



“UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA”

FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

DANIELA CRISTINA PINZAN

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DO GLICEROL
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Guaratinguetá -SP

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

DANIELA CRISTINA PINZAN

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DO GLICEROL
PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dra. Eliana Vieira Canettieri

Guaratinguetá

2015

P661
a Pinzan, Daniela Cristina
Avaliação dos processos de tratamento do glicerol proveniente da
produção do biodiesel / Daniela Cristina Pinzan – Guaratinguetá : [s.n],
2014.
55 f. : il.

Bibliografia : f. 49-55

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

Orientadora: Profª Drª Eliana Vieira Canettieri

1. Biodiesel 2. Glicerina – Purificação I. Título

CDU 662.7



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

DANIELA CRISTINA PINZAN

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA INTEGRAL

Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. ELIANA VIEIRA CANETTIERI

Orientador/ UNESP-FEG

Prof. DR. MAURO PEDRO PERES

UNESP-FEG

Eng. CHRISTYANE OLIVEIRA LEÃO ALMEIDA

UNESP-FEG

Fevereiro 2015

DADOS CURRICULARES

DANIELA CRISTINA PINZAN

NASCIMENTO 04.08.1986 – JUNDIAÍ / SP

FILIAÇÃO Álvaro Pinzan
 Neiva Aparecida Pinzan

2009/2015 Curso de Graduação
 Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do
 Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

de modo especial ao meu pai Álvaro Pinzan que sempre me incentivou e acreditou em meu potencial, onde ele estiver sei que acompanha esta realização.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por motivar-me todos os dias ao longo da minha jornada. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

À minha orientadora, *Prof. Dra. Eliana Vieira Canettieri* por sua orientação, super dedicação, auxílio, disponibilidade e incentivo.

Ao meu pai *Àlvaro* por sempre me incentivar nos estudos desde os primeiros anos e pela sua dedicação, paciência e por acreditar em meu potencial.

À minha mãe *Neiva* pelo incentivo, por escutar, pela compreensão e pelas orações dedicadas ao meu desempenho e minha vida.

Aos amigos que fiz durante o período de estudos na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, pelo trabalho em conjunto pelo convívio e apoio, em especial à minha sempre amiga *Christyane* que desde o início dos estudos acompanha essa jornada.

Aos funcionários da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

À seção de Graduação, especialmente a Aline e Regina pela dedicação e ajuda,

Aos colaboradores da Universidade Estadual Paulista do Campus de Guaratinguetá, pela dedicação, atenção e presteza.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

PINZAN, D.C. **Avaliação dos processos de tratamento do glicerol proveniente da produção do biodiesel**. 2015. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

A substituição do diesel pelo biodiesel atende o cenário atual no sentido de aumentar o consumo de fontes alternativas de energia promovendo o desenvolvimento sustentável de um país. No entanto, a produção do biodiesel gera concomitantemente a formação de glicerina, que no processo é considerado um subproduto. A principal aplicação da glicerina é na indústria alimentícia, cosméticos, sabões, fármacos, entre outras, mas estes segmentos ainda não são capazes de absorver o volume de glicerina gerado, considerando que do volume total de biodiesel produzido, cerca de 10% correspondem a glicerina. A glicerina obtida na reação de transesterificação (necessária para a produção do biodiesel) de triglicerídeos e álcool contém certas impurezas, como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que diminuem o valor agregado. Desse modo, o processo de purificação ou o aproveitamento direto da glicerina tornam-se fundamentais para tornar competitivo o processo de produção do biodiesel. Este trabalho tem como objetivo avaliar os diferentes processos de purificação e o aproveitamento da glicerina obtida como subproduto na produção do biodiesel. A pesquisa foi teórica, baseada em artigos técnicos e teses publicadas sobre este tema, e a partir destes bancos de dados foi estabelecido um resumo dos processos mais relevantes.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, glicerina, purificação.

PINZAN, D.C. **Evaluation of glycerol treatment processes from the production of biodiesel.** 2015. 55 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The substitution of diesel by biodiesel meets the current scenario to increase the consumption of alternative energy sources promoting sustainable development of a country. However, the production of biodiesel concurrently generates the formation of glycerine in the process is a by-product. The main application of glycerine is in the food industry, cosmetics, soaps, pharmaceuticals, among others, but these segments are not capable of absorbing the generated volume of glycerine, whereas the total volume of the biodiesel produced about 10% correspond to glycerine. Glycerine obtained from the transesterification reaction (necessary for production of biodiesel) triglycerides and alcohol contains certain impurities such as water, salts, esters, alcohol, and residual oil, which decrease the value. Thus, the purification process or the direct use of glycerine become essential to make it competitive biodiesel production process. This work aims to evaluate the different processes of purification and the use of glycerine obtained as by-product in the production of biodiesel. The research was theoretical, based on technical articles and theses published on this subject, and from these databases was established a summary of the most important processes.

KEYWORDS: Biodiesel, Glycerine, purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo mundial de (a) diesel e (b) biodiesel	15
Figura 2 – Demanda de biodiesel mundial	15
Figura 3 –(a) Estimativa da produção de biodiesel para consumo interno no Brasil; (b) Estimativa da produção total de biodiesel.	16
Figura 4 – (a) Produção do biodiesel nos últimos anos; (b) projeções.....	17
Figura 5 – Produção de biodiesel através da reação de transesterificação	19
Figura 6 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel.	20
Figura 7 – Principais matérias primas usadas para produção do biodiesel	21
Figura 8 – Estrutura do Glicerol (1,2,3 propanotriol ou Glicerina).....	24
Figura 9 – Fluxograma de produção de biodiesel e tratamento de purificação da glicerina.	26
Figura 10 – Principais setores industriais de utilização da glicerina	27
Figura 11 – (a) Crescimento e consumo de glicerol por bactérias; (b) Crescimento e consumo do glicerol por <i>Bacillus circulans</i>	28
Figura 12 – Crescimento e consumo de glicerol por <i>Aspergillus fumigatus</i>	28
Figura 13 – Relação entre o teor de glicerol e a soma da umidade e óleo nas amostras das usinas.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do Glicerol	25
Tabela 2 – Valores médios e variações observadas no pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel do Brasil.....	29

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais impurezas do biodiesel e falhas causadas nos motores ciclo diesel	22
Quadro 2 – Comparativo dos diferentes métodos de purificação	39
Quadro 3 – Vantagens e Desvantagens dos métodos de purificação da glicerina	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MAPA Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MME Ministério de Minas e Energia

PNPB Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RBTB Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	14
1.1	OBJETIVOS	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	BIODIESEL	19
2.2	GLICEROL	23
2.3	USOS PARA O GLICEROL E SEUS RESPECTIVOS ESTUDOS	27
2.3.1	Usos do glicerol como fonte de carbono para microrganismos –Uso biotecnológico	27
2.3.2	Uso do glicerol na alimentação animal	29
2.3.3	Propeno Verde	30
2.3.4	Bioaditivos	31
2.3.5	Supressores de poeira	31
2.3.6	Geração de eletricidade	32
2.3.7	Utilização da glicerina em briquetes	33
3	MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO E APROVEITAMENTO DA GLICERINA	34
3.1	NEUTRALIZAÇÃO	34
3.2	REMOÇÃO DE METANOL	34
3.3	DESTILAÇÃO À VÁCUO	35
3.4	PURIFICAÇÃO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA	35
3.5	PURIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO	36
3.5.1	Adsorção por carvão ativado	37
3.6	PURIFICAÇÃO COM MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO	37
3.7	PURIFICAÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO	37
3.8	COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO	39
4	CONCLUSÕES	47
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

As reservas de combustíveis fósseis têm previsão para serem esgotadas, e a necessidade de produção de energia e utilização de combustíveis continua principalmente em países como o Brasil onde permanece grande parte das indústrias de base que demandam grande quantidade de energia. A glicerina é produzida em grande proporção no biodiesel e praticamente não é utilizado devido as impurezas nele presentes, o processo de purificação da glicerina pode possibilitar a utilização do mesmo em outros ramos da indústria

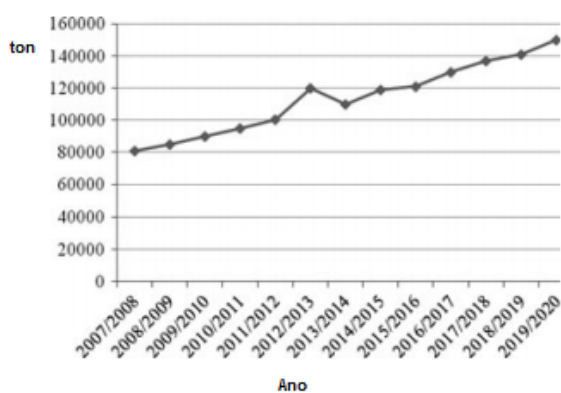
O aumento do consumo mundial do biodiesel tem gerado um excesso de glicerina, em geral para cada 100 kg de biodiesel produzido aproximadamente 10 kg de glicerina é gerada, tornando-se necessário a pesquisa de usos alternativos para este excesso de glicerina produzida. (SANTIBÁNEZ et al, 2011). Além disso, este excedente de glicerina diminuiu seu valor no mercado tornando seu custo de refino inviável. (TARAZONA, et al 2011).

