

**ALTERNATIVAS PARA O USO DO GLICEROL PRODUZIDO A PARTIR DO
BIODIESEL¹**

Gabrielle Caroline Peiter², Helton José Alves³, Rodrigo Sequinel³, Ivonete Rossi Bautitz³

¹Aceito para Publicação no 4º Trimestre de 2016.

²Mestranda em Tecnologias em Bioprodutos Agroindustriais na Universidade Federal do Paraná- UFPR, gabii_peiter@hotmail.com.

³Professores Drs. no Departamento de Engenharia e Exatas na Universidade Federal do Paraná- UFPR- Setor Palotina, helquimica@gmail.com; rsequinel@gmail.com; i.rossi@hotmail.com.

Resumo: Nos últimos anos tem havido esforços consideráveis no desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de produtos químicos a partir de recursos renováveis de biomassa, principalmente combustíveis, em resposta ao esgotamento da matéria-prima de origem fóssil e as preocupações com o meio ambiente. Entre os vários compostos derivados a partir da biomassa que têm sido propostos como matéria-prima para a produção de substâncias químicas, o glicerol é de interesse especial porque é produzido em grandes quantidades, como um coproduto durante a produção de biodiesel por meio de transesterificação. Com o rápido aumento da produção de biodiesel em todo o mundo, o mesmo acontece com a produção do glicerol. O recente aumento da produção de glicerol a partir do processo de fabricação de biodiesel criou um excesso no mercado, como resultado, são necessárias novas tecnologias para o uso do glicerol que é uma substância abundante e tem grande potencial para ser uma importante matéria prima para produção de produtos de alto valor agregado.

Palavras – chave: Glicerol, coproduto, biodiesel.

Alternatives to use glycerol produced from biodiesel

Abstract:

In recent years there have been considerable efforts focused on developing new technologies for the production of chemicals from renewable biomass resources, mainly fuels, in response to the depletion of fossil fuels and concerns about the environment. Among the various compounds derived from biomass that have been proposed as raw material for chemical production, the glycerol is of particular interest because it is produced in large quantities as a by-product during the biodiesel production through transesterification. With the rapid increase in biodiesel production worldwide, so does the production of glycerol. The recent increase in glycerol production from biodiesel manufacturing process created a glut on the market, as a result, are necessary new technologies for the use of glycerol which is an abundant substance and has great potential to be an important raw material for the production of high value-added products.

Keywords: Glycerol, coproduct, biodiesel.

Introdução

A utilização de fontes alternativas de energia é umas das grandes prioridades atuais, que vem contribuir significativamente para contornar os graves problemas do aquecimento global causado pelas emissões dos gases gerados pela utilização excessiva de derivados do petróleo. A preocupação atual pela redução da poluição e a crise energética tem estimulado o mercado mundial dos biocombustíveis. O Biodiesel, uma mistura combustível proveniente da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal na presença de um catalisador em meio alcoólico, originando alquil ésteres derivados de ácidos graxos e o glicerol como coproduto (LÔBO; FERREIRA, 2009; RAMOS et al., 2009; FELIZARDO et al., 2006), foi introduzido na matriz energética brasileira em 2005 através da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005.

A adição destes ésteres ao diesel de petróleo representou uma estratégia econômica, social e ambiental. Desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel que era comercializado no Brasil continha 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2014). Entretanto, em março de 2016, foi aprovado o Projeto de Lei que aumenta progressivamente o percentual de biodiesel no óleo diesel vendido ao consumidor final (PL nº 3834/15, originado do PLS nº 613/15 do Senado). A proposta seguirá

para sanção presidencial. Pelo projeto, esse percentual aumentará para 8% em até 12 meses depois da edição da lei e 9 e 10 % em até 24 e 36 meses, respectivamente, após a lei entrar em vigor. O percentual poderá chegar a 15% desde que tenha o aval do Conselho Nacional de Política Energética. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala.

Neste sentido, este bicomcombustível, proveniente de fonte renovável, reduz a dependência da importação do diesel, diminui as emissões veiculares nocivas à saúde e o principal gás do efeito estufa, o CO₂ (KNOTHE et al., 2006; LEUNG et al., 2010). O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido sua alta diversidade em dezenas de espécies vegetais que podem ser usadas na produção deste biocombustível, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso, de onde é extraído o óleo vegetal, e a sua extensa criação de animais bovinos que fornecem gordura animal. Devido a esse grande potencial de produção de biodiesel, vem aumentando também a oferta de glicerol no mercado brasileiro.

