

**UNIVERSIDADE DE ARARAQUARA – UNIARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO
TERRITORIAL E MEIO AMBIENTE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MIRIAN BARBOSA DA SILVA RUFINO

**Purificação do Glicerol Bruto da Produção do Biodiesel em Resíduos Citrícolas
do Assentamento Rural Horto de Bueno de Andrada**

ORIENTADOR (a): Prof.^a Dr.^a SANDRA I. MAINTINGUER
CO-ORIENTADOR: Prof.^a Dr.^a MARIA LUCIA RIBEIRO

ARARAQUARA- SP
2021

MIRIAN BARBOSA DA SILVA RUFINO

**Purificação do Glicerol Bruto da Produção do Biodiesel em Resíduos Citrícolas
do Assentamento Rural Horto de Bueno de Andrada**

Dissertação de Mestrado a ser apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente, da Universidade de Araraquara – UNIARA – para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente.

Área de Concentração: Desenvolvimento Territorial e Alternativas de Sustentabilidade

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Sandra I. Maintinguer
Co-Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Maria Lucia Ribeiro

ARARAQUARA- SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

R865p Rufino, Mirian Barbosa da Silva

Purificação do glicerol da produção do biodiesel em resíduos citrícolas do Assento Rural Horto de Bueno de Andrada/Mirian Barbosa da Silva Rufino. – Araraquara: Universidade de Araraquara, 2022.

92f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente- Universidade de Araraquara-UNIARA

Orientador: Profa. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer

1. Agricultura familiar. 2. Biocombustível. 3. Resíduos orgânicos.
4. Resinas adsortivas. I. Título.

CDU 577.4

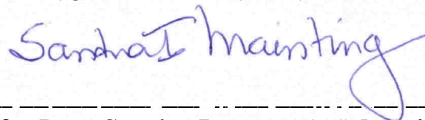
FOLHA DE APROVAÇÃO

NOME DO(A) ALUNO(A): *Mirian Barbosa da Silva Rufino*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente, curso de Mestrado, da Universidade de Araraquara – UNIARA – como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente.

Área de Concentração: Desenvolvimento Territorial e Alternativas de Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Sandra Imacuiada Maintinguer
UNIARA - Araraquara



Profa. Dra. Darlene Aparecida de Oliveira Ferreira
UNESP – Rio Claro



Prof. Dr. Rodrigo Sequinel
UFPR – Setor Palotina

Araraquara – SP 24 de fevereiro de 2022

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre presente, me fortalecendo a cada dia para que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

À minha família, que sempre estive ao meu lado, me incentivando nos momentos difíceis, em especial aos meus filhos Helivelton e Hainy, que compreenderam a minha ausência, enquanto me dedicava à realização da dissertação.

Ao meu companheiro para a vida toda, Cesar Rufino, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado desde início da minha formação, por toda paciência e pelo amor dedicado, um presente de Deus em minha vida, uma pessoa que tenho o privilégio de conviver.

À co-orientadora, Profa. Dra. Maria Lucia Ribeiro, com suas sugestões, correções e apoio incondicional durante o mestrado.

À minha orientadora, Profa. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer, que mesmo a distância e sem nos conhecermos pessoalmente, desempenhou tal função com paciência e dedicação, conduzindo o trabalho com correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho desse projeto. Obrigada por acreditar em mim.

Aos docentes e pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente, que durante as bancas de seminários de Projeto e de Dissertação muito me ajudaram na condução e finalização da dissertação.

Ao Instituto Federal de São Paulo - Campus Matão, pela parceria que possibilitou a realização da parte experimental no laboratório de química.

À minha colaboradora e amiga Prof.^a Dr.^a Jane Karla F. B. Machado, por me auxiliar na parte experimental deste trabalho, sempre com paciência e extrema educação, pelo apoio contínuo, por sua motivação e imenso conhecimento.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente, da Universidade de Araraquara – UNIARA, nas pessoas Silvinha e Ivani que sempre foram tão pacientes, gentis e prestativas.

Ao do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Meio Ambiente, da Universidade de Araraquara.

A CAPES pela bolsa Mestrado.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho obrigada.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”

Albert Einstein

RESUMO

Os assentamentos rurais possuem uma diversidade muito grande de culturas agrícolas que geram rendas às famílias assentadas. Porém algumas culturas, como as citrícolas, enfrentam dificuldades acessar o mercado, mesmo com a intermediação de programas específicos para agricultura familiar. Além disso, boa parte dos resíduos citrícolas como frutos, cascas e folhas são dispostos no ambiente, sem tratamento prévio ou reaproveitamento, permanecendo no campo até a sua deterioração gradual. O glicerol é o principal resíduo gerado na produção do biodiesel, que contém muitos contaminantes como água, sais inorgânicos álcoois, sabões e ácidos graxos livres, exigindo purificação para ser utilizado em diversos setores comerciais e industriais. Além disso, a cada 100 kg de biodiesel produzidos são gerados 10 kg desse resíduo. Os grandes desafios das refinarias é obter um glicerol de maior pureza, com baixo custo. Desse modo, alternativas sustentáveis poderiam ser implementadas no reaproveitamento dos resíduos orgânicos citrícolas para a formação de resinas cítricas e assim serem aplicadas na purificação do glicerol bruto. Nesse sentido, o presente estudo foi dividido em 3 capítulos onde foram estudados os cultivos citrícolas do assentamento rural de Bueno de Andrada e os seus resíduos gerados; o glicerol bruto gerado nas usinas de biodiesel como principal gargalo da geração desse resíduo e seus contaminantes que não podem ser dispostos no ambiente e; testes preliminares de purificação do glicerol bruto em resinas cítricas obtidas a partir dos resíduos citrícolas do assentamento rural do Horto de Bueno de Andrada. Foram verificadas possibilidades de aplicações na purificação do glicerol bruto, por técnica de adsorção, com as resinas cítricas obtidas. Os resultados obtidos pelas resinas cítricas do limão cravo que passaram por tratamentos térmicos e químicos foram satisfatórios para a purificação do glicerol bruto. Entretanto novos testes necessitam ser realizados para a obtenção de eficiências mais elevadas no processo adsortivo dos contaminantes contidos no glicerol bruto.

Palavras-chave: agricultura familiar, biocombustível, resíduos orgânicos, resinas adsortivas.

ABSTRACT

Rural settlements have a very large diversity of agricultural crops that generate income for settled families. However, some cultures, such as citrus, face difficulties in accessing the market, even with the intermediation of specific programs for family farming. In addition, much of the citrus residues such as fruits, peels and leaves are disposed of in the environment, without previous treatment or reuse, remaining in the field until their gradual deterioration. Glycerol is the main residue generated in the production of biodiesel, which contains many contaminants such as water, inorganic salts, alcohols, soaps and free fatty acids, requiring purification to be used in various commercial and industrial sectors. In addition, for every 100 kg of biodiesel produced, 10 kg of this residue are generated. The major challenges for refineries are to obtain higher purity glycerol at low cost. In this way, sustainable alternatives could be implemented in the reuse of organic citrus residues for the formation of citrus resins and thus be applied in the purification of crude glycerol. In this sense, the present study was divided into 3 chapters where the citrus crops of the rural settlement of Bueno de Andrada and their generated residues were studied; the crude glycerol generated in biodiesel plants as the main bottleneck in the generation of this residue and its contaminants that cannot be disposed of in the environment and; preliminary tests for the purification of crude glycerol in citrus resins obtained from citrus residues from the rural settlement of Horto de Bueno de Andrada. Possibilities of applications were verified in the purification of crude glycerol, by adsorption technique, with the obtained citrus resins. The results presented by citrus resins from Rangpur limes that underwent thermal and chemical treatments were satisfactory. However, new tests need to be performed to obtain higher efficiencies in the adsorptive process of the contaminants contained in the crude glycerol.

Keywords: family farming, biofuel, organic waste, adsorptive resins.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 — Mapa da localização do assentamento Mote Alegre	24
Figura 2 – Morfologia de frutas cítricas: (a) Laranja e; (b) Limão	29
Figura 3 – Composição do limão.....	29
Figura 4 – Renda das famílias do assentamento Horto Bueno de Andrada	31
Figura 5 – Citricultura no Assentamento Bueno de Andrada em cultivos de: (a) poncã; (b) lima da pérsia; (c) limão tahiti e; (d) limão cravo.	32
Figura 6 – Distribuição do cultivo de citros no assentamento Horto de Bueno de Andrada....	33
Figura 7 – Resíduos da citricultura no assentamento Horto de Bueno de Andrada deixado nos cultivos: (a) limão cravo e; (b) limão cravo e folhas.....	34

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Produção brasileira de Etanol	46
Figura 2 – Evolução das adições do Biodiesel ao Diesel.	47
Figura 3 – Obtenção de biodiesel.	48
Figura 4 – Estequiometria da reação de transesterificação de óleos vegetais e álcool com produção de biodiesel e glicerol	49
Figura 5 – Fórmula estrutural do glicerol.....	50
Figura 6 – Principais setores industriais de utilização de glicerinas	52

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Obtenção dos resíduos cítricos:.....	68
Figura 2 – Purificações do Glicerol em Resinas Cítricas:.....	71

Figura 3 – (a) Glicerol bruto (Glb), (b) Sistema bifásico da pré-purificação, (c) Glicerol pré-purificado (Glpp).....	73
Figura 4– Resíduos citrícolas processados: (a) Farelo dos resíduos citrícolas (b) resíduos após a granulometria.....	74
Figura 5 – Glicerol purificado pelo método A.....	76
Figura 6 – Glicerol purificado pelo método B em resinas sem tratamento	77
Figura 7 – Glicerol purificado pelo método B em resinas de tratamento ácido	77
Figura 8 – Glicerol purificado pelo método B em resinas carbonizadas a 450°C.....	78
Figura 9 – Glicerol purificado pelo método B em resinas básicas	78
Figura 10 – Glicerol purificado pelo método C em resinas carbonizadas a 450°C	79
Figura 11 – Glicerol purificado pelo método C em resinas ácidas.....	80
Figura 12 – Glicerol purificado pelo método C em resinas básicas	80
Figura 13 – Difrátogramas das resinas secas de laranja (RS_La), Limão cravo (RS_Lc) e Mistura citrícola (RS_Mc).	83
Figura 14 – Difrátogramas das resinas após tratamento químico ácido – básico: (a) resinas tratadas com solução básica de NaOH e; (b) resinas tratadas em solução ácida de H ₃ PO ₄ ...	84
Figura 15 – Difrátogramas das resinas carbonizadas a 350°C e 450°C	85
Figura 16 – Difrátogramas das resinas com tratamento térmico e químico impregnadas de glicerol: (a) resina de laranja; (b) resina de limão cravo; (c) resina de mistura citrícola	87

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1- Assentamentos rurais do Monte Alegre	25
--	----

CAPÍTULO 2

Tabela 1 - Tabela 1- Série histórica de políticas governamentais brasileiras aplicadas a biocombustíveis	45
--	----

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol	50
---	----

Tabela 3- Especificações do glicerol quanto à sua pureza.....	51
---	----

Tabela -- Principais características dos fenômenos de adsorção física e química.....	55
--	----

CAPÍTULO 3

Tabela 1 - Caracterização por análise imediata dos resíduos citrícolas	75
--	----

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do glicerol em purificações em resinas: Ácida (RA), Básica (RB) e carbonizada (Glpp) glicerol pré-purificado.....	82
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Justificativas	17
1.2 Objetivos.....	18
CAPÍTULO 1 Citricultura no Assentamento Rural do Horto de Bueno de Andrada: Cultivo, Comercialização e Gestão dos Resíduos Orgânicos Gerados	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 METODOLOGIA.....	22
3 PESQUISA DOCUMENTAL.....	22
3.1 Reforma Agrária e Formação dos Assentamentos: Breve Histórico.....	22
3.2 Formação do Assentamento Monte Alegre em Araraquara	24
3.3 Assentamento do Horto de Bueno de Andrada	25
3.4 Citricultura no Assentamento, frutas cítricas.....	28
4 PESQUISA EXPLORATÓRIA	30
4.1 Citricultura no Assentamento Horto Bueno de Andrada.....	30
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	36
6 REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO 2 Produção de Biocombustíveis Nacionais: o Biodiesel e a geração do glicerol bruto como principal resíduo gerado	40
1 INTRODUÇÃO	42
2 METODOLOGIA.....	42
3 REFERENCIAL TEÓRICO	42
3.1 Biocombustíveis e Regulamentação	42
3.2 Álcool no Brasil.....	44
3.3 Biodiesel no Brasil	46
3.4 Produção de biodiesel	48
3.5 Glicerol	49

3.6 Métodos de Purificação do Glicerol	53
3.6.1 Destilação	54
3.6.2 Troca Iônica	54
3.6.3 Adsorção	54
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
6 REFERÊNCIAS	56

CAPITULO 3 Purificação do Glicerol Bruto da Produção do Biodiesel em Resíduos Citrícolas do Assentamento Rural de Bueno de Andrada	62
1. INTRODUÇÃO	64
2 REFERENCIAL TEORICO	64
2.1Técnicas de purificação	64
2.2. Resinas Adsorptivas	65
3 MATERIAL E MÉTODO	66
3.1. Pré Purificação do Glicerol	66
3.2 Resíduos Cítricos	67
3.3 Preparo dos Resíduos Citrícolas	67
3.4 Caracterização dos resíduos citrícolas	68
3.5 Teor de Cinzas	68
3.6 Teor de Umidade	69
3.7 Teor de Lipídio	69
4. TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DOS RESÍDUOS CITRICOLAS	70
4.1 Preparo dos Resina Carbonizadas	70
4.2 Preparo das Resinas Acido e Básico	70
4.2.1 Tratamento Ácido	70
4.2.2 Tratamento Básico	70
4.3 Purificação do Glicerol com Resíduos Citrícolas	71
4.3.1 Métodos utilizados para a purificação do glicerol	71

4.4 Caracterização físico-química do glicerol	72
4.4.1 Determinação do pH – Potenciômetro.....	72
4.4.2 Determinação da Viscosidade e Densidade – Viscosímetro.....	72
4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1 Pré-purificação do glicerol bruto	71
5.2 Obtenção do Glicerol.....	73
5.3 Caracterização por Análise Imediata	74
5.4 Purificação do Glicerol em Resinas cítricas.....	75
5.5 Caracterização físico-química do glicerol Purificado	81
5.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	82
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	89
8 CONCLUSÕES.....	92

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos mais importantes produtores mundiais de frutas cítricas, especialmente laranjas e limões, com notoriedade ao limão Tahiti, uma variedade híbrida, resultante do cruzamento do limão Siciliano com a Lima-da-Pérsia, recebendo também o nome, principalmente na Europa, de Lima Ácida ou Lima Ácida Tahiti (ITACITRUS 2010). Destacando que a maior produção cítrica no país é de laranjas.

Os resíduos da citricultura brasileira são gerados desde o seu cultivo até o processamento industrial. Além disso, causam impacto ambiental muito preocupante, incentivando pesquisas voltadas para a reutilização de resíduos agroindustriais da citricultura nacional, uma vez que o país tem se destacado como o maior produtor mundial de cítricos.

Os assentamentos rurais são formados por pequenos agricultores que, em sua maioria, produzem no sistema multi-cultivos de frutas, legumes, hortaliças entre outros. No entanto, enfrentam entraves no comércio de hortifrútiis, mesmo com a ajuda de Políticas Públicas, com destaque para os cultivos cítricos.

O assentamento do Horto de Bueno de Andrada, localizado na cidade de Araraquara interior do estado de São Paulo, tem potencial para o cultivo cítrico, devido ao número de pés encontrados não estarem distribuído igualmente em todos os lotes e principalmente pela implantação de indústrias de sucos cítricos instalados na região central do Estado de São Paulo. Entretanto, os resíduos gerados têm causado impacto ambiental, como a proliferação de doenças e pragas para outras culturas, tornando necessário o seu aproveitamento para minimizar tais efeitos causados.

A produção de biodiesel tem crescido nos últimos anos no Brasil e é regida, por leis governamentais com porcentagens crescentes deste biocombustível à matriz energética brasileira, visando substituir gradativamente o óleo diesel de origem fóssil.

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil iniciou, através da Lei nº 11.097 no ano de 2005. Entretanto, a mistura do biodiesel ao diesel se tornou mandatória a partir de 2008 (GUABIROBA et al., 2017). Nesse sentido, uma escala gradativa de aumentos nas adições do biodiesel ao diesel foi ocorrendo, através de leis governamentais, incentivando as usinas de biodiesel a elevarem seu potencial de produção (CÉSAR et al., 2019) e, até o ano de 2019 foram praticados 10% de tais adições (“ANP”, 2019; GUABIROBA et al., 2017). De acordo com ANP, (2021) em março/2021, a adições de biodiesel ao diesel foi aprovada para 13%,

porém em setembro/2021 o Conselho Nacional de Política Energética – CNPE aprovou a redução do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil de 13% para 10%. Mesmo assim, perspectivas têm mostrado que poderão ocorrer adições de 15% em 2025 e 20% em 2030 (CÉSAR et al., 2019, ANTONIOSI et al. 2019).

De acordo com Rodrigues, (2021) a formação de biodiesel com as matérias-primas de primeira geração se tornaram populares, principalmente nos países mais desenvolvidos economicamente, como os óleos de palma, soja, girassol, canola, amendoim, coco, etc. Entretanto a exploração de resíduos para a obtenção de biodiesel pode ser útil para reduzir o custo da matéria-prima, o que torna o processo econômico, uma vez que a utilização de óleos vegetais virgens representa 80 % do custo da produção total de biodiesel. Como forma de fornecer vantagens econômicas à produção do biodiesel, o óleo de cozinha é considerado uma aplicação ambientalmente sustentável, servindo como matéria-prima para a obtenção deste biocombustível, uma vez que é observada a redução de custos da produção de 60-70 % (RODRIGUES et al. 2020). Para Rodrigues (2021) a utilização dos óleos residuais domésticos para a obtenção de biodiesel, possuem algumas limitações, que acabam por gerar um coproduto o glicerol bruto carregado de impurezas.

O glicerol bruto é o principal coproduto gerado na produção do biodiesel por reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal na presença de metanol ou etanol e catalisador ácido ou básico. Importante salientar que a cada 100 kg de biodiesel produzidos são gerados 10 kg de glicerol bruto (RODRIGUES et al. 2016). Entretanto, para que possa ser utilizado pela indústria farmacêutica e a alimentícia é necessário ser purificado, para a eliminação de impurezas como metanol, sabão, ácido graxo livre, triglicerídeo, tornando esse processo oneroso e inviável (RODRIGUES et al, 2020). Quando descartado na natureza na forma de resíduo, pode ser um poluente em potencial, já que em contato com corpos d'água dificulta a oxigenação dos ambientes aquáticos (SANTANA, 2017).

Uma alternativa seria utilizar resíduos citrícolas para purificação do glicerol bruto advindo da produção do biodiesel. Dessa forma, o glicerol bruto poderia ser reutilizado e reduzir problemas ambientais devido ao seu acúmulo, gerando benefícios mais rentáveis para a cadeia de produção do biodiesel (ALVES; RODRIGUES; MENDES, 2017).

Entre os métodos mais utilizados de purificação do glicerol bruto destacam-se a destilação e adsorção por resinas catiônicas e aniônicas; porém, ambos de custos elevados. Outros processos de pré-purificação têm sido utilizados através de lavagem com solvente,

acidificação e neutralização, seguida de purificação com carvão ativo e resinas catiônicas e aniônicas. Mas também são onerosos e sua viabilidade econômica deve ser analisada (MENDES; SERRA, 2012). A destilação do glicerol bruto também é um processo oneroso porque deve ser realizada em alto vácuo e a temperatura não deve ultrapassar 204°C, a fim de prevenir a sua polimerização e a decomposição em acroleína substância indesejada devido à toxicidade (FERREIRA, 2009 e CONSTENARO, 2009).

Nesse contexto, o presente estudo foi organizado em capítulos conforme descrito a seguir. No capítulo 1, *“Cultivos Citrícolas no Assentamento Rural do Horto de Bueno de Andrada: Aspectos Socioeconômicos e Ambientais”* são apresentados os resultados de pesquisa documental e exploratória nos lotes do assentamento rural do Horto de Bueno de Andrada, com enfoque para a citricultura praticada em seus lotes, além do destino dos resíduos orgânicos gerados. No capítulo 2, *“Produção de Biocombustíveis Nacionais: o Biodiesel e a geração do glicerol bruto como principal resíduo gerado”*, discute-se pesquisa documental sobre os biocombustíveis nacionais com ênfase no biodiesel e o seu principal resíduo gerado, o glicerol bruto, enfocando nos principais gargalos da geração desse resíduo e seus contaminantes que não podem ser dispostos no ambiente. No capítulo 3, *“Purificação do Glicerol Bruto da Produção do Biodiesel em Resíduos Citrícolas do Assentamento Rural Horto de Bueno De Andrada”*, apresenta os resultados de testes laboratoriais na obtenção das resinas cítricas, a partir dos resíduos orgânicos citrícolas gerados no assentamento em estudo, e em seguida a purificação e/ou clarificação do glicerol bruto oriundo de Usina Piloto de produção de biodiesel a partir de óleos domésticos reciclados.

Foram utilizados os resíduos citrícolas dos lotes do assentamento e seus rejeitos no preparo de resinas cítricas e testada a eficiência na purificação do glicerol bruto, oriundo da produção de biodiesel viabilizando o reaproveitamento desses dois importantes resíduos orgânicos gerados na agroindústria nacional.

1.1. JUSTIFICATIVA

Os cultivos de cítricos em assentamentos rurais como laranja, mexerica, lima da persa laranja lima, limão tahiti, limão cravo dentre outros são mantidos em lotes de assentamentos rurais. Entretanto, muito da produção é deixada no campo, em função da baixa qualidade comercial e, cada vez mais, se faz necessário, novas aplicações no reaproveitamento desses resíduos citrícolas descartados no meio ambiente.

Com o crescimento produtivo de biodiesel e a regulamentação da sua mistura ao diesel, a geração do glicerol bruto tem se elevado. Sua utilização em escala comercial é inviável, devido aos contaminantes nele contidos, principalmente álcoois, sabões e hidróxido de sódio. Uma alternativa seria a retirada dos seus contaminantes por processos de purificação.

Utilizar resíduos da citricultura dos assentamentos rurais, na purificação do glicerol bruto, advindo da indústria do biodiesel pode ser alternativa econômica, sustentável e viável.

1.2. OBJETIVOS

- Geral:

Investigar os cultivos citrícolas de assentamentos rurais frente aos seus resíduos orgânicos gerados e testar a sua aplicação na preparação de resinas cítricas como alternativa de destino sustentável para a purificação do glicerol bruto.

- Específicos

- obter resinas cítricas a partir de resíduos orgânicos gerados e coletados da citricultura nos lotes das famílias assentadas;
- caracterizar as resinas cítricas obtidas em análises-físico-químicas e;
- avaliar resinas cítricas na purificação do glicerol bruto obtido da produção de biodiesel por técnicas de adsorção.

Capítulo 1

Citricultura no Assentamento Rural do Horto de Bueno de Andrada: Cultivo, Comercialização e Gestão dos Resíduos Orgânicos Gerados.

RESUMO

A citricultura brasileira é uma das maiores do mundo e bem diversificada entre laranjas, limões, tangerinas, dentre outros que geram muitos resíduos desde o plantio até o seu processamento em indústrias. Os assentamentos rurais apresentam potencialidade favorável para o plantio de citrus em especial os limões tahiti e cravo, por serem frutas de fácil manejo, perene, além de possibilitar a multicultura. Entretanto, a comercialização do limão cravo é dificultada devido à qualidade do fruto. Nesse sentido, no presente capítulo foi realizada uma pesquisa documental e exploratória acerca do plantio citrícola e sua comercialização no assentamento do Horto de Bueno de Andrada, além de iniciar uma investigação sobre o destino dos resíduos citrícolas gerados nos lotes das famílias assentadas. Foi verificado que, a maioria dos lotes possuía cultivo citrícola. Partes reduzidas dos lotes tinham dedicado sua produção à comercialização em feiras-livres e para agroindústria. Com relação aos resíduos orgânicos gerados, na maioria dos lotes, os frutos permaneciam no campo até a sua deterioração gradual. Foi verificado ainda, na minoria dos lotes, o seu reaproveitamento na fertilização dos cultivos citrícolas e na alimentação de animais. Alternativas sustentáveis poderão ser implementadas como o seu destino para a formação de resinas adsorptivas que poderiam ser usados na purificação do glicerol bruto, que é o principal resíduo orgânico gerado na fabricação do biodiesel.

