouco viáveis operacional e economicamente (Aroua e Cognet, 2020; Nomanbhay et al., 2020; Chozhavendhan et al., 2020; Oliveira et al., 2022). O método por purificação química ainda é o mais utilizado sendo possível realizar um processo em pequena ou grande escala. Esse método consiste, de maneira geral, em uma combinação de etapas, a saber: neutralização, destilação, filtração e centrifugação, adsorção por troca iônica ou com

carvão ativado (Ardi et al., 2015; Zahid et al., 2020). Com essa combinação busca-se, inicialmente, remover o excesso de álcool utilizado na transesterificação (metanol ou etanol), deixando a glicerina bruta mais concentrada. Em seguida, o objetivo é remover os contaminantes do glicerol por precipitação, isso ocorre durante a acidificação, que separa os sais e ácidos graxos. E, por fim, é realizado o tratamento de refinamento, normalmente por adsorção, filtração e centrifugação. Outras etapas podem ser incluídas a depender do grau de pureza desejado (Kumar et al., 2020; Zahid et al., 2020; Yanovych et al., 2021; Ladero, 2021; Juchen et al., 2022).

Neste trabalho busca-se apresentar um caminho mais simples e economicamente viável para purificar a glicerina bruta obtida da produção de biodiesel que utiliza diferentes óleos de rejeito como matéria-prima. Esse biodiesel é produzido pela Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos (BERSO) - Figura 2, um projeto

vinculado ao Departamento de Energia Nuclear, em parceria com a Diretoria de Gestão Ambiental (DGA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), que tem como objetivo tratar e reutilizar os resíduos orgânicos gerados na Universidade.

Uma mistura dos óleos de fritura que foram utilizados e descartados pelos restaurantes e cantinas da instituição é coletada pela BERSO e transformada em biodiesel, com o intuito de gerar combustível mais limpo e sustentável para uso em motores utilizados na UFPE. Essa mistura de óleos gera uma glicerina bruta que dificulta a obtenção de um grau de pureza elevado após o processo de purificação. O objetivo deste trabalho consiste em realizar um processo simples de purificação dessa glicerina residual, visando a obtenção de uma glicerina purificada que pode servir como matéria-prima na produção de diversos produtos de alto valor agregado, contribuindo, assim, para a continuidade da prática sustentável da BERSO-UFPE.



R₁, R₂, R₃ = longas cadeias de hidrocarbonetos
R = -CH₃ (metanol), -CH₂CH₃ (etanol)

Figura 1. Esquema de obtenção do biodiesel e glicerol como subproduto (Adaptado de Ardi et al., 2015).



Figura 2. Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos (BERSO) - Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (Imagem Reprodução UFPE/DGA-BERSO).

Métodos

Materiais Utilizados

Glicerina bruta obtida da síntese do biodiesel, cedido pela BERSO. Glicerol PA 99,9% e Metaperiodato de sódio adquiridos da Sigma Aldrich. Hexano, Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Etilenoglicol, Azul de bromotimol obtidos da Moderna. Hidróxido de sódio (NaOH) e Etanol adquiridos da Cinética. Carvão ativado granulado (Vetec). Nitrato de prata, Cromato de potássio obtidos da Dinâmica. Verde de bromocresol (Neon).

Purificação da Glicerina Bruta

Lavagem com solventes: Nesta etapa foram transferidos aproximadamente 162,3 g de glicerina bruta e 30 ml de hexano para um funil de decantação de 500 mL. A mistura foi agitada e deixada em repouso para a separação das fases. Este procedimento foi realizado três vezes. A fase hexânica foi separada e evaporada em rotaevapoador, gerando 24,8 g de resíduos de ésteres e triacilgliceróis.

Acidificação: A glicerina resultante da primeira etapa foi transferida para um bêquer, aquecida a 60°C e acidificada com H_2SO_4 3,0 mol.L⁻¹ até se obter pH 4, onde foi utilizada fita indicadora de pH para controle. Após a acidificação foi possível a visualização de três fases, que foram separadas por pipetação e pesadas. A fase superior, com 52,7 g, está relacionada com os ácidos graxos. A fase intermediária, que é o glicerol, apresentou 76,3 g; e a fase densa são os sais restantes, possuindo 11,5 g. Em seguida, o material da fase intermediária foi submetida à centrifugação a 1500 rpm por 5 minutos, para melhorar o rendimento da glicerina bruta, notando-

se que não houve nova formação de fases com presença de sais.

Neutralização: Foram neutralizados cerca de 76,3 g da glicerina bruta à temperatura ambiente com adição lenta de NaOH 6,0 mol.L⁻¹ até atingir pH 6,5.