A utilização de glicerina como fonte potencial de energia é uma maneira conveniente de redução dos custos de produção de biodiesel e tem o potencial de tornar esta indústria mais competitiva. (SANTIBÁNEZ et al, 2011).

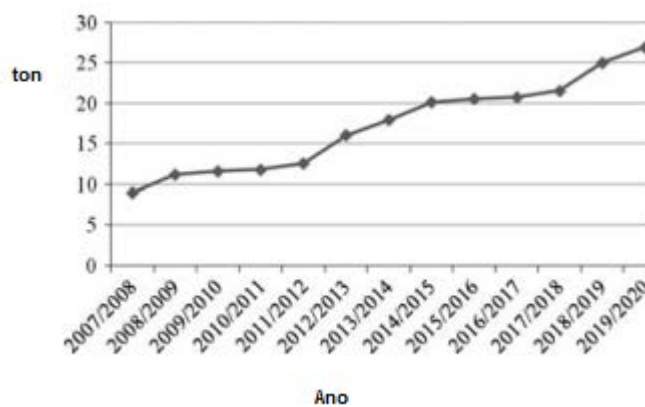
O Brasil no final da década de 1990 equiparando-se ao cenário mundial voltou-se para projetos relacionados ao biodiesel. Com o desenvolvimento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em dezembro de 2004 pelo governo federal a produção do biodiesel avançou, assim como sua regulamentação (MME, 2015). A produção e comercialização de biodiesel possui importantes vantagens devido à grande disponibilidade de matéria-prima e ao crescimento contínuo da indústria de óleos vegetais. (OLIVEIRA et al. 2013).

A Figura 1 apresenta o consumo mundial de diesel e biodiesel que são crescentes, pode-se observar uma certa progressão linear crescente, a qual indica o aumento progressivo do consumo mundial do diesel e biodiesel.

Figura 1 – Consumo mundial de (a) diesel e (b) biodiesel.



(a) diesel

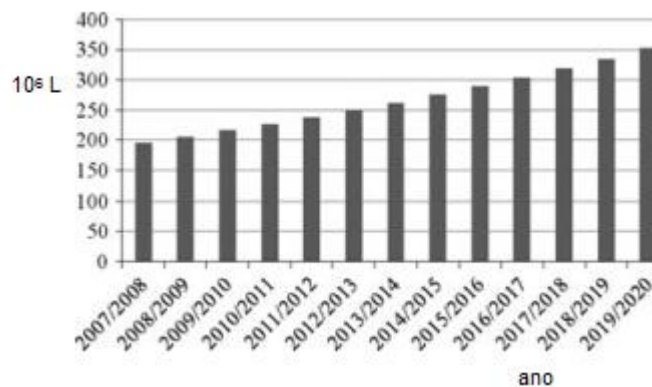


(b) biodiesel

Fonte: (YUSUF et al, 2012).

A Figura 2 mostra a demanda de biodiesel mundial desde 2007 a 2020, nota-se que esta demanda é crescente.

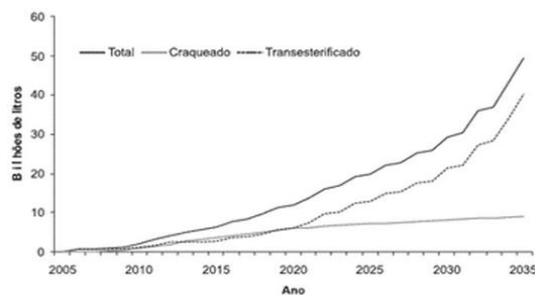
Figura 2 – Demanda de biodiesel mundial



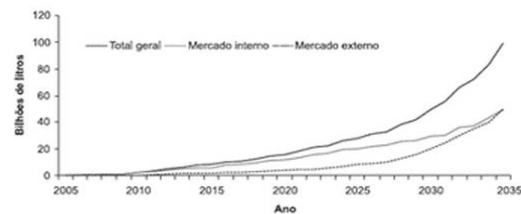
Fonte: (YUSUF et al, 2012)

No Brasil as projeções de consumo e produção do biodiesel também são crescentes acompanhando a projeção mundial, como representado na Figura 3.

Figura 3 – (a) Estimativa da produção de biodiesel para consumo interno no Brasil; (b) Estimativa da produção total de biodiesel.



(a)



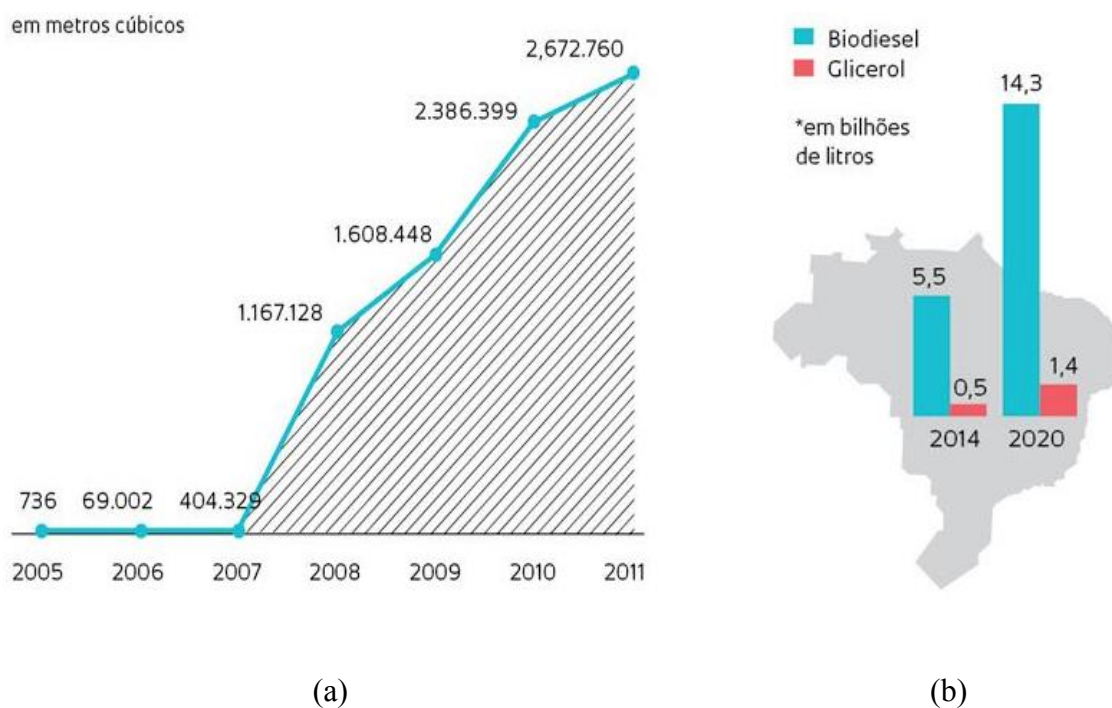
(b)

Fonte: (biodieselbr,2015).

Com o avanço do programa nacional do biodiesel (PNPB) a produção estimada para 2020 é de 14,3 bilhões de litros, o volume gerado de glicerina é enorme e muito acima da demanda. No ano de 2011 atingiu cerca de 260 mil toneladas apenas como subproduto do biodiesel, volume quase oito vezes superior à demanda, estimada em cerca de 40 mil toneladas. (VASCONCELOS,2012).

A Figura 4 (a) representa a produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2011, onde nota-se um grande aumento a partir do ano de 2007, e (b) representa as projeções para 2020.

Figura 4 (a) Produção do biodiesel nos últimos anos; (b) projeções.



Fonte: (VASCONCELOS, 2012).

Dadas as justificativas apresentadas se faz necessário o estudo de diferentes e várias formas viáveis de aproveitamento da glicerina proveniente do biodiesel, o qual não pode ser descartado, uma vez que o glicerol apresenta grande potencial de aplicação em diversas áreas, além das aplicações já tradicionais como em fármacos, cosméticos e alimentos, onde o grau de pureza exigido é maior, acima de 95%.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a investigação de diferentes técnicas de aproveitamento e purificação da glicerina oriunda da produção do biodiesel, na obtenção de produtos de alto valor agregado para o mercado. Listar os já tradicionais usos da glicerina e também as rotas em desenvolvimento através de dados disponíveis em artigos científicos, teses publicadas e periódicos e finalmente discutir a eficiência e viabilidade destes métodos.