O glicerol é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel, sendo que aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido corresponde ao glicerol (DASARI et al., 2005). Este coproduto, também chamado de glicerina, na forma pura possui inúmeras aplicações industriais, como por exemplo em aditivos para a indústria de cosméticos, de medicamentos, de alimentos e indústria química em geral (VASCONCELOS, 2012). No entanto, esta quantidade não é totalmente absorvida e o excedente de glicerina vem saturando o mercado, sendo sua oferta maior que a procura, levando assim a queda do preço desse coproduto e a estocagem do mesmo sem um destino certo (SANTOS, 2011). Outra alternativa viável para o excedente de glicerina é a exportação, pois em 2014 o Brasil exportou um total de 211 mil toneladas (Figura 1), tendo a China como o maior destino, com cerca de 80% do total (EPE, 2015).

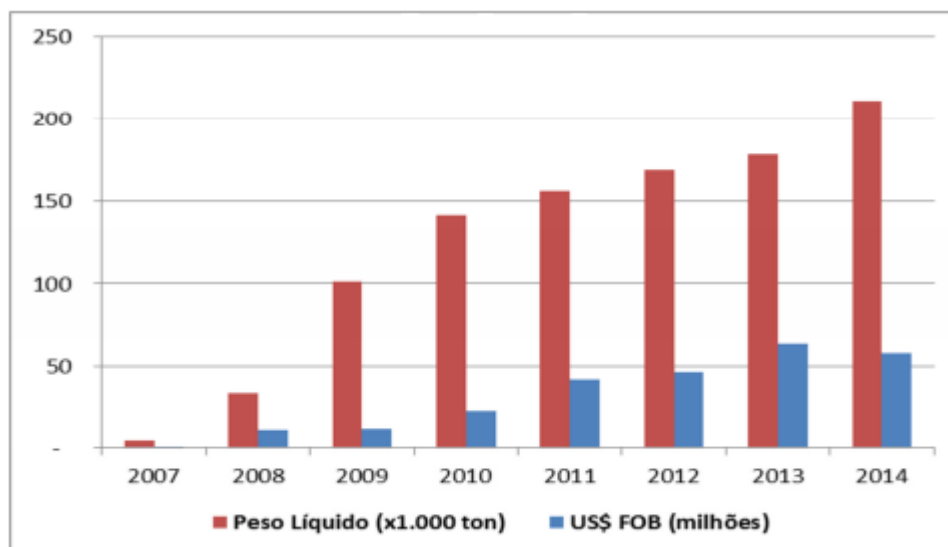


Figura 1. Exportação de glicerina bruta.

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. Enfatiza-se neste artigo os avanços tecnológicos no que concerne à importância do reaproveitamento do glicerol residual, para a geração de produtos com valor agregado que promovam a comercialização deste nos diversos ramos da indústria.

O biodiesel e o glicerol

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido sua alta diversidade em dezenas de espécies vegetais e gordura animal que podem ser usadas na sua produção, conforme pode ser visualizado na Figura 2 (ANP,2016).

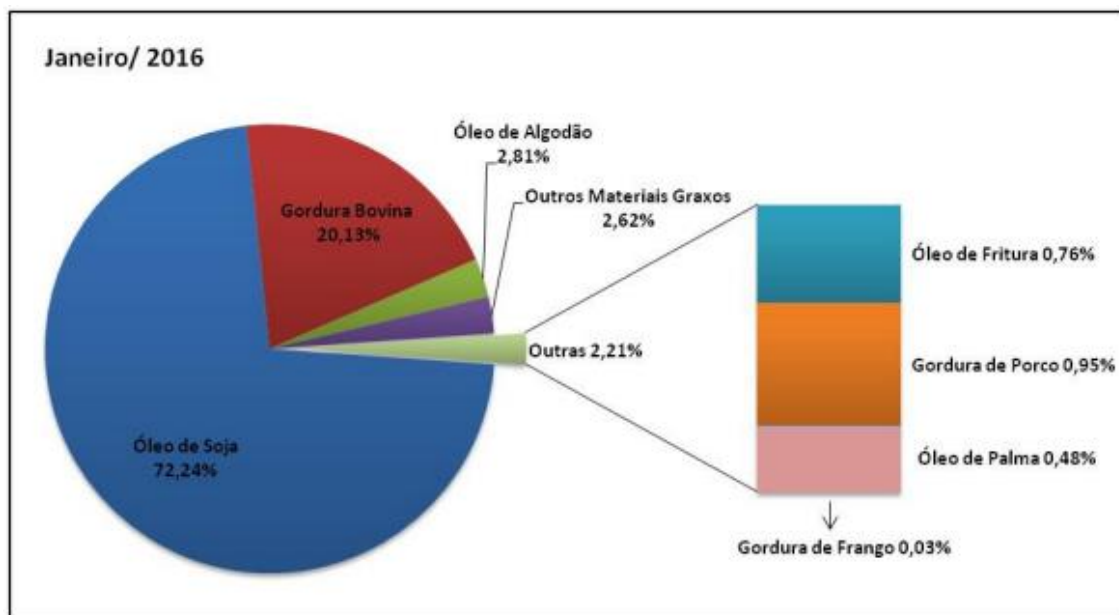


Figura 2. Matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel - Janeiro de 2016 (%).