Precipitação por Antissolvente (Salting-out): Etanol (antissolvente) foi adicionado na proporção 2:1, em relação ao volume de glicerina bruta. A mistura foi centrifugada para separação da glicerina dos sais residuais.

Tratamento com carvão ativado: O carvão foi ativado durante 2 horas na estufa, à 200 °C. A glicerina obtida na etapa anterior (43,1 g) foi colocada num bêquer juntamente com o carvão ativado. A mistura ficou sob aquecimento de 150 °C, por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente a glicerina foi filtrada a vácuo, obtendo 33,7 g que, por fim, foi colocada em uma estufa com temperatura de 105 °C por 2 horas para a retirada de água.

Caracterização

Determinação do teor de glicerol: Em um erlenmeyer foi pesado 0,5 g da amostra obtida após todo processo de purificação e diluída em 50 ml de água destilada. Em seguida, adicionaram-se 7 gotas do indicador azul de bromotimol, e a mistura foi acidificada com H_2SO_4 0,1 N até obter pH 4, e posteriormente neutralizada com NaOH 0,5 N até obter a cor azul (pH = 8). Posteriormente foram adicionados 50 ml de solução de metaperiodato de sódio 10% (m/m), com agitação vigorosa e a mistura foi mantida no escuro durante 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 ml de uma solução de etilenoglicol 50% (m/m) e o sistema foi mantido no escuro por mais 20 minutos. Finalmente, a mistura foi diluída com água até o

volume de 300 ml e titulada com solução-padrão de NaOH 0,125 N até pH = 8 e o branco até pH = 6. A determinação foi realizada em triplicata. A porcentagem de massa glicérica presente na amostra foi calculada pela expressão

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{[\text{NaOH}] \cdot V_T \cdot MM}{m}$$

Sendo [NaOH] a concentração da solução de NaOH utilizada, em mol/L; VT o volume do titulante utilizado (em litros); MM a massa molar do glicerol; m é a massa da amostra.

Determinação de cloreto: A titulação foi realizada em triplicata, utilizando 0,5 g de glicerina purificada, diluído em 10mL de água destilada com solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,01 mol.L⁻¹ (titulante). O cromato de potássio foi utilizado como indicador da reação de precipitação. O valor da concentração de íons cloreto foi obtida através da relação

$$\text{MgCl}^-/\text{L} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 35453}{V}$$

Com, A = volume da solução de AgNO_3 utilizado na titulação da amostra, em mL; B = volume da solução de AgNO_3 utilizado na titulação do branco, em mL; M = concentração molar da solução de AgNO_3 ; V = volume da amostra, em mL.

Determinação da Alcalinidade: Para titulação em triplicata, foram utilizados 0,5 g de glicerina purificada, diluído em 10 mL de água destilada e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,01 mol.L⁻¹ (titulante). Como indicador da reação de precipitação, foi utilizado o verde de bromocresol. Para determinação de CO_3^{2-} na solução, utilizou-se a relação

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{V \cdot N \cdot 50000}{V}$$

Com, V = volume da solução de ácido sulfúrico utilizado na titulação (mL); N = normalidade da solução de ácido sulfúrico; V = volume da amostra (mL).

Análise Espectroscópica: Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR, do inglês *Fourier Transform InfraRed*, foi utilizado para análise das interações químicas e grupos presentes

na glicerina bruta residual antes e após o processo de purificação, assim como para comparação com o glicerol P.A., utilizando o equipamento FT-IR modelo 4600 da Jasco.

Análise Térmica: O comportamento térmico das amostras foi analisado por meio de Análise Termogravimétrica - TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*, com o equipamento TGA/DSC 2STAR da System-Mettler Toledo, na atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Resultados e discussão

A Biorrefinaria BERSO realiza o processo de obtenção do biodiesel usando uma mistura de óleos residuais provenientes dos estabelecimentos da Universidade. Essa mistura de óleos gera uma dificuldade durante o processo de purificação da glicerina bruta, pois a origem do óleo, bem como a utilização de óleos novos ou de descartes, interferem diretamente no teor de glicerol das amostras obtidas. A glicerina bruta utilizada nesse processo apresenta-se, originalmente, na cor marrom escura, com odor forte e muito viscosa. Esse material passou por processos de lavagem com intuito de retirar os resíduos de ésteres e triacilgliceróis; a acidificação foi realizada para separar os ácidos graxos e sais; posteriormente a neutralização foi usada na remoção dos sais e do metanol seguida por precipitação por antissolvente para retirar os sais ainda presentes; e por fim foi realizado um tratamento com carvão ativado para remoção de pigmentos e odor. A Figura 3 apresenta as soluções com a glicerina bruta e após passar pela purificação. Para uma melhor comparação foi realizada análise com glicerol P.A., com teor de pureza de 99,9%