Palavras-chave: assentamentos rurais, cítricos, resíduos orgânicos, sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A formação dos assentamentos rurais no Brasil ocorreu no início da década de 1980 com a ocupação de terras improdutivas, privadas ou públicas por trabalhadores rurais desempregados que buscavam melhores condições de moradia e alimentação. SILVA (2007).

A citricultura nos assentamentos é encontrada com facilidade e de forma diversificada, com destaque para o cultivo do limão cravo devido à simplicidade do manejo e nenhum investimento.

A região de Araraquara se beneficia de condições climáticas favoráveis para o cultivo da citricultura nacional. Aliado a este importante fator, as maiores empresas dedicadas ao beneficiamento citrícola se encontram localizadas nesta região central do estado de São Paulo. Como consequência, os assentamentos rurais localizados nas proximidades de Araraquara, concentram um plantio considerável de frutas cítricas, incentivados pelas facilidades econômicas neste cultivo. De acordo com LUPA - Levantamento das Unidades Produtivas Agrícolas, no ano de 2008, os assentamentos da região de Araraquara contemplavam uma área agrícola total de 90 mil ha, com cultivos dominados para a exportação de seus produtos, principalmente a cana de açúcar com plantações em, aproximadamente, 49 mil ha, além de 6 mil ha ocupados com o cultivo da laranja. (FERRANTE et al., 2012).

Os resíduos da citricultura brasileira são gerados desde o seu cultivo até o processamento industrial. Além disso, causam um impacto ambiental muito preocupante, fazendo com que o aproveitamento seja imprescindível para minimizar os efeitos causados. (GERHARDT et al., 2012),

Pesquisas voltadas para a reutilização de resíduos agroindustriais da citricultura nacional devem ser desenvolvidas, uma vez que o país tem se destacado como um dos maiores produtores mundiais de cítricos. (SILVA et al., 2021)

Neste sentido o presente estudo investigou a citricultura no assentamento de Bueno de Andrada, região central do Estado de São Paulo, além de apontar uma alternativa sustentável para reaproveitamento dos seus resíduos deixados no campo.

2. METODOLOGIA

A investigação da citricultura do Assentamento Rural do Horto de Bueno de Andrada – Araraquara - SP foi apoiada em pesquisa documental e exploratória, conforme descrito a seguir.

A pesquisa documental foi realizada a partir de revisão bibliográfica sobre Reforma Agrária no Brasil, a formação do assentamento Monte Alegre e do Assentamento do Horto de Bueno de Andrada – Araraquara - SP, em periódicos científicos constantes nas plataformas CAPES, Fundação ITESP (Instituto de Terras do Estado de São Paulo), dentre outros documentos que abordem o tema.

A pesquisa exploratória foi realizada no Assentamento Rural do Horto de Bueno de Andrada, com base em observações visuais, registros fotográficos e visitas aos seus lotes, com a finalidade verificar o plantio e o desenvolvimento da citricultura, buscando desvendar a logística envolvida nas suas plantações, ciclo comercial, além da geração e destino dos resíduos orgânicos gerados em seus cultivos.

A escolha do assentamento do Horto de Bueno de Andrada deu-se pelo fato da pesquisadora ser moradora em um dos lotes desse assentamento.

3. PESQUISA DOCUMENTAL

3.1 Reforma Agrária e Formação dos Assentamentos: Breve Histórico

Os assentamentos rurais se formaram no Brasil em função das lutas pela reforma agrária que se intensificou no início da década de 1980. O assentamento rural é definido como um conjunto de unidades agrícolas independentes entre si, instaladas pelo INCRA - Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária - onde originalmente existia um imóvel rural que pertencia a um único proprietário. Cada uma destas unidades é chamada de parcelas, lotes ou glebas e entregues a uma família sem condições econômicas, para adquirir e manter um imóvel rural por outras vias. (INCRA, 2020).

Em termos legais, foi a Constituição Federal de 1988 que introduziu o conceito da função social da propriedade tornando-se possível a desapropriação, com fins de reforma agrária, favorecendo o surgimento dos assentamentos (unidades produtivas de Reforma Agrária). (LOPES et al., 2015). Entretanto, houve algumas situações de conflito social nas ações agrárias governamentais sendo que, a formação em poucos assentamentos não esteve

associada a uma situação de conflito, transcorrida pela organização política dos trabalhadores interessados no acesso a terra, por meio da reforma agrária (SOUZA et al, 2008). Ocupações passaram a ser frequentes em vários pontos do Estado de São Paulo e do País. No plano institucional, o Estado Brasileiro sob pressão dos movimentos sociais do campo instituiu o Primeiro Plano Nacional de Reforma Agrária em 1985, alvo de críticas e de elogios. (FERRANTE et al., 2012).

Entretanto no Estado de São Paulo a integração de trabalhadores rurais na luta pela terra e as ocupações em áreas pertencentes ao governo obrigava o mesmo a conceder algumas áreas mantidas com plantações de eucaliptos. Souza et al (2008) verificou que estas áreas eram dominadas por empresas estatais como a Ferrovia Paulista S.A. (Fepasa), a Companhia de Desenvolvimento Agropecuário de São Paulo (Codasp), a Companhia Energética de São Paulo (Cesp) e a Petrobrás. Outras empresas pertenciam ao governo do Estado de São Paulo. Além disso, outro grupo originou áreas de requisição de propriedades do Governo, que eram ocupadas há décadas por agropecuaristas, que transformaram estas áreas em grandes fazendas particulares; a maior parte delas improdutiva. Como consequência constituíram-se, os assentamentos estaduais sob a supervisão da Fundação ITESP (Instituto de Terras do Estado de São Paulo), criada em 1991, que assumiu atribuições do Departamento de Assentamento e de Regularização Fundiária (DAF), mantendo assim as atividades de assentamento e regularização fundiária num mesmo órgão.

A partir de 1999 a Lei 10.207, de 8 de janeiro, foi criada a Fundação Instituto de Terras do Estado de São Paulo “José Gomes da Silva” – ITESP, regulamentada pelo Decreto 44.294, de 4 de outubro. A criação da Fundação ITESP consolidava a experiência institucional paulista na reforma agrária, sendo sucessora natural e legal de toda uma sequência de órgãos estaduais ligados às questões agrárias e fundiárias (ITESP, 2007).

Para Ferrante, Barone e Durval (2012) a característica de luta pela Reforma Agrária nesta região (Araraquara SP) se estabeleceu a partir do contraponto do agronegócio com a possibilidade dos assentamentos, protagonizada pelos trabalhadores rurais que ora se vinculavam ao movimento sindicalista (em especial a FERAESP – Federação dos Empregados Rurais Assalariados do Estado de São Paulo), ora se ligavam aos movimentos sociais (em especial o MST - Movimento Sem Terra). Foi possível identificar, territorialmente, a disputa por estas instituições pelo maior agrupamento de pessoas nos assentamentos. O Sindicato dos Trabalhadores Rurais de Araraquara teve o maior recrutamento entre os assentamentos da cidade vinculando-se as ocupações de terras da

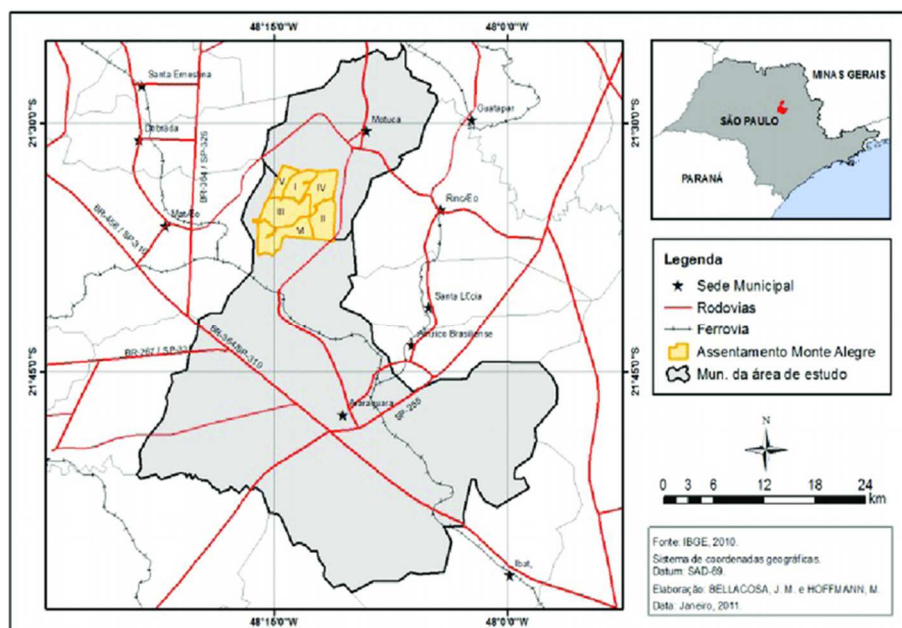
Companhia de Desenvolvimento Agropecuário de São Paulo (CODASP) e do Horto de Bueno de Andrada. Neste contexto surgiram os assentamentos na cidade de Araraquara entre eles Monte Alegre e o Horto de Bueno de Andrada.

3.2 Formação do Assentamento Monte Alegre em Araraquara

De acordo com Sotratti, Gallo e Sossae (2015) a Fazenda Monte Alegre foi comprada pelo Governo do Estado de São Paulo nos anos 1940 para a produção de madeira para a Estrada de Ferro Araraquarense. Entretanto, na década 1970, com a criação da FEPASA (Ferrovia Paulista S/A) a fazenda ficou ociosa, levando algumas empresas, financiadas pelo Governo Federal explorarem a madeira do local. Com o abandono das empresas em 1984 e a ocupação por trabalhadores rurais em 1985, advindos de várias cidades do Brasil, estas terras foram reedificadas para a Reforma Agrária.

Segundo Ferrante et al. (2012) as instalações do assentamento Monte Alegre iniciaram entre a primeira e segunda metade da década de 1980 na gestão do governador Franco Montoro, porém, a sua instalação completa só ocorreu dez anos mais tarde, na gestão do governador Mario Covas, com a formação do assentamento Horto de Bueno de Andrada e Horto de Sylvania (FIGURA 1).

Figura 1 – Mapa da localização do Assentamento Monte Alegre – Araraquara – Motuca – Matão – SP.



Atualmente o assentamento Monte Alegre é formado por 6 núcleos e dois Hortos (Horto de Silvania e o Horto de Bueno de Andrada). Primeiro foram instalados os assentamentos Monte Alegre I, II, III e IV, entre os anos de 1985 e 1986. Em seguida foram criados, em 1991, o assentamento V e, seis anos mais tarde, em 1997, os assentamentos Monte Alegre VI e o Horto de Bueno de Andrada. Finalizando, no ano 1998, o assentamento Horto de Silvania, localizado entre as cidades de Araraquara, Matão e Motuca continha 416 lotes distribuídos em 5.978,12ha (Tabela 1). (IPESP, 2020).

Tabela 1- Assentamentos rurais do Monte Alegre

Município	Assentamento	Data de Criação	Nº de Lotes	Área Total (ha)
Araraquara	Bueno de Andrada	mai/97	31	472,41
Motuca	Monte Alegre I	mai/85	49	726,00
Motuca	Monte Alegre II	out/85	62	857,70
Araraquara	Monte Alegre III	ago/86	76	1.099,56
Motuca	Monte Alegre IV	ago/86	49	679,35
Motuca	Monte Alegre V	out/91	34	483,76
Araraquara	Monte Alegre VI	mai/97	96	1.253,94
Matão	Silvânia	set/98	19	405,40
			416	5.978,12

Fonte: ITESP (2020)

3.3 Assentamento do Horto de Bueno de Andrada

Bueno de Andrada é um Distrito de Araraquara SP onde grande parte dos moradores são assalariados rurais, trabalham em fazendas e sítios da redondeza. Além disso, possui uma escola do campo, que atende aproximadamente 80% de alunos da área rural, uma estação ferroviária, uma igreja, uma praça, um posto policial, uma subprefeitura e, um pequeno fluxo comercial. O principal comércio é o “Bar e Merceria Freitas”, existente desde o final da década de 1960 e, atualmente, conhecido por produzir as famosas “coxinhas douradas”, além de outros pequenos comerciantes (alguns assentados e moradores do distrito que vendem seus produtos) e algumas dezenas de casas.

Borelli Filho e Souza (2013) inferiram que o Horto Bueno de Andrada pode ser considerado como um projeto de assentamento rural periurbano por se localizar entre o espaço rural e o urbano, estar próximo ao distrito de Bueno de Andrada, localizado entre as cidades de Araraquara e Matão – SP.

Ferrante et al. (2012) consideraram o Assentamento do Horto de Bueno de Andrada como um apêndice do grande projeto de Assentamento Monte Alegre, que foi fundado em maio de 1997, com 472,41 ha, composto de 31 lotes. Neste local havia uma casa sede, com rede elétrica, que era utilizada pelos assentados para reuniões, lazer e cultura.

No primeiro ano da fundação do Assentamento, em 1998, foi realizada a festa do milho pela comunidade, sessão de cinema (pois nos lotes não havia eletricidade) e ministrados cursos por profissionais de artesanato, tricô e aulas de ensino fundamental para adultos. Atualmente, a casa sede está abandonada, deteriorada e sem eletricidade, devido à falta de investimento pelo poder público e interesse dos próprios assentados.

De acordo com Barbosa et al. (2010), no início deste projeto de assentamento havia uma grande plantação de eucaliptos, porém a necessidade de utilização do solo pelos assentados promoveu um corte de madeira no local. Entretanto, a extração e o destocamento (retirada das raízes eucaliptos por máquinas) aconteceram de forma desenfreada e sem planejamento pelos assentados, por falta de orientação e conhecimento. Deste modo, com a expansão das áreas destocadas, as famílias foram diversificando as culturas plantadas. Apesar das dificuldades de cada um dos assentados, principalmente pela falta de eletricidade no primeiro ano de plantio, a colheita foi bem generosa neste assentamento. Tais fatos como o destocamento e limpeza de uma parte dos lotes (aproximadamente 1 ha) anteriormente à entrega dos mesmos aos acampados, que construíram casas ou barracos, existência do poço para a retirada de água com sarilho e criação de animais, alguns assentados já possuíam em outras propriedades (caseiros em sítios ou fazendas ou arrendatários), contribuíram para o sucesso na colheita.

Nesta época, os assentados preparavam a terra com calcário cedido pelo governo do Estado de São Paulo e as culturas eram bem diversificadas entre arroz, feijão, milho, e hortaliças etc. Entretanto, nos anos seguintes, as colheitas não foram bem sucedidas devido à falta de tratamento adequado do solo, empobrecido pela monocultura dos eucaliptos, após o destocamento total dos lotes, obrigando alguns integrantes das famílias assentadas a buscarem novas fontes de renda. Como consequência da saída da mão de obra efetiva para as cidades, os responsáveis pelos lotes, em idade avançada para o trabalho pesado, buscaram novos recursos de produção, iniciando, desta forma, as parcerias com as agroindústrias da região.

Barbosa et al. (2010) constatou que, no assentamento de Bueno de Andrada, as parcerias e o arrendamento com as agroindústrias foram realizadas para o plantio de cana-de-açúcar, milho e mandioca brava (para produção de farinha e polvilho), na criação de frango de

corte e gado leiteiro. As parcerias com as agroindústrias duraram 5 anos, durante o período de 2007 à 2012.

Segundo Borelli Filho e Souza (2013), as parcerias entre as agroindústrias e os assentados foram juridicamente fundamentadas pela Portaria ITESP nº 77/2004, que estabeleceu como obrigações dos arrendatários/fornecedores assentados a destinação de metade do lote familiar, equivalente a 6,4 hectares ao plantio de cana-de-açúcar por 18 meses. Além disso, os assentados comprometeram-se ainda a entregarem toda a produção advinda desta área de plantio da cana-de-açúcar (moagem ou mudas) para a unidade industrial, sob pena de responderem judicialmente por perdas, danos e multas. Ademais, incluía-se ainda sob sua responsabilidade o dever de planejar, efetuando todos os serviços, desde o preparo do solo até a colheita e transporte da cana-de-açúcar. O término dos contratos de arrendamento entre a agroindústria canavieira e as famílias assentadas ocorreu devido: contratos desiguais, perda de rentabilidade das famílias arrendatárias/fornecedoras, prejuízos à segurança alimentar e os índices reduzidos de produtividade dos assentados, estabelecidos hipoteticamente pela agroindústria.

Desta forma, a renda destas famílias diminuiu drasticamente. Algumas delas ainda contavam com trabalhos informais, benefícios do INSS e se dedicaram à criação de animais. Tais fatos, somado à perda da mão de obra familiar e/ou falecimento do titular, alguns assentados venderam o direito de uso da terra e se mudaram para a cidade.

Atualmente o assentamento do Horto de Bueno de Andrada é constituído de 31 lotes, de aproximadamente 12,9 ha cada, onde residem 72 famílias e já foram vendidas 14 benfeitorias (construções edificadas nos lotes). Tal fração corresponde a 45% do total dos lotes habitado por famílias.

A principal renda das famílias assentadas é variada entre a criação de animais, produção de hortaliças e alguns legumes, benefícios do INSS e, ainda, pequenas parcerias com a agroindústria. Porém, verificou-se o predomínio no cultivo de hortaliças, em cerca de 48% dos lotes. Além disso, muitos assentados se dedicam também ao cultivo citrícola, principalmente na obtenção de laranjas e limões. Tais produções têm sido comercializadas em feiras-livres e no comércio da região, além da participação na Agricultura Familiar (Programa de Alimentos).

3.4 A Citricultura no Assentamento, Frutas cítricas

As frutas cítricas, compreendidas principalmente por laranjas, tangerinas, limões, limas e pomelos, desempenham um papel importante na alimentação humana, principalmente sob a forma de fruta fresca e suco (REBEQUI et al., 2009).

A grande maioria das plantas cítricas, como os limões, limas e laranjas provêm da Ásia. O limoeiro era um simples arbusto que se espalhava espontaneamente nos campos compreendidos entre a Índia e o sudeste do Himalaia e foi levado, pelos árabes, da Pérsia para a Europa, havendo registros que datam sua presença ali já no século 15. No Brasil, a árvore chegou apenas na segunda década do século 20, quando por aqui ocorria a epidemia de gripe espanhola. Muito procurado por abrandar os efeitos da doença, nesta época o limão era vendido a "peso de ouro". Hoje, é comum encontrar a fruta em feiras, mercearias e supermercados durante o ano todo. (ITACITRUS, 2010)

O Brasil se destaca no cultivo mundial de cítricos. O Estado de São Paulo é o mais representativo, com 12,3 milhões de toneladas (73 % da produção nacional) (PACHIEGA et al., 2019).

O processamento de cítricos é baseado principalmente na extração de suco, deixando como resíduos: cascas (60-75 %), membranas segmentadas (30-35 %) e sementes (10 %) que são principalmente compostas por carboidratos altamente fermentáveis, correspondendo a milhões de toneladas geradas anualmente na produção do suco desta fruta. Assim, a disposição destes resíduos em aterros, além de ser dispendiosa, pode aumentar a geração de gás metano, causando graves impactos ambientais (TORQUATO et al., 2017).

A laranja (*Citrus aurantium*) é um fruto híbrido, da família Rutaceae, após o processamento para produção do suco, cerca de 40 a 60% de sua massa laranja é considerado resíduo. Morfologicamente, as laranjas são compostas por semente, gomo, endocarpo, flavedo e mesocarpo (albedo). No flavedo estão localizadas as células que contêm os carotenoides, responsáveis pela cor característica dos frutos cítricos, e as glândulas ricas em óleos essenciais que dão o odor da fruta. A camada branca formada pelo albedo é composta, majoritariamente, por pectina e hemicelulose. O bagaço da laranja é, majoritariamente, constituído de pectina, celulose e hemicelulose. (LICANDRO; ODIO, 2002)

A lima ácida, Tahiti (*Citrus latifolia*, Tanaka), é popularmente conhecida no Brasil como limão tahiti. É uma fruta de polpa espessa e firme, envolta por uma casca composta de duas frações distintas: o "flavedo" ou epicarpo e o "albedo" ou mesocarpo, facilmente

separáveis da polpa – fração comestível do fruto (CRUZ, 2016; BRITO et al, 2017) (Figura 2)

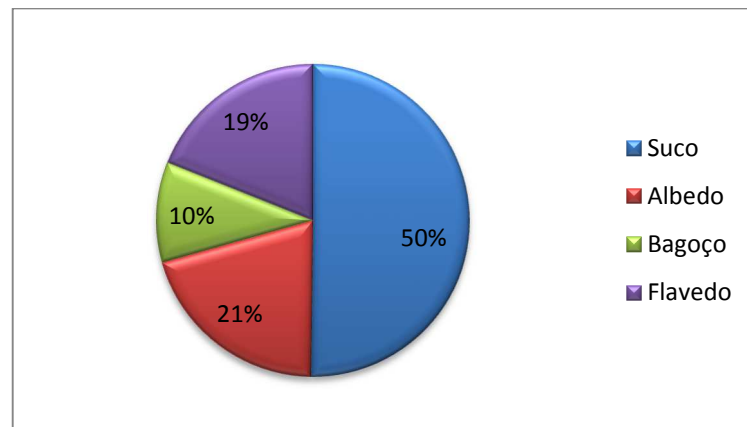
Figura 2 – Morfologia de frutas cítricas: (a) Laranja e; (b) Limão



Fonte: Adaptado de Cruz (2016) e Mendonça (2006)

De acordo com Brito et al, (2013) a avaliação físico-química e minerais da polpa e dos resíduos albedo, que tem uma grande parcela na constituição do limão, é uma alternativa considerável para agregar valor e reduzir os riscos ambientais dos descartes dos rejeitos (Figura 3).

Figura 3. Composição do limão



Fonte: Adaptado de Mendonça et al (2006)

O limão cravo é uma fruta de fácil manejo, produtividade perene e baixas perspectivas em relação às outras frutas. Além disso, o limão cravo é uma das frutas mais plantadas nos assentamentos. Entretanto, as culturas de limão cravo apresentam dificuldades para ser inserido no mercado consumidor, devido à sua qualidade não atender aos padrões exigidos para a sua comercialização. A qualidade do produto é de fundamental importância na comercialização, pois influencia diretamente os preços. Alguns aspectos como coloração da casca, tamanho do fruto, quantidade de suco, maturação e ausência de defeitos causados por

pragas ou doenças, são imprescindíveis para qualquer tipo de negociação. Com isto se perde muito do fruto no pé. Além disso, os resíduos orgânicos gerados como bagaço, casca, sementes e a própria fruta acabam não sendo devidamente reutilizados, para benefícios agrícolas e nem de forma lucrativa. (JUNQUEIRA, 2013).

Nos assentamentos existem plantios variados de cítricos, com destaque para os limões e laranjas, principalmente na região central do Estado de São Paulo, onde as condições climáticas são favoráveis, além das principais empresas de produção de sucos cítricos estarem aí localizadas geograficamente.

É importante salientar que não foi imposto aos moradores do Assentamento do Horto de Bueno de Andrada o cultivo de cítricos. Da mesma forma não houve apoio por quaisquer instituições públicas ou privadas para as plantações realizadas e cultivadas nos lotes. Desta forma, foi verificado que os assentados cultivavam os cítricos em seus lotes para consumo próprio, para vendas no varejo, principalmente em feiras-livre e comércios da região.

Entretanto, a região de Araraquara já foi uma grande produtora citrícola. Porém, devido às pragas, doenças e pomares envelhecidos no final da primeira década dos anos 2000, a cultura perdeu o espaço para a produção de cana de açúcar. Tal fato ocorreu principalmente na região do assentamento Monte Alegre e do Horto de Bueno de Andrada, apesar da localização de importantes agroindústrias no setor de produção de suco de laranja, conforme descrito anteriormente.