Em 2013, a indústria brasileira do biodiesel gerou cerca de 350 mil toneladas de glicerina bruta (SCHWENGBER et al., 2016). Considerando o aumento de produção estimado para 2016 e o acréscimo do percentual de biodiesel na mistura com diesel, a projeção é que sejam gerados nesse ano aproximadamente 400 mil toneladas de glicerol bruto, e os números tendem a crescer até 2019. Entretanto, o mercado brasileiro é capaz de absorver apenas 40 mil toneladas por ano (ABIQUIM, 2008). Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação (Figura 3) de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (MANOSAK, 2011).

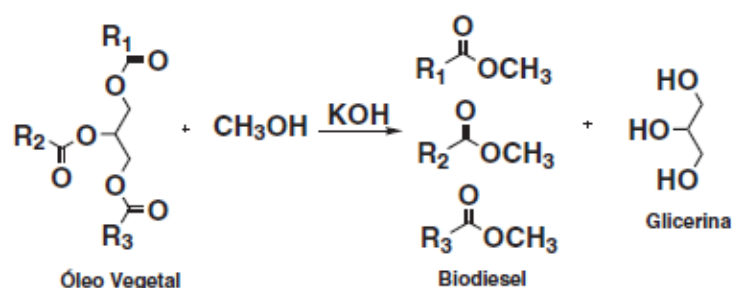


Figura 3. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.

Segundo Parente (2003), após a transesterificação, obtêm-se uma massa reacional final composta por duas fases, que são separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, e a fase mais leve é constituída de uma mistura de ésteres metílicos de ácido graxo. Após a separação, obtêm-se a glicerina bruta, grande parte desse material sai do processo industrial apresentando cerca de 30% de impurezas em sua composição, como catalisadores, álcoois, ácidos graxos e sais. Estas impurezas dependem da natureza do óleo vegetal ou da gordura animal utilizada e do tipo de catálise empregada na preparação deste biocombustível. Mesmo com as impurezas formadas durante o processo, a glicerina bruta é considerada um coproduto de valor agregado no mercado.

O uso comercial da glicerina está condicionado ao seu grau de pureza, que deve ser, usualmente, igual ou superior à 95% (HÁJEK, 2010; MANOSAK, 2011). Segundo Hui et al. (2008), a purificação da glicerina é uma chave muito importante para o desenvolvimento da economia e tecnologia de interesse na produção industrial de biodiesel. Os preços da glicerina originada da produção de biodiesel vêm diminuindo devido à elevada oferta no mercado, mas o preço tem forte dependência do grau de pureza. A média nacional da glicerina bruta em abril/2016 atinge cerca de R\$ 400,00 a tonelada e a glicerina loira (após purificação) R\$ 400,00 a tonelada (BIOMERCADO, 2016).

Dessa forma, destaca-se a relevância da purificação da glicerina a fim de viabilizar seu emprego nos diversos setores, principalmente, no industrial, através de pesquisas técnico-científicas (CHUNHUI et al., 2008), para o desenvolvimento de novas aplicações. Os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons (YONG et al., 2001). No entanto, os tratamentos de purificação são de custo excessivamente elevados para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel.

O termo glicerol geralmente aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol, é um composto orgânico de função álcool com três hidroxilas, fórmula molecular $C_3H_8O_3$. É líquido, não tem cheiro, possui uma densidade mais elevada que a água e é caracterizado com uma elevada viscosidade (BEATRIZ et al., 2010; UMPIERRE e MACHADO, 2013). E o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, com a presença de 95% de glicerol (KNOTHE et al., 2006; PACHAURI e HE, 2006). Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas.

Existem quatro tipos de glicerina que podem ser obtidas: a Bruta (contém muito catalisador da transesterificação, bastante etanol, água, ácido graxos e sabões); a Loira (após

receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos. Possui de 75 a 85% de glicerol, o restante é composto de sais, água e traços de etanol); Grau farmacêutico (glicerina loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes. Apresenta mais de 99% de pureza); e Grau alimentício (completamente isenta de etanol, pode ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras) (BIODIESELBR, 2008).

Aplicações tradicionais do glicerol

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.

Devido às características como não toxicidade e ausência de cor e odor, o glicerol tem uma ampla aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, de tabaco e alimentícias, as quais utilizam derivados do glicerol na forma de ésteres, poliglicerina e resinas. A Figura 4 apresenta uma distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina (MOTA, 2009).