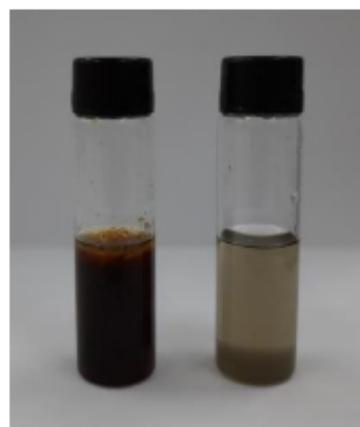


Figura 3. Imagem das soluções de glicerina bruta (esquerda) e purificada (direita).

Caracterização da glicerina: A purificação da glicerina bruta se apresentou bastante eficaz na remoção da maioria dos contaminantes. O teor de glicerol foi de, aproximadamente, 82%. Um grau de pureza de, no mínimo, 80% classifica a amostra como glicerina loira (Lopes et al., 2014; Monteiro et al., 2018; Velloso et al., 2021; Foo et al., 2022), colocando-a como uma glicerina que pode ser empregado como aditivos e plastificantes, ou ainda podendo ser usado como matéria-prima na produção do carbonato de glicerol, um solvente muito versátil, que pode também servir como precursor para a produção de policarbonatos biodegradáveis (Monteiro et al., 2018; Jariah et al., 2021; Mardianti et al., 2021; Maquiriaín et al., 2022;). A Tabela 1 apresenta os valores encontrados para os parâmetros de teor de alcalinidade e mostra o baixo nível de cloreto para a amostra purificada, estando muito abaixo dos 7% (m/m) tolerados segundo a BIO 1001.

Tabela 1. Dados da caracterização das amostras de glicerina purificada.

Parâmetros	Glicerina Purificada
Teor de Glicerol (%)	81,72 ± 2,82
Alcalinidade (%)	0,0117 ± 0,0029
Cloreto (%)	0,0003 ± 0,0001

Análise Espectroscópica: O espectro vibracional de absorção no infravermelho do glicerol P.A. (Figura 4) apresenta uma banda larga de absorção em 3275 cm⁻¹, característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois. As bandas em 2929 e 2874 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao modo de estiramento de ligações C-H. A absorção em 1653 cm⁻¹ corresponde à deformação angular (dobramento) do grupo -OH. A banda de absorção em 1408 cm⁻¹ pode estar relacionada à deformação angular -CH₂ e ainda, absorções em 1103 e 1029 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente. Essas bandas encontradas para o glicerol comercial, com 99,9% de pureza, estão de acordo com o que é apresentado na literatura para o espectro FTIR do glicerol (Nasir et al., 2017; Trzebiatowska et al., 2018; Gabhane et al., 2020; Tarique et al., 2021;). No espectro da glicerina bruta (Figura 5) observa-se o aparecimento de algumas bandas, das quais se pode destacar um

pico referente ao O-H característico dos álcoois em 3329 cm⁻¹, assim como a presença de grupo carbonila, caracterizado pela absorção em 1740 cm⁻¹. Há uma absorção em 1564 cm⁻¹ que pode estar associada vibrações de grupos aromáticos e, novamente, nota-se a presença de bandas de absorção em 1109 e 1028 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-O de álcoois. Após todo processo de purificação e refinamento com carvão ativado, o espectro vibracional de FTIR (Figura 6) apresenta umas bandas comuns ao que foi encontrado para o glicerol comercial (Khok et al., 2020). Como por exemplo, a larga absorção em 3269 cm⁻¹ característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois. Assim como as bandas em 2929 e 2885 cm⁻¹ referente a ligações CH e a absorção em 1656 cm⁻¹ corresponde à deformação angular do grupo hidroxila. Grupos pertencentes a contaminantes da glicerina bruta não aparecem no espectro da glicerina purificada, conforme esperado, indicando a eficiência da purificação e retirada de grupos contaminantes.