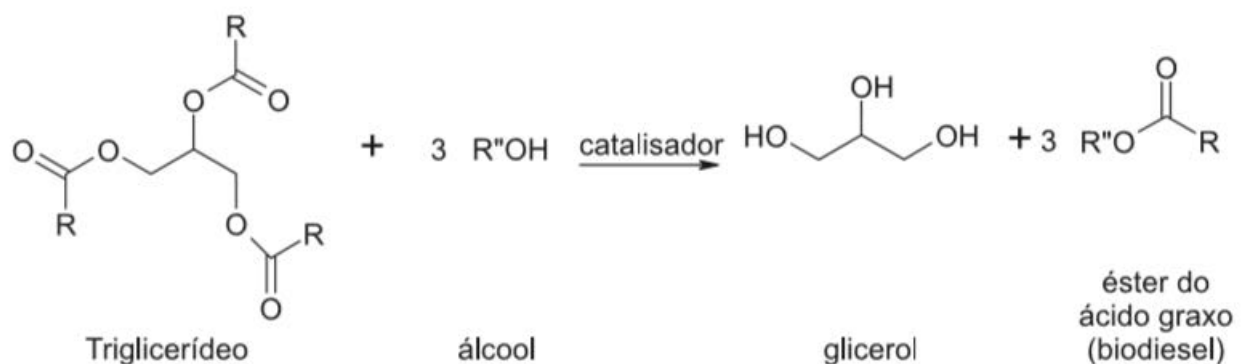
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, define que biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O método mais simples e utilizado para produção do biodiesel é a reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal, através da adição de álcool, sendo este metanol ou etanol, na presença de um catalisador sendo estes: NaOH (Hidróxido de Sódio) ou KOH (Hidróxido de Potássio). (OLIVEIRA et al, 2013). A Figura 5 mostra a produção do biodiesel através de uma reação de transesterificação a partir da adição de álcool.

Figura 5 – Produção de biodiesel através da reação de transesterificação



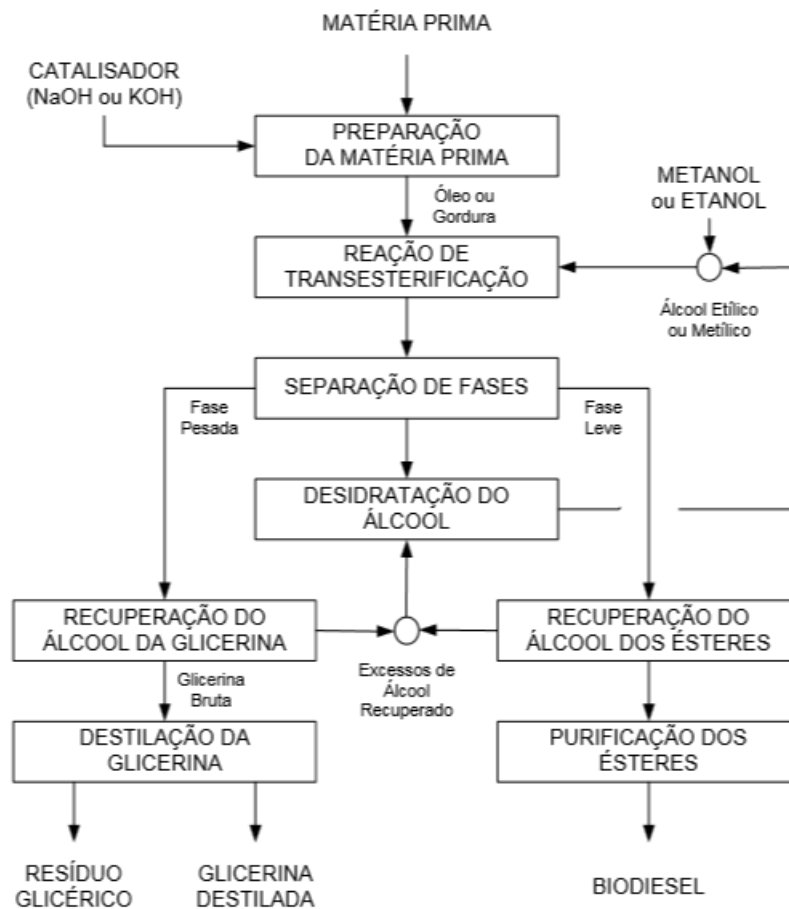
Fonte: (MEDEIROS et al, 2011).

Na reação de transesterificação são produzidos os ésteres de ácidos graxos, resultando em ésteres metílicos, quando o agente transesterificante é o metanol e ésteres etílicos quando é usado etanol. (VASQUES,2010).

Devido à reversibilidade das reações, um excesso de álcool aumenta o rendimento de ésteres por deslocamento da reação para a formação dos produtos, ao mesmo tempo, permitindo a separação da glicerina formada. (CHÁVEZ, 2008).

A reação de transesterificação é apenas uma parte do processo de produção do biodiesel, que se inicia com a escolha da matéria prima, seguindo-se de várias fases a fim de obter o biodiesel e a glicerina (nome comercial do glicerol) purificados. Este processo está representado pelo fluxograma da Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel.



Fonte: (VASQUES, 2010).

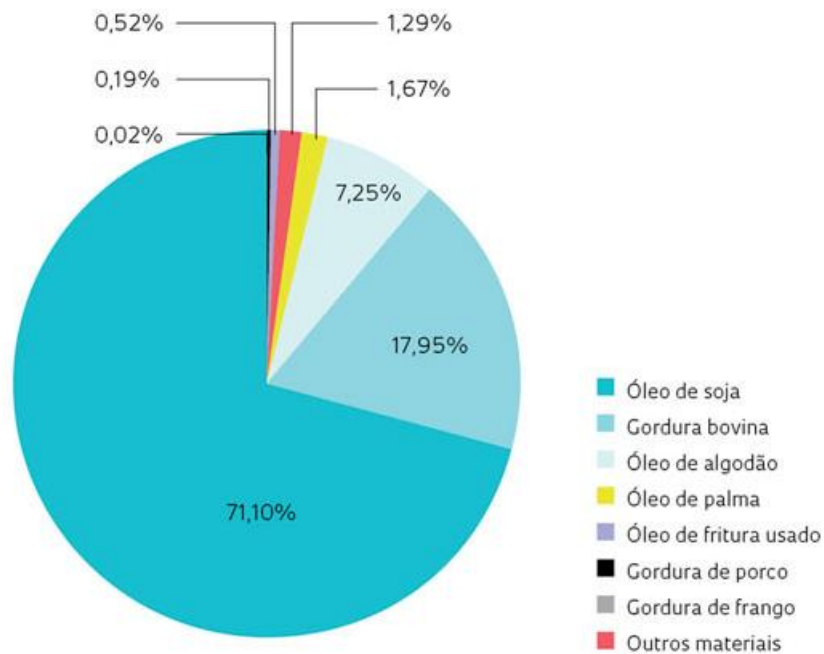
O biodiesel é compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, além disso apresenta vantagens adicionais tais como:

É derivado de matérias primas renováveis, é biodegradável, reduz a emissão dos principais gases de exaustão, excelente lubricidade e possui alto ponto de fulgor, segundo a ANP o ponto de fulgor mínimo é 100°C, enquanto que para o diesel é 38°C.

O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias primas. Estas incluem a maioria dos óleos vegetais, como óleos de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, canola, girassol, açafraão, coco, também gorduras de origem animal como sebo, além de óleos de descarte como óleos usados em frituras. (KNOTHE et al, 2006).

A Figura 7 representa as porcentagens de óleos vegetais e gorduras usados como matéria prima no Brasil.

Figura 7 – Principais matérias primas usadas para produção do biodiesel.



Fonte: (VASCONCELOS, 2012).

No Brasil a porcentagem atual de mistura do biodiesel no diesel é de 7%, podendo ser reduzido para 6 % em determinados casos, esta porcentagem foi determinada pela medida provisória (MPV 647/2014) de 29/05/2014. Antes esta porcentagem era definida pela LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005 que estabelecia a porcentagem de 5%.

O PNPB que é um programa interministerial do Governo Federal tem como principais diretrizes: Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. (MME, 2015).

Além do PNPB, existe o RBTB Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB – sigla não oficial), que tem como objetivos principais: a consolidação de um sistema gerencial de articulação dos diversos atores envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel, permitindo assim a convergência de esforços e otimização de investimentos públicos; a identificação e eliminação de gargalos tecnológicos que venham a surgir durante a evolução do PNPB, o que será feito por meio de constante pesquisa e desenvolvimento tecnológico realizados no âmbito de parcerias entre instituições de P&D e o setor produtivo. (MME, 2015).

O biodiesel deve ter no máximo 0,002% em massa de glicerina livre e 0,38 % em massa de glicerina total, que é o padrão estabelecido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). (ANP,2014).

O Quadro 1 apresenta as consequências causadas pelas impurezas do biodiesel no motor a diesel.

Quadro 1 – Principais impurezas do biodiesel e falhas causadas nos motores ciclo diesel.

CONTAMINAÇÃO	EFEITO	FALHA
Metanol livre	Corrosão do alumínio e do zinco Diminuição do ponto de fulgor	Corrosão
Catalisador (Na ⁺ , K ⁺)	Produção de partículas sólidas	Entupimento de injetores
Água dissolvida no biodiesel	Formação de ácidos graxos	Entupimento dos filtros
Água livre em misturas	Corrosão de todas as partes metálicas Proliferação de bactérias Aumento da condutividade elétrica	Corrosão e formação de depósitos
Glicerina livre, mono e diacilgliceróis	Corrosão de metais não ferrosos Entupimento dos filtros de celulose Sedimentação em partes móveis	Entupimento dos filtros e coqueificação nos injetores
Ácidos graxos livres	Geração de calor excessivo nas bombas Maior tensão entre componentes	Falhas nas bombas e baixa atomização do combustível
Impurezas sólidas	Problemas de lubricidade	Reduzido tempo de serviço
Ácidos corrosivos (fórmico e acético)	Corrosão de todas as partes metálicas	Corrosão
Produtos de polimerização	Formação de depósitos	Entupimento dos filtros Formação de depósitos

Fonte: (FACCINI, 2008).