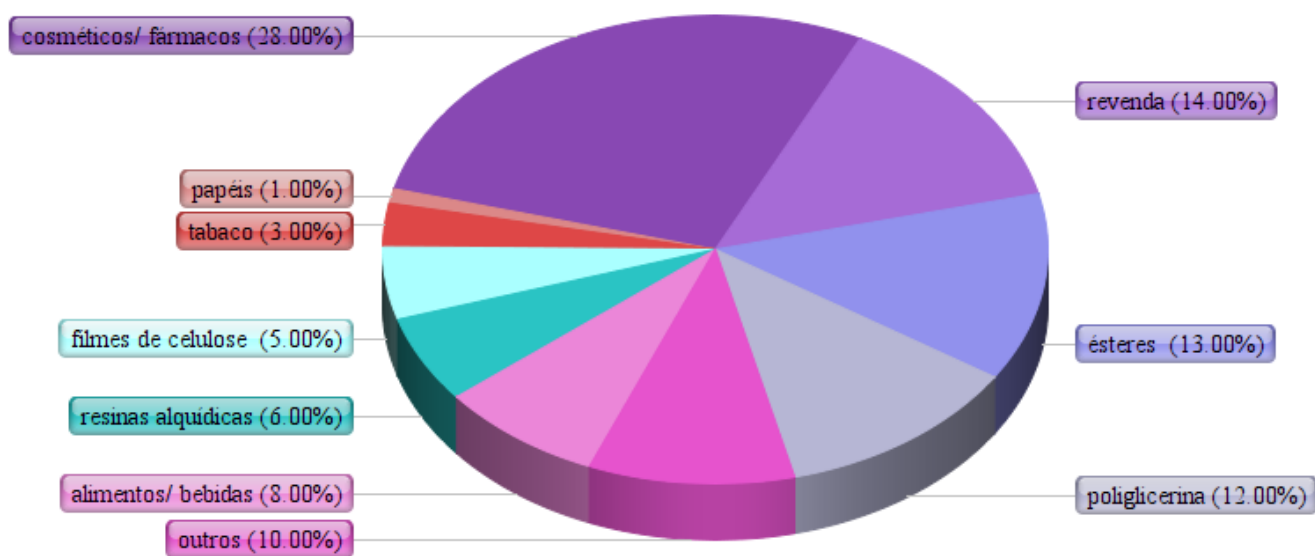


Figura 4. Tendência dos mercados consumidores de glicerol. Adaptado de Mota et al., 2009.

Na indústria farmacêutica a glicerina pura é utilizada na formulação de xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, cremes, antibióticos e anti-sépticos, plastificantes para cápsulas de medicamentos, dentre outros produtos. Por ser uma substância umectante, é

encontrada em muitos cosméticos, produtos de hidratação, como xampus e condicionadores de cabelo, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós-sol, géis, loções de barbear, desodorante e maquiagem (bases, batons, etc.) (PAGLIARO et al., 2007; SINGHABHANDHU, 2010). Na indústria alimentícia é utilizado como espessante de molhos e sobremesas, muito utilizado como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces. (SANTOS, 2009). A glicerina possui também diferentes aplicações na indústria têxtil sendo empregado na fabricação de tintas e resinas. Na indústria de tecidos, é usado para ajustar, amaciar fios e tecidos, e na lubrificação do processamento de fibras (KNOTHE et al., 2006; SINGHABHANDHU, 2010). Durante o processamento de produtos das indústrias de tabaco, também são consumidos grandes quantidades de glicerina, pois ela ajuda a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto (MOTA et al., 2009; SINGHABHANDHU, 2010). Segundo Pagliaro et al. (2007), a glicerina tem aplicabilidade até na fabricação de explosivos, pois a nitroglicerina, composto explosivo, pode ser obtido a partir da nitração da glicerina.

No Brasil, não há legislação específica para o descarte da glicerina, somente para efluentes industriais em geral. As duas formas de descarte possíveis são o despejo nos rios e a queima, mas, de modo geral, essas duas formas de descarte geram problemas ambientais graves, uma vez que o resíduo apresenta alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a sua queima libera compostos cancerígenos como a acroleína. Algumas indústrias usam a glicerina para produzir energia, por outro lado, algumas empresas estocam o material, sem dar um destino específico ao mesmo (BATISTA, 2008).

Novas aplicações para o uso do glicerol

Com o intuito de melhorar a sustentabilidade da cadeia produtiva do biodiesel faz-se necessário converter o glicerol em produtos de alto valor econômico. Além disso, novos usos para o glicerol contribuem para minimizar impactos ambientais negativos gerados pelo seu descarte e acúmulo (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias para a valorização do glicerol é fundamental para a continuação e ampliação da cadeia produtiva do biodiesel.

As opções incluem a produção de ração para a alimentação animal, de propeno para produção de polímeros biodegradáveis, de propanodiol na formulação de vários produtos industriais, da produção de etanol e hidrogênio por processos biotecnológicos, produção de

ácido fórmico a partir da oxidação do glicerol, além de outros produtos, como éteres, acroleína, gás de síntese e epicloridrina.