Análise Térmica: Nas Figuras 7, 8 e 9, observam-se os termogramas do glicerol P.A. e da glicerina obtida antes e após o processo de purificação, trazendo informações quanto à estabilidade térmica do material proveniente do biodiesel. Ao analisarmos o processo de degradação térmica do glicerol P.A., nota-se uma única etapa, que representa o processo de pirólise iniciado em aproximadamente 169°C, um comportamento esperado de acordo com a literatura (Striugas et al., 2017; Almazrouei et al., 2017; Nordin et al., 2020; Gonçalves et al., 2022). O termograma para essa amostra é apresentado na Figura 7. Para a glicerina bruta, o termograma - Figura 8 - revela que o material sofreu várias etapas de degradação, pouco definidas, com uma primeira perda de massa de cerca de 12%, tendo início à uma temperatura em torno de 50°C. Essa perda está associada com a remoção de água, metanol e provavelmente algumas outras substâncias voláteis devida o processo de fabricação de biodiesel, tais como, resíduos de catalisadores, sebo ou ácido graxo. Logo em seguida ocorre uma grande perda de massa, à 198°C, que corresponde a 28,84% da massa inicial. Essa perda de massa pode ser explicada pela decomposição de todo glicerol, seguida de outra etapa que pode estar relacionada a perda dos resíduos, como cinzas e sais à uma temperatura de 398 °C, correspondendo a 39,27% de perda de massa.

Para realizar a análise da glicerina purificada, após o tratamento com o carvão, a amostra foi colocada em estufa a uma temperatura

de 105 °C por 2 horas, a fim de remover o excesso de água. Ao observar o termograma dessa glicerina (Figura 9), nota-se o êxito no processo de purificação, uma vez que o comportamento, quanto às etapas de degradação, é bem similar ao observado para o glicerol P.A. Isso revela a eficiência na retirada de contaminantes encontrados na glicerina bruta, oriundos do biodiesel, resultando em um material que teve a estabilidade térmica reestabelecida.

Conclusão

O método aqui apresentado mostrou uma combinação de etapas para purificação e refinamento da glicerina bruta. Através deste método, foi possível obter um material com, aproximadamente, 82% de teor de pureza. A glicerina purificada apresentou características semelhantes ao glicerol P.A., encontrado comercialmente com teor de pureza de 99,9%.

Através de diferentes caracterizações, em especial a análise térmica, pouco explorada na literatura quanto ao estudo da purificação da glicerina, verificou-se que o material obtido apresentou parâmetros muito similares ao que é esperado para o glicerol puro comercial, com dados bem estabelecidos na literatura, além de partir da reutilização do subproduto que é gerado na produção do biodiesel, contribuindo com a sustentabilidade do processo de produção do biocombustível proposto pela BERSO.

Agradecimentos

Os autores agradecem à BERSO-UFPE por ter cedido a glicerina bruta gerada em suas produções de biodiesel. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

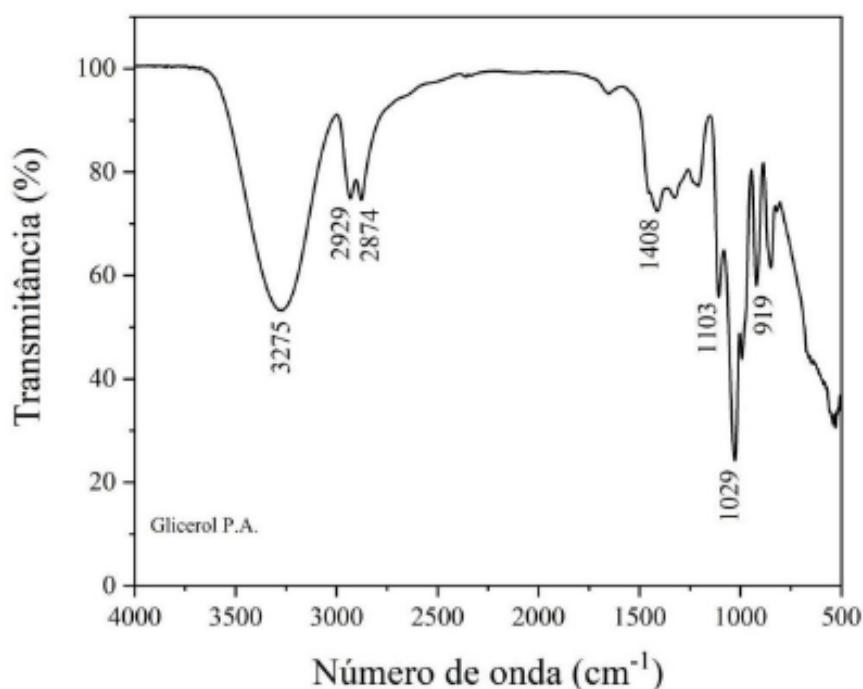


Figura 4. Espectro FTIR do Glicerol P.A. com teor de pureza de 99,99%.

Revista Brasileira de Geografia Física v.15, n.05 (2022) 2226-2237.