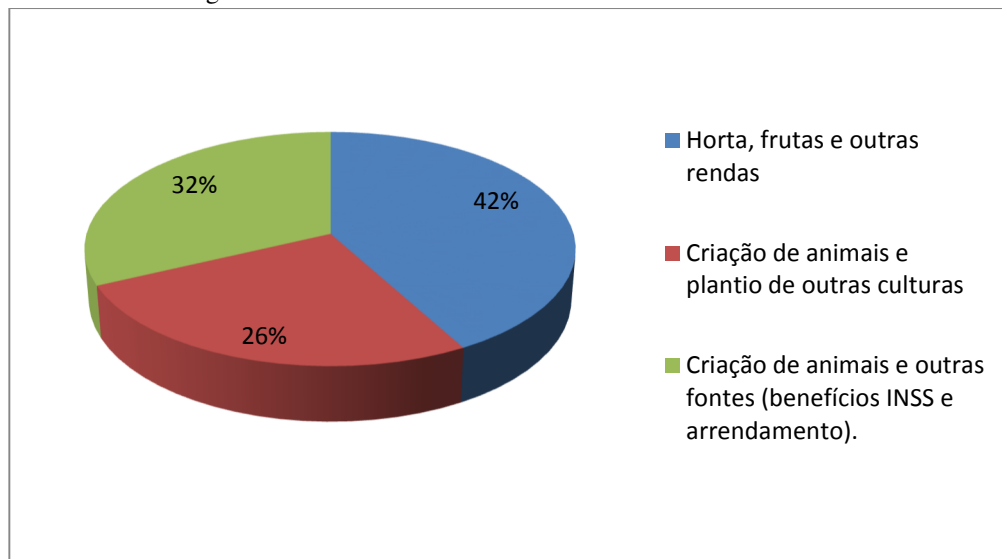
4. PESQUISA EXPLORATÓRIA

4.1 Citricultura no Assentamento Horto Bueno de Andrada

Da totalidade dos 31 lotes que compõem o assentamento do Horto de Bueno de Andrada, apenas 8 lotes não fizeram parte da descrição da presente pesquisa. Desta forma, nos 23 lotes do assentamento, foi verificada diversidade de culturas agrícolas, que geram renda às suas famílias, além da criação de animais, benefícios do INSS, dentre outros.

Na maioria dos lotes (43% do total) foi observado o cultivo de hortaliças, frutas, além de outras fontes de renda com trabalhos informais. Parte significativa dos lotes (32%) têm se dedicado à criação de animais (gado, aves e suínos) e em arrendamento realizado para a agroindústria. Ou seja, foi evidenciada a fruticultura na maioria dos lotes do assentamento (Figura 4).

Figura 4: Renda das famílias do assentamento Horto Bueno de Andrada



Fonte: Própria autora (2021)

De acordo com MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - a Agricultura Familiar foi formada por pequenos agricultores, assentados da reforma agrária, silvicultores, aqüiculturas, extrativistas e pescadores além de povos e comunidades tradicionais que se destacaram pela produção de milho, raiz de mandioca, pecuária leiteira, gado de corte, ovinos, caprinos, feijão, cana de açúcar, arroz, suínos, aves, café, trigo, mamona, fruticulturas e hortaliças. Tais ações foram apoiadas pela Lei 11.326, de 24 de julho de 2006, que determinou as normas para formulação da Política Nacional da Agricultura Familiar e os critérios para identificação deste público. De acordo com tal legislação, foi considerado agricultor familiar e empreendedor familiar rural aquele que praticava atividades no meio rural, possuía área de até quatro módulos fiscais, mão de obra da própria família, renda familiar vinculada ao próprio estabelecimento e gerenciamento do estabelecimento ou empreendimento pela própria família (MAPA, 2019).

Além disso, o agricultor familiar tem uma relação particular com a terra, seu local de trabalho, moradia e com a produção de subsistência destinada ao mercado. Mesmo assim, algumas culturas enfrentam dificuldades para entrar no mercado consumidor devido à concorrência com os grandes mercados, além da intervenção de intermediários. A mesma dificuldade na comercialização foi verificada em estudo realizado por Almeida (2017) com a fruticultura no assentamento Monte Alegre, para os principais cultivos comerciais de abacaxis, mangas e limões nos lotes. Tal fato foi decorrente por não haver escoamento na

produção, além das frutas serem comercializadas *in natura*, sem classificação e principalmente pela entrega aos intermediários a preços injustos.

As quantidades e a variação de citros no assentamento do Horto de Bueno de Andrada são relevantes e diversas, com destaque para o plantio de poncã, lima da pérsia, limão tahiti e limão cravo. Entretanto, a produção citrícola do assentamento é comercializada nos mercados, em feiras-livres e para as indústrias de sucos. Contudo, dificuldades foram observadas na inserção desta produção no mercado consumidor, devido à baixa qualidade da fruta, principalmente o limão cravo.

Nos 23 lotes visitados foram encontrados 330 pés de citros, variando entre limão tahiti, limão cravo, laranja e outros (poncã e mexeriquinha) que estavam distribuídos em: 162 limões tahiti, 107 limões cravo, 21 laranjas, 2 limões galego e 38 outros (Figura 5).

Figura 5 – Citricultura no Assentamento Bueno de Andrada em cultivos de: (a) poncã; (b) lima da pérsia; (c) limão tahiti e; (d) limão cravo.



(a)



(b)



(c)



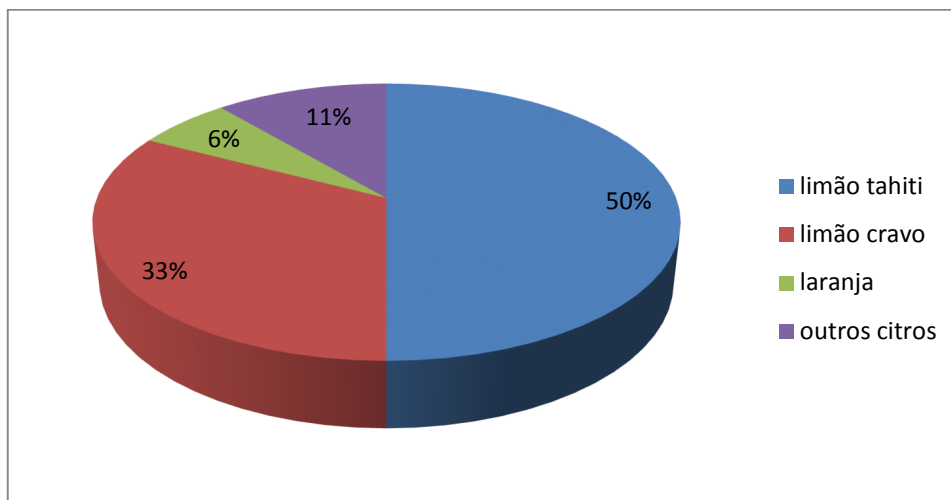
(d)

Fonte: Própria autora 2021

Foi verificado que a comercialização é muito reduzida para o limão cravo. Nos 23 lotes investigados para tal cultivo, apenas seis eram comercializados em feiras-livres e 16 produziam para consumo próprio. De forma semelhante o limão tahiti, são cultivados em 15 lotes. Foi verificado em 11 lotes o cultivo dos demais cítricos (poncã, lima da pérsia etc.), entretanto, a sua comercialização era praticada em apenas 3 lotes. No entanto, com relação ao cultivo de laranjas em 9 lotes pesquisados, sua totalidade era destinada para o consumo dos assentados.

Foi observada ainda a elevada quantidade de pés de limão tahiti plantados, porém em um número pequeno de lotes; com o seu cultivo concentrado em apenas 2 lotes. Tal fração totalizou 105 dos 162 pés de limão tahiti plantados, elevando desta forma, as porcentagens de produção citrícola no assentamento. Tal fato pode ser decorrente deste cultivo ser comercializado na agroindústria local (Figura 6).

Figura 6 – Distribuição do cultivo de citros no assentamento Horto de Bueno de Andrada



Fonte: Própria Autora 2021.

Os resíduos gerados no cultivo de cítricos do assentamento são folhas, frutos maduros e apodrecidos que caem no solo, frutos secos em sua maioria, que permanecem no campo até sua desintegração natural.

Nos 23 lotes foi observado que, apenas 4 lotes reutilizam os resíduos do limão como alimentação de animais ou adubo; mais especificamente, os frutos que caem do pé e permanecem no campo. Além disso, foi observado que, em apenas um lote eram reutilizados os resíduos orgânicos gerados da feira-livre. Tais cítricos eram comercializados e

posteriormente destinados para compostagem e fertilização do solo, aplicados diretamente em canteiros de hortaliças ou nos próprios cultivos (no solo, próximo aos pés de cítricos). Desta forma, na maior parte do assentamento, mais especificamente em 17 dos 23 lotes investigados, os resíduos orgânicos gerados são descartados sem critério ou permanecem no campo. (Figura 7)

Figura 7- Resíduos da citricultura no assentamento Horto de Bueno de Andrada deixados nos cultivos: (a) limão cravo e; (b) limão cravo e folhas



(a)



(b)

Fonte: Própria autora 2021

Alexandrino et al. (2007) destacou que apesar dos resíduos cítricos serem destinados para a ração animal, muitas dificuldades foram apontadas principalmente em função dos elevados teores de umidade, restringindo desta forma o seu transporte, armazenamento e demais aplicações.

Para Gerhardt et al. (2012), tanto no cultivo quanto no processamento de cítricos podem ser gerados grandes volumes de resíduos. O aproveitamento de resíduos agroindustriais é vital para que seja minimizado seu impacto ambiental. Por isso, é fundamental que sejam exploradas alternativas para sua utilização. Como o aproveitamento de óleo residual de frituras que já é utilizado para a produção de biodiesel. Em seu trabalho Rodrigues (2021) constatou que o uso de óleo residual doméstico para a produção de biodiesel é uma realidade em algumas indústrias brasileiras como a JBS Biodiesel que em 2018 cerca de 10 % da produção total de biodiesel foi do reaproveitamento de óleo de fritura usado, além de uma planta de produção de biodiesel em escala piloto no Instituto de Biotecnologia (Ibiotec) da Universidade de Araraquara- SP a partir de óleo residual doméstico, coletado de residências, escolas municipais e estabelecimentos comerciais. O

biodiesel gerado nesta unidade já abastece os caminhões da Cooperativa de Reciclagem Acácia (Cooperativa de Catadores de Materiais Recicláveis) do município.

Pereira et al. (2018) realizaram um estudo sobre o reaproveitamento dos resíduos citrícolas e verificou que na agroindústria de sucos cítricos, durante o seu processamento, na remoção do suco, praticamente 50% do fruto é considerado subproduto, principalmente devido à sua importância na composição das cascas e bagaços que contém compostos bioativos como os fenólicos e os flavonoides.

Além disso, pesquisas na geração de biocombustíveis como hidrogênio, etanol e metano, a partir de resíduos da citricultura nacional, também tem sido desenvolvidas, por processos biológicos em biorreatores, conforme descrito a seguir.

Torquato et al. (2017) testou a aplicação de água residuária do processamento industrial citrícola e a vinhaça citrícola que gerada durante a produção do Etanol 2G na geração de hidrogênio, em reatores anaeróbios em batelada. Seus resultados foram promissores nas gerações deste biocombustível.

Silva et al. (2021) avaliou a digestão anaeróbia de água residuária citrícola, visando à produção biológica de hidrogênio a partir de três inóculos: (1) *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, (2) *Clostridium beijerinckii* ATCC 10132 e (3) consórcio anaeróbio obtido da água residuária citrícola. No experimento realizado, em reatores anaeróbios em batelada alimentados com glicose e água residuária citrícola, separadamente, foram obtidas elevadas gerações dos biocombustíveis hidrogênio e etanol, além dos elevados consumos do resíduo citrícola.

Rodrigues et al. (2021) codigeriu glicerol bruto proveniente da produção do biodiesel e vinhaça citrícola advinda da geração do etanol 2G do processamento de cítricos, em reatores anaeróbios em batelada, em dois estágios sequenciais e obteve elevados consumos de ambos resíduos orgânicos, com consequente gerações dos biocombustíveis Hidrogênio e Metano.

Uma proposta sustentável para reaproveitamento dos resíduos de citrícolas dos assentamentos seria testar o seu poder de adsorção, uma vez que pesquisas com resíduos da citricultura das agroindústrias apontam para este caminho, por exemplo, no tratamento de efluentes de água, de corantes têxteis e na produção do etanol 2G.

Rezzadori et al. (2012) afirmou que a utilização dos resíduos citrícolas na extração da pectina e produção de ração animal, fertilizantes, além de óleos essenciais como o limoneno pode ser mais uma estratégia para a sua gestão ecologicamente correta.

Outra proposta na aplicação dos resíduos citrícolas seria testar a purificação do glicerol bruto (principal resíduo gerado na produção do biodiesel) por filtração a vácuo e filtração por coluna, empregando tais resíduos, principalmente cascas, bagaço e sementes, como material adsorvente, sem utilização de pré-tratamentos químicos (adição de soluções ácidas ou básicas).

Desta forma, muitos são os caminhos para a utilização dos resíduos orgânicos gerados na citricultura nacional, de forma sustentável, ambientalmente correta, agregando valor econômico e social, evitando dessa forma o seu crescente depósito nos campos de seu cultivo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É notável a evolução em todos os lotes dos assentamentos do Monte Alegre onde os barracos de lona foram substituídos por casas de alvenaria e da plantação de eucalipto substituída pela multicultura e estradas. Ao longo do tempo foram criadas as associações e cooperativas, com a participação ativa dos assentados, principalmente pelas mulheres que, em grande maioria, se apoderaram das responsabilidades de sua família, contudo ainda há famílias em situações de vulnerabilidades.

No assentamento do Horto de Bueno de Andrada também houve essas transformações ao longo do tempo. Porém, foi observada a inexistência do trabalho coletivo, na sua diversidade de cultivos. Outra mudança visível foi o aumento do número de famílias residentes neste assentamento, 31 lotes e atualmente totalizam 72, causado pela venda das benfeitorias realizadas pelos assentados de origem.

A quantidade de citrícolas encontrada aponta que os assentamentos têm um grande potencial para a citricultura. Todavia, é importante salientar principalmente com relação ao cultivo do limão cravo, a sua vulnerabilidade a doenças e pragas diversas, que inviabilizam a sua comercialização. Pesquisas e apoio aos agricultores assentados envolvidos nesses cultivos serão necessários.

A citricultura no assentamento foi verificada na grande maioria de seus 23, de 31 lotes, totalizando 330 pés de cítricos. Entretanto, os resíduos orgânicos gerados ainda permanecem no campo, sem reaproveitamento e, o seu destino sustentável poderia ser implementado na adição na ração animal, fertilizante, nos próprios cultivos citrícolas e ainda na formação de resinas para a purificação do biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRINO, Ana Maria. et al **Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack: Fr).** Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas, 27(2): 364-368 abr.-jun. 2007 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612007000200026>.

ALMEIDA, P.F.L. **Produção de frutas em assentamentos rurais na região de Araraquara, São Paulo.** Revista. Brasileira de Agroecologia, v.2, n.2, 2007.

BARBOSA, R, FERRANTE, B. S.L V, DUVAL, C. H. **Entre A Parceria e Diversificação Agrícola: A Reconstrução dos Assentados Sobre o Seu Viver.** RETRATOS DE ASSENTAMENTOS, n. 13, 2010. Disponível em <https://retratosdeassentamentos.com/index.php/retratos/article/view/74?articlesBySameAuthorPage=2>. Acesso em 24. mai. 2021.

BORELLI FILHO, D, SOUZA, J. GILBERTO DE. **Assentamento Horto Bueno de Andrada: Subordinação da Terra Ao Capital Agroindustrial e Contradições com o Modo de Vida Camponês.** RETRATOS DE ASSENTAMENTOS, v.16, n.1, 2013. Disponível em <https://retratosdeassentamentos.com/index.php/retratos/article/view/137>. Acesso em 24. mai. 2021.

BRITO, D. K., SANTOS FILHO, I. J., OLIVEIRA, L. H. B. DE., ARAÚJO, G. B. DE., PAIXÃO NETO E. DA., LIMA, C. S. F. **Estudo experimental do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka): composição físico-química e de minerais da polpa in natura e do resíduo albedo.** Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB, v.1, n.37, p. 64- 2017. Disponível em <https://periodicos.ifpb.edu.br/index.php/principia/article/view/1298>. Acesso em 24. mai. 2021.

CRUZ, R.S.W. **Remoção de Íons de Bário em meio Aquoso Utilizando Casca de Laranja Como Adsorvente.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos - Universidade Tiradentes, UNT, Aracaju, SE 2016, disponível em: <https://mestrados.unit.br/wpcontent/uploads/sites/4/2017/02/REMO%C3%87%C3%83O-DE-%C3%8DONS-DE-B%C3%81RIO-EM-MEIO-AQUOSO-UTILIZANDO-CASCA-DE-LARANJA-COMO-ADSORVENTE.pdf>, acesso em: 08. jun. 2020

FERRANTE, B. S.L V, BARONE, A. L, DUVAL, C. H, GOMES, S. P. T, AMARAL, T. DANIEL DO, GÊMERO, G.C, FLORES, F. A, SILVA, S, ALY JUNIOR, O. **Um Retrato das Regiões da Pesquisa.** RETRATOS DE ASSENTAMENTOS, v.15, n.1, 2012. Disponível em <https://retratosdeassentamentos.com/index.php/retratos/article/view/108> . Acesso em 24. mai. 2021.

FERRANTE, B. S.L V, BARONE, A. L, DUVAL, C. H. **O final de um ciclo? Reflexões sobre assentamentos rurais no Estado de São Paulo.** REDD – Revista Espaço de Diálogo e Desconexão, Araraquara, v. 5, n. 1, jul/dez. 2012.

GERHARDT, C, WIEST M. J, GIROLOMETTO, G, SILVA, A. M, WESCHENFELDER, S. **Aproveitamento da casca de citros na perspectiva de alimentos: prospecção da atividade**

antibacteriana. Braz. J. Food Technol., IV SSA, maio 2012, p. 11-17. <http://dx.doi.org/10.1590/S1981-67232012005000033>. Acesso em 25. abr.2021.

INCRA, Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agraria. **Assentamentos**, 2020. Disponível em: <https://antigo.incra.gov.br/pt/o-incra.html>, Acesso em 22.mai.2021.

ITACITRUS. **A origem do limão tahiti.** 2010. Disponível em: <http://itacitrus.com/international/pt/Tahiti.aspx>. Acesso em: 19.out. 2020.

ITESP. Fundação Instituto de Terras do Estado de São Paulo "José Gomes da Silva". **Histórico.** 2007. Disponível em: <http://www.itesp.sp.gov.br/br/info/instituicao/historico.aspx>. Acesso em 25. Abr. 2021.

JUQUEIRA, P. L. **Efeito de fertilizante, fungicida e indutor de resistência na produtividade, taxa de vingamento de flores, incidência e severidade de gomose e características físicas de frutos de limeira ácida ‘tahiti’**, 2013, f, 135. Tese de Doutorado em Agronomia, Universidade de Brasília. Disponível em <https://repositorio.unb.br/handle/10482/13860>. Acesso em 19.out.2020.

LICANDRO, G.; ODIO, C. E. Citrus by-products. In: DUGO, Giovanni e DI GIACOMO, Angelo. (Ed.). **Citrus: The genus Citrus.** London: Taylor & Francis, 2002. cap. 11.

LOPES, M.M, SILVA, C.R.M. A, TEIXEIRA, D, RIBEIRO, L.M. **Dilemas da Dimensão Ambiental nos Assentamentos Rurais: Percepção e Práticas Ambientais.** Revista brasileira de educação ambiental, São Paulo, V 10, No 2: 301-317, 2015.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; **Agricultura Familiar.** 2020, Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/agricultura-familiar-1>. Acesso em 24. mai. 2021.

MENDONÇA, V. L. L. M, CONCEIÇÃO, Alzira da, PIEDADE, J, CARVALHO, D.V. de, THEODORO, A. C. V. **Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (Citrus latifolia Tanaka).** Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.26 n.4 Campinas 2006. Disponível em https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612006000400025. Acesso em 19. Out. 2020.

PACHIEGA, R. et al **Hydrogen bioproduction with anaerobic bacteria consortium from brewery wastewater.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 155–163, 2019. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/179679>>. Acesso em 21.jun.2021

PEREIRA, P. H. M.; MARQUARDT, L.; CORBELLINI, V. A.; BACCAR, N. M.; ROHLFES, A. L. B.2. **RESÍDUOS CITRÍCOLAS: UMA BREVE REVISÃO.** Revista Jovens Pesquisadores, v. 8, n. 2, p. 11-19, jul./dez. 2018. ISSN 2237 048X, DOI 10.17058/rjp.v8i2.12589.

REBEQUI, M. A, CAVALCANTE, F.L, NUNES, C. J, DINIZ, A. A, BREHM, S. A. M, CAVALCANTE, B.Z.M. Produção de mudas de limão cravo em substrato com biofertilizante bovino irrigado com águas salinas. Revista de Ciências Agrárias, Lisboa, v. 32, p. 219-228, 2009. Disponível em:

[file:///C:/Users/loja/Downloads/15740-Texto%20do%20manuscrito-51553-1-10-20181125%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/loja/Downloads/15740-Texto%20do%20manuscrito-51553-1-10-20181125%20(1).pdf) . Acessado em 21. Jun.2021

REZZADORI, K., BENEDETTI, S., AMANTE, E. R., **Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products.** Food and Bioproducts Processing 90, p. 606–614, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096030851200051X> . Acesso em 21.jun.2021

RODRIGUES, V. C; ADAMES, V. L; MARQUES, C. R. F.; JACOBUS, P. A. P; O. L; MAINTINGUER, S. I. **Biossistemas integrados na codigestão do glicerol bruto em resíduos agroindustriais para a geração de H₂ e CH₄.** Matéria-Rio de Janeiro, v. 26, p. 60-74, 2021.

SANTANA, O. K. **Reaproveitamento do glicerol bruto de usinas de biodiesel em processos fermentativos de geração de H₂.** Dissertação de mestrado em Biotecnologia - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista UNESP Araraquara S P 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/149888> acesso em 20.jan.2022

SILVA, D. C. DA; ADAMES, LUAN VIEIRA ; PIRES, LORENA OLIVEIRA ; MARQUES, RODRIGO FERNANDO COSTA ; ADORNO, MARIA ANGELA TALLARICO ;MAINTINGUER, SANDRA IMACULADA . **Aplicação de resíduo da agroindústria cítrica para a produção de hidrogênio utilizando culturas puras e mistas.** Matéria-Rio de Janeiro, v. 26, p. 32-51, 2021.

SILVA, D G DANIELA DA. **Assentamentos rurais e mudanças na dinâmica sócio espacial local : o caso do município de Tamarana-PR.** 160p. Dissertação Mestrado do Programa de Pós-Graduação, em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento da Universidade Estadual de Londrina, PR, 2007 Disponível em:

http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UEL_4486dc9212e64ab3a551d1477f65f54e. Acessado em 24.mai.2021

SOTRATTI, A. M, GALLO, Z, SOSSAE, C. F. **Agricultura Familiar e Práticas Sustentáveis de Agricultura em um Lote do Assentamento Monte Alegre – Araraquara-SP.** Retratos de Assentamentos v.18, n.2, 2015. Disponível em <https://retratosdeassentamentos.com/index.php/retratos/article/view/222>. Acesso em 24. mai. 2021.

SOUZA, F. V, FERREIRA, L. RAMIREZ, M. G, BERGAMASCO P. P, S. M. **Processos Evolutivos na Ocupação dos Espaços nos Assentamentos Monte Alegre 1 E Monte Alegre 4, em Araraquara, Estado De São Paulo.** Revista de Economia Agrícola, São Paulo, v. 55, n. 1, p. 5-14, jan./jun. 2008.