2.2 GLICEROL

Glicerol é o nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, descoberto por Carl W. Scheele em 1779 durante a separação de uma mistura aquecida de PbO (óxido de chumbo) preparada com óleo de oliva. Na natureza, o glicerol existe em vegetais (soja,

mamona, babau, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão). A glicerina obtida resultante da transesterificação apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual.

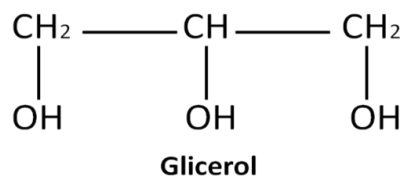
O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. (RIVALDI et al, 2012). A Figura 8 é uma representação da molécula de glicerol.

O termo glicerol aplica-se ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. As glicerinas disponíveis no mercado diferem em seu conteúdo de glicerol e características como cor, odor e traço de impurezas. (KNOTHE et al, 2006).

A “glicerina loira” é oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos formados no processo. Esta glicerina é composta por aproximadamente 80% de glicerol e o restante de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA et al, 2009).

Neste trabalho adotou-se o termo glicerina como subproduto da produção do biodiesel.

Figura 8 – Estrutura do Glicerol (1,2,3 propanotriol ou Glicerina).



Fonte: (KNOTHE et al, 2006).

O glicerol em sua forma natural ocorre em formas combinadas, como os glicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, e é recuperado como um co- produto quando estes óleos são saponificados no processo de manufatura de sabões, quando óleos ou gorduras são empregados na produção de ácidos graxos, ou quando os óleos ou gorduras são esterificados (KNOTHE et al, 2006).

A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas do glicerol.

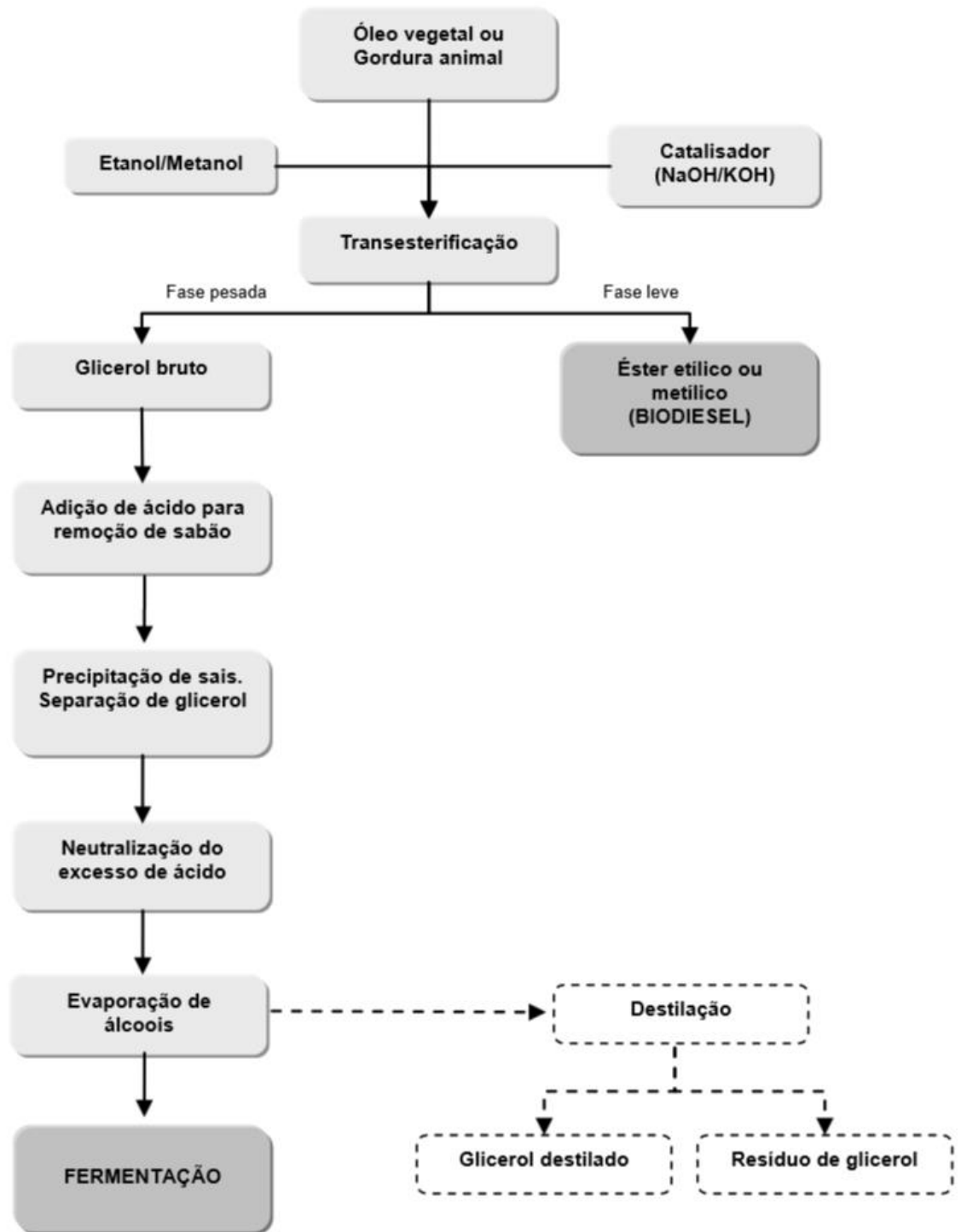
Tabela 1 – Propriedades físicas do Glicerol.

Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	18,17
Ponto de ebulição (°C)	
0,52 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,3 kPa	290
Densidade específica, 25/25 °C	1,2620
Pressão de vapor (Pa)	
50 °C	0,33
100 °C	526
150 °C	573
200 °C	6100
Tensão superficial (2 °C, mN/m)	63,4
Viscosidade (20°C, mPa.s)	1499
Calor de vaporização (J/mol)	
55 °C	88,12
95 °C	76,02
Calor de solubilização para uma diluição infinita (kJ/mol)	5,778
Calor de formação (kJ/mol)	667,8
Condutividade térmica (W/m.K)	0,28
Ponto de fulgor (°C)	
Copo aberto de Cleveland	177
Copo fechado de Pesnky-Martens	199
Ponto de inflamação (°C)	204

Fonte: (KNOTHE et al, 2006).

O processo industrial para a obtenção da glicerina, junto com o biodiesel, inicia-se com o pré-tratamento da matéria prima para a obtenção de óleo ou gordura animal (CHÁVEZ, 2008). A Figura 9 representa esse processo em um fluxograma.

Figura 9 – Fluxograma de produção de biodiesel e tratamento de purificação do glicerol.

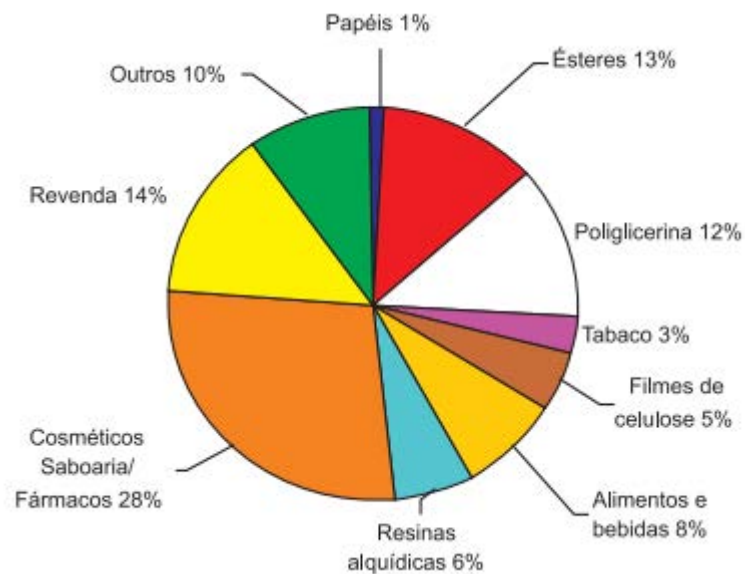


Fonte: (CHÁVEZ, 2008).

2.3 USOS PARA A GLICERINA E SEUS RESPECTIVOS ESTUDOS

A glicerina pode ser utilizada em diversos produtos, a Figura 10 representa seus principais usos.

Figura 10- Principais setores industriais de utilização da glicerina.



Fonte: Mota et al, 2009.