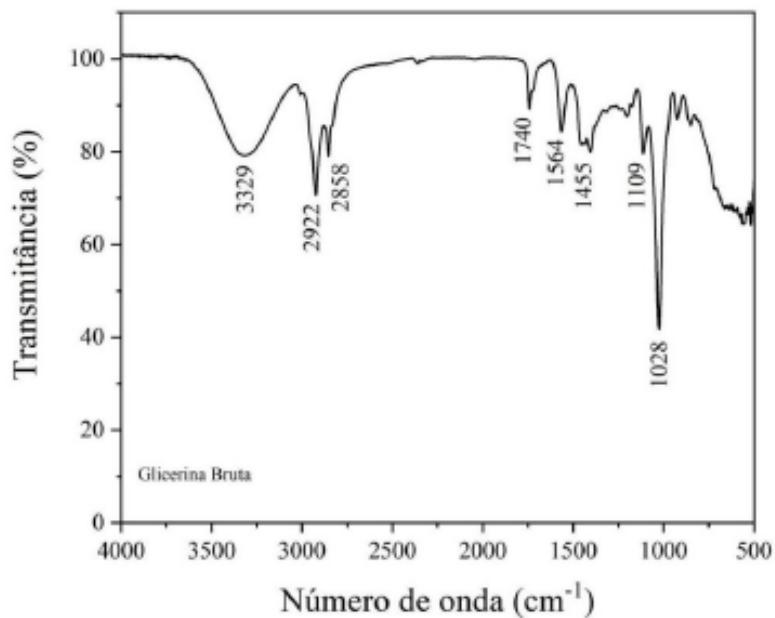


Figura 5. Espectro FTIR da glicerina bruta obtida através da produção do biodiesel.

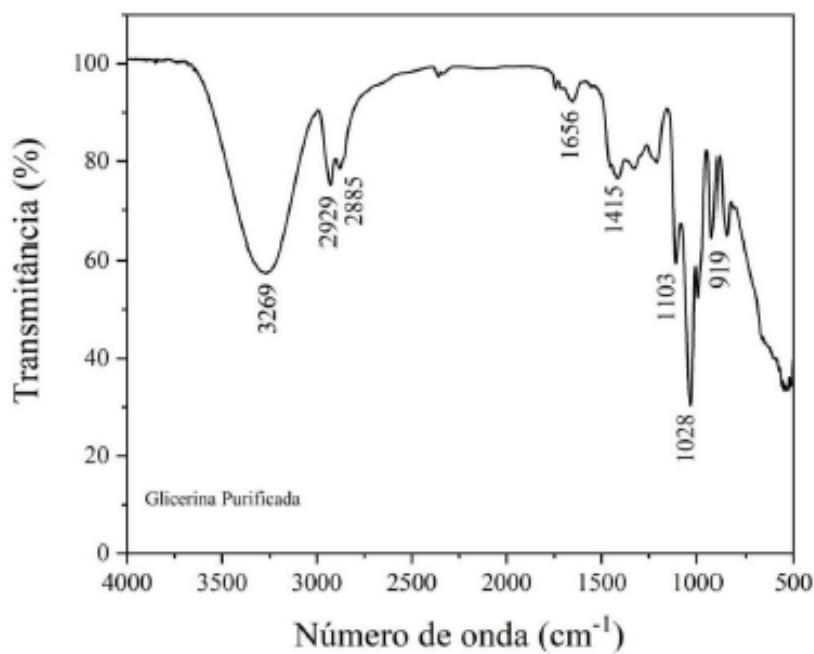


Figura 6. Espectro FTIR da glicerina purificada.

Revista Brasileira de Geografia Física v.15, n.05 (2022) 2226-2237.