TORQUATO, L. D. M. et al **Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge.** Waste Management, v. 59, p. 181–193, 2017. Disponível em <<http://hdl.handle.net/11449/173918>>. Acesso em 21.jun.2021

Capítulo 2

Produção de Biocombustíveis Nacionais: o Biodiesel e a geração do glicerol bruto como principal resíduo gerado

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente e a busca por soluções que colaborem com a sustentabilidade, coloca os biocombustíveis em destaque na matriz energética mundial, principalmente por diminuir a dependência de combustíveis fósseis e se adequarem ao crescimento sustentável. O Brasil está entre os principais produtores nos mercados de biocombustíveis no mundo. Com isso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas em energias renováveis, como incentivo e aplicações sustentáveis. O presente capítulo centrou-se em uma pesquisa literária sobre as políticas públicas que alavancaram os biocombustíveis com ênfase no biodiesel e o seu principal resíduo gerado; o glicerol. As problemáticas geradas com o aumento da produção do biodiesel e consequentemente do glicerol bruto foram apresentadas de maneira descritiva. Além disso, foram apresentados os métodos existentes para a purificação do glicerol, entre eles a destilação que opera com gasto elevado de energia, além das dificuldades do processo e do custo financeiro elevado para a sua efetivação. Técnicas de purificação tais como a troca iônica por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátion e ânion fortes poderiam ser aplicadas. Entretanto, apesar de tais técnicas usarem processos operacionais de fácil manejo e de baixo custo, as resinas usadas possuem custo financeiro muito elevado. Dessa forma, tais entraves dificultam a purificação do glicerol pelas usinas de biodiesel. Sendo assim, grande parte do glicerol permanece estocada nas próprias usinas, sem destinação adequada e tornando necessária uma solução para o seu reaproveitamento, favorecendo a cadeia produtiva do biodiesel sob o ponto de vista ambiental. Contudo, o método de adsorção vem sendo muito utilizado devido o seu baixo custo e facilidade no processo. Soluções e alternativas precisam ser implementadas quanto ao consumo do glicerol advindo da produção do biodiesel.

Palavras-chave: Marco Regulatório; bioenergia; selo combustível social

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis oriundos da biomassa vêm atingindo um papel de destaque na matriz energética mundial, principalmente por diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Entre eles, destaca-se o biodiesel, proveniente da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou animal com um álcool produzindo ésteres alquílicos e a glicerina como coproduto (CORREA 2019).

Os principais mercados para os biocombustíveis no mundo são a União Europeia, os Estados Unidos e o próprio Brasil. Além desses países, destacam-se a China como um importante mercado para o etanol, Argentina e Indonésia para o biodiesel (VIDAL 2019).

O Brasil tem expandido suas pesquisas em energias renováveis com incentivo nas formas sustentáveis, com isso, o país tem ampliado suas políticas energéticas no decorrer dos anos, que foram essenciais para inserção do biodiesel na matriz energética, sobre tudo a que estabelece a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao óleo diesel. Entretanto, o incentivo do governo para promover a substituição gradativa do diesel pelo biodiesel, não contava com a falta de mercado para o coproduto da reação de transesterificação: o glicerol, que acumulado não dificulta somente a indústria do biodiesel, mas também gera um problema econômico e ambiental (CORREIA, 2019).

Dessa forma, o presente capítulo descreve a evolução dos biocombustíveis nacionais; suas políticas públicas, com ênfase no biodiesel e a geração do glicerol bruto, o seu principal resíduo gerado e os gargalos a serem ultrapassados, para o seu reaproveitamento ambientalmente correto.

2 METODOLOGIA

A metodologia deste capítulo foi baseada em literaturas científicas que retratam as políticas públicas para os biocombustíveis com ênfase na produção de biodiesel, a geração de glicerol, sua utilização e os principais métodos de purificação que têm sido empregados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biocombustíveis e Regulamentação

A produção de energia baseada em fontes renováveis tem aumentado, tanto em países desenvolvidos, quanto em países em desenvolvimento, o que demonstra preocupações com os impactos ambientais e econômicos dos combustíveis derivados do petróleo (SANTOS, et al. 2016). Dessa forma, é essencial para o desenvolvimento sustentável que as indústrias utilizem matérias-primas renováveis, principalmente as agroindústrias de produção de biocombustíveis (BEATRIZ et al., 2011).

Entretanto, o mundo continua fortemente dependente dos combustíveis fósseis, apesar da crescente preocupação com os efeitos do uso desses sobre o clima (Vidal, 2019). Além disso, os biocombustíveis são grandes alternativas para substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis, por serem produzidos a partir de matérias orgânicas e biomassas de origem renovável, além de possuírem baixo teor de enxofre e compostos aromáticos. Nesse sentido, as energias renováveis são colocadas como importante instrumento na construção de novas trajetórias tecnológicas e de desenvolvimento, reunindo aspectos relacionados à garantia da oferta energética, aos desdobramentos ambientais, assim como à inclusão social na sua geração e acesso (SAMPAIO e BONACELLI 2018).

Para Ministério de Minas e Energia. (2017), diversos países têm estabelecido arcabouços legais, políticos e regulatórios que promovem a inserção de novos biocombustíveis na matriz energética. Entretanto, além das plantas existentes no Brasil, destacam-se as experiências da Europa e dos EUA, quanto às regras de comercialização de biocombustíveis no mundo.

A União Europeia tem política para biocombustíveis com objetivo de substituir os combustíveis fósseis, principalmente, para o setor dos transportes, sendo delineado através de diretivas em 2018, o Conselho da União Europeia chegou a um acordo sobre a nova Diretiva de Energias Renováveis (REDII) que irá vigorar entre 2021 e 2030 (VIDAL, 2019).

Nos Estados Unidos, a política energética é baseada no Programa Padrão de Combustíveis Renováveis (Renewable Fuel Standard - RFS), que foi estabelecido pela Lei de Política Energética (Energy Policy Act - EAct) em 2005 e revisada em 2007, para atender aos requisitos da Lei de Segurança e Independência Energética - LSIE (Energy Independence and Security Act - EISA).

Segundo Zavarise et al (2021) considerações importantes para os marcos da política governamental brasileira para biocombustíveis são: o pioneirismo do etanol como biocombustível e insurgência do biodiesel; além dos mandatos obrigatórios de mistura destes biocombustíveis líquidos aos combustíveis de origem fóssil, que se mostram vigentes até os dias atuais.

O Brasil tem ampliado suas políticas energéticas no decorrer dos anos, que foram essenciais para inserção do álcool e do biodiesel na matriz energética do país. A partir daí foi criada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) em 1997, pela lei n° 9.478. Além disso, tal órgão dispõe as movimentações no setor de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Em 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), responsável pela consolidação da indústria de biodiesel no Brasil. (ANP, 2021).

Em 2017 foi lançada a nova Política Nacional de Biocombustíveis, o RenovaBio, inspirado nos modelos norte-americanos, com algumas nuances que visam a adaptação à realidade brasileira, garantindo a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), além da viabilidade econômica da expansão da oferta de combustíveis renováveis (FAZZI et al, 2020).

A descrição das políticas vigentes e, também, das anteriores, é parâmetro importante para visualizar como ocorreu a evolução das estratégias utilizadas, assim como sua eficiência perante as que foram descartadas ou modificadas. A Tabela 1 sintetiza a série histórica compreendida de 1975 a 2017, o conjunto de políticas adotadas no sentido de fortalecer a produção e utilização de biocombustíveis no Brasil. Estão relacionados os mecanismos governamentais, nomes dos programas e siglas (ZAVARISE et al 2021).

3.2 Álcool no Brasil

O Ministério de Minas e Energia (2020) define o etanol como uma substância química com fórmula molecular C_2H_6O , produzida especialmente via fermentação de açúcares. É um biocombustível utilizado em motores de combustão interna em substituição especialmente à gasolina e em contraponto a outros combustíveis fósseis. Ainda, em seus relatos, o Ministério de Minas e Energia (2020) constata que o Brasil é precursor na utilização em grande quantidade de etanol combustível desde o fim da década de 1970, sendo o

biocombustível mais produzido no país atualmente. Além disso, a produção mais comum é a fermentação de açúcares, que tem sido mais utilizada em usinas de açúcar e álcool no âmbito nacional, a partir das matérias-primas mais utilizadas como a cana-de-açúcar e o milho.

Tabela 1 – Série histórica de políticas governamentais brasileiras aplicadas aos bicombustíveis nacionais

Ano	Mecanismo	Nome do programa e mecanismo
1975	Decreto nº 76.593	Programa Nacional de Álcool (Proálcool)
1993	Artigo 9º da Lei nº 8.723	Adição de 22% de etanol anidro à gasolina
2004	Decreto nº 5.297	Selo Combustível Social (SCS)
2005	Lei nº 12.187	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)
2005	Lei nº 11.907	Estabelece a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel
2008	Decreto nº 5.448/05 Resolução CNPE nº 02/2008 Resolução CNPE nº 02/2009 Resolução CNPE nº 06/2009	Percentual obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel em 2% (B2), 3%(B3), 4%(B4) e 5%(B5), em 2005, 2008, 2009 e 2010, respectivamente
2009	Lei nº 12.187	Política Nacional de Mudança Climática (PNMC)
2011	Lei nº 12.490	Lei que estabelece a regulação de toda a indústria do etanol e complementa a Lei 9478/1997, no tocante à política e à fiscalização das atividades referentes ao abastecimento e utilização de biocombustíveis
2014	Lei nº 13.033	Mandatos de mistura no diesel: aumentos de 6% e 7%, a partir de 2014
2016	Lei nº 13.263	Mandatos de mistura no óleo diesel: aumentos de 8%, 9% e 10%, a partir de 2017
2017	Lei nº 13.576	Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio)
2018	Resolução CNPE nº 16/2018	Regulamenta a evolução da adição de biodiesel ao óleo diesel de 11% (B11) em set/2019 para 12%(B12) em mar/2020 e para 13% (B13) em mar/2021

Fonte: Adaptado de Zavarise et al (2021)

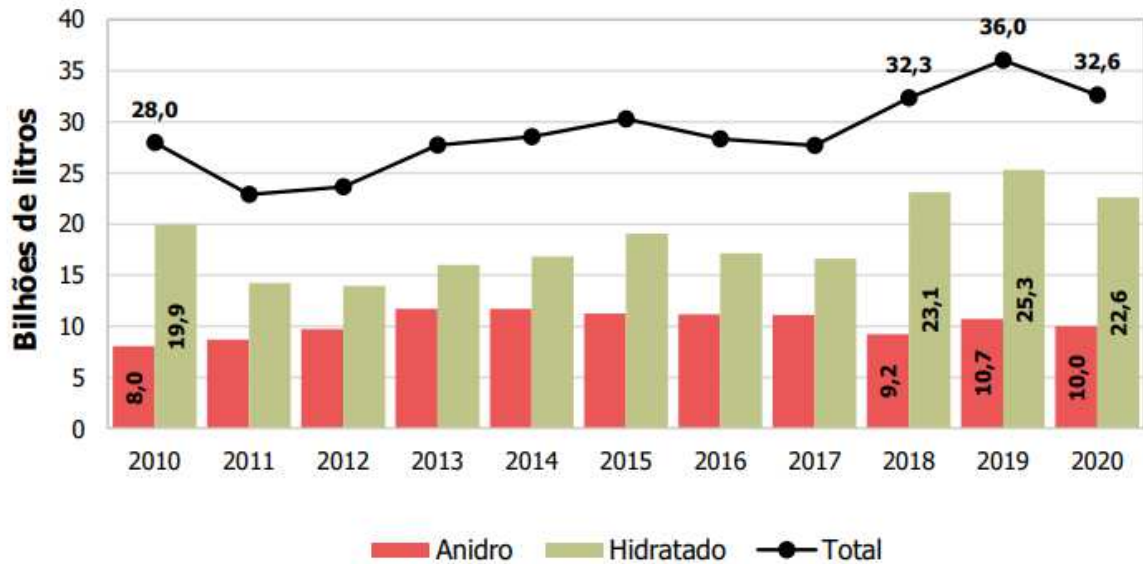
O etanol entra de duas formas no consumo de combustíveis leves (do ciclo Otto); o hidratado é usado nos veículos *flex*, em qualquer proporção com a gasolina e; o anidro é misturado à gasolina na proporção de 27% (VIDAL, 2019).

De acordo com Ministério de Minas e Energia o etanol anidro recebe corante laranja; isso ocorre para evitar a fraude, pois só podem ser adquiridos pelos agentes regulados específicos e devem ser registrados junto à ANP.

Em 2020 houve uma queda na produção de etanol no Brasil. Cerca de 10,6% do etanol hidratado e 6,8% etanol do anidro, devido a Pandemia de Covid-19, que levou a uma redução no consumo de combustíveis, causado por medidas de distanciamento social e o aumento nas cotações internacionais de açúcar. Foram produzidos 32,6 bilhões de litros de etanol,

divididos em 22,6 bilhões de etanol hidratado e 10,0 bilhões de etanol anidro. Assim, o volume total de etanol produzido foi 9,5% inferior a 2019, ligeiramente superior a 2018 (FIGURA 1) (MAPA, 2021).

Figura 1- Evolução da Produção brasileira de etanol



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2021)

Particularmente, o etanol proveniente do milho tem apresentado um elevado crescimento nos últimos anos (mais de 10 vezes desde 2016). A sua produção se concentra nos Estados de Mato Grosso e Goiás e atingiu 2,4 bilhões de litros em 2020, 82% superior a 2019 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA 2021)

3.3 Biodiesel no Brasil

O biodiesel é o segundo biocombustível mais produzido no Brasil. Políticas públicas favoráveis, como o lançamento do marco regulatório em 2004, têm sido adotadas para a adição de porcentagens do biodiesel ao diesel de origem fóssil, além da sua obrigatoriedade com a Lei 11.097/2005.

De acordo a ANP – Agência Nacional de Petróleo (2020), obedecendo ao cronograma previsto na Resolução CNPE nº 16, de abril de 2018, o percentual mínimo dessa mistura era de 12%. Entretanto, a mistura do biodiesel ao diesel se tornou mandatória a partir de 2008 com a adição de 2% (B2) à matriz energética brasileira (GUABIROBA et al., 2017). Em 2009 essa adição era de 3% (B3); 4% (B4) a partir de julho de 2009, 5% (B5) em 2011 e 2012 e 6%

(B6) em 2014 (CÉSAR et al., 2019). Uma nova lei (No. 613/2015) de 23 de março de 2016 estabeleceu a adição de 8% de biodiesel ao diesel até março de 2017, 9% até março de 2018 e 10% até março de 2019 (“ANP”, 2019; GUABIROBA et al., 2017). De acordo com ANP, (2021) em março/2021, a adições de biodiesel ao diesel foi aprovada para 13%, porém em setembro/2021 o Conselho Nacional de Política Energética – CNPE a provou a redução do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil de 13% para 10%. No entanto, novas perspectivas têm mostrado que poderão ocorrer adições de 15% (B15) em 2025 e 20% (B20) em 2030 (Figura 2) (CÉSAR et al., 2019, ANTONIOSI et al. 2019).

Figura 2 – Evolução das adições do Biodiesel ao Diesel



Fonte: ANP, 2021

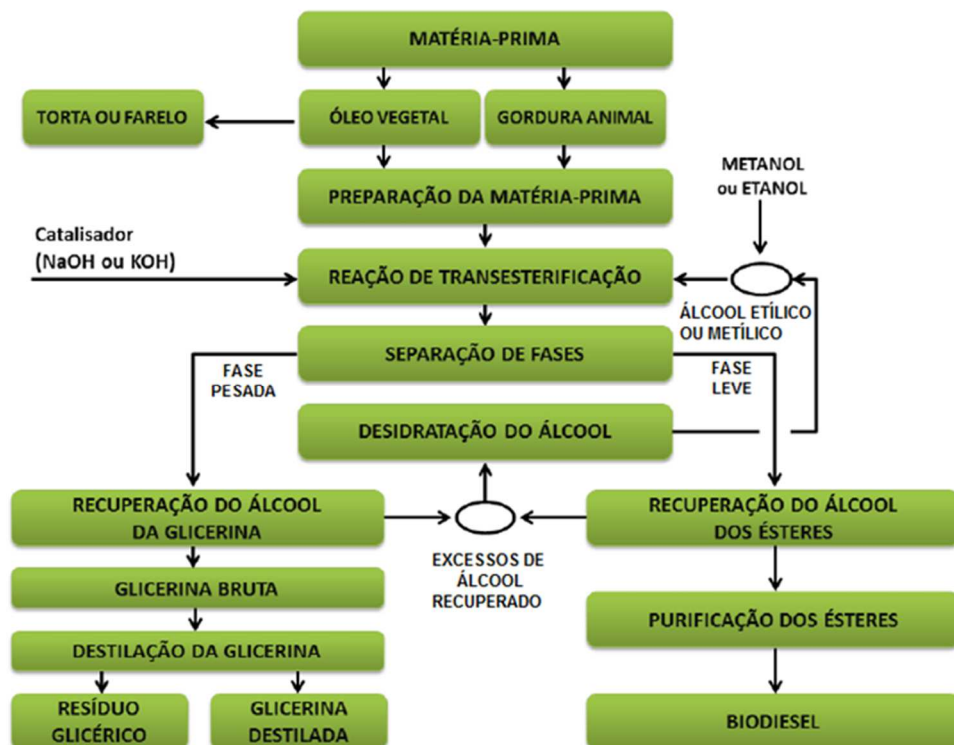
Dessa forma, o objetivo do Programa Nacional de Produção de Biodiesel - PNPB - é a inserção da produção e uso de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em diversas regiões do país de forma sustentável, promovendo a inclusão social, garantindo preços competitivos e qualidade. (SAMPAIO e BONACELLI, 2018).

Entretanto, diversos instrumentos foram criados visando acomodar um conjunto de incentivos e regras de produção e comercialização do biodiesel nacional. Em 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representou um aumento de cerca de 10% em relação a 2019 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA 2021).

3.4 Produção de Biodiesel

No Brasil há uma variedade muito grande de oleaginosas como soja, canola, milho, palma, pinhão-roxo, mamona, amendoim, etc., que favorece ainda mais o uso como matéria-prima para o biodiesel a partir da transesterificação da mistura de óleos vegetais, gorduras animais como sebo de boi, banha de porco, entre outros e óleos residuais de frituras domésticas com álcool (metanol ou etanol) e catalisador (básico ou ácido). Sumariamente, a transesterificação de óleos ou gorduras animais é possível com adições de um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalizador básico (NaOH ou KOH) e, após a separação das fases por destilação, se obtém o biodiesel como produto final da reação além de seu principal resíduo que é glicerol. Além disso, outros processos de purificação do glicerol podem ser realizados por destilação, mas, mesmo assim, parte do produto final ainda é um resíduo com contaminantes como álcoois, sais e sabões (Figura 3).

Figura 3 - Obtenção de Biodiesel por Transesterificação



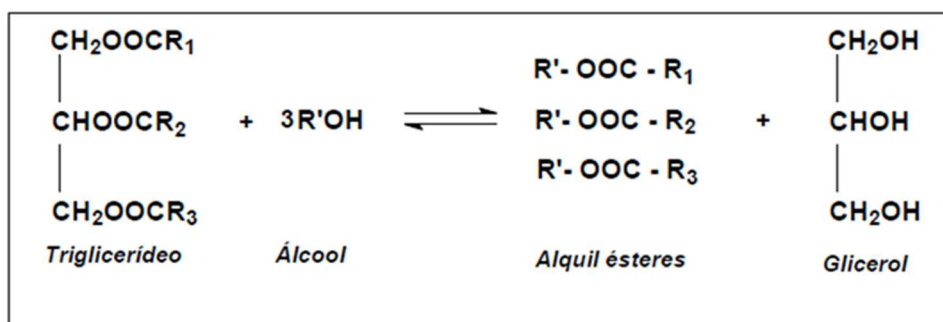
Fonte: Rodrigues e Rondina 2013

O óleo vegetal largamente utilizado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador e na presença de um álcool, sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos

ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol bruto (MOTA SILVA, GONÇALVES, 2009).

Na estequiometria da reação de transesterificação, uma molécula de triglicérido reage com três moléculas de álcool para produzir três moléculas de mono alquil éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol como subproduto (Figura 4). A separação do glicerol do biodiesel alcoólico ocorre por decantação, facilitando o processo de purificação. Na transesterificação, com adição do álcool metanol em excesso, forma-se duas fases: uma rica em metanol e uma rica em biodiesel. O glicerol distribui-se entre essas duas fases, predominando, porém, na fase metanólica. No entanto, quando se utiliza o etanol ao invés do metanol, a separação das fases dos produtos é menos eficaz (BEATRIZ et al, 2011; MENEZES, 2016).

Figura 4 - Estequiometria da reação de transesterificação de óleos vegetais e álcool com produção de biodiesel e glicerol



Fonte: FERREIRA, 2009.

3.5 Glicerol

O glicerol é um líquido claro, incolor, com sabor adocicado, inodoro, oleoso, viscoso, solúvel em água e álcool e insolúvel em hidrocarbonetos, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, higroscópico e apresenta risco de explosão, quando em contato com agentes oxidantes (Tabela 2).

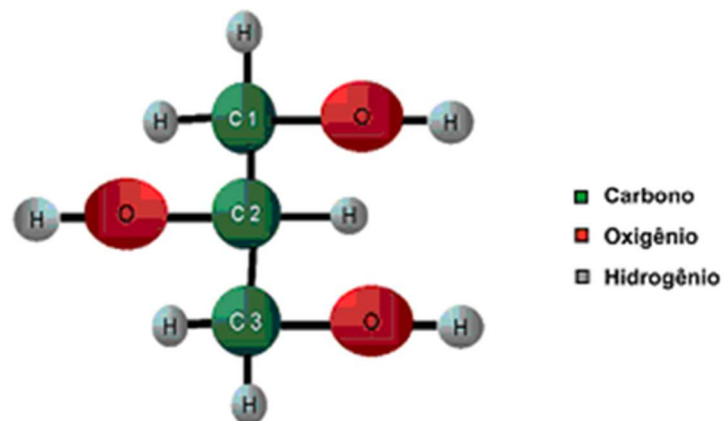
O glicerol tem como nome oficial pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o propano-1,2,3-triol. A molécula de glicerol apresenta em sua fórmula estrutural três grupos hidroxílicos (Figura 3). Os grupos hidroxilas são responsáveis por sua solubilidade em água. Seu ponto de fusão é 17,8 °C e ponto de ebulição com decomposição a 290 °C (FISPQ) (Figura 5).

Tabela 2 – Propriedades físico- químicas do glicerol

Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	18,17
Ponto de ebulição (°C)	290
Densidade (g/mL) a 25 °C	1,2620
Pressão de vapor (Pa)	
50 °C	0,33
100 °C	526
200 °C	6100
Viscosidade dinâmica (Pa.s) a 20 °C	149,9
Ponto de fulgor (°C)	
Copo fechado de Pensky-Martens	199
Ponto de inflamação (°C)	204
Temperatura de autoignição	429

Fonte: Sequinel (2013)

Figura 5 - fórmula estrutural do glicerol



Fonte: Agência Embrapa de Informação Tecnológica ano (2019)

Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo vinha da indústria do sabão, também como um subproduto. Depois surgiu a glicerina sintética obtida do petróleo. A partir da década de 2000, quando o biodiesel começou a ser produzido em grandes volumes por vários países, houve uma explosão na produção e oferta de glicerol (VASCONCELOS, 2012).

O glicerol pode ser produzido por diferentes processos químicos, dentre os quais, destacam-se os seguintes: cloração e hidrólise do propeno e recuperação da glicerina formada por transesterificação de óleos e gorduras na produção do biodiesel (SHREVE. 1997).

O glicerol comum purificado disponível no mercado é fabricado para atender aos requisitos da United States Pharmacopeia (USP) e a Food Chemicals Codex (FCC). No entanto, as qualidades técnicas do glicerol que não são certificadas pela USP ou FCC, também estão disponíveis no mercado. Portanto, a qualidade do glicerol purificado pode ser identificada pelo seu grau em porcentagem. Este tipo de glicerol pode ser dividido em três graus de base, de acordo com a pureza e utilização final (Tabela 3).

O grau de pureza do glicerol produzido a partir da síntese de biodiesel é de crucial importância, uma vez que eleva o valor agregado do produto, aumentando seu preço de venda e diminuindo o custo do biodiesel (ALVES, 2017).