Alimentação animal

O grande interesse na utilização da glicerina bruta na alimentação animal é devido ao seu valor energético. Do ponto de vista nutricional, a glicerina tem surgido como uma fonte alimentar energética alternativa e promissora na alimentação animal, podendo substituir em parte, os concentrados energéticos da ração, principalmente o milho. Além disso, contribui para a redução de custos de produção, amenizando os danos causados pelas oscilações sazonais dos preços dos alimentos concentrados tradicionais (MENTEN et al., 2008).

A glicerina vem sendo bastante utilizada para alimentação de ruminantes, pois assemelha-se ao propilenoglicol (substância gliconeogênica), utilizado com grande eficiência na alimentação de vacas leiteiras de alta produção (FÁVARO, 2010). Entretanto, durante o processo de produção do biodiesel é utilizado o metanol em excesso na reação de transesterificação. Grande parte do metanol é recuperado e reciclado ao processo, porém de forma incompleta. A indústria estabelece o valor máximo de 0,5% de metanol na glicerina bruta produzida. Nos Estados Unidos foi estabelecido que, para a glicerina bruta ser usada como componente de alimentos, o nível máximo de metanol não deve exceder 150 ppm (MENTEN et al., 2008).

Propeno

Este composto orgânico dá origem a diversos novos produtos como é o caso do polipropileno que é utilizado para a fabricação de plástico. O polipropileno é utilizado na fabricação desde brinquedos até materiais automotivos. Este composto atualmente é produzido a partir de fontes petroquímicas, pelo processo de craqueamento a vapor (SOLOMONS, 2001). Devido à grande aplicação do polipropileno, estudos estão sendo realizados para se obter uma forma de produção ambientalmente mais amigável e nesse sentido a produção a partir de propeno, proveniente de glicerina, apresenta-se como uma alternativa vantajosa. Este processo além de diminuir a problemática da dependência do uso petróleo como matéria-prima para a produção de polipropileno e plásticos, promove um destino apropriado para a glicerina. A glicerina pode ser transformada em propeno, através de uma reação de hidrogenólise sobre catalisadores específicos (Figura 5). A produção de propeno inicia-se com a glicerina purificada

(glicerina bidestilada) por um processo de adição de hidrogênio. A conversão é completa e o propeno é formado com seletividade de cerca de 90% (OLIVEIRA, 2008).

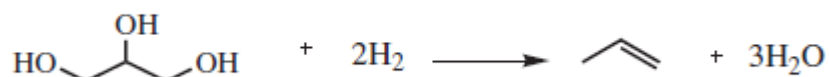


Figura 5. Hidrogenólise da glicerina a propeno.

Propanodiol

O propanodiol é um composto intermediário para a síntese de compostos cíclicos e monômeros para poliésteres, poliuretanos e polipropileno tereftalato. As pesquisas mais importantes na utilização biotecnológica do glicerol bruto apontam principalmente à produção do composto intermediário 1,3-propanodiol (GONZALEZ et al., 2006; XIU et al., 2007). Uma das reações de transformação química mais estudadas na literatura é a hidrogenólise a 1,2 e 1,3 propanodiol (1,2 PD e 1,3 PD). A hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol a 180 °C e 80 bar na presença de catalisadores de Cu, Pd, Ru suportados em ZnO, carvão ativo ou Al₂O₃ produz 1,2 PD e 1,3 PD com boa seletividade. A seletividade ao 1,2 PD aumenta significativamente na presença da combinação de CuO/ZnO, utilizando água como solvente.

Estes compostos são produzidos quase exclusivamente a partir de um derivado do petróleo, o óxido de propileno, mediante processos químicos convencionais (SULLIVAN, 2003). O campo de aplicação do composto 1,3-propanodiol é considerado amplamente abrangente em diferentes setores comerciais, desde a produção de polímeros, tintas, resinas de poliéster, lubrificantes, anti-congelante até a produção de cosméticos.

Etanol e hidrogênio

Etanol, butanol, e outros compostos são coproduzidos durante a fermentação de glicerol (DABROCK, BAHL, GOTTSCHALK, 1992). Ito et al. (2005) demonstraram a possibilidade de produzir etanol e hidrogênio por *Enterobacter aerogenes* utilizando efluentes da indústria de biodiesel contendo até 41% (p/p) de glicerol. Convenientemente diluído (7,3 g/L), o efluente foi fermentado em forma descontínua em reatores anaeróbios e em forma contínua utilizando reator de coluna empacotada. Na fermentação descontínua, os rendimentos em hidrogênio e etanol foram de 0,89 mol/mol de glicerol e 1 mol/mol glicerol,