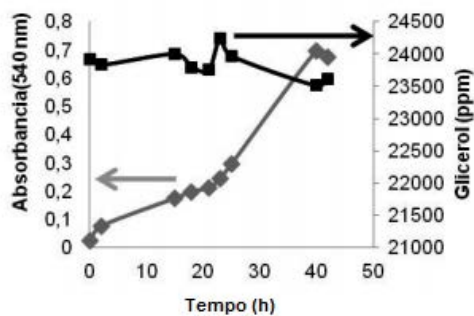
2.3.1 Uso da glicerina como fonte de carbono para microorganismos – Uso biotecnológico

A digestão anaeróbia de glicerina pode ser uma boa solução integrada para a utilização destes resíduos. O elevado teor de C na glicerina aumenta a relação C: N na mistura, evitando a inibição do processo pelo excesso de N aumentando a produção de metano dos digestores de 50 a 200%. Após tratamento anaeróbio da glicerina, um resíduo sólido rico em matéria orgânica é gerado (digerido). A incorporação desta matéria orgânica nos solos constitui uma fonte importante de matéria orgânica e de nutrientes para as

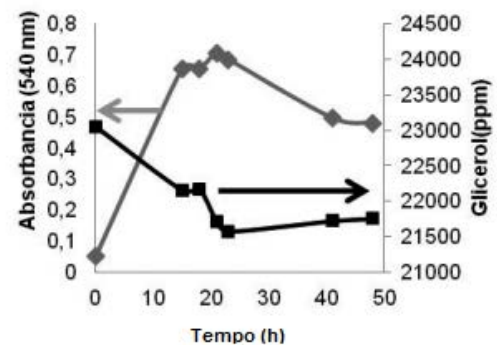
plantas. No entanto, este potencial não foi suficientemente estudado. (SANTIBÁNEZ et al, 2011).

Dentre os microorganismos que fermentam (digestão anaeróbica) o glicerol destacam-se os gêneros *Clostridium*, *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Bacillus* e *Enterobacter*, que produzem metabólitos como 1,3-propanodiol, butanol, ácido cítrico, ácido láctico e os polihidroxicarboxilatos (metabólito gerado intracelularmente). Estes compostos são amplamente utilizados em diversas indústrias, tais como a produção de plásticos biodegradáveis, área têxtil, aditivos alimentares, biocombustíveis, medicina, agricultura e outras aplicações. (TARAZONA et al, 2011). As Figuras 11 e 12 apresentam o comportamento obtido do crescimento e consumo do glicerol por diferentes bactérias.

Figura 11 – (a) Crescimento e consumo de glicerol por bactérias; (b) Crescimento e consumo do glicerol por *Bacillus circulans*.



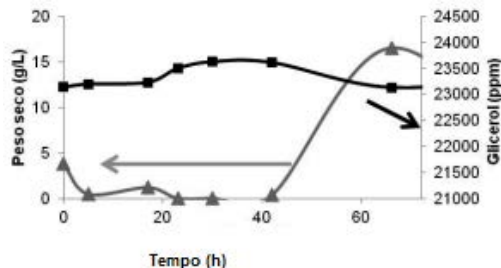
(a)



(b)

Fonte: (Tarazona et al, 2011).

Figura 12– Crescimento e consumo de glicerol por *Aspergillus fumigatus*



Fonte: (Tarazona et al, 2011).

O consumo de *Bacillus circulans* foi significativamente maior (1295 ppm), que apresentado pelas bactérias (294,5 ppm), a utilização de glicerol por *Aspergillus fumigatus* foi inferior (5,1 ppm). (TARAZONA et al, 2011).

Algumas linhagens de leveduras possuem essa capacidade de utilizarem o glicerol como fonte de carbono e energia, por isso há o potencial de aplicabilidade dos ribonucleotídeos e da biomassa. (CHÁVEZ, 2008).

2.3.2 Uso da glicerina na alimentação animal

A utilização da glicerina na alimentação animal se justifica pelo alto valor energético que a mesma possui. Porém ao ser utilizado em alimentos seu grau de pureza deve ser maior do que em outros tipos de aplicação. O maior problema na utilização do glicerol na alimentação animal é conseguir o grau de pureza exigido segundo o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), que deve ser maior que 85%.

No Brasil o uso de alimentos de origem animal é proibido para ruminantes como prevenção ao Mal da Vaca Louca, mas pode ser utilizada na alimentação de outros tipos de animais. (OLIVEIRA et al, 2013).

Segundo OLIVEIRA et al, (2013), foram observados os dados de refinarias no Brasil e a possibilidade de utilização da glicerina, os parâmetros obtidos para a glicerina estão apresentados na Tabela 2.

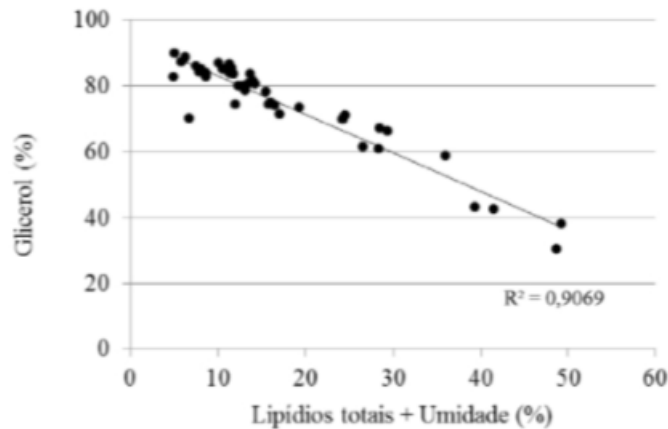
Tabela 2 – Valores médios e variações observadas no pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel do Brasil

PARÂMETRO	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g Kg ⁻¹)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg Kg ⁻¹)	541	17	2.111
Cálcio (mg Kg ⁻¹)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

Fonte: (OLIVEIRA et al, 2013)

A Relação entre o teor de glicerol e a soma da umidade e óleo das amostras das usinas podem ser observadas na Figura 13.

Figura 13 – Relação entre o teor de glicerol e a soma da umidade e óleo nas amostras das usinas.



Fonte: (OLIVEIRA et al, 2013)

De acordo com as exigências da MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), somente uma das usinas estudadas produz glicerina para utilização no uso da alimentação de animais (OLIVEIRA et al, 2013).

2.3.3 Propeno Verde

Resultado da parceria entre universidade (UFRJ) e iniciativa privada na conversão do glicerol em propeno. O propeno, uma resina obtida a partir de derivados de petróleo, é uma das principais matérias-primas da indústria petroquímica. Ele é empregado na fabricação de polipropileno, um plástico amplamente usado em peças automotivas, eletrodomésticos e embalagens para alimentos e produtos de limpeza. O grupo conseguiu desenvolver um catalisador e um processo eficiente, que acabaram gerando uma patente para a universidade e a empresa. O projeto não teve seguimento porque a empresa detectou problemas logísticos com o transporte da matéria-prima. (VASCONCELOS, 2012).

2.3.4 Bioaditivos

Projeto feito pelo grupo do professor Carlos Mota, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, trabalha na produção de bioaditivos a partir do glicerol. “Um dos aditivos que desenvolvemos serve para melhorar a fluidez do biodiesel, principalmente do que é produzido a partir de sebo bovino. Esse tipo de biodiesel começa a congelar quando submetido a temperaturas abaixo de 15 graus Celsius, comuns em muitas cidades do Sul do país”, diz Mota. Sua equipe também desenvolveu um bioaditivo com propriedades antioxidantes com potencial para ser usado em diversas aplicações industriais. “Ele pode ser usado na conservação de alimentos ou misturado ao biodiesel feito de soja, que necessita de um antioxidante para não sofrer degradação química quando em contato com o ar”, explica o pesquisador da UFRJ. (VASCONCELOS, 2012).

2.3.5 Supressores de poeira

Estudo premiado da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), que resultou num supressor de poeira feito de glicerol chamado Fradgust. Trata-se de um líquido para ser pulverizado sobre vagões carregados de minério de ferro no trajeto entre as minas e as unidades de processamento ou aos portos para exportação. Evita que partículas do material possam ser liberadas na atmosfera pela ação do vento ou da chuva, causando perdas econômicas, danos ambientais e prejuízos para a saúde dos moradores do entorno da ferrovia.

Forma uma camada maleável e resistente sobre o minério, mesmo em baixíssimas concentrações, o que não ocorre com outros supressores. (VASCONCELOS, 2012).

2.3.6 Geração de eletricidade

Pesquisa do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP testou a utilização do glicerol, na geração de energia elétrica. O estudo utilizou meios de cultura enriquecidos com glicerol para desenvolver a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, que colocada em uma célula a combustível, tem a capacidade de transferir elétrons para eletrodos, o que permite a produção de eletricidade.

As células possuem catalisadores suportados na superfície de eletrodos que realizam reações de oxidação e redução dos combustíveis, gerando energia. O combustível é alimentado de forma contínua na célula, o que permite a produção ininterrupta de energia. “Nas células convencionais, a energia elétrica é obtida por meio da combustão eletroquímica dos combustíveis”, conta Gomes. “Nos modelos microbianos, a eletricidade é conseguida quando as bactérias são capazes de transferir os elétrons produzidos durante o metabolismo para os eletrodos”.