Tabela 3 - Especificações do glicerol quanto à sua pureza

Grau	Tipo de Glicerol	Preparo e uso
Grau I	Grau técnico ~99,5%	Preparado pelo processo sintético e utilizado na indústria de produtos químicos, mas não se aplica aos alimentos ou formulação de remédios.
Grau II	Grau USP 96-99,5%	Preparado a partir de fontes de gordura animal ou óleo vegetal, adequados para produtos alimentícios,
Grau III	Kosher ou USP/FCC 99,5-99,7%	Preparado a partir de fontes de óleo vegetal, adequado para uso em alimentos e bebidas kosher

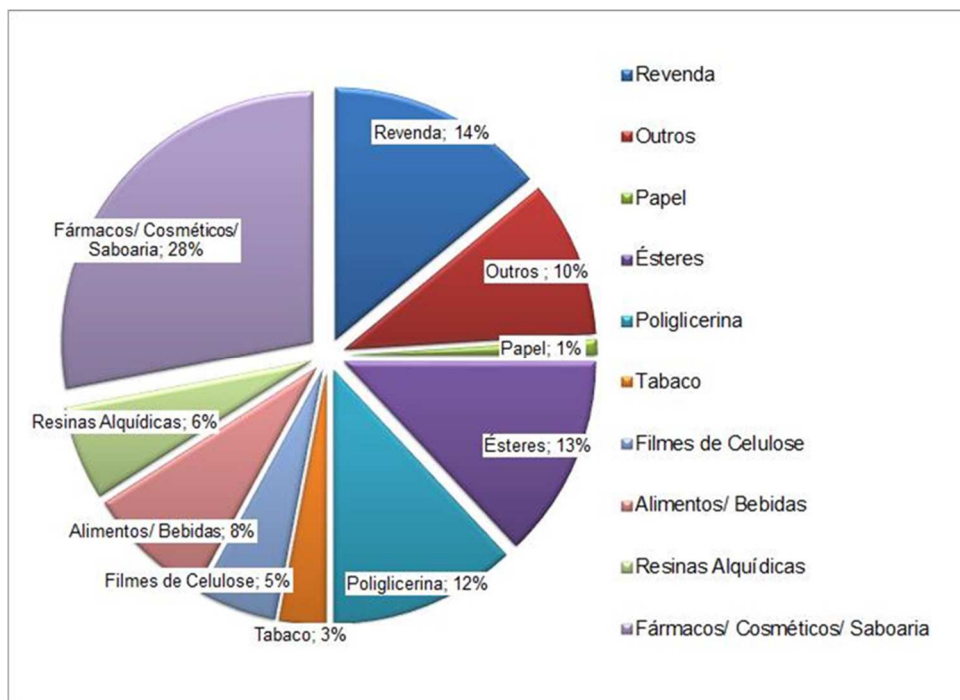
Fonte: adaptada de Alves (2017).

Segundo Larsen 2009, a glicerina comercial 95% a 99% de glicerol é apropriada para o uso industrial em diversas áreas como farmacêutica (em composições de xaropes, antibióticos, antissépticos, entre outros medicamentos); alimentícia (na fabricação de alimentos, como umectante para conservação de bebidas e refrigerantes, bolo, balas, pastas de queijos; cosmética (como umectante e emoliente em produtos como batons, cremes para pele, loção pós-barba, creme dental entre outros); têxteis; tabacos (tornando as fibras do fumo mais resistentes e; na fabricação de tintas, resinas, dinamite, papel, dentre outros (Figura 6) (LARSEN, 2009).

O termo glicerol também é aplicado ao principal coproduto das usinas de biodiesel, em que a pureza pode variar bastante dependendo da eficiência do processo de produção ou mesmo das etapas de tratamento e purificação aplicados. (SEQUINEL, 2013).

O glicerol bruto, oriundo da transesterificação de triglicerídeos com álcool, contém aproximadamente, 45-85% de pureza e apresenta impurezas como: material oleoso, álcool não reagido (entre 23,4% e 37,5%), água, sais inorgânicos (oriundo do catalisador não reagido), ácidos graxos livres que não reagiram, mono-, di-, e triglicerídeos, ésteres e impurezas inerentes à matéria prima, que a torna inapta para o uso em certas indústrias, mas que podem ser purificadas atingindo os valores exigidos pela USP (United States Pharmacopeia) ou transformadas em matéria prima para obtenção de produtos de alto valor agregado na indústria química (BOURNAY et al., 2005; THOMPSON e HE, 2006; CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015).

Figura 6 - Principais setores industriais de utilização de glicerinas



Fonte: Hoffmann e Galvan (2001)

O glicerol bruto também chamado glicerina loira oriunda da transesterificação de triglicerídeos com álcool apresenta impurezas como: material oleoso, álcool, água, sais inorgânicos (oriundo do catalisador não reagido), ácidos graxos livres que não reagiram, mono, di- e triglicerídeos, ésteres e impurezas inerentes à matéria-prima, que a torna inapta

para o uso de certas indústrias, mas que podem ser purificadas atingindo os valores exigidos (ALVES, 2017).

A crescente valorização do biodiesel aumentou a produção de glicerina. O grande obstáculo da utilização desta glicerina é o seu reduzido grau de pureza (CORREIA, 2019).

Dessa forma, o excedente de glicerina não é totalmente absorvido e vem saturando o mercado, onde sua oferta é maior que a procura, levando a queda do seu preço e a sua estocagem sem um destino adequado ou ambientalmente correto (CARNEIRO, 2015).

É importante salientar que o glicerol bruto resultante desse processo carrega consigo diversos contaminantes principalmente sais, sabões e álcool (etanol ou metanol) que inviabiliza a sua reutilização ou comercialização. Ou seja, a sua purificação se torna necessária para que possa ser utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêutica, cosmética, dentre outras. (RODRIGUES et al, 2020).

O Brasil em 2013 produziu cerca de 350 mil toneladas de glicerol, para um consumo anual de 40 mil toneladas, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química. Se o glicerol do processamento do biodiesel não for direcionado a mercados específicos, poderá causar efeitos drásticos nos preços e levar indústrias químicas a abandonar a produção de glicerol (PEITER et al 2016).

É importante destacar que grande parte do excedente de glicerol permanece estocado nas próprias usinas, aguardando destinação adequada e tornando reaproveitamento altamente favorável para a cadeia produtiva sob o ponto de vista ambiental. (SEQUINEL, 2013).

Um das soluções apontadas seriam aplicações de métodos de purificação no glicerol bruto, conforme descrito a seguir.

3.6 Métodos Purificação do Glicerol

Existem vários métodos de purificação do glicerol bruto, dentre eles destacam-se dois: destilação e troca iônica. Ambos envolvem operações unitárias (evaporação e destilação) e processos unitários (acidificação e neutralização), com grande consumo energético, gasto de tempo e baixo rendimento (BAILEY; HUI, 2005).

O método de purificação que vem recebendo grande aceitação por sua simplicidade nas operações e baixo consumo de energia é método de adsorção. Além disso, os mais usados são os métodos de purificação por troca iônica com resinas de adsorção.

3.6.1 Destilação

A destilação do glicerol ocorre por vaporização, condensação e injeção a alto vácuo, com temperatura de aproximadamente 200°C. Importante salientar que a temperatura e a pressão devem ser controladas para impedir a polimerização e a decomposição do glicerol em acroleína, que é uma substância tóxica. O controle desse processo eleva o custo da destilação tornando-se inviável economicamente (FERREIRA, 2009).

A destilação a vácuo é uma das operações de maior consumo energético, geralmente efetuada em evaporadores de múltiplos efeitos a baixas pressões (46,7 mmHg no 1° efeito e 18,67 mmHg no 2° efeito), o que torna o processo dispendioso (OPPE, SALVAGNINI e TAQUEDA, 2007).

3.6.2 Troca Iônica

A purificação por troca iônica consiste na passagem do glicerol bruto por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátion e ânion fortes. Esses leitos de troca iônica funcionam com eficiências de 90% de remoção de água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, mono-, di-, triglicerídeos, entre outras matérias orgânicas do processo de transesterificação, para soluções aquosas diluídas de glicerol, contendo de 20 a 40% de material glicérico. Na etapa seguinte, a solução purificada de glicerina passa por evaporadores de múltiplo estágio a vácuo, de tal forma a se obter, no final, uma glicerina com pureza de mais de 99% (MENDES, VALDÉS, 2009).

De acordo com Sequinel (2013), quando a quantidade de sais é elevada há necessidade de realização de pré-tratamento para retirada do excesso de modo a evitar a saturação precoce da coluna de troca, para a troca de íons, o glicerol bruto ou pré-tratado pode ser levado a uma resina apropriada para separar o conteúdo de glicerol e impurezas nele presentes.

Resinas macrorreticulares tais como a Amberlite 200, 200C, IRA-93 e IRA-90, podem ser usadas com glicerol não diluído. A purificação da glicerina por troca iônica tem baixo consumo de energia e poucas etapas, com operações simples, mas o custo de implantação e manutenção também é elevado. As resinas são extremamente caras, importadas e, consistem no principal gargalo tecnológico deste método (SEQUINEL, 2013).

3.6.3 Adsorção

A adsorção é considerada um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida adsorvente. A união entre o sólido e o

adsorbato pode ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado quimissorção.

Em outras situações, a união do adsorbato com o adsorvente é fraca e o processo é chamado de fisissorção ou adsorção física. As principais características destes dois fenômenos são descritas na Tabela 4.

As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida, polaridade, distribuição e tamanho dos poros. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984).

Tabela 4 - Principais características dos fenômenos de adsorção física e química

CARACTERÍSTICAS	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato. Forças de Van der Waals	Com transferência de elétrons Forças comparáveis a ligações químicas
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1–5 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 1–5 vezes o calor latente de vaporização.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma gama extensa de temperatura
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies.

Fonte: Alves (2017)

O adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência tais como, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, inércia química e densidade. Porém a propriedade mais importante é a área interfacial para que sua capacidade adsorptiva

seja significativa. Os materiais normalmente empregados são sólidos amorfos que possuem uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variáveis. Os adsorventes mais utilizados são carvão ativado, sílica gel e alumina ativada, ambos possuem porosidade (ALVES, 2017). O método de adsorção por meio de diferentes materiais adsorventes, já tem sido utilizado, a fim de retirar cor, odor e impurezas metálicas do glicerol.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As Políticas Públicas nacionais foram favoráveis ao uso de biocombustíveis, principalmente com relação ao biodiesel. Dessa forma, o biodiesel vem melhorando em qualidade e competitividade no mercado e; conseqüentemente, alavancando a sua produção crescente, em razão de incentivos governamentais impostos.

Entretanto, com a crescente produção de biodiesel há um aumento na geração do glicerol que contém impurezas resultantes da reação de transesterificação, principalmente sais, sabões e metanol. Assim, o glicerol bruto da produção do biodiesel não pode ser descartado no meio ambiente, por conter muitas impurezas e não é absorvido comercialmente, sendo estocado sem os devidos cuidados.

Para que o glicerol seja absorvido pelo mercado é exigido grau de pureza elevado, sendo necessária a retirada de seus contaminantes. Os métodos de purificação são onerosos, inviabilizando o uso industrial e aumentando seu armazenamento em usinas de biodiesel.

Soluções e alternativas precisam ser implementadas quanto ao consumo do glicerol advindo da produção do biodiesel.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **CNPE reduz de 13% para 10% a adição de biodiesel ao óleo diesel para novembro e dezembro.** ANP 202. Disponível em <https://www.gov.br>. Acesso em 26. jan.2022

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Naturais e Combustíveis.** ANP, 2020. Ano Base 2019.

Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 14.Jul.2020.

ALVES, Amanda de Paula. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica.** 2017. 84 p Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química. Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017. Disponível em: <https://tede.ufrrj.br/jspui/handle/jspui/2029>. Acesso em 14.jul.2020.

ANTONIOSI, L.; MAINTINGUER, S. I. Políticas públicas e dinâmicas de mercado aplicadas à produção de biodiesel no Brasil: uma visão do Marco Regulatório e do Selo Combustível Social. Revista Brasileira Multidisciplinar - ReBraM Vol. 19, N.1 Julho 2016. Disponível em: < <https://doaj.org/article/bd679dc9516f4cea88db42c7ee735f07>>.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products.** 5. ed. p. 275-308, New York: John Wiley v. 5, 2005.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, J.K. Y, LIMA, P. D. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. Quím. Nova, v. 34, n. 2, São Paulo, 2011.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILTON, G.; **New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerine produced by biodiesel plants.** *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 106, n. 1-4, p. 190-192, 2005.

CARNEIRO, B. R. **Utilização de Glicerol como Fonte de Carbono para Desnitrificação e Remoção Biológica de Fósforo em Reator Submetido á Aeração Intermitente.** 106f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-27052015-155302/publico/Rodrigo_Carneiro_Dissertacao_2015.pdf. Acesso em 20.out.2020

CÉSAR, A. S.; BATALHA M.O. 2010. Biodiesel production from oil in Brazil: A difficult reality. *Energy Policy*. p. 4031-4039.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.03.027>. Acesso em: 22 jul. 2020.

CORREIA, S. C. **Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2**. Atena Editora 2019.

Disponível em: <https://sistema.atenaeditora.com.br/index.php/admin/api/artigoPDF/21057>. Acesso em 20.out.2020.

CONTRERAS-ANDRADE, I. AVELLA-MORENO.E, SIERRA-CANTOR, J. F, GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R. **Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by H NMR. Fuel Processing Technology**, v.132, p.99-104, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Glicerol**. Disponível em:

<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html> acesso em 19.out.2020

FAZZI, L. R. SIMÕES, A. F. ALMEIDA, P. S. OLIVEIRA, D. B. **A Regulação de Biocombustíveis no Brasil E Nos Eua no Contexto da Mitigação das Mudanças Climáticas e do Correlato Acordo de Paris**. R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 9, n. esp, p. 104-119, mai. 2020.

FERREIRA, M.O., **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

<https://repositorio.unb.br/handle/10482/13860>. Acesso em 19.out.2020.

GUABIROBA, R. C. DA S. et al. **Value chain analysis of waste cooking oil for biodiesel production : Study case of one oil collection company in Rio de Janeiro - Brazil**. Journal of Cleaner Production, v. 142, p. 3928–3937, 2017.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. 2009. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2009. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/2763>. Acesso em: 14 abr. 2020.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; **Agricultura Familiar**. 2020, Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/agricultura-familiar-1>

Acesso em 24.maio.2021.

MENDES, D. B, SERRA, J. C. V. **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento.** Revista Liberato, v. 13, n. 20, p. 1–9, Rio Grande do Sul, 2012.

MENEZES, Rafael Silva. **Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico.** Embrapa, 2016. Disponível em: <file:///C:/Users/loja/Downloads/BrunoLaviola2016.pdf>. Acesso em 20 out. 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **RenovaBio: Biocombustíveis 2030**, Rio de Janeiro Fevereiro de 2017. <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-155/EPE%20-%20NT3%20-%20NOVOS%20BIOCOMBUST%20-%20ARQUIVO%203.pdf>.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2020.** NOTA TÉCNICA EPE/DPG/SDB/2021/03.

Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-202103_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf.

MOTA, J.A C; SILVA, X. A. C. DA, GONÇALVES, L.C. **Gliceroquímica novos produtos e processo a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, São Paulo, v. 32, n.3 p 639-638 25 mar. 2009.

OPPE, Evelyn E. G.; COSTENARO, Hellen S.; SALVAGNINI, Wilson M.; TAQUEDA, Maria E. S. **Separação de impurezas da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel a partir de sebo bovino.** CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2009, Montes Claros. Anais eletrônicos, 2009. Disponível em: http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/294. Acesso em: 04/jun/ 2020.

NICROM QUÍMICA LTDA. FISPQ: **glicerina bidestilada.** Disponível em: <<http://www.nicromquimica.com.br/down/Glicerina%20Branca%20Bi-destilada.pdf>>.

Acesso em: 11 fev. 2021.

PEITER, C. G. ALVES, J. H. SEQUINEL, R. BAUTITZ, R. I. **Alternativas Para o Uso do Glicerol Produzido a Partir do Biodiesel**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v.5, n.4, p.519-537, 2016.

RODRIGUES, V. C.; ADAMES, V. L.; MARQUES, C. F. R.; JACOBUS, P. P. A.; OLIVEIRA, L.; MAINTINGUER, S. I. **Biosistemas integrados na codigestão do glicerol bruto em resíduos agroindustriais para a geração de H₂ e CH₄**. Materia-Rio de Janeiro, v. 26, p. 60-74, 2021.

RUTHVEN, Douglas M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons. New York, 1984.

SAMPAIO, R. M.; BONACELLI, M. B. M. **Tecnologias renováveis: interação entre políticas públicas e iniciativa privada, a partir da produção brasileira de biodiesel**. Revista Tecnologia e Sociedade, Curitiba, v. 14, n. 34, p. 17-34, out./dez. 2018.

SANTOS, N. A. V. VIEIRA, S. S. MENDONÇA, F. G. NAPOLITANO, M. N. NUNES, D. M. FERREIRA, R. A. R. SOARES, R. R. MAGRIOTIS, Z. M. ARAUJO, M. H. LAGO, R. M. **Rejeitos de Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de Bio-óleo e Sub-produtos**. Revista Virtual de Química ISSN 1984-6835. Vol. 9, No. 1, 52-72, Janeiro-Feveiro 2017.

SEQUINEL, Rodrigo. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por headspace estático**. 2013. 102 f. Tese doutorado - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 2013. Disponível em <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/105816?locale-attribute=en>. Acesso em 01.junho.2020.

SHREVE, R, Norris, Joseph A. Brink, Jr. **Indústrias de Processos Químicos: sabões e detergentes**. Rio de Janeiro, 1997.

TORQUATO, L. D. M. et al. **Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge.** *Waste Management*, v. 59, p. 181–193, 2017.

VASCONCELOS, Y. **Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério.** *Pesquisa Fapesp* 196, Glicerina, junho DE 2012.

VIDAL, F. MARIA DE. **Produção E Uso De Biocombustíveis No Brasil.** Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste - ETENE, Caderno Setorial ETENE Ano 4, Nº 79, maio 2019.

ZAVARISE, J. P., VIANNA, V. W., PINOTTI, L. M., CHAVES, G. DE L. D., & CELESTE, W. C.. **Políticas públicas para biocombustíveis líquidos no setor de transporte rodoviário brasileiro.** *Brazilian Journal of Production Engineering*, 7(2), 95-110. 2021.

Disponível em: <file:///C:/Users/loja/Downloads/digorandow,+35471Press.pdf> Acesso em 03.out.2021

Capítulo 3

PURIFICAÇÃO DO GLICEROL BRUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM RESÍDUOS CITRÍCOLAS DO ASSENTAMENTO RURAL DE BUENO DE ANDRADA

RESUMO

Diversos processos de purificação do glicerol bruto em resinas adsorptivas têm sido testados. Os processos de purificação do glicerol bruto, por técnica de adsorção, por resinas adsorptivas podem ser mais compensadores devido ao baixo custo e facilidades operacionais. A adsorção consiste na separação de componentes entre duas fases, sólida e líquida através de um adsorvente poroso. Alguns materiais naturais como lã, cabelo, couro (proteína), celulose e ágar (polissacarídeos) possuem propriedade adsorptivas e frutas cítricas como laranjas e limões podem ser testadas, com relação às suas propriedades adsorptivas. Resíduos orgânicos citrícolas têm sido dispostos inadequadamente nos campos de assentamentos rurais. Resinas cítricas poderiam ser confeccionadas a partir de resíduos citrícolas e usadas na purificação do glicerol bruto por técnica de adsorção. O carvão ativado, filtros poliméricos, sílica e alumina ativada são os adsorventes mais utilizados. Nesse sentido, o objetivo deste capítulo foi investigar a capacidade adsorptiva dos resíduos citrícolas do limão cravo, das misturas cítricas e da laranja colhidos no Assentamento do Horto de Bueno de Andrada através dos métodos de filtração em colunas, dispersão seguida filtração a vácuo e dispersão seguida filtração simples. Como metodologia experimental realizada, o glicerol bruto foi pré-purificado e a seguir, purificado nas resinas sem tratamento e com tratamentos químicos e térmicos. O glicerol purificado em resinas cítricas foi comparado ao glicerol bruto sem purificações, ao pré-purificado e ao purificado em carvão ativado. Foram realizadas as caracterizações físicas químicas do glicerol purificado nas resinas tratadas com ácido, com base e nas carbonizadas, além de análises de espectroscopia infravermelho. Além disso, foi observada a presença da hidroxila, carbonila e dos grupos carboxílicos na casca da laranja, limão e mistura citrícolas. Tais grupos funcionais conferiram às resinas propriedades adsorptivas, que podem ser alteradas através do tratamento químico e térmico. O melhor resultado na purificação do glicerol foi verificado em resinas cítricas provenientes do limão cravo, carbonizadas a 450°C. Tais resultados abrem novas possibilidades de sua utilização. Entretanto, novos testes precisam ser realizados em diferentes misturas de resinas cítricas e carvão ativado na busca de aplicações futuras dos resíduos citrícolas na purificação do glicerol advindo da produção do biodiesel.

Palavras-chave: carvão ativado, resinas adsorptivas, limão cravo

1 INTRODUÇÃO

Diversos processos de purificação do glicerol bruto têm sido testados, com destaque para destilação, troca iônica, filtração por membrana, extração química dentre outros. Entretanto, o custo elevado nesses processos faz com que o glicerol bruto continue sendo descartado inadequadamente ou sendo estocado nas usinas, podendo causar danos ambientais severos (Alves et al, 2017).

Os processos de purificação por técnica de adsorção podem ser mais compensadores devido a separação de componentes entre duas fases, sólida e líquida. Tal técnica é baseada na capacidade de adsorção e solubilidade do líquido a ser purificado, além de ser bastante usada para separação de líquidos.

Alguns materiais naturais como lã, cabelo, couro (proteína), celulose e ágar (polissacarídeos) possuem propriedade adsorptivas. A celulose também apresenta propriedades de trocadores iônicos devido a presença de grupos hidroxilas e carboxilas na sua membrana estrutural. Frutas cítricas como laranjas e limões contém celulose em sua constituição e, dessa maneira, podem ser testadas, com relação às suas propriedades adsorptivas.

Existe uma variedade de adsorventes. Entretanto, os mais utilizados são os micros porosos como carvão ativado, filtros poliméricos, sílica e alumina ativada. Além disso, muitos adsorventes podem ser economicamente inviáveis como as membranas. Além disso, estudos e aplicações de purificação do glicerol bruto em resíduos citrícolas são raros na literatura.

Dessa forma, no presente capítulo, foram testados resíduos orgânicos dos cultivos citrícolas do assentamento rural do Horto de Bueno de Andrada, no preparo e obtenção de resinas cítricas, para testes na purificação do glicerol bruto oriundo da produção do biodiesel, por processos adsorptivos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Técnicas de purificação:

Existem diversas maneiras de separar misturas em química, tais como: destilação, vaporização, centrifugação, filtração, decantação, dissolução fracionada, separação magnética, flotação dentre outras, citadas anteriormente no capítulo 2.

Uma técnica bastante usada para separação de líquidos é a adsorção. Trata-se de uma técnica de separação de componentes entre duas fases, sólida e líquida, baseada na capacidade

de adsorção e solubilidade. O processo ocorre em uma coluna de vidro ou metal, geralmente, com uma torneira na parte inferior. A coluna é preenchida com um adsorvente ou resinas adsortivas que permitirão o fluxo do solvente, conforme descrito a seguir.

2.2 Resinas Adsorptivas

Resinas de troca iônica são definidas como material poroso, natural ou sintético, de massa molar elevada, contendo grupos iônicos como parte integral da estrutura de um polímero. Além disso, são substâncias granulares insolúveis e possuem estruturas moleculares de radicais ácidas ou básicas, capazes de substituir os cátions e ânions fixados previamente nesses por outros cátions e ânion existentes no material a ser purificado (FERREIRA, 2009).

Resinas sem os grupos iônicos afixados são consideradas resinas de adsorção. A classificação dos diferentes tipos de trocadores depende do material com que é obtida a matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura da resina. Com isso, pode-se dizer que existem três tipos básicos de resinas, segundo os grupos iônicos funcionais fixados à matriz, conforme descrito a seguir: Catiônicas, fortes e fracas; Aniônicas, fortes e fracas e; Resinas de adsorção poliméricas. (CREN, 2009).

Resinas catiônicas fortes possuem grupos sulfônicos em sua estrutura. Uma das características é a remoção de cátions, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , assim como outros metais que estejam dispersos em solução. A estrutura desse tipo de resina pode conter um grupo funcional quaternário de amônio, formando resinas fortemente básicas, ou um grupo funcional de aminas terciárias, originando resinas fracamente básicas. (SAKAI, 2012).

Resinas aniônicas fracamente básicas promovem a remoção de ânions fortes, tais como sulfatos, cloretos e nitratos; em contrapartida, as resinas aniônicas fortemente básicas removem qualquer ânion presente em solução (SAKAI, 2012).

Resinas sintéticas orgânicas que são formadas são mais utilizadas, por possuírem características de adaptação para aplicações específicas (FERREIRA, 2009).