respectivamente. Rendimentos acima de 10 g/L foram obtidos em processo contínuo empregando cerâmica porosa como suporte de microrganismos. Neste processo, comparando meios contendo efluente de biodiesel e glicerol comercial, os mesmos autores observaram que produção de hidrogênio foi maior naquele meio com glicerol parcialmente purificado (60 mmol/L.h) que utilizando efluente (30 mmol/L h). Aparentemente, as impurezas que acompanham o efluente aumentaram a fragilidade dos flocos de microrganismos, facilitando o *wash-out* das células do reator na mesma taxa de diluição. Em outro trabalho, etanol e ácido fórmico foram os principais produtos da fermentação de glicerol pela bactéria *Klebsiella planticola*, em concentrações equimolar acima de 2 g/L (JARVIS, MOORE, THIELE, 1997). Estes resultados estimulam a procura de novos microrganismos para a fermentação de glicerol visando a produção de etanol e hidrogênio.

Oxidação da glicerina

A oxidação da glicerina pode produzir diversos compostos (Figura 6). A 1,3-dihidróxi-acetona (DHA) é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros. O método mais tradicional de produção envolve a fermentação do glicerina com *Gluconobacter oxydans* (BAUER, 2006). Um método alternativo e interessante de produção desta substância envolve a oxidação eletrocatalítica da glicerina (CIRIMINNA, 2006). Em tempos menores de reação há formação seletiva da DHA. Com tempos maiores de oxidação ocorre também a formação do ácido hidróxi-pirúvico (HPA). O gliceraldeído é um intermediário no metabolismo de carboidratos. Ele pode ser produzido pela oxidação da glicerina sobre catalisadores de platina, que são mais efetivos para a oxidação da hidroxila primária. Por exemplo, o gliceraldeído é produzido com 55% de seletividade e 90% de conversão em catalisadores de Pt/C (GARCIA,1995). O ácido glicérico pode ser obtido em 77% de seletividade e 90% de conversão de glicerina na presença de catalisadores de paládio (BAUER, 2006). Outros produtos da reação são a DHA, ácido tartrônico e ácido oxálico, indicando que ocorre alguma clivagem da ligação C-C nas condições reacionais. O uso de ligas metálicas de Au/Pt e Au/Pd mostraram-se bastante ativas para a oxidação da glicerina (BIANCHI, 2005). Hutchings et al. (1999) relataram a oxidação da glicerina com água oxigenada, na presença de metalossilicatos contendo titânio, vanádio e ferro na estrutura porosa. Os produtos principais, independentemente do grau de conversão, foram ácido fórmico e formiatos de glicerina.

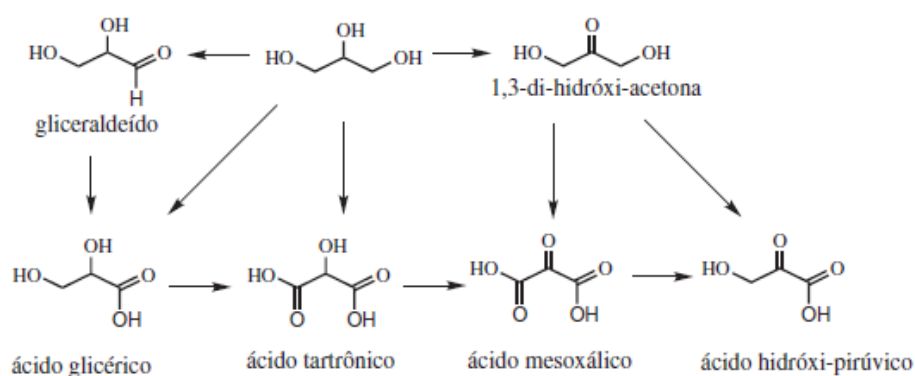


Figura 6. Produtos de oxidação do glicerol.

Ácido fórmico

A China utiliza a glicerina importada do Brasil para a produção do ácido fórmico, sendo, atualmente, uma grande produtora e exportadora desse composto. O ácido fórmico tem aplicação na indústria do couro e têxtil, como agente de tingimento, na indústria de pesticidas na produção do triadimefon, na indústria química como formamida ou dimetilformamida, antioxidante, na indústria médica na produção de aminoácidos, cafeína, vitamina B1 e ainda na indústria da borracha com a coagulação do látex (TCHE QUIMICA, 2006).

A glicerina exportada para a China retorna ao Brasil na forma de ácido fórmico, com um preço muito elevado em comparação ao valor em que a glicerina foi vendida. O Brasil ainda não produz ácido fórmico, necessitando assim, a importação em grandes quantidades da China. Pesquisadores da Universidade Federal de Minas Gerais estudam a produção do ácido fórmico a partir da glicerina, o qual poderá ser usado pela indústria petroquímica para a produção de plásticos, ou pela indústria do curtume, no preparo de couro. O processo estudado consiste na quebra e oxidação da glicerina na presença de compostos de nióbio, formando três moléculas de ácido fórmico (BIODIESELBR, 2014).