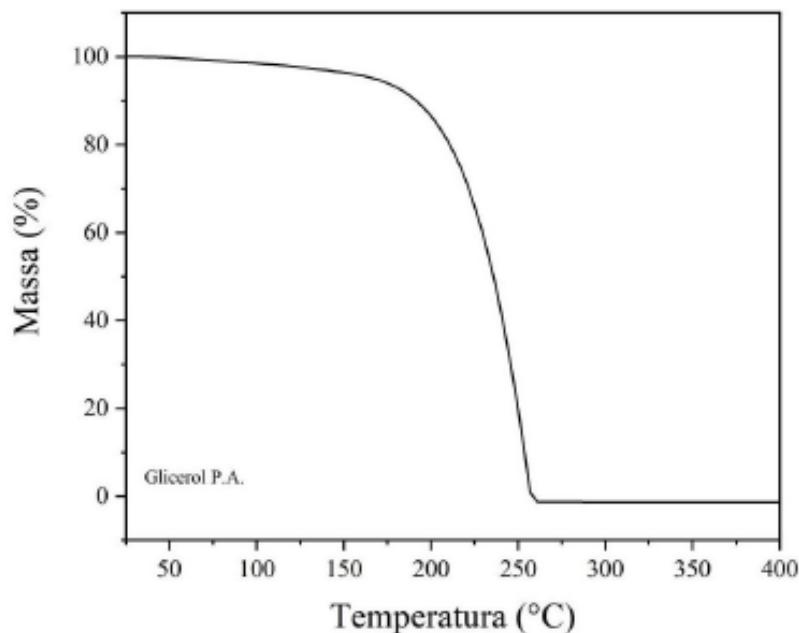


Figura 7. Termograma do glicerol P.A. com teor de pureza de 99,99%.

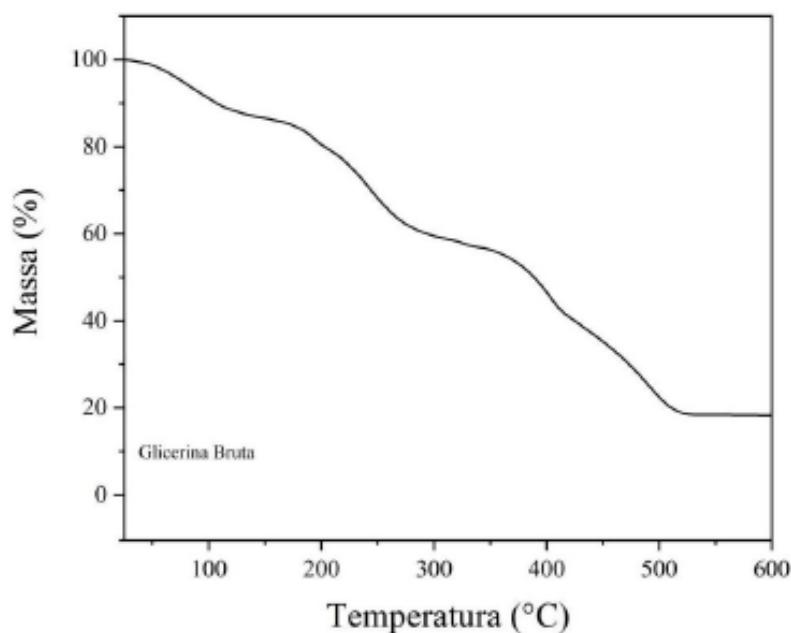


Figura 8. Termograma da glicerina bruta obtida a partir da produção do biodiesel.

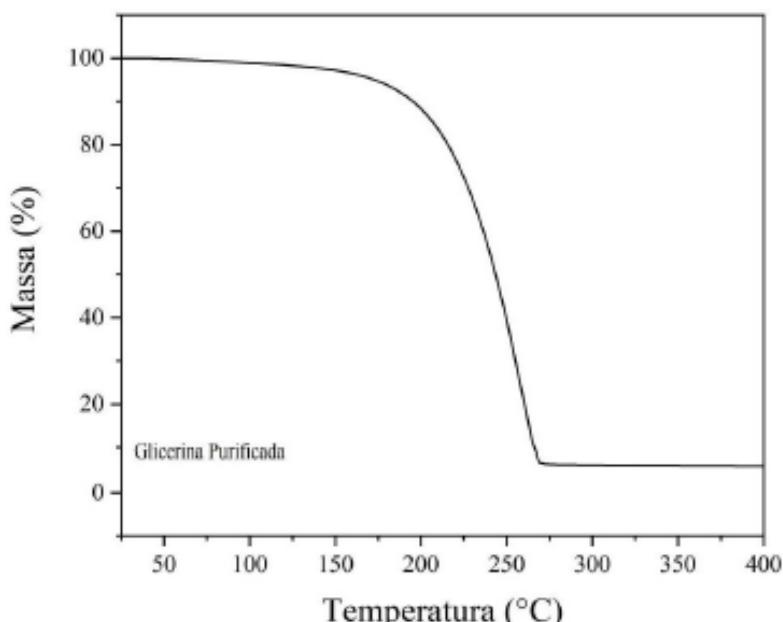


Figura 9. Termograma da glicerina loira obtida após a purificação.