O sítio ativo presente em cada estrutura das resinas as diferenciam. Desse modo, se existe um grupo funcional negativo, logo há captura de íons positivos (resina catiônica); paralelamente, se existe a captura de íons negativos, denomina-se resina aniônica. (SAKAI, 2012)

As resinas consideradas mistas possuem em sua estrutura grupos catiônicos e aniônicos. As resinas catiônicas podem ser consideradas fortes ou fracas. As resinas catiônicas fracas possuem em sua estrutura grupos funcionais carboxílicos. (SAKAI, 2012).

O método de adsorção em resinas de troca iônica é apropriado para o refino do glicerol bruto, obtido da hidrólise ou da transesterificação de triglicerídeos. Desta forma, a passagem do glicerol através de tais resinas pode eliminar sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor, entre outros minerais presentes (GERVAJIO, 2005).

Nesse sentido, o presente estudo testou resíduos de frutas cítricas (cascas, sementes e bagaços de laranja, limão e misturas dos resíduos) para obtenção das resinas cítricas adsorptivas e sua aplicação na purificação do glicerol, advindo da produção do biodiesel, por transesterificação, a partir de óleos domésticos recicláveis. Os resíduos cítricos foram obtidos nos lotes familiares do assentamento agrícola situados no Horto Bueno de Andrada em Araraquara - SP.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental desenvolvida no presente capítulo foi realizada em parceria com o INSTITUTO FEDERAL DE SÃO PAULO – Campus Matão. Os testes foram feitos no laboratório de química (IFSP) Matão SP, com a colaboração da Profa. Dra. Jane Karla de Faria Borges Machado.

Glicerol bruto

O glicerol bruto (Glb) utilizado neste trabalho foi obtido da produção de biodiesel por catálise básica, a partir de óleos residuais reciclados, cedido pela Usina Piloto do IBIOTEC – Instituto de Biotecnologia da Uniara - Universidade de Araraquara, localizado em Araraquara - SP. A amostra foi coletada do tanque de armazenamento do glicerol bruto da Usina Piloto e mantida à temperatura ambiente, em frasco escuro, até sua utilização.

3.1 Pré-purificação

A pré-purificação do glicerol bruto foi realizada por pré-tratamento para separação dos ácidos graxos, sabões e outras impurezas contidas na amostra. A primeira etapa do processo

consistiu na filtração simples em papel filtro para retirar os resíduos sólidos. A seguir, foi realizada a sua pré-purificação com adição de ácido fosfórico 85 % na proporção de 18 ml de ácido para 200 g de glicerol, mantido em chapa de aquecimento, sob agitação constante, a 60°C/15 min, seguida de neutralização com NaOH 6 N, até atingir pH 7.

Após o seu resfriamento, em temperatura ambiente, a amostra foi transferida para funil de separação, sendo a fase superior composta por ácidos graxos e a fase inferior por glicerol, metanol e água. O glicerol foi separado e identificado como glicerol pré-purificado (Glpp), em método adaptado de CORREIA (2019).

3.2 Resíduos Cítricos

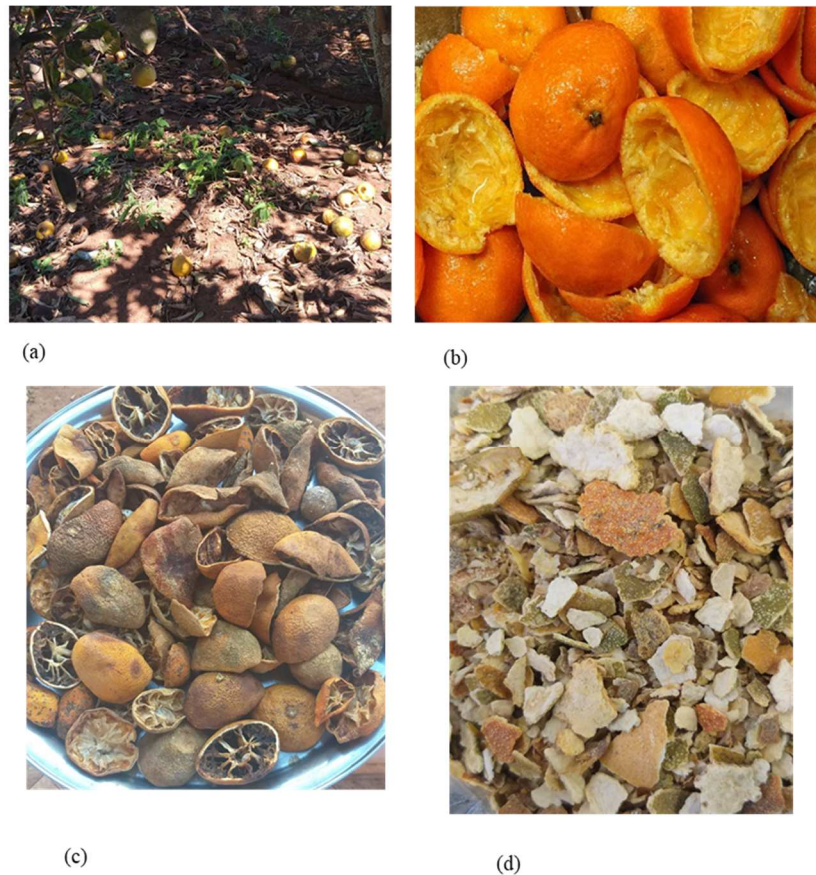
Os resíduos cítricos (cascas, sementes e bagaços de laranja, limão e misturas de resíduos) eram compostos de Laranja Pera-Rio, Limão Cravo e Mistura cítrica (Laranja Lima da Persa, Lima, Limão Cravo e Mexerica). A coleta dos frutos dispostos no campo dos cultivos citrícolas (Figura 1 (a)) foi realizada manualmente, nos lotes familiares do assentamento agrícola Horto Bueno de Andrada, localizado em Araraquara - SP. Foram coletados aproximadamente 4 kg de limão cravo, 5 kg de misturas cítricas e 3 kg de laranja. As frutas foram espremidas para a retirada do suco (Figura 1 (b)) e o resíduo sólido obtido foi exposto ao sol por 7 dias (Figura 1 (c)). Em seguida, os resíduos secos foram triturados em liquidificador industrial (Figura 1(d)) e armazenados em sacos plásticos, a temperatura ambiente para serem usados posteriormente na obtenção das resinas cítricas para a purificação do glicerol.

3.3 Preparo dos resíduos citrícola

Os resíduos citrícolas obtidos, após trituração em um liquidificador industrial (Figura 1 (d)), foram submetidos a trituração em moinho de facas, modelo Marconi, com rotação de 7500 RPM.

A granulometria foi determinada por conjunto de peneiras com diâmetro < 300 µm. As amostras trituradas foram secas em estufa a 60 °C/ 2 h, armazenadas e mantidas em dessecador com sílica, para análises futuras.

Figura 1 - Obtenção dos resíduos citrícolas: (a) local de coleta; (b) bagaço após retirada do suco; (c) secagem do bagaço ao sol e; (d) resíduos citrícolas triturados.



Fonte: elaborado pela autora

3.4 Caracterização dos resíduos citrícolas

A caracterização das propriedades físico-químicas dos resíduos citrícolas obtidos foi realizada em análise imediata das amostras trituradas, com granulometria de 300 μm . Foram realizados ensaios para determinação do teor de cinzas, teor de umidade e teor lipídios, as metodologias adotadas estão de acordo com o Instituto Adolfo Lutz, (2008), conforme descrito a seguir.

3.5 Teor de Cinzas

O material previamente seco foi pesado, em triplicada, com aproximadamente 5 g de amostra, em cadinhos de porcelana com tampa, para reduzir o contato do material com oxigênio, aquecido em mufla, modelo ZEZIMAQ, com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 550 $^{\circ}\text{C}/10$ h ou até a completa eliminação do carvão. O valor obtido do resíduo foi expresso em g/100g ou % seguindo a equação descrita a seguir:

$$\text{Cinzas (\%)} = 100 * N/P$$

Onde:

N = quantidade de gramas de cinzas

P = quantidade de gramas da amostra

3.6 Teor de umidade

Foram pesados 2 g de amostras em triplicata e mantidas em estufa à 105 °C até a obtenção de peso constante. O percentual de umidade (expresso em g/100g ou %) foi calculado segundo a fórmula descrita a seguir:

$$U \% = 100 * N/P$$

Onde:

U = umidade da amostra

N = quantidade de gramas de umidade

P = quantidade de gramas da amostra

3.7 Teor de lipídeos

Para a determinação de lipídeos foi usado método por extração por soxhlet, após a secagem das amostras para retirada da umidade, foram pesados aproximadamente 5 g de amostra e transferiu para o copo extrator em éter de petróleo, mantendo refluxo por 8 h. O solvente orgânico foi recuperado por roto-vaporização e o teor de lipídeos foi determinado por diferença de massa utilizando a equação para teor de lipídeos expresso em g/100g ou %.

$$\text{Lipídeos (\%)} = 100 * N/P$$

onde:

N = quantidade de gramas de lipídeos

P = quantidade de gramas da amostra.

4 TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DOS RESÍDUOS CITRÍCOLAS

4.1 Preparo da resina carbonizada

Os resíduos citrícolas foram submetidos a carbonização em mufla, modelo GP Científica, com variações de temperatura, conforme descrito a seguir. As amostras foram carbonizadas em cadinhos de porcelana com tampa, para inibir a exposição direta ao oxigênio do ambiente. As rampas de aquecimento foram de 350°C, com gradiente de 10°C/min, em patamar de 100°C, 250°C e 350°C, permanecendo constante em cada patamar, por 10 min. A segunda rampa de aquecimento manteve o patamar até 450°C. esse método foi adaptado de SANTOS, 2015. Os materiais obtidos foram denominados resinas carbonizadas 350 e 450, identificadas como La - laranja, Lc - limão cravo e Mc - Misturas cítricas.

4.2 Preparo da resina cítrica por tratamento ácido e básico

As resinas cítricas obtidas após os processos de secagem, trituração e granulometria foram processadas por tratamentos ácido e básico, conforme descritas a seguir.

4.2.1 Tratamento ácido: foram adicionados 10g de resíduos cítricos em um erlenmeyer de 250 ml contendo 150 ml de H₃PO₄. A solução foi mantida sob modo estático, por 10 horas. A seguir a solução foi submetida à agitação constante em “*shaker*” 110 rpm, por 9 horas. Em seguida, foi realizada a filtração em peneiras de ≤150 μm, lavagem com água destilada até o pH neutro e secagem em estufa a 50°C, por 10 horas e novamente submetida à trituração em moinho de facas, modelo Marconi, com rotação de 7500 RPM. Este procedimento foi realizado com as resinas cítricas La, Lc e Mc.

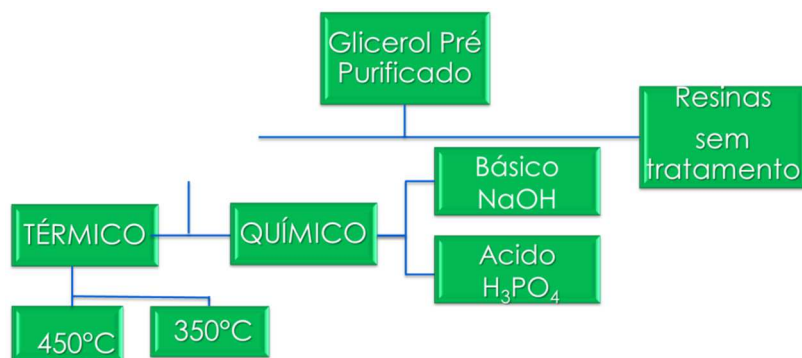
4.2.2 Tratamento básico: foram adicionados 10g de resinas cítricas em um erlenmeyer de 250 ml contendo 150 ml de NaOH. A solução foi mantida sob modo estático, por 10 horas. A seguir foram adicionados 150 ml de NaOH à solução e a mesma foi mantida sob agitação constante em “*shaker*” a 110 RPM, por 9 horas. Em seguida, foi realizada a separação por filtração em peneiras de ≤150 μm, lavagem com água destilada até o pH neutro e secagem em estufa a 50°C, por 10 horas e, novamente submetida à trituração em moinho de facas, modelo Marconi, com rotação de 7500 RPM. Este procedimento foi realizado com as resinas cítricas La, Lc e Mc.

4.3 Purificações do Glicerol com Resíduos Cítricos

Sem tratamento: os resíduos cítricos foram utilizados como material adsorvente para purificação do glicerol pré-purificado.

Com resinas cítricas tratadas: as resinas cítricas tratadas termicamente e quimicamente foram utilizadas como resinas adsorventes para a purificação do glicerol pré-purificado, conforme descritos na (Figura 2).

Figura 2 - Purificações do Glicerol em Resinas Cítricas



Fonte: elaborado pela autora

4.3.1 Métodos utilizados para a purificação do glicerol

Para as resinas secas foi utilizado 2 métodos de filtração: a vácuo e em colunas. E para as resinas com tratamento químico e térmico foram realizados 3 métodos de purificação: a vácuo, em colunas e filtração simples, conforme descritos a seguir.

Método A filtração em coluna: Preparo de coluna sanduiche (camada de sílica + camada de resina cítrica). A coluna foi preparada utilizando 0,6 g de sílica para cromatografia em coluna, 0,6 g de resina cítrica e 10 g de glicerol. As colunas foram preparadas em seringas de polietileno e em tubos de polietileno adaptados com furo na extremidade inferior.

Método B dispersão e agitação: Foi realizada uma mistura de 6 g de resina cítrica com 10 g de glicerol. A mistura foi submetida à agitação constante, com auxílio de um agitador magnético, por 30 min, seguido de filtração a vácuo.

Método C dispersão e agitação: Foi realizada uma mistura de 0,6 g de resinas cítricas tratadas com 0,6 g de carvão ativado e 20 g de glicerol. A mistura foi submetida à agitação constante, com auxílio de um agitador magnético, por 30 min, seguido de filtração simples em funil, com filtro de papel de malha 5,5cm. Esse procedimento foi realizado com as resinas do tratamento básico, ácido e as resinas carbonizadas à 450°C.

4.4 Caracterização físico-química do glicerol

4.4.1 Determinação do pH – Potenciômetro

Soluções de 50 mL contendo as amostras de glicerol bruto foram preparadas na proporção 1:10 em água destilada, conforme determina a Farmacopéia Brasileira (1988 apud BORGHETTI; KNORST, 2006). Para determinar o pH do glicerol foi utilizado o aparelho potenciômetro ((Ms. tecnopon/Instrumental), de acordo com APHA (2005). A calibração do pHmetro foi realizada com solução tampão Pancreac, pH 4,0 e $7,0 \pm 0,02$ a 23 °C.

4.4.2 Determinação da viscosidade e densidade - Viscosímetro

A viscosidade e densidade da glicerina foram determinadas utilizando o viscosímetro Anton Paar SVM 3000 de acordo com ASTM D7042-20.

4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

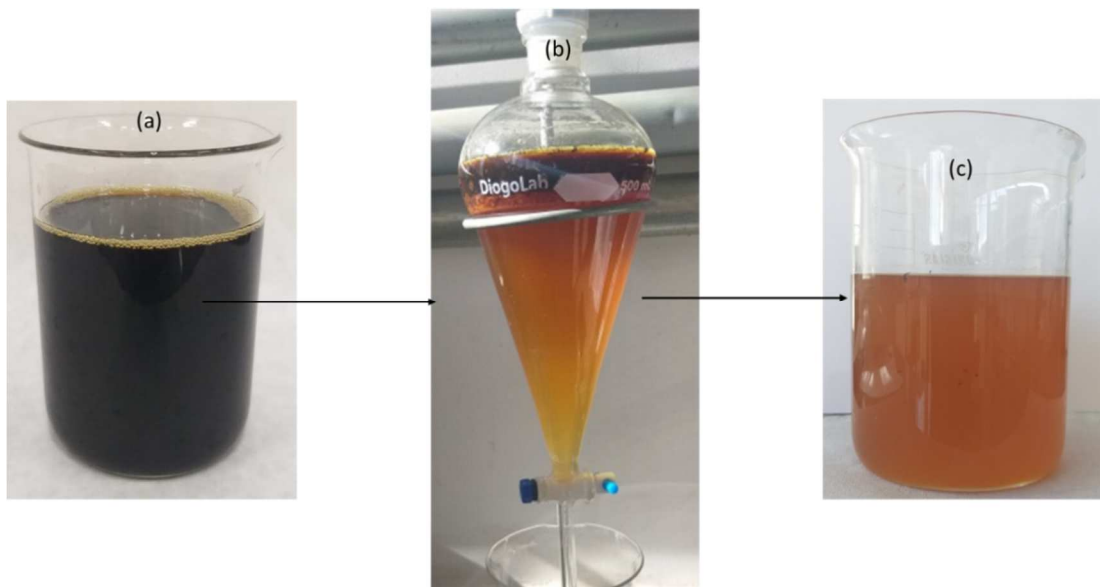
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para identificar compostos ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se na identificação e interpretação das frequências de vibrações específicas de ligações químicas das substâncias. As análises foram realizadas em Espectrofotômetro FT-IR da Thermo SCIENTIFIC modelo NICOLET 6700 FT-IR. As pastilhas foram preparadas na proporção de 3% de amostra para 97% de KBr, tal proporção foi determinada experimentalmente. Faixa de coleta do espectro de 4000 a 500 cm^{-1} . Foram realizadas análise infravermelho nas amostras nas resinas secas, antes e após tratamento químico e térmico e; após a purificação do glicerol em resinas cítricas. Os resíduos das resinas impregnadas com o glicerol foram secos em estufa a 80°C, por 48 h e analisados também por FTIR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pré-purificação do glicerol bruto

A coloração marrom forte do glicerol é decorrente de contaminantes de ácidos graxos, sais, água, sabões, álcool e alto teor de metais como sódio ou potássio. Foi observada diferença na coloração do glicerol após sua pré-purificação. Tal ação favoreceu a separação em duas fases, uma superior contendo ácidos graxos, sabões e outras impurezas e; a fase inferior contendo glicerol (Figura 3).

Figura 3 - .Pré-purificação do glicerol bruto: (a) Glicerol bruto (Glb), (b) Sistema bifásico da pré-purificação, (c) Glicerol pré-purificado (Glpp).



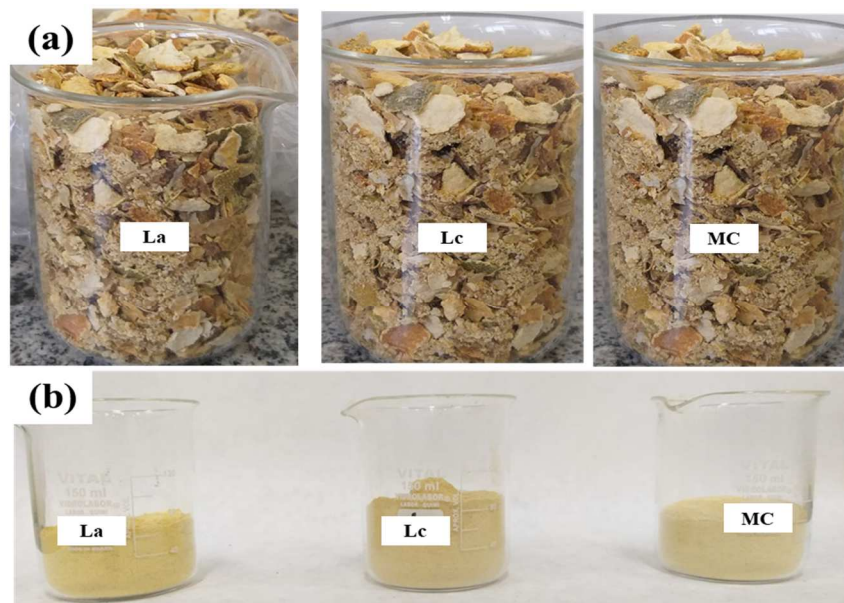
Fonte: Elaborado pelo autor

Foi possível observar que o processo de pré-purificação do glicerol foi responsável pelo consumo de parte de sua coloração, retirando a maior parte das impurezas. Porém, o glicerol pré-purificado ainda apresentava necessidade de novas purificações para retirada de impurezas, que configuraram a coloração alaranjada. As características físicas e químicas do glicerol bruto dependem do tipo de ácido graxo (gordura animal ou óleo vegetal) e do tipo de catálise empregada na produção de biodiesel (RODRIGUES e RODINA, 2009).

5.2 Obtenção das Resinas Cítricas

As resinas cítricas foram obtidas a partir dos farelos cítricos secos (Figura 4 (a)) triturados e separados por granulometria $<300\mu\text{m}$ (Figura 4 (b)). As resinas cítricas foram caracterizadas por análise imediata e submetidas a tratamentos térmicos e químicos para obtenção de resinas carbonizadas e resinas ácidas e básicas, identificadas como (La) para resíduos de Laranja, (Lc) resíduos de Limão Cravo e (MC) resíduos de Mistura cítricos, conforme descritos anteriormente. A partir da obtenção das resinas cítricas os testes de purificação do glicerol foram realizados.

Figura 4 – Obtenção das Resinas Cítricas: (a) Farelo dos resíduos citrícolos (b) resinas cítricas após a granulometria. (La) resíduos de Laranja, (Lc) resíduos de Limão Cravo e (MC) resíduos de Mistura cítricos.



Fonte: Elaborado pelo autor

5.3 Caracterização por análise imediata

Os resíduos citrícolos de Laranja (La), Limão Cravo (Lc) e Misturas cítricas (Mc) foram caracterizados por análise imediata e determinados os teores de umidade, cinza e lipídeos (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização por análise imediata dos resíduos citrícolas

Resíduos Triturados (< 300 µm)	Teor de Umidade (%)	de Teor de Cinza (%)	Teor de Lipídeos (%)
Laranja (La)	7,29 ±0,25	3,42 ±0,24	2,29
Limão Cravo (Lc)	9,74 ±0,50	5,45 ±0,02	2,20
Mistura Cítrica (Mc)	7,06 ±0,33	4,29 ±0,13	2,61

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os teores de umidade obtidos para a amostra La (7,29% ± 0,25) e Mc (7,06% ± 0,33) estão acima dos valores registrados por Khalfaoui *et al.*, 2014 (5,25%), para cascas de laranjas calcinadas. Entretanto, Miranda *et al.*, 2009 e Kamsonlian *et al.*, 2011, encontraram valores de, respectivamente, 9,2 e 10,32 %, para cascas de laranja secas, semelhantes ao teor de umidade dos resíduos Lc verificado no presente estudo (9,74% ±0,50).

O teor de cinzas verificado nos resíduos La (3,42% ± 0,24), é próximo aos valores indicados por Kamsonlian *et al.*, 2011, (3,10%) das cascas de laranja secas. Já, com os resíduos Lc e Mc foram observados teores de cinzas de 5,45% ±0,02 e 4,29% ±0,13, respectivamente. Tais valores também foram verificados por Vilas Boas *et al.* (2001), com resíduos citrícolas contendo folhas, cascas e sementes, que continham teores elevados de substâncias importantes nutricionalmente, tais como fibras e minerais, comumente encontrados no limão tahiti (5,15%) do presente estudo.

Para os teores de lipídeos, os resultados encontrados nos resíduos de La, Lc e Mc (2,29%; 2,20%; 2,61%) respectivamente, estão em concordância com os resultados obtidos (2,74%) para casca do limão.