A maior parte das pesquisas com células microbianas tem utilizado matéria orgânica de águas residuais, aponta o pesquisador. “Neste trabalho, optou-se pelo glicerol, por ser o principal subproduto da elaboração de biodiesel”, observa, “e porque o microorganismo utilizado, a *Pseudomonas aeruginosa*, produz piocianina, composto responsável pelo transporte de elétrons das células bacterianas para o eletrodo, na presença do glicerol”.

Em relação às células convencionais, o desempenho da célula microbiana é considerado baixo, diz Gomes. “Mas esse resultado é comparável com o obtido nas células que vêm sendo desenvolvidas em grupos de pesquisa de outros países”, conta, “o que é um fator importante para a continuidade dos estudos”.

De acordo com o pesquisador, a baixa densidade de potência e o tempo de vida indeterminado ainda limitam o desenvolvimento de aplicações práticas para as células. (IQSC,2011).

2.3.7 Utilização da glicerina em briquetes

Uma das alternativas para o aproveitamento da glicerina é na produção de briquetes de biomassa para geração de energia. Briquetes são produtos de alto poder calorífico, obtido pela compactação dos resíduos de madeira, carvão, a casca de arroz, palha de milho, sabugo, casca de coco, bagaço de cana, torta e casca de oleaginosas em geral. Apresenta forma regular e constituição homogênea, sendo muito utilizado para a geração de energia. É considerado uma lenha ou carvão ecológico de alta qualidade, feito a partir da compactação de resíduos lignocelulósicos sob pressão e temperaturas elevadas.

O poder calorífico de um briquete utilizando 20% de glicerina pura pode produzir briquetes com até 21MJ/Kg. (SANTANNA,2012).

3 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO E APROVEITAMENTO DA GLICERINA

Para a glicerina tornar-se economicamente viável é necessário ser purificada, para a retirada de impurezas oriundas do processo de produção do biodiesel.

Diferentes métodos têm sido usados para purificar a glicerina, tais como neutralização, remoção de metanol, destilação à vácuo, resinas de troca iônica, adsorção, adsorção por carvão ativado, membranas de separação e centrifugação conforme apresentados abaixo.

3.1 NEUTRALIZAÇÃO

É o mais comum método de pré tratamento da glicerina, é um método de purificação que envolve reações químicas utilizando um ácido forte para remover o catalisador e sabões.

A reação do ácido com sabão produz ácidos graxos livres e sua reação com o catalisador básico resulta em sal e água. Os ácidos graxos livres e alguns sais insolúveis vão subir ao topo da solução e pode ser facilmente retirado da superfície. O primeiro passo através do processo de acidificação normalmente separa o glicerol bruto em três camadas de ácidos graxos livres no topo, uma camada rica em glicerol no meio e sais inorgânicos na parte inferior. (ARDI et al,2014).

3.2 REMOÇÃO DE METANOL

O segundo passo no processo de purificação em geral, é a remoção de metanol. No processo de transesterificação para a produção do biodiesel, o excesso de metanol é usado para obter alto rendimento do biodiesel.

Há grande preocupação com saúde segurança e questões ambientais para o metanol residual tanto no biodiesel quanto no glicerol devido à toxicidade do metanol.

Portanto, a quantidade em excesso de metanol tem de ser removida da fase de glicerina e para isso essa é tratada sob condições de vácuo utilizando um evaporador rotativo a 50- 90°C durante mais de 2 h, essa é uma prática comum na indústria para remover o álcool tanto glicerol e no biodiesel. A pureza do glicerol após este processo será de aproximadamente 85% (ARDI et al,2014).

3.3 DESTILAÇÃO À VÁCUO

A destilação é geralmente não aplicável para purificar elementos que são sensíveis a degradação térmica ou polimerização a temperaturas elevadas. A polimerização do glicerol em poliglicerol ocorreria a temperaturas superiores a 200 °C, a desidratação em condições ligeiramente ácidas a uma temperatura acima de 160 °C, e a oxidação do glicerol em glycerose, glyceraldehydes e di-hydroxylacetone. A fim de prevenir a degradação de glicerol, a purificação deve ser feita no vácuo, onde o pH, temperatura e pressão devem ser controlados. Isto é principalmente devido a uma reação adversa que causa degradação do glicerol. Estas são as razões pelas quais este tipo de destilação é o método mais comum para a purificação de glicerol. (ARDI et al,2014).

3.4 PURIFICAÇÃO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA

A purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos de cátion forte e ânion fraco, ou em uma mistura desses leitos. A unidade de troca iônica opera eficientemente com soluções diluídas a uma concentração de aproximadamente 30 % a temperatura ambiente ou 40 % a 80 °C, onde a glicerina deve ser alimentada livre de turbidez e de materiais coloidais. A passagem através das resinas

elimina sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor, entre outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução de glicerina purificada se dá pela evaporação do solvente. (LOPES et al, 2014).

Resinas de troca iônica, apesar de serem vendidas como resinas, agem como adsorventes. Elas são compostas por uma matriz insolúvel, na forma de pérolas de 1 a 2 mm de diâmetro, fabricadas de polímeros orgânicos. No processo, a mistura passa por uma coluna contendo resinas enquanto uma bomba controla a vazão. As resinas extraem água juntamente com sais, sabões e catalisadores, mas não tem muito sucesso na remoção de metanol (CAVALLARI, 2012).

3.5 PURIFICAÇÃO POR ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Quando as moléculas do adsorvato entram em contato com o adsorvente, existe uma força de atração que pode provocar a fixação do adsorvato na superfície do adsorvente. O processo de adsorção é influenciado pelos fatores: características do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação) características do adsorvato (grupos funcionais, polaridade e peso molecular); Além das condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato). A adsorção pode ser de natureza química ou física. Na adsorção química (quimissorção) a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Por esse motivo, a adsorção química é quase sempre irreversível. Já as forças envolvidas na adsorção física incluem forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização e dipolo. (VASQUES, 2010).

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais podem ser citados os adsorventes

microporosos tradicionais como carbono ativado, aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada. (VASQUES,2010).

3.5.1 Adsorção por carvão ativado

Adsorção com carvão ativado é usado principalmente como passo final para refinar ainda mais o glicerol purificado; reduzir a cor, bem como reduzir alguns ácidos e outros componentes. (ARDI et al,2014).

3.6 PURIFICAÇÃO COM MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO

Membranas são barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies, em solução, pela passagem restrita de alguns componentes da mistura de maneira seletiva. A separação com membranas é essencialmente um processo baseado em exclusão por tamanho conduzido sob pressão (ATADASHI et al., 2011). Diferentes componentes são separados de acordo com seus tamanhos de partícula e formatos ou pesos moleculares de componentes individuais, sendo o modo de operação de cada componente dependente de suas interações com a superfície da membrana e outros componentes da mistura. (CAVALLARI,2012).

3.7 PURIFICAÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO

Consiste em submeter a glicerina a uma centrífuga, normalmente com adição de água acidificada para auxílio na separação dos componentes que acaba por ocorrer por

decantação. Variando-se o teor de ácido da água, a rotação e o tempo ao qual a glicerina é submetida obtém-se diferentes resultados.

Dentre as vantagens do processo de separação por centrifugação se destacam a separação de componentes que possuem pequena diferença de densidade; curto tempo de residência, ocupando pequeno volume na planta industrial, com menor geração de resíduos. Entretanto, as centrífugas são equipamentos caros; com alto custo de operação e manutenção e não trabalham em muitos estágios (MEDEIROS et al, 2014).

3.8 COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO

O Quadro 2 apresenta um comparativo dos diferentes métodos de separação e purificação da glicerina oriunda da produção do biodiesel descritos por diferentes autores.

Quadro 2 –Comparativo dos diferentes métodos de separação e purificação da glicerina.

Matéria prima	Condições iniciais	Método de purificação	Condições de purificação	Condições finais	Usos para o glicerol	Referências
-	Glicerol	Conversão microbiana	Utilizando <i>Bacillus megaterium</i> (Glicerol como fonte de carbono).	-	Produção de PHB (Polihidroxi-Butirato)	NARANJO et al ,2013; POSADA et al, 2011
Óleo de soja	Glicerol 0,4354% (m/m) Monoglicerídeos 0,3860% (m/m) Diglicerídeos 0,0320% (m/m)	Adsorção com carvão ativado de superfície modificada com HNO ₃ (aumento do pH)	Processo dependente do pH do adsorvente em solução aquosa	Glicerol 86%	-	VASQUES, 2010

Matéria prima	Condições iniciais	Método de purificação	Condições de purificação	Condições finais	Usos para o glicerol	Referências
Óleo de fritura usado	-	Destilação à vácuo e descoloração por carvão ativado	Baixa temperatura	Glicerina 99,2 %	-	ANDRADE et al, 2015
Óleo de Soja	-	Lavagem 2X; adsorção e purificação com CO ₂	Lavagem água ultrapura a 80°C, adsorção com adsorvente sólido comercial Perlimax®, 20% em massa de CO ₂	Glicerina grau de pureza 99%; % em massa 0,02%	-	ESCORSIM, 2013
(*) Óleo de <i>Jatropha curcas linnaeus</i> (JCL)	Biodiesel 140 kg Glicerol 48,3 kg	Lavagem 2x	-	% do glicerol em massa 0,11%	Produção de Biogás – uso biotecnológico	HUERGA et al, 2014