Éteres

O processo de esterificação da glicerina produz compostos com menor viscosidade e polaridade e conseqüentemente com maior volatilidade. Isto faz com que os éteres formados tenham inúmeras aplicações, principalmente como aditivos para gasolina e diesel misturado ao biodiesel (UMPIERRE e MACHADO, 2013). A obtenção dos éteres pode ser feita por meio da síntese de Williamson (que envolve o uso de alcóxidos e agentes alquilantes, como halogenetos

de alquila), da esterificação com álcoois (primários ou secundários) ou da eterificação com alcenos (com catalisadores ácidos) (MENDONÇA, 2010).

Ácido acrílico

A acroleína ou 2-propenal pode ser obtida da desidratação do glicerol e posteriormente empregada na produção do ácido acrílico. Este ácido é um monômero utilizado na produção de polímeros extremamente absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros (MOTA, 2009). Segundo Malheiro et al. (2009) os catalisadores normalmente utilizados no processo de produção de acroleína a partir do glicerol são zircônios de sulfatos, tungstênio, fosfatos, bem como aluminas fosfatadas ou sílicas. Este é um processo pouco difundido, uma vez que, além do alto custo, há também uma dificuldade com relação ao desenvolvimento de catalisadores que proporcione a conversão direta do glicerol em ácido acrílico (SILVA et al., 2010).

Gás de síntese

O glicerol pode ser convertido em gás de síntese (uma mistura de CO e H₂), pelo tratamento com catalisadores de Pt suportada em CeO₂/ZrO₂ (SOARES, 2006). O interessante neste processo é que altas conversões são obtidas em temperaturas da ordem de 350 °C, apesar da reação ser endotérmica por 83 kcal/mol. O gás de síntese tem inúmeras aplicações industriais, como a síntese de metanol, que poderia ser novamente utilizado em processos de transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel, na reação de deslocamento, que é utilizada para gerar hidrogênio para uso em células a combustível ou na síntese de amônia, e no processo de Fischer-Tropsch, para produção de hidrocarbonetos, sobretudo na faixa do óleo diesel. A combinação dos dois processos, a geração de gás de síntese e Fischer-Tropsch, permite otimizar o fluxo energético, já que a segunda reação é exotérmica (SIMONETTI, 2007).

Epicloridrina

Existem estudos para a produção de epicloridrina, que é um intermediário utilizado na produção de resinas epóxi, à base de bisfenol, encontradas comercialmente (CANEVAROLO, 2002). A Solvay desenvolveu um processo para produção da epicloridrina a partir do glicerol. O tratamento do glicerol com ácido clorídrico concentrado, na presença de ácidos de Lewis como catalisadores, permite obter-se uma mistura do 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-

propanol, que submetidos ao tratamento com solução alcalina fornecem a epiclorigidrina (Figura 7) (KRAFIT et al.,2008).

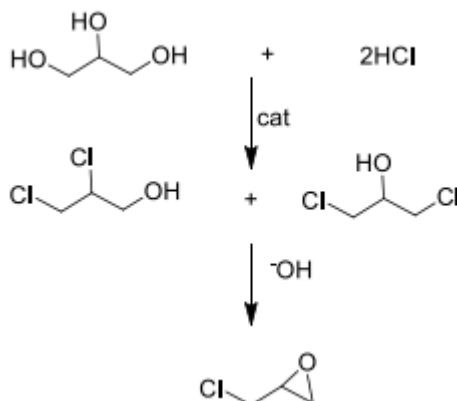


Figura 7. Produção de epiclorigidrina a partir de glicerol.

Considerações finais

O glicerol proveniente da produção de biodiesel pode ser utilizado em vários setores econômicos, podendo ser convertido em compostos de alto valor agregado. Entretanto, gargalos como custos com purificação e processos de transformação mais eficientes e acessíveis ainda limitam a produção destes compostos em grande escala. Nesse sentido, o incentivo a pesquisas científicas e tecnológicas torna-se fundamental para que o glicerol possa cada vez mais ser transformado em produtos essenciais para as indústrias, minimizando assim a utilização de matéria-prima fóssil e concomitantemente alavancando a cadeia produtiva do biodiesel.

Referências

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Relatório do SDI – Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas. São Paulo, 2008. 36 p.

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L.L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1391-1399, 2008.

ANP, 2014 ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 23 jun. 2015.

ANP, 2016 ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 4 abr. 2016.

BATISTA, F. **Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certoglicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

BAUER, R.; HEKMAT, D.; Development of a transient segregated mathematical model of the semicontinuous microbial production process of dihydroxyacetone. **Biotechnology progress**, v. 22, n. 1, p. 278-284, 2006.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreos seletivas; **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2010.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L.; Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis today**, v. 102, p. 203-212, 2005.