5.4 Purificação do Glicerol em Resinas cítricas

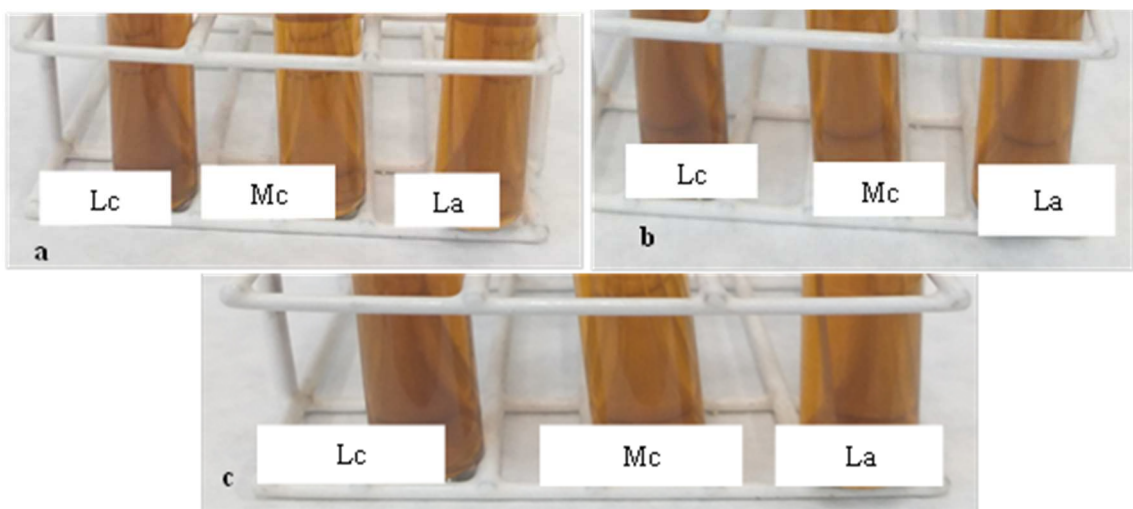
Além das análises físico- química foram observadas as cores do glicerol purificado em resinas cítricas, pois o mesmo é incolor e o objetivo é que a purificação em resinas cítricas seja o mais próximo possível.

Foi preparada uma coluna para cada resina sem tratamento, resinas com tratamento de carbonização a 350°C e 450°C e as resinas com tratamento ácido e básico.

A purificação do glicerol bruto não foi efetiva nas resinas sem tratamento do limão cravo (Lc), misturas cítricas (Mc) e da laranja (La). Além disso, os resultados foram similares às resinas com tratamento térmico a 450°C e com o tratamento básico. As resinas acidificadas e as carbonizadas a 350°C não percolaram a coluna de filtração (Figura 5).

Método A filtração em coluna: Filtração em colunas adaptadas

Figura 5 – Glicerol purificado pelo método A: (Lc) limão cravo (Mc) misturas cítricas (La) laranja (a) resina sem tratamento, (b) resina com tratamento básico, (c) resina carbonizados à 450°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor

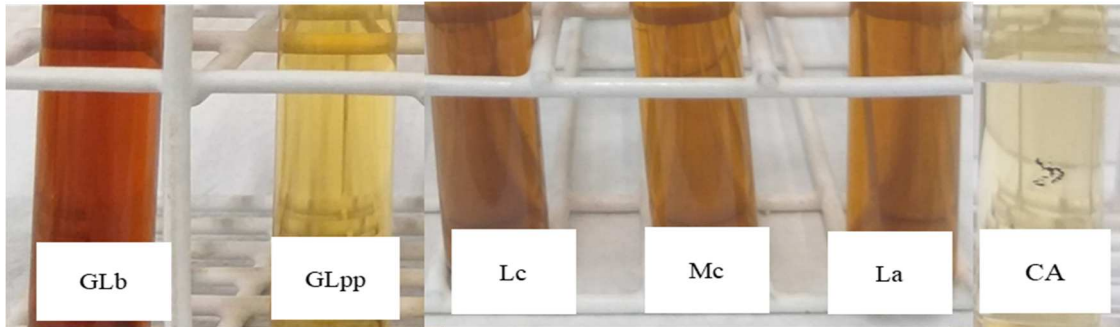
Os resíduos cítricos sem tratamento e os resíduos com tratamento térmico e tratamento químico não apresentaram propriedades adsorptivas solubilizando substâncias contidas no glicerol, tornando-o mais escuro do que o pré-purificado. Sendo assim novos testes foram necessários com as resinas cítricas, após tratamentos ácido e básico, para a formação de superfícies rugosas que propiciassem o processo de adsorção.

Método B dispersão e agitação: filtração a vácuo

O método de dispersão está no contato do material adsorvido com o material adsorvente. O contato direto dos materiais por agitação promove um aumento da área superficial do adsorvente, mas o princípio da adsorção permanece o mesmo, seja ele, por presença de trocadores iônicos ou por porosidade dos materiais adsorventes. O glicerol pré-purificado foi misturado por dispersão às resinas, que passaram por tratamento químico e térmico. Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo.

Não foi verificada a purificação do glicerol pelo **método B**, em resinas sem tratamento. O glicerol escureceu após passagem em todas as resinas cítricas quando comparado ao pré-purificado e ao purificado em carvão ativado 100% (Figura 6).

Figura 6 – Glicerol purificado pelo método B em resinas sem tratamento: (GLb) glicerol bruto; (GLpp) glicerina pré purificada; (Lc) resinas de limão cravo; (Mc) resina de misturas cítricas (La) resina de laranja

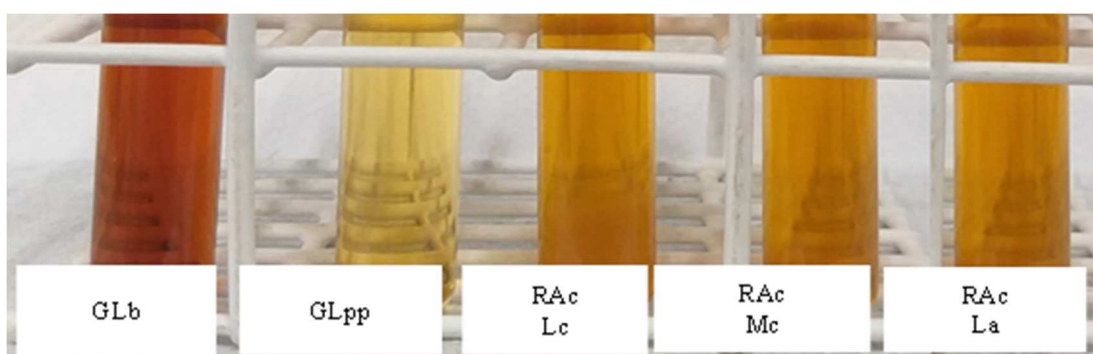


Fonte: Elaborado pelo Autor

Novos testes foram realizados às resinas tratadas com ácido, base e carbonização 450°C pelo método B, descritos a seguir.

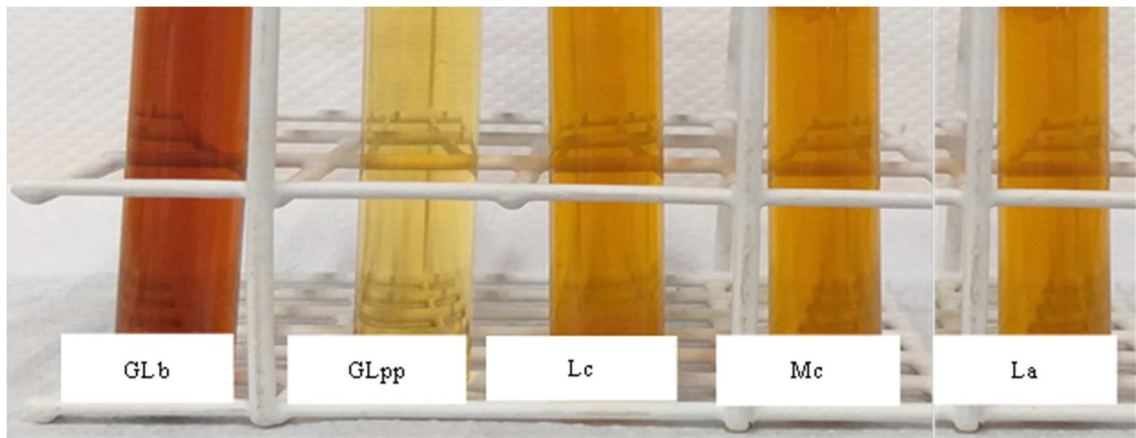
No **método B** as resinas com tratamento químico e térmico continuaram apresentando poucas propriedades adsorptivas e mantendo o glicerol escurecido, quando comparado ao glicerol pré-purificado. As resinas de tratamento ácido (Figura 7) e as carbonizadas a 450°C (Figura 8) tiveram colorações próximas.

Figura 7 – Glicerol purificado pelo método B em tratamento ácido: (GLb) glicerol bruto; (GLpp) glicerina pré purificada; (RAc Lc) resinas de limão cravo; (RAc Mc) resinas de misturas cítricas (RAc La) resina de laranja



Fonte: Elaborado pelo Autor

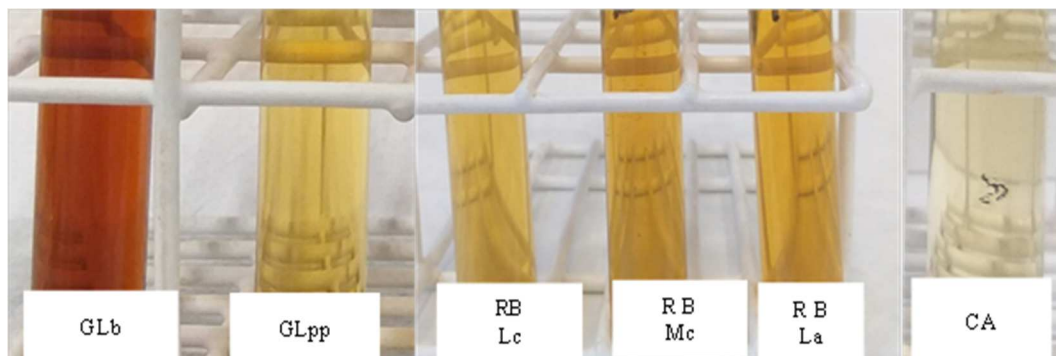
Figura 8 – Glicerol purificado pelo método C em resinas carbonizadas a 450°C: (GLb) glicerol bruto; (GLpp) glicerina pré purificada; (Lc) limão cravo; (Mc) misturas cítricas (La) laranja



Fonte: Elaborado pelo Autor

O glicerol purificado nas resinas de tratamento básico (Figura 9) apresentou coloração mais clara em relação aos outros gliceróis purificados pelo método B e em resinas tratadas. Porém ainda não foram verificadas propriedades adsorptivas necessárias nas resinas cítricas para a purificação do glicerol, quando comparado à purificação em carvão ativado 100%.

Figura 9 – Glicerol purificado pelo método B em resinas básicas: (GLb) glicerol bruto; (GLpp) glicerina pré purificada; (RB Lc) resina básica do limão cravo; (RB Mc) resina da mistura cítrica; (RB La) resina da laranja



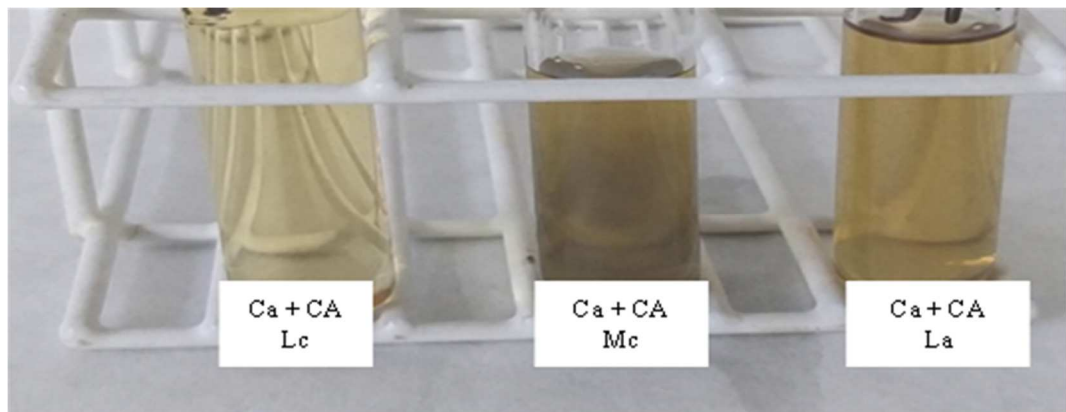
Fonte: Elaborado pelo

Método C dispersão e agitação: filtração simples

Os resultados desse procedimento de dispersão das resinas de adsorção misturadas ao carvão ativado foram mais satisfatórios. Testes em resinas carbonizadas a 350°C foram realizados; entretanto foram efetivos na purificação do glicerol.

Dessa forma, novos testes foram realizados nas resinas carbonizadas a 450°C e foram mais eficientes em relação aos **métodos A e B**. O glicerol purificado nas resinas do limão cravo (Lc) ficou com coloração mais clara e a resina da mistura cítrica (Mc) permaneceu mais escura (Figura 10). É importante salientar que a resina Lc clareou a amostra e ficou muito próxima visualmente à purificação somente com carvão ativado. Além disso, é importante salientar que o valor comercial do limão cravo é muito reduzido e, tal resultado pode abrir novas possibilidades de sua utilização.

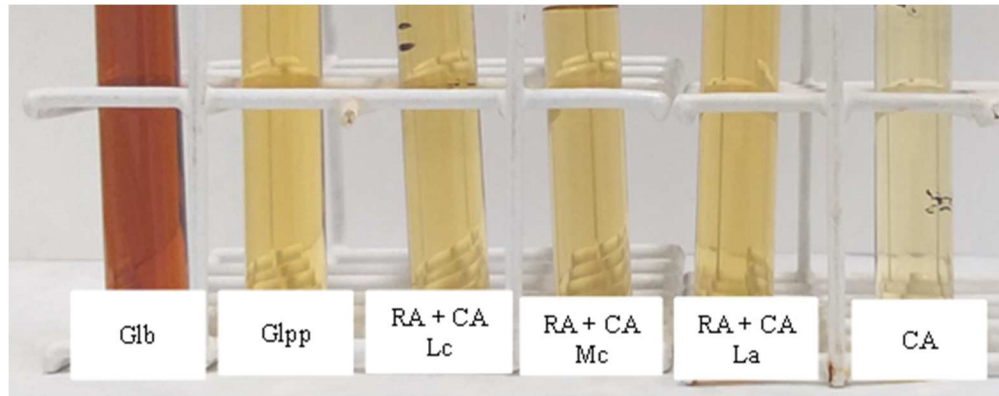
Figura 10 – Glicerol purificado pelo método C em resinas carbonizadas a 450°C: (Ca + CA Lc) resinas carbonizadas de Limão cravo + carvão, (Ca + CA Mc) resinas carbonizadas de mistura cítrica + carvão, (Ca + CA LA) resina carbonizada de Laranja + carvão.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A purificação do glicerol bruto em resinas de tratamento químico apresentou os melhores resultados, quando comparadas às resinas do 1º e 2º método. A cor do glicerol purificado em resinas ácidas apresentou coloração mais clara (Figura 11).

Figura 11 – Glicerol purificado pelo método C em resinas ácidas: (RA + CA Lc) resinas ácidas do Limão cravo + carvão Ativado; (RA + CA Mc) resinas ácidas da mistura cítrica, + carvão ativado; (RA + CA La) resinas ácidas da Laranja+ carvão ativado (CA) carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Entretanto, em testes com as resinas básicas foram observados os melhores resultados na purificação do glicerol, com perda da coloração, com todas as resinas testadas (Figura 12). A adição do carvão ativado favoreceu fortemente a purificação do glicerol bruto

Figura 12 – Glicerol purificado pelo método C em resinas básicas: (RB + CA Lc) resinas básicas do Limão cravo + carvão; (RB + CA Mc) resinas básicas da mistura cítrica + carvão (RB + CA La) resinas básicas da Laranja + carvão (CA) carvão ativado.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A adição do carvão ativado favoreceu fortemente a purificação do glicerol às resinas cítricas tratadas com NaOH, H₃PO₄ e nas resinas carbonizadas a 450°C.

Importante ressaltar ainda que a maioria dos resíduos citrícolas permanece no campo até a sua degradação natural e os mesmos foram recolhidos manualmente, diretos do solo e muitos poderiam conter fumagina e escurecimento das cascas. Dessa forma, não passaram por tratamento de sanitização, que podem influir na clarificação.

5.5 Caracterização físico-química do glicerol purificado

As análises realizadas no glicerol purificado com as resinas de tratamento químico e térmico a 450 °C foram: pH, densidade e viscosidade. Estão demonstrados na Tabela 3 os parâmetros do glicerol purificado com resinas ácidas e as resinas ácidas misturadas com o carvão ativado.

Tabela 2- Parâmetros físico-químicos do glicerol em purificações em resinas: Ácida (RA), Básica (RB) e Carbonizada (Glpp) glicerol pré-purificado.

	pH	DENSIDADE (g/cm ³)	VISCOSIDADE (mPa.s)
Glicerol Bruto	7,86	1,2628	148,620
Glpp	6,39	1,2679	138,810
RA Lc	6,17	1,3014	89,532
RA Mc	6,59	1,3023	92,080
RA La	6,19	1,2963	90,762
RA+CA Lc	6,39	1,2998	132,75
RA+CA Mc	6,24	1,2892	109,24
RA+CA La	6,26	1,2978	102,42
RB Lc	6,17	1,3099	88,771
R_B Mc	6,26	1,3082	94,781
RB La	6,22	1,3066	72,035
RB+CA Lc	6,23	1,3096	69,559
RB+CA Mc	6,28	1,3083	65,717
RB+CA La	6,19	1,2954	66,453
RCa Lc	7,18	1,3228	102,28
RCa Mc	7,15	1,3124	81,472
RCa La	7,16	1,3121	81,601
RCa+CA Lc	6,33	1,3135	87,095
RCa+CA Mc	6,34	1,3114	71,976
RCa+CA La	6,32	1,3098	68,535

Fonte: Elaborado pelo Autora

Os parâmetros físico-químicos foram analisados para comprovar a eficiência do método de adsorção por dispersão. Os resultados do glicerol bruto foram comparados com a glicerina bidestilada, consultados na FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos) que apresenta os seguintes valores: pH 7,0, viscosidade 1,245 e densidade 474,62.

Foi observado uma variação nos valores do pH dos glicérols purificados de 6,17 a 7.18. Todavia, tais valores ficaram próximos à glicerina bidestilada apresentado por FISPQ e SEQUINEL (2013) que foram de pH 6,93. O glicerol bruto também apresentou resultados

próximos ao da glicerina bidestilada. Entretanto, ALVES (2017) verificou que é comum encontrar glicerol bruto em pH próximo a 7.

Observou-se que a purificação em resinas básicas tratadas com NaOH apresentaram variações significativas da densidade de 1,2954 a 1,3099, porém mantendo-se próximo dos parâmetros da glicerina loira apresentado pela FISPQ 1,26 e 141,2. A superfície mais porosa dessa resina também sugere uma absorção de umidade na resina, justificando também uma menor viscosidade do glicerol após percolação da resina.

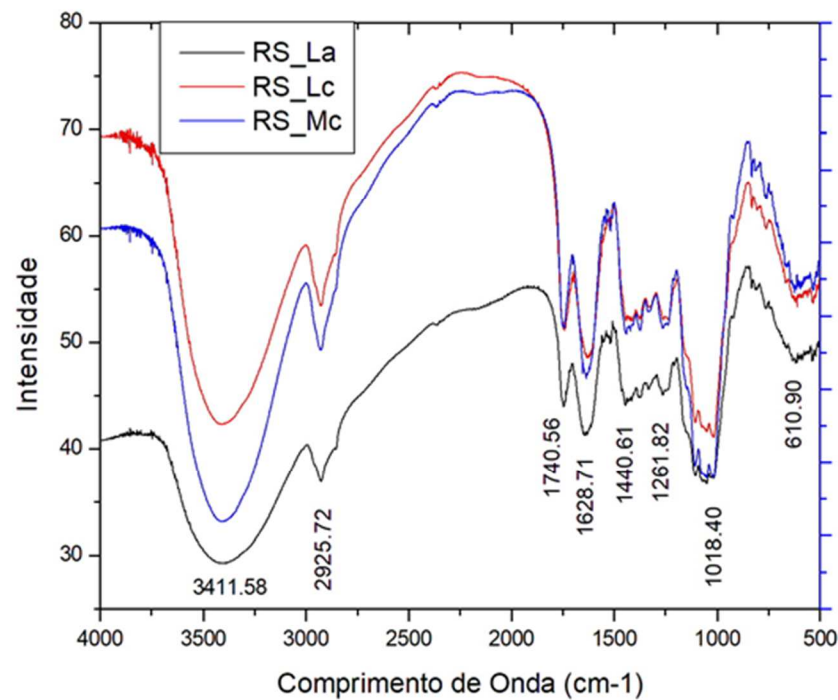
A purificação em resinas acidificadas e tratadas com H_3PO_4 também apresentaram alterações na viscosidade e na densidade de 88,771 a 132,75 para viscosidade e de 1,3014 a 1,2963 para densidade. Provavelmente tais valores foram devidos à presença de água proveniente da etapa de acidificação.

A resina carbonizada apresentou as mesmas variações nos parâmetros analisados e; mais uma vez, tal fato foi relacionado à umidade dos resíduos. Outros gliceróis purificados como os provenientes nos métodos A e B não foram avaliados devido à pouca quantidade de material obtido após purificação. Além disso, nesses métodos não foram obtidas purificações satisfatórias do glicerol.

5.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

De um modo geral, a casca da laranja e das misturas citrícolas, são compostos que contêm celulose, pectina, ácido pécico, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular (XUAN et al., 2006; SAKA; SAHIN; KÜÇÜK, 2012). Esses agrupamentos orgânicos podem ser identificados através da análise de espectroscopia infravermelha, conforme representado pelo difratograma da Figura 12 e descritos a seguir.

Figura 13. Difratoformas das resinas secas de laranja (RS_La), Limão cravo (RS_Lc) e Mistura citrícola (RS_Mc).

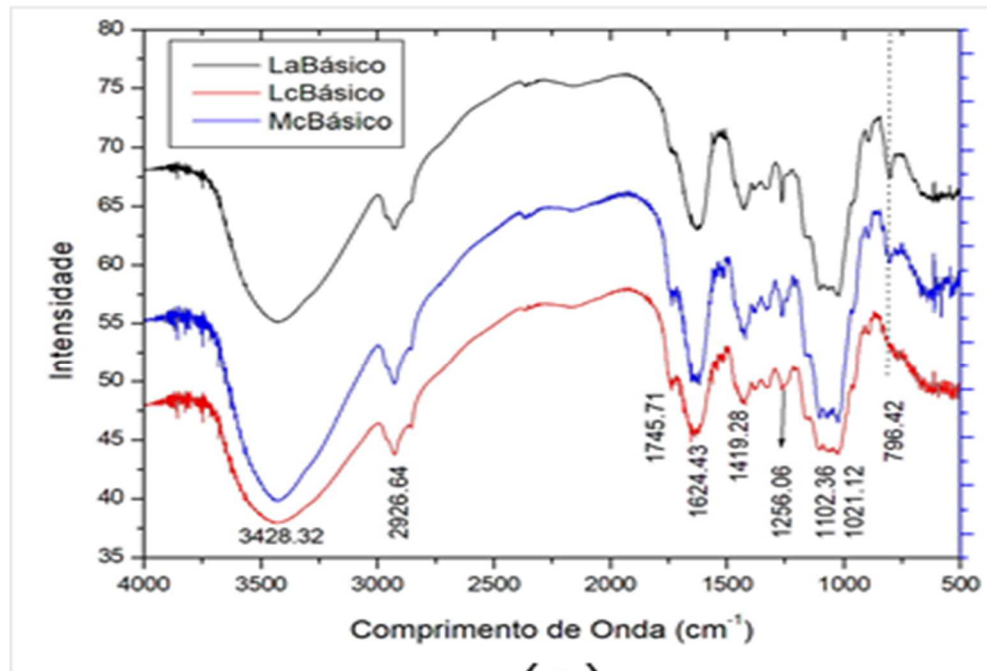


Fonte: Elaborado pela Autora

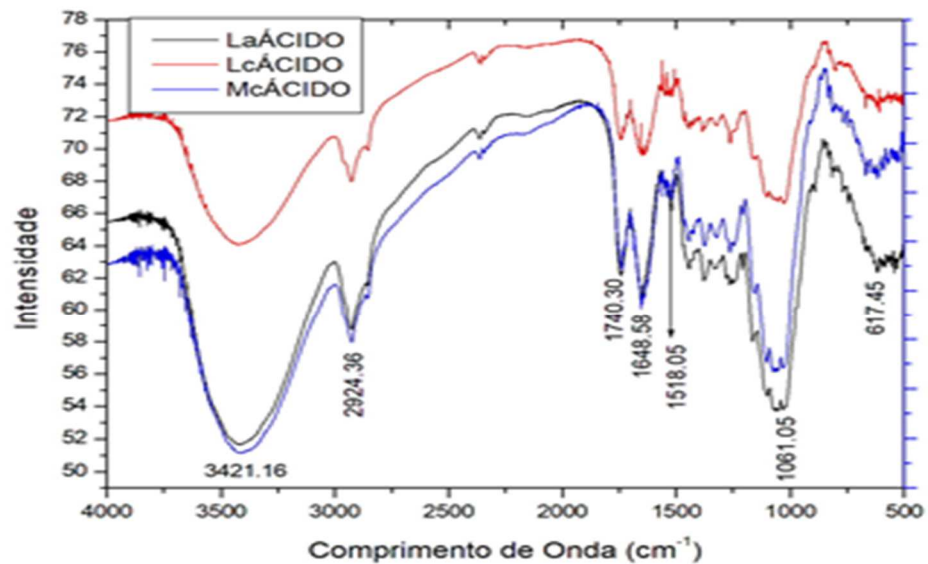
As amostras de laranja, limão e misturas citrícolas apresentam difratogramas semelhantes, onde as bandas mais intensas correspondem ao grupo funcional O–H em ligação de hidrogênio intermolecular 3411 cm^{-1} , grupo metileno (deformação axial de C–H, 2925 cm^{-1}) e grupos carbonila, C=O, 1749 e 1628 cm^{-1} . As bandas na região de 1440 a 1261 cm^{-1} representam a deformação angular de C–H e o pico em 1018 cm^{-1} é relativo à deformação vibracional C–O. Desta forma, pode-se inferir que houve presença da hidroxila, carbonila e dos grupos carboxílicos na casca da laranja, limão e mistura citrícolas. A presença desses grupos funcionais confere às resinas propriedades adsorptivas, que podem ser alteradas através do tratamento químico e térmico aplicado, tais como nos tratamentos básico com adições de solução alcalina de hidróxido de sódio e/ou nos tratamentos ácidos com solução ácida de ácido fosfórico ou clorídrico, que foram realizadas no presente estudo (SOUZA et al., 2012).