Referências

- Adeniyi, A.G., Ighalo, J.O., 2019. A review of steam reforming of glycerol. *Chemical Papers*, 73, 2619–2635.
- Almazrouei, A., El Samada, T., Janajreh, I., 2017. Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol. *Energy Procedia*, 142, 1699-1705.
- Amala, F., Nugroho, R., Lestari, S., 2022. The Effect of Glycerin Application on The Surface of Microhybrid Composite Resin to Its Compressive Strength with Immersed in Pure Coffee Solution. *Journal of Indonesian Dental Association*, 5, 15-19.
- Ardi, M.S., Aroua, M.K., Awanis Hashim, N., 2015. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164-1173.
- Aroua, MK, Cognet, P., 2020. Editorial: From Glycerol to Value-Added Products. *Frontiers in Chemistry*, 8, 69.
- Ayoub, M., Inayat, A., Hailegiorgis, S.M., Bhat, A.H., 2016. Synthesis of alumina based alkaline catalyst for biodiesel-derived glycerol to polyglycerol. *Advanced Materials Research*, 1133, 33-37.
- Barrios, C.C., Álvarez-Mateos, P., Urueña, A., Diez, D., García-Martín, J.F., 2021. Experimental Investigation on Emissions Characteristics from Urban Bus Fueled with Diesel, Biodiesel and an Oxygenated Additive from Residual Glycerin from Biodiesel Production Processes, 9, 987.
- Bhatia, S.K., Bhatia, R.K., Jeon, J., Pugazhendhi, A., Awasthi, M., Kumar, D., Kumar, G., Yoon, J., Yang, J., 2021. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. *Fuel*, 285, 119117.
- Bialik-Wąs, K., Pluta, K., Malina, D., Barczewski, M., Malarz, K., Mrozek-Wilczkiewicz, A., 2021. The Effect of Glycerin Content in Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels for Wound Dressing Application. *International Journal of Molecular Science*, 22, 12022.
- Bilck, A.P., Müller, C.M.O., Olivato, J.B., Mali S., Grossmann M.V.E., Yamashita F., 2015. Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films. *Polímeros*, 25, 331-335.
- Chiosso, M.E., Casella, M.L., Merlo, A.B., 2020. Synthesis and catalytic evaluation of acidic carbons in the etherification of glycerol obtained

- from biodiesel production. *Catalysis Today*. Chong, C.C., Aqsha, A., Ayoub, M., Sajid, M., Abdullah, A.Z., Yusup, S., Abdullah, B., 2020. A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100859.
- Chol, C.G., Dhabhai, R., Dalai, A.K., Reaney, M., 2018. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Processing Technology*, 178, 78-87.
- Chozhavendhan, S., Karthiga Devi, G., Bharathiraja, B., Praveen Kumar, R., Elavazhagan, S., 2020. 9 - Assessment of crude glycerol utilization for sustainable development of biorefineries. Academic Press, 195-212.
- Chozhavendhan, S., Kumar, K.P., Sable, P., Subbaya, R., Devi, G.K., Vinoth, S., 2019. Substantial Purification of Waste Glycerol - A Byproduct of Biofuel Industry its Product Characterization. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 12(2), 649-652.
- Foo, T.M., Kim, T.P., Ng, S.C., 2022. A new conceptual process design and economic analysis of a fatty acids and glycerine production plant using palm oil. *Chemical Papers*, 76, 3471-3483.
- Gabhave, J., Kumar, S., Sarma, A.K., 2020. Effect of glycerol thermal and hydrothermal pretreatments on lignin degradation and enzymatic hydrolysis in paddy straw. *Renewable Energy*, 154, 1304-1313.
- Gonçalves, D., Bozzi Barbeiro, L., Tonon de Souza, P., 2022. Thermal stability of glycerol containing compounds from the biodiesel production chain. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Jariah, N.F., Hassan, M.A., Taufiq-Yap, Y.H., Roslan, A.M., 2021. Technological Advancement for Efficiency Enhancement of Biodiesel and Residual Glycerol Refining: A Mini Review. *Processes*, 9, 1198.
- Juchen, P.T., Barcelos, K.M., Oliveira, K., Ruotolo, L., 2022. Using crude residual glycerol as precursor of sustainable activated carbon electrodes for capacitive deionization desalination. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132209.
- Khok, Y.T., Ooi, C.H., Matsumoto, A., 2020. Reactivation of spent activated carbon for glycerine purification. *Adsorption*, 26, 1015-1025.
- Kumar, L.R., Yellapu, S.K., Tyagi, R.D., Drogui, P., 2020. Purified crude glycerol by acid treatment allows to improve lipid productivity by *Yarrowia lipolytica* SKY7. *Process Biochemistry*, 96, 165-173.
- Ladero, M., 2021. New Glycerol Upgrading Processes. *Catalysts*, 11, 103.
- Lopes, A.P., Canesin, E.A., Suzuki, R.M., Tonin, L.T.D., Palioto, G.F., Seixas, F.L., 2014. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais. *Revista Virtual de Química*, 6, 1564-1582.
- Mathew, G.M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendi, A., Sindhu, R., Pandey, A., Binod, P., 2021. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794, 148751.
- Mardianti, F.T., Sukaton, S., Sampoerno, G., 2021. Benefit of Glycerine on Surface Hardness of Hybrid & Nanofill Resin Composite. *Conservative Dentistry Journal*, 11, 28-31.
- Maquirriain, M.A., Neyertz, C.A., Querini, C.A., 2022. Crude glycerine purification by solvent extraction. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39, 235-249.
- Mena-Cervantes, V.Y., Hernández-Altamirano, R., Tiscareño-Ferrer, A., 2019. Development of a green one-step neutralization process for valorization of crude glycerol obtained from biodiesel. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 28500-28509.
- Monteiro, M.R., Kugelmeier, C.L., Pinheiro, R.S., Batalha, M.O., César, A.S., 2018. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109-122.
- Mahlia, T.M.I., Syazmi, Z.A.H.S., Mofijur, M., Abas, A.E., Bilad, M.R., Ong, H.C., Silitonga, A.S., 2020. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118, 109526.
- Nasir, N.F., Mirus, M.F., Ismail, M., 2017. Purification of crude glycerol from transesterification reaction of palm oil using direct method and multistep method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 243, 012015.
- Nezhad, M.K., Aghaei, H., 2021. Tosylated cloisite as a new heterofunctional carrier for covalent immobilization of lipase and its utilization for production of biodiesel from waste frying oil. *Renewable Energy*, 164, 876-888.
- Nomanbhay, S., Ong, M.Y., Chew, K.W., Show, P.L., Lam, M.K., Chen, W.H., 2020. Organic Carbonate Production Utilizing Crude Glycerol