BIODIESELBR. **Glicerina, o tamanho do problema** – Ano1, n 3 – Fev/Mar – 2008

CANEVAROLO J, S.V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora**, 2a Ed. São Paulo, 2002.

CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron letters**, v. 47, n. 39, p. 6993-6995, 2006.

CHUN-HUI, C. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, YONG-XIAN.; LU, M. G. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. **Chemical Society Reviews**, n. 37, p. 527-549, 2008.

DABROCK, B.; BAHL, H.; GOTTSCHALK, G. Parameters affecting solvent production by *Clostridium pasteurianum*. **Applied and environmental microbiology**, v. 58, n. 4, p. 1233-1239, 1992.

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.P.; SUTTERLIN, W.R.; SUPPES, G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1, p. 225-231, 2005.

EPE. Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**, E. n 96 Fevereiro/2016.

EPE. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**, 2014. Empresa de Pesquisa Energética, 2015.

FÁVARO, V. R. **Utilização de glicerina, subproduto do Biodiesel, na alimentação de bovinos**. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Jaboticabal, 2010.

FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, n. 1, p. 165-176, 1995.

GONZALEZ, R.; SHAMS, S. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current opinion in biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

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

HUI, C. C. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.X.; LU, M. G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, n. 37, p. 527-549. 2008.

ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHIO, M. ; J. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 100, n. 3, p. 260-265, 2005.

JARVIS, G. N.; MOORE, E. R. B.; THIELE, J. H. Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *Klebsiella planticola* strain isolated from red deer. **Journal of applied microbiology**, v. 83, n. 2, p. 166-174, 1997.

KRAFIT, P.; FRANCK, C.; DE ANDOLENKO, I.; VEYRAC, R. Process For the Manufacture of Dichloropropanol By Chlorination of Glycerol. US patent. 20080281132, A1, 2008

KNOTHE, G.; VAN, J. G.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel. 1 ed. São Paulo: Editora Egdgard Blücher LTDA, p. 46-61, 2006.

Lei N° 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm > Acesso em: 27 de jun. de 2015.

LEUNG, D. Y.C; WU, Xuan; LEUNG, M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification**. Department of Mechanical Engineering. The University of Hong Kong. Applied Energy 87. Hong Kong, China, p. 1083–1095, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596- 1608, 2009.

MALHEIRO, A. I. da R.; SANCHES, I. M. R. B; MANRIQUE, Y. J. A. **Acroleína**. Mestrado Integrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Junho de 2009. Disponível em: < http://formacaoambt.wikispaces.com/file/view/Trab6_Grupoxi.docx > Acesso em: 18 jun. 2015.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. **Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption**. Department of Chemical Technology. Faculty of Science.

Chulalongkorn University. Phaya Thai Rd., Bangkok, 10330, Thailand. Fuel Processing Technology. 2011. P. 92–99.

MENDONÇA, S. J. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel.** Disponível em: <http://www.tedebc.ufma.br//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=499> Acesso em: 15 jun. 2015.

MENTEN, J. F. M.; MIYADA, V. S.; BERENCHTEIN, B. Glicerol na alimentação animal. In: Simpósio sobre Manejo e Nutrição de Aves e Suínos, 2008, Campinas, SP. **Simpósio sobre Manejo e Nutrição de Aves e Suínos.** Campinas, SP : Colégio Brasileiro de Nutrição Animal, 2008. p. 101-114.

MCMORN, P.; ROBERTS, G.; HUTCHINGS, G.; J.; Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. **Catalysis letters**, v. 63, n. 3-4, p. 193-197, 1999.

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

OLIVEIRA, M. Petroquímica Verde - Glicerina que sobra da produção de biodiesel será usada para produzir polipropileno. **FAPESP on line**, v. 149, 2008.

OSORIO, I.V. **Transesterificação em alcoóis supercríticos como alternativa para a produção de biodiesel.** Monografia do Curso Energia Renováveis e Eficiência Energética, Universidade de La República, 2010.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research. **American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual Meeting**, Portland, OR, 2006.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, D. C.; From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel:** uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, p. 68, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F.R.; MANGRICH.; CORDEIRO, C.S. Tecnologias de produção de biodiesel tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. **Glicerina: Subproduto do biodiesel procura usos alternativos.** Edição nº 487 - Julho de 2009. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm>> Acesso em: 15 jun. 2015.

RODRIGUES, R.C. **Síntese de biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual.** Tese de doutorado. Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 2010.

SANTOS, A. F. **Novas perspectivas da glicerina-síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano.** 2009, f.116. Dissertação (Mestrado em Química - Química Orgânica)- Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano.** 