Matéria Prima	Condições iniciais	Método de purificação	Condições de purificação	Condições finais	Usos para o glicerol	Referências
Óleo de Soja	Glicerol 0,20%	Adsorção por sílica Trysil 3000	Vácuo (0,2 bar), 90 °C, 45 min	Glicerol 95% de pureza	-	MANUALE et al, 2014
Óleo de Soja	Glicerol cru contendo hidróxido de sódio	Sem etapas de purificação	-	-	Fonte de carbono em cultura de <i>Pichia pastoris</i> para produção de proteína.	ANASTÁCIO et al, 2014
-	Pureza do glicerol 80%	Decantação	-	-	Produção de Biogás, Geração 200 KW térmicos/ ton de glicerol 0,300 m ³ CH ₄ /Kg Glicerol	LEITÃO et al, 2011
Óleo de Soja e algodão (2:3 v/v)	Pureza do Glicerol 82,4%	-	-	reator UASB alimentado com glicerol residual diluído	0,220 m ³ CH ₄ /Kg Glicerol 61,5 L biogás /dia Conversão de 97,5% da matéria orgânica	VIANA, 2011

Matéria Prima	Condições iniciais	Método de purificação	Condições de purificação	Condições finais	Usos para o glicerol	Referências
Óleo de Soja	Pureza do Glicerol 90%	Acidificação para neutralização do excesso de hidróxido de sódio	50 ml de glicerol bruto + 0,1 ml de ácido conc. sob agitação constante	-	Obtenção de Biomassa e ribonucleotídeos de leveduras culturas 10g Glicerol /L de solução: 15,32 mg/g de ribonucleotídeos	CHÁVEZ, 2008
Sebo Bovino	Reagentes: Gordura 648,9 Kg; Metanol 158,4 Kg; KOH 13,26 Kg; ácido Fosfórico 0,5 Kg; Água 180 Kg	Lavagem; Decantação	Água de lavagem 278,8 Kg	623,2 Kg de Biodiesel 110,2 Kg de Glicerina	-	KRAUSE, 2008

Matéria Prima	Condições iniciais	Método de purificação	Condições de purificação	Condições finais	Usos para o glicerol	Referências
Óleo de Frango	Reagentes: Gordura 572 Kg; Metanol 104 Kg; KOH 12 Kg; Água 152 Kg	Lavagem; Decantação	Água de lavagem 169 Kg	464 Kg de Biodiesel 251 Kg de Glicerina	-	KRAUSE, 2008
Sebo Bovino	-	Decantação, acidificação até pH 7 e aquecimento a 70 °C	-	-	Bioinseticida Glicerol como substrato para produção de endotoxinas por <i>Bacillus thuringiensis</i>	BARBOSA, 2009
Óleo de fritura usado	500 g de glicerol bruto	Acidificação e neutralização	-	Pureza do glicerol 86% 40,6% em massa de glicerol	Produção de Biogás	JAVANI et al ,2011
Sebo Bovino	-	Diversas etapas de purificação	-	Pureza do glicerol 80%	detergentes automotivos	BONI et al,2008

Óleo de fritura usado	500 g de glicerol bruto	Etanol	-	Pureza do glicerol 93,3%	-	JAVANI et al,2011
Óleo de fritura usado	500 g de glicerol bruto	Isopropanol (IPA)	-	Pureza do glicerol 95,74%	-	JAVANI et al,2011
Óleo de soja	-	neutralização e saponificação	-	Pureza do glicerol 86%	-	HÁJEK et al,2010
Óleo de soja	-	H ₂ SO ₄	-	Pureza do glicerol 85%	-	SANTORI et al,2012

(*) ÓLEO DE JATROPHA CURCAS LINNAEUS (JCL) – PINHÃO MANSO

O pinhão-manso (*Jatropha curcas*) é uma planta da família das Euforbiáceas, como a mamona e a mandioca, a qual se destaca pelo seu potencial de produção de biodiesel. Nativa da América do Sul, é explorada com sucesso na América Central, Índia e África. A cultura é uma excelente opção para regiões carentes e tem se adaptado muito bem à região Norte do país. Produz cerca de duas toneladas de óleo por hectare, em terras de pouca fertilidade, arenosas, com climas desfavoráveis a várias culturas, necessitando, assim, de poucos cuidados. Devido às suas características, o pinhão-manso tem sido considerado como boa opção para sistemas de pequenas propriedades com mão de obra familiar. (ARAÚJO,2010).

Na substituição ao óleo diesel, o pinhão-manso destaca-se, uma vez que produz 83,9% do valor calorífico do óleo diesel. Além disso, a produção do biodiesel a partir do fruto do pinhão-manso gera como subprodutos a casca do fruto do pinhão-manso, a qual é utilizada como carvão vegetal, e a torta de pinhão-manso, ambos com possibilidades de uso na alimentação animal. (ARAÚJO,2010).

O tipo de purificação do glicerol é largamente dependente do uso posterior do glicerol e qual nível de pureza exigido para este uso.

Os métodos que utilizam o método de lavagem têm a desvantagem da utilização em excesso de água. A tecnologia de utilização de membranas deve ser explorada, pois nos casos tem bons resultados e também utilizam poucas etapas de purificação.

O método de adsorção utilizado em MANUALE et al, (2014), utiliza sílica como adsorvente em somente um estágio e obtém um glicerol com pureza de 95%.

A purificação por altas pressões utilizando CO₂ obtém um glicerol com alto grau de pureza, em torno de 99%, porém necessita de outros processos de purificação, dentre os quais inclui-se a lavagem.

Para o processo de purificação do glicerol cru, dois ou mais métodos de purificação podem ser combinados, para obter um maior grau de pureza. A combinação de recuperação de álcool por destilação e a remoção de sais por resinas de troca iônica e adsorção com carvão ativado são métodos de purificação que representam bons resultados quanto ao grau de pureza do glicerol.

Segundo VENDRUSCOLO et al, (2013) dentre estes métodos de purificação combinados dois são mais conhecidos e utilizadas para a purificação de glicerina: (1) Método convencional: consistem nas etapas de acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação. Neste processo, é possível obter glicerina com um grau de pureza de 88%. (2) Método de Troca Iônica: consiste na passagem da glicerina já pré-purificada por leitos contendo resinas para a eliminação de cor, odor, traços de ácidos graxos e outras impurezas, ao final do processo é possível obter um produto com pureza maior de 99%.

Conforme POSADA et al, (2011) o processo de produção do PHB (Poli-3-Hidroxibutirato) a partir do glicerol cru através de fermentação de bactérias deve seguir os seguintes passos: 1- adaptação do substrato e inóculo; 2- fermentação; 3 – isolamento e 4 - purificação (incluindo a mistura e peletização).

HAJEK et al, (2010) recomendam a acidificação da fase de glicerol a partir da transesterificação de óleo vegetal, através de adição de ácido forte, que converte as impurezas, tais como sabões em ácidos graxos livres de alta qualidade. No entanto, JAVANI et al, (2012) propõem que o glicerol cru deve passar por saponificação e produzir fosfato de potássio como subproduto utilizando repetidas etapas de acidificação. Isso faz

parte de estratégias propostas para economizar na produção de biodiesel, produzindo ácidos graxos livres de alta qualidade e glicerol, devido ao alto preço dos produtos.

Segundo ARDI et al, (2014) os processos de purificação possuem as seguintes vantagens e desvantagens descritas no Quadro 3:

Quadro 3: Vantagens e Desvantagens dos métodos de purificação do glicerol.

MÉTODOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Destilação à vácuo	<ul style="list-style-type: none"> • Método já estabelecido • Produção de Glicerol de Alta Qualidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo de Energia • Inviável para pequenas e médias empresas • Alto custo de Manutenção • Sensível a variações do fluxo de alimentação
Troca Iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo inerente ao processo (alto custo benefício) • Facilidade de scale-up 	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem com água – requer tratamento • Custo de regeneração química para resinas é alto para teores de sal (5-7%) • Inviável para alto teor de sal no glicerol
Membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa demanda energética • Simplicidade de operação • Facilidade de controle e scale-up • Não nocivo ao meio ambiente • Grande flexibilidade de operação 	<ul style="list-style-type: none"> • Não totalmente otimizado para escala industrial
Carvão Ativado	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de cor 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficiente para remoção de outras impurezas
Tratamento Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Usado como pré-tratamento (neutralização) • Produz subproduto de alta qualidade (ácidos graxos) • Remoção de sabões 	<ul style="list-style-type: none"> • Acidificação repetida resulta em baixo rendimento de Glicerol • Requer mais processos de purificação para produzir glicerol de alta qualidade

Fonte: (ARDI et al, 2014).