- Derived as By-Product of Biodiesel Production: A Review. *Energies*, 13, 1483.
- Nordin, N., Othman, S., Rashid, S., Basha, R., 2020. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films. *Food Hydrocolloids*, 106, 105884.
- Oliveira, M., Ramos, A., Monteiro, E., Rouboa, A., 2022. Improvement of the Crude Glycerol Purification Process Derived from Biodiesel Production Waste Sources through Computational Modeling. *Sustainability*, 14, 1747.
- Sander, A., Kosak, M.A., Kosir, D., Milosavljevic, N., Vukovi, J.P., Magi, L., 2018. The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality. *Renewable Energy*, 118, 752-760.
- Soares Dias, A.P., Gomes Fonseca, F., Catarino, M., Gomes, J., 2022. Biodiesel Glycerin Valorization into Oxygenated Fuel Additives. *Catalysis Letters*, 152, 513-522.
- Striūgas, N., Skvorčinskienė, R., Paulauskas, R., Zakarauskas, K., Vorotinskienė, L., 2017. Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS. *Fuel*, 204, 227-235.
- Tarique, J., Sapuan, S.M., Khalina, A., 2021. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific Reports*, 11, 13900.
- Teoh, W.P., Chee, S.Y., Habib, N.Z., Bashir, M., Chok, V., Aun Ng, C., 2021. Chemical investigation and process optimization of glycerine pitch in the green production of roofing tiles. *Journal of Building Engineering*, 43, 102869.
- Thilakarathne, D., Viraj Miyuranga, K.A., Arachchige, U., Weerasekara, N., Jayasinghe, R., 2021. Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil in Laboratory Scale: A Review. *International Journal of Scientific Engineering and Science*, 5, 28-34.
- Trzebiatowska, P.J., Dzierbicka, A., Kaminska, N., Datta, J., 2018. The influence of different glycerine purities on chemical recycling process of polyurethane waste and resulting semi-products. *Polymer International*, 67, 1368-1377.
- Vaidya, G., Nalla, B.T., Sharma, D.K., Thangaraja, J., Devarajan, Y., Ponnappan, V., 2022. Production of biodiesel from phoenix sylvestris oil: Process optimisation technique. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 26, 100636.
- Veloso, M., Peruch, K., 2021. Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7, 01-15.
- Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., Karishma, S., 2022. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. *Fuel*, 316, 123379.
- Yanovych, V., Žitek, P., Hashemi-Dezaki, J.H., Polievoda, Y., 2021. Effect of vibration on the rheological properties of glycerin during its purification. *Journal of Vibroengineering*, 23, 1095-1108.
- Zahid, I., Ayoub, M., Abdullah, B.B., Nazir, M.H., Ameen, M., Zulqarnain, Yusoff, M.H., Inayat, A., Danish, M., 2020. Production of Fuel Additive Solketal via Catalytic Conversion of Biodiesel-Derived Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 290961-20978.