A (Figura 13) representa o difratograma das resinas após o tratamento químico em meio ácido e básico.

Figura 14- Difratomogramas das resinas após tratamento químico ácido – básico: (a) resinas tratadas com solução básica de NaOH e; (b) resinas tratadas em solução ácida de H₃PO₄.



(a)



(b)

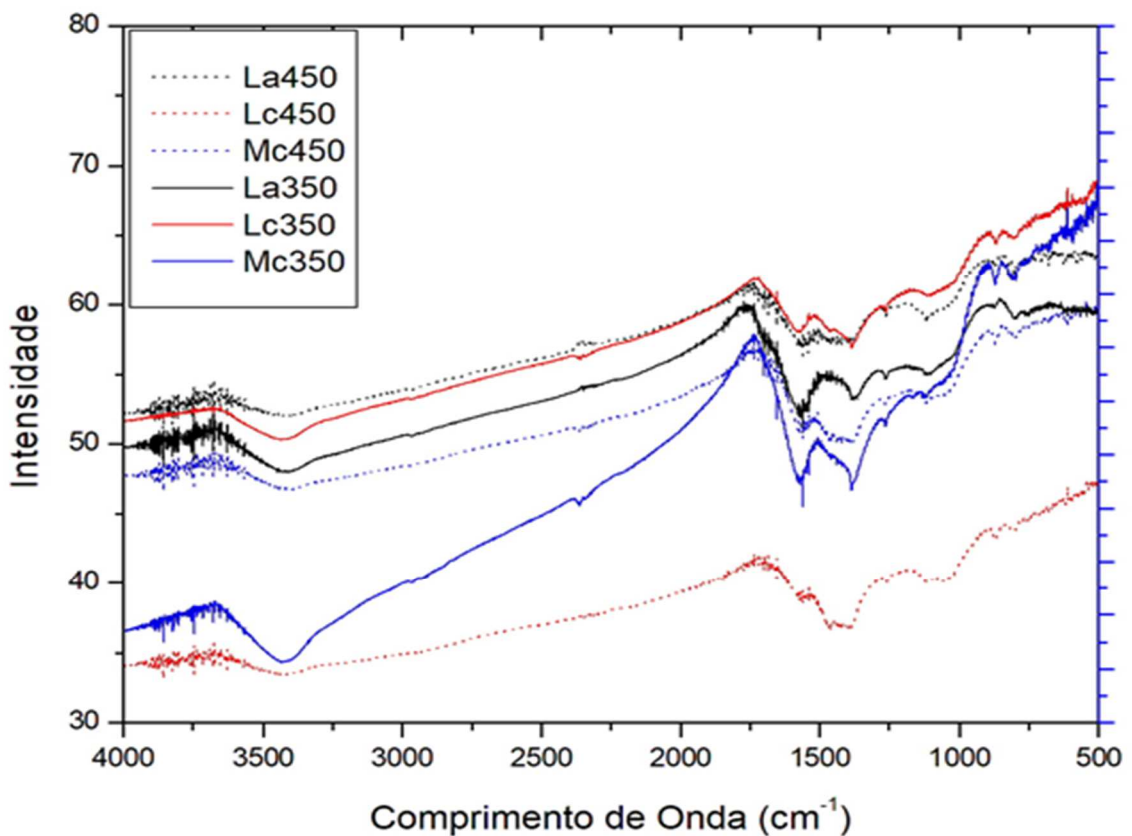
Fonte: Elaborado pela Autora

Observou-se que as resinas após tratamento químico apresentaram perfis semelhantes em seus difratogramas, mantendo os principais grupos funcionais das estruturas vegetais *in*

natura. Foi verificado melhor resultado na intensidade dos picos, com uma melhor definição, nas resinas com tratamento ácido, com um estreitamento dos picos OH em 3421 cm^{-1} e nos picos referentes aos grupos carbonilas C=O em 1740 e 1648 cm^{-1} respectivamente, principalmente para as resinas de La e Mc (Figura 13 b).

Além do tratamento químico, as resinas *in natura* foram submetidas ao tratamento térmico, em diferentes temperaturas de aquecimento. As resinas foram carbonizadas a 350°C e a 450°C , em mufla, com atmosfera reduzida de oxigênio. Após a carbonização, foram realizadas as análises de Infravermelho (IV) nas resinas para verificação dos agrupamentos funcionais. A Figura 14 ilustra o difratograma das resinas carbonizadas.

Figura 15 - Difratogramas das resinas carbonizadas a 350°C e a 450°C .



Fonte: Elaborado pela Autora

Os difratogramas das resinas da laranja, limão e misturas citrícolas carbonizados em temperatura de 350°C e a 450°C , apresentaram espectros semelhantes. Observou-se que a intensidade dos picos diminuiu gradativamente; provavelmente devido à perda dos elementos voláteis, por consequência da carbonização. Pode-se observar a perda dos grupos funcionais

carbonilados na região de $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, além da perda do pico referente a função C-O, em aproximadamente 1100 cm^{-1} .

Estudos térmicos da casca da laranja descritos por Orfão e Figueiredo (2001), demonstraram que de 150°C a 350°C tem-se a perda de massa da celulose devido a decomposição de componentes orgânicos da amostra. A lignina apresenta uma degradação lenta, com uma escala longa de temperatura acima de 350°C . Portanto, o biocarvão obtido através das resinas, quando carbonizadas a uma temperatura mais alta, tornou-se mais reativo, provavelmente devido à decomposição de elementos mais voláteis. Isso também proporcionou uma maior área superficial dessas resinas, tornando a superfície do adsorvente maior, com conseqüente eficiência mais elevada de remoção de impurezas do glicerol (MASEL, 1996; BRUCH, et al., 1997), principalmente nas resinas cítricas carbonizadas a 450°C , conforme observado no presente estudo.

Todas as resinas utilizadas na purificação do glicerol por filtração foram secas em estufa a 80°C por 48 h e analisadas em infravermelho (Figura 15). Entretanto, as resinas carbonizadas a 350°C , por não apresentarem resultados satisfatórios na purificação do glicerol, conforme descrito anteriormente, não foram analisadas por infravermelho.

Os espectros de FTIR mostram um grande número de picos, com pequenas diferenças na sua intensidade para as resinas com tratamento térmico e químico. A larga e extensa absorção da banda em torno de 3415 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento de grupos O-H, devido a interação inter e intra molecular da ligação do H dos compostos do glicerol e associações macromoleculares, tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, como os compostos de pectina, celulose e lignina (GNANASAMBANDAM e PROTOR, 2000). Tal fato demonstrou a presença de grupos hidroxilas livres na superfície do adsorvente, nas resinas La 450 e Mc 450 (Figura 15 (a) e (c)), em um maior estreitamento dos picos, indicando que os grupos OH presentes são derivados do glicerol, onde foi verificado uma melhor adsorção do glicerol por tais resinas.

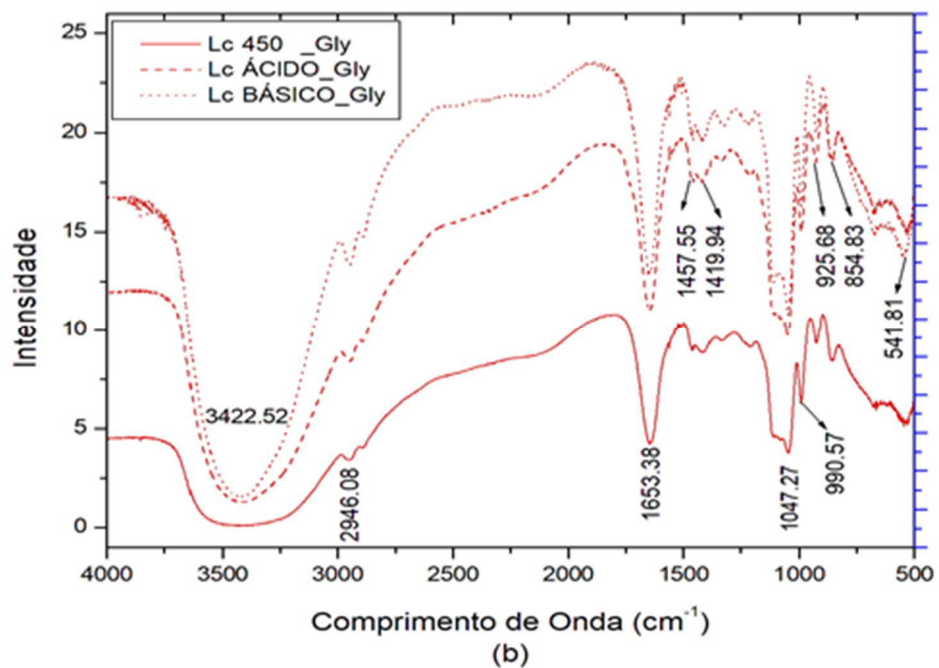
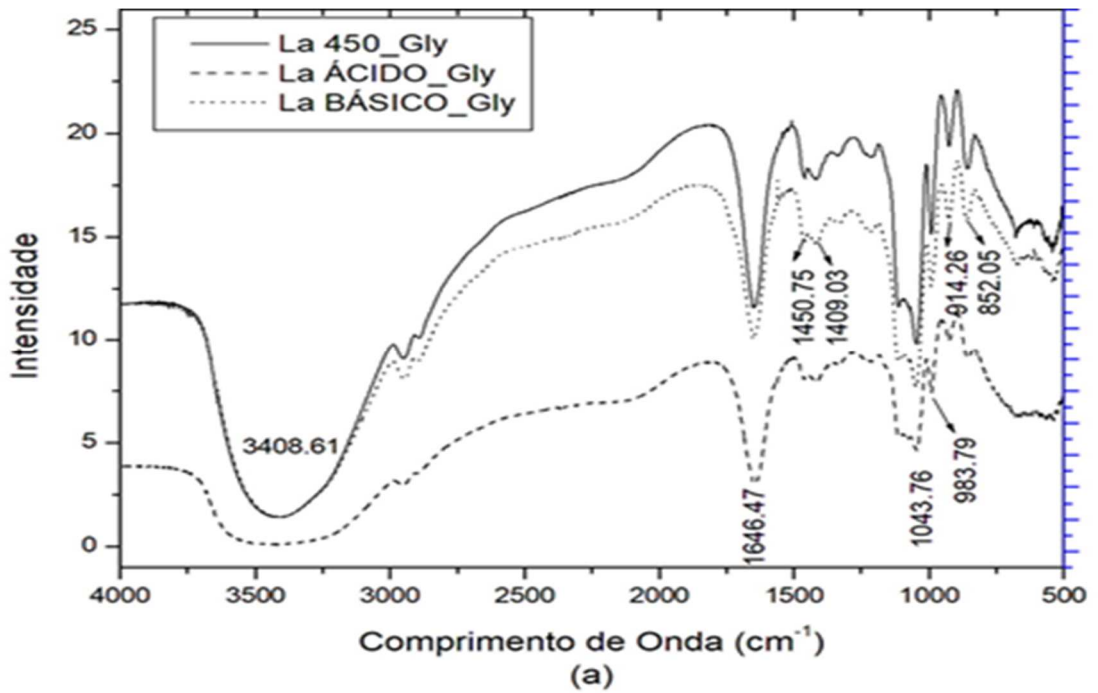
Os picos próximos de 2953 cm^{-1} atribuídos às vibrações C-H de alongamento dos ácidos alifáticos (LI et al., 2007), estão mais aparentes no nas resinas básicas (Figura 15 (c)).

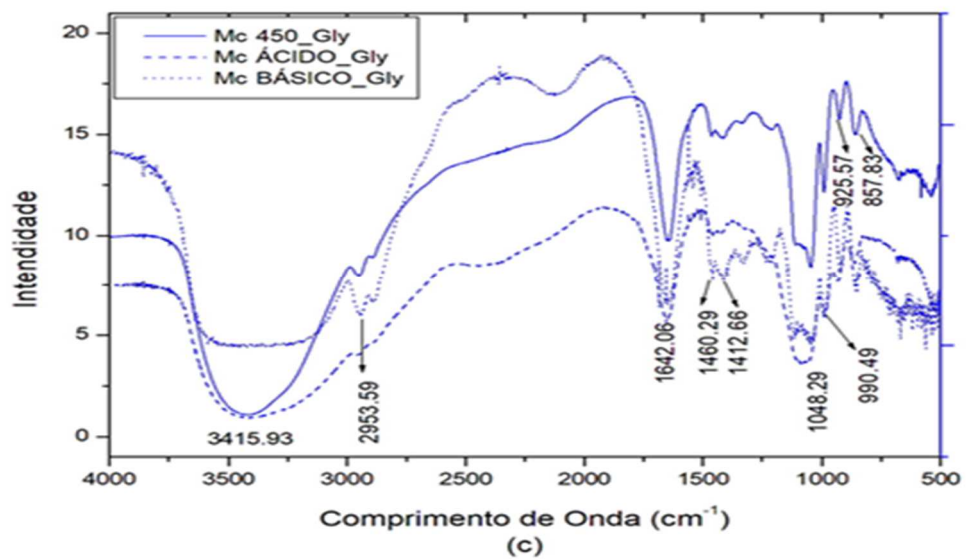
Os picos observados na região de 1642 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos C=O (-COOH, -COOCH₃), característicos de ácidos carboxílicos ou seus ésteres, ou grupos cetônicos (LI et al., 2007).

A técnica do infravermelho aplicada no presente estudo possibilitou, também, observar o aparecimento de picos em torno de 1600 cm^{-1} , região característica da molécula de acroleína $\nu(-\text{C}=\text{C}-)$, certamente advinda do glicerol. A vibração de grupos ácidos alifáticos no pico de

1112-1046 cm^{-1} pode ser atribuídas à deformação de grupos C-O e ao alongamento de formação de grupos -OH de ácidos carboxílicos e fenóis (GUIBAVD et al., 2003). Os picos observados na região de 990 – 900 cm^{-1} podem ser referentes à vibração de alongamento de C-O de álcoois e ácidos carboxílicos (GUIBAVD et al., 2003) (Figura 15).

Figura 16 - Difratomogramas das resinas com tratamento térmico e químico impregnadas de glicerol: (a) resina de laranja; (b) resina de limão cravo; (c) resina de mistura citrícola.





Fonte: Elaborado pela Autora

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Resinas cítricas obtidas, a partir dos resíduos orgânicos gerados e coletados da citricultura nos lotes das famílias assentadas, foram obtidas com sucesso através dos procedimentos experimentais realizados.

A caracterização das resinas cítricas obtidas por análise imediata apresentou resultados promissores e próximos a resíduos cítricos documentados na literatura.

Investigações sobre a viabilidade adsorptiva das resinas cítricas sem tratamentos prévios (ácido ou básico) não demonstraram eficiências na purificação do glicerol bruto. O mesmo insucesso na purificação do glicerol em resinas cítricas sem tratamento verificado com as tratadas termicamente (carbonizadas).

Os resultados obtidos na purificação do glicerol com os tratamentos químicos ácidos e básicos retiveram parte da coloração e provavelmente as suas impurezas.

Foi possível observar que as resinas do limão cravo obtidas tanto pelo tratamento químico em meio básico quanto por tratamento térmico a carbonização em 450 °C, em mistura de carvão ativado apresentaram propriedades adsorptivas capazes de retirar parte das impurezas que conferem cor ao glicerol bruto, melhorando o seu aspecto e assim ser utilizado em processos que não exijam grau de pureza elevado, por exemplo, na fabricação de explosivos, tintas, verniz entre outros.

Os resultados da caracterização físicos químicos realizados mostraram que o glicerol advindo da produção do biodiesel varia bastante. Essa variação ocorreu em decorrência do próprio processo de transesterificação, ou mesmo do processo de acidificação e neutralização pré-purificação.

Pode-se observar através da técnica do infravermelho a presença dos grupamentos hidroxila, carbonila e dos grupos carboxílicos na casca da laranja, limão e mistura citrícola, que confirmam às resinas propriedades adsorptivas. Além disso, tais grupamentos podem ser alterados através do tratamento químico e térmico. Foi verificado ainda que após tratamento químico as resinas apresentaram perfis semelhantes, mantendo os principais grupos funcionais das estruturas vegetais *in natura*. Observou-se também que, resinas carbonizadas a 450°C e a 350°C tiveram resultado semelhante, provavelmente devido à perda dos elementos voláteis, por consequência da carbonização. As resinas após a purificação apresentaram pequenas diferenças na sua intensidade para as resinas com tratamento térmicas e químicas, devido à presença de grupos hidroxilas livres na superfície do adsorvente. Os grupos OH presentes foram inferidos como derivados do glicerol, conferindo uma melhor adsorção desse por tais resinas.

Embora estudos apontem a casca da laranja como bons materiais para processos de adsorção serão necessários mais estudos para testar os fatores que influenciam nesses processos, tais como a relação entre a vazão do fluido sobre as resinas, a influência da temperatura na velocidade de percolação do fluido sobre a matriz adsorvente e a influência da concentração do fluido para dispersão na resina. Além disso, a aplicação da sanitização nos resíduos deverá ser aplicada, pois os mesmos podem conter alguns fungos e escurecimento da casca, que influenciam na purificação do glicerol.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALVES, P. A.; RODRIGUES, M. F. G.; MENDES, F. M. **Avaliação Técnica de Diferentes Processos de Separação para Purificação do Glicerol como Subproduto**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v.6, n.5, p. 955-982, 2017.

ASTM D7042-20 **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. Disponível em:

<https://www.astm.org/d7042-20.html> acesso em 20.jan.2022

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption: forces and phenomena**. Oxford University Press, Oxford, 1997.

CREN, E. C. **Processamento de soluções graxas em resinas de troca iônica.** Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas SP, 2009. Disponível em: <https://1library.org/document/q2kn57eq-processamento-de-solucoes-graxas-em-resina-troca-ionica.html> acesso em 20.out.2020

FERREIRA, M.O., **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

FISPQ Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químico. **Parâmetros da glicerina loira.** Disponível em:

[file:///C:/Users/loja/Downloads/pb0269_p_v0.5.FISPQ_glicerina%20\(3\).pdf](file:///C:/Users/loja/Downloads/pb0269_p_v0.5.FISPQ_glicerina%20(3).pdf). Acesso em 23.jan.2022.

GERVAJIO, G.C. **Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil.** IN: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited By Fereidoon Shahidi. Copyright 2005, John Wiley & Sons Inc.

GNANASAMBANDAM, R.; PROTOR, A. **Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy.** Food Chemistry, v. 68, p.327-332, 2000.

GUIBAVD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. **Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb.** Chemosphere, v. 52, p. 1701-1710, 2003.

SAKAI, Suzana. Resinas trocadoras de íons, soluções a favor do tratamento de água e efluentes. Revista TAE, 2012

KAMSONLIAN, S.; SURESH, S.; MAJUMDER, C. B.; CHAND, S. **Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism.** International Journal of Science Technology & Management 2011.

KHALFAOUI, A.; BENDJAMAA, I.; BENSID, T.; MENIAI, A. H.; **Derbal, K. Effect of Calcination on Orange Peels Characteristics: Application of an Industrial Dye Adsorption.** Chemical Engineering Transactions 2014, 38, 361.

LI, F. T.; YANG, H.; ZHAO, Y.; XU, R. **Novel modification pectin for heavy metal adsorption.** Chinese Chemical Letters, v. 18, p. 325-328, 2007.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces,** Wiley, New York, 1996.

MENDONÇA, V. L. L. M, CONCEIÇÃO, Alzira da, PIEDADE, J, CARVALHO, D.V. de, THEODORO, A. C. V. **Caracterização da composição química e do rendimento dos**

resíduos industriais do limão Tahiti (Citrus latifolia Tanaka). Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.26 n.4 Campinas 2006. Disponível em

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612006000400025. Acesso em 19. out. 2020.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S.; VILLARREAL, M. H. G.; CANTÚ, M. E. R. **Pyrolysis of sweet orange (Citrus sinensis) dry peel.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2009, 86, 24.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. **A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments .** Thermochemica acta, v.380, p. 67-78, 2001.

SAKA, C.; SAHIN, O.; KÜÇÜK, M. M. **Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 9, n. 2, p. 379-394, 2012.

SANTOS, M. C. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água.** 2015. 144 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus Experimental de Sorocaba, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/122100> . Acesso em: 19. Out. 2021.

SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA, M. R. L.; SENA, R. S. F. **Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado.** Acta Amazonica, v.39, n.3, pp. 661-668, 2009.

VILAS BOAS, E. V. B.; Lima, L. C. O.; Bressan, M. C.; Barcelos, M. F. P.; Pereira, R. G. F. **A. Manejo de resíduos da agroindústria.** Lavras: UFLA/FAEPE, 2001, 110p.

XUAN, Z. et al. **Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel.** Biochemical Engineering Journal, v. 31, n. 2, p. 160-164, 2006.

8 CONCLUSÕES

A reforma agrária ocorrida no início dos anos 1980 favoreceram a permanência dos trabalhadores que acampavam na fazenda Monte Alegre, dando início ao assentamento.

Com o passar dos anos as mudanças foram visíveis nos assentamentos do Monte Alegre, dos Hortos de Bueno de Andrada e de Sylvania a multiculturalidade e o empoeiramento feminino, além das construções nos lotes.

O assentamento do Horto de Bueno de Andrada apresentou potencial para a citricultura. Já existe uma quantidade considerável de pé de frutas cítricas. A investigação apontou 330 pés em apenas 23 lotes do total de 31 existentes. Todavia os resíduos não são reaproveitados adequadamente, permanecendo no campo até a sua deterioração final.

Políticas Públicas tem favorecido o aumento da produção de biodiesel e alavancando a geração de glicerol que ficam armazenados em usinas, pois os métodos de purificação utilizados são onerosos e inviabilizam a purificação exigida pelas indústrias alimentícia e farmacêutica.

A investigação da capacidade adsorptiva dos resíduos cítricos sem tratamento não foi satisfatória, na aplicação nos processos de purificação do glicerol oriundo do biodiesel.

As resinas cítricas obtidas tanto por tratamento químico quanto por tratamento térmico apresentaram poucas propriedades adsorptivas capazes de retirar algumas impurezas que conferem cor ao glicerol bruto.

O método C (dispersão e agitação em mistura de resinas cítricas tratadas+carvão ativado e glicerol, seguido de filtração simples, em resinas do tratamento básico, ácido e resinas carbonizadas à 450°C) apresentou os melhores resultados devido ao auxílio do carvão ativado, que é um adsorvente eficiente para a purificação do glicerol bruto.

As resinas cítricas do limão cravo apresentaram os melhores resultados na eliminação de cor do glicerol e conseqüentemente de suas impurezas. As resinas cítricas misturadas ao carvão ativado aumentam a eficiência da purificação do glicerol.