4 CONCLUSÕES

- O aproveitamento do glicerol em produtos de alto valor agregado resolve o problema do acúmulo deste no ambiente e colabora com a competitividade no mercado do biodiesel uma vez que diminui sua cadeia produtiva.
- No caso do Brasil o tratamento do glicerol tem custo elevado para pequenos e médios produtores de biodiesel.
- A conversão microbiana de glicerol por processos biotecnológicos em produtos de maior valor agregado como biomassa e biomoléculas, mostra-se uma aplicação alternativa e viável no uso das indústrias alimentícias, cosméticos e farmacêuticos. No entanto, o seu uso é questionável em termos econômicos, pois exige um glicerol de maior pureza.
- Outra proposta seria o uso do glicerol na digestão anaeróbia que pode ser utilizado em sua forma bruta.
- O incentivo ao uso de biocombustíveis no Brasil e no mundo não tem retrocesso devido à consciência da necessidade de substituição dos combustíveis fósseis pelos combustíveis renováveis e menos poluentes de modo a propiciar um desenvolvimento sustentável. Nesse contexto, a produção do biodiesel é uma vertente em crescimento e o acúmulo de glicerina no ambiente deve ser evitado com seu aproveitamento em processos de conversão de glicerina em produtos de alto valor agregado. Pesquisas neste sentido estão sendo financiadas e incentivadas.
- Foi constatado que ainda falta estabelecer melhores condições de purificação e/ou metodologia mais viável para o aproveitamento da glicerina. Das muitas aplicações propostas podem ser destacadas como principais: (1) a conversão microbiana de glicerina; (2) Fermentação anaeróbica de glicerina para produzir etanol, 1,3-propanodiol e butanol;

(3) Via química, além dos novos estudos e usos como o (4) Propeno verde, (5) o Supressor de poeira, (6) geração de eletricidade e (7) bioaditivos.

- Dentre todos os métodos de separação e purificação da glicerina estudados foi constatado que o meio acadêmico e industrial ainda tem um desafio em estabelecer aplicações para a glicerina oriunda da produção do biodiesel a fim de tornar esse ciclo produtivo mais competitivo no mercado nacional e mundial.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, I.C.; MORENO, E.A.; CANTOR, J.F.S.; FAJARDO, C.A.G.; SODRÉ, J.R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR. **Fuel Processing Technology** v. 132, p. 99–104, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014005335>>.

ANASTÁCIO, G. S.; SANTOS, K.O.; SUAREZ, P.A.Z.; TORRES, F.A.G.; MARCO, J.L.; PARACHIN, N.S. Utilization of glycerin byproduct derived from soybean oil biodiesel as a carbon source for heterologous protein production in *Pichia pastoris*. **Bioresource Technology** v. 152, p. 505–510, 2014.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 09/02/2015.

ARAÚJO, V.L.; BRITO, S.S.; NEIVA, J.N.M.; BARRETO, P.M.; FERREIRA, O.R.; LIMA, F.G.; RAMOS, A.T.; FIORAVANTI, M.C.S.; MARUO, V.M.; FERREIRA, A.C.H. Fruit shell from *Jatropha curcas* including in sheep diets: a nutritional assessment and toxicological characterization Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. vol.62 n.5, P 1255- 1258, Belo Horizonte, Oct. 2010.

ARDI, M.S.; AROUA, M.K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 42, p. 1164–1173, fev. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114009162>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

Assessoria de Comunicação do Campus de São Carlos da USP, Pesquisa realizada no IQSC gera eletricidade com glicerol, sobra de biodiesel. Nov. , 2011. Disponível em

<http://www5.usp.br/2852/pesquisa-realizada-no-iqsc-gera-eletricidade-com-glicerol-sobra-de-biodiesel/>. Acesso em 02 de jan. 2015.

ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., AZIZ, a. R. A., SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*, v 88 n.12, 4239–4251. doi:10.1016/j.apenergy.2011.05.029, 2011.

BARBOSA, C.R. Avaliação do glicerol proveniente da fabricação do biodiesel como substrato para produção de endotoxinas por *Bacillus thuringiensis*. 2009.133f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

BIODIESEL PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO DO USO DE BIODIESEL (PNPB) Disponível em www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html. Acesso em 27 de jan. 2015.

BIODIESEL NO BRASIL disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>. Acesso em 02 de jan.2015.

BONI, L.A.B. Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel. 2008. 115f. Dissertação (Mestrado profissional em Energia, Ambiente e Materiais) –Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

Câmara dos Deputados, MPV 647/2014, Projetos de Leis e Outras Proposições. Disponível em <http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=617512>, acesso em 02 de fev. 2015.

CAVALLARI, P.I. Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. 2012. 46f. . Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

CHÁVEZ, J.D.R. Aproveitamento biotecnológico do glicerol derivado da produção de biodiesel para a obtenção de biomassa e ribonucleotídeos. 2008. 125f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

ESCORSIM, A. M. Purificação do biodiesel metílico com dióxido de carbono pressurizado. 2013. 78f. . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FACCINI, C.S. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

HÁJEK, M., SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*, v.101(9), p.3242–5. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.094, jan 2010.

HUERGA, I. R., ZANUTTINI, M. S., GROSS, M. S., & QUERINI, C. a. (2014). Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. *Energy Conversion and Management*, vol 80, p.1–9. doi:10.1016/j.enconman.2013.12.058, jan 2014.

JAVANI, A., HASHEMINEJAD, M., TAHVILDARI, K., & TABATABAEI, M. High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: a strategy to economize biodiesel production. *Bioresource Technology*, v.104,p. 788–90. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.134, jul 2011.

KRAUSE, L.C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal..2008. 147f. Tese (Doutorado em química) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. 1ª edição. São Paulo – SP: Editora Edgard Blucher, 2006, 340 páginas.

LEI N° 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005, disponível em <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-normaatualizada-pl.html>, acesso em 02 de fev. 2015.

LEITÃO, R. C.; VIANA, M. B. Produção de Biogás a Partir do Glicerol Oriundo do Biodiesel. Comunicado 180 Técnico. Fortaleza , CE , dez de 2011.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purification of Residual Glycerol Obtained in Biodiesel Production from Waste Oils. **Revista Virtual de Química** v. 6, n. 6, p. 1564–1582, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20140102>>. Acesso em: 11 fev. 2015.

MANUALE, D.L.;GRECO,E.;CLEMENTZ,A.;TORRES,G.C.;VERA,C.R. biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. *Chemical Engineering Journal* , v. 256, p. 372-379, jul 2014.

MEDEIROS, M. de A.; LAGO, R. M. Polimerização do Glicerol: Uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. *Quim. Nova*, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011.

MEDEIROS J. F.; PASA T. L. B.; ALMEIDA F. N. C. de; SÉRGI M. C.; PEREIRA N. C., LIMA O. C. da M .Centrifugação: Uma Alternativa Para Purificação de Biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*. v. 3, p. 235–242 , 2014.

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

NARANJO, J.M.; POSADA, J.A.; HIGUITA, J.C.; CARDONA, C.A. Valorization of glycerol through the production of biopolymers: the PHB case using *Bacillus megaterium*. **Bioresource technology** v. 133, p. 38–44, abr. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23428814>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

OLIVEIRA, J. S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. D.; MÜLLER, M.D. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.43, p.509–512, mar 2013.

POSADA, J.A.;NARANJO,J.M.;LÓPEZ,J.A.;HIGUITA,J.C.;CARDONA,C.A. Design and analysis of poly-3-hydroxybutyrate production processes from crude glycerol. **Process Biochemistry** v. 46, n. 1, p. 310–317, jan. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511310003430>>. Acesso em: 2 fev. 2015.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; DA SILVA, S.S. Glicerol de biodiesel. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 10(37), p. 44-51,2012.

SANTANNA, M.C.S.; VAZ, V. H. S.; CARVALHO, J.B.R.; LOPES, D.F.C., SILVA G.F. Viabilidade de usina de briquete de casca de coco e glicerina em Sergipe. *Scientia Plena*, v. 8, n.5, p. 1–6 , 2013.

SANTIBÁNEZ, C.; VARNERO, M. T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review, *Chilean Journal of agricultural research*, n.71,p. 469–475, September,2011.

SANTORI, G.; NICOLA, G.D.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining , *Applied Energy* 92, p.109 – 132,2012.

TAN, H.W.; ABDUL AZIZ, A.R.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 27, p. 118–127, nov. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113004127>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

TARAZONA, N., RAMÍREZ, N., MORENO, P., COMBARIZA, Y., GUZMÁN, C. Aislamiento y caracterización de microorganismos nativos y aprovechamiento del glicerol como única fuente de carbono, Native microorganism isolation and characterization and use of glycerol as sole carbon source, v.24 (2), p.7–11, 2011.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, residuo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. *Revista Fapesp*, n. 196, jun. 2012.

VASQUES, E.C. Adsorção de Glicerol, Mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. 2010. 89f. Dissertação (Pós- Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VENDRUSCOLO, T.P.S., SANTOS, M.C., NASCIMENTO, J.C., COSTA, T.M., SANTOS, C.C.A. Glicerina: uma visão geral sobre produção e métodos de purificação. 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Canoas – RS, Abr. 2013.

VIANA, M. B. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel.2011.130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos ,Universidade de São Paulo , São Carlos,2011.

YUSUF, N. N. A. N., KAMARUDIN, S K.; YAAKOB, Z. Overview on the production of biodiesel from *Jatropha curcas* L . by using heterogenous catalysts, p.319–334. doi:10.1002/bbb ,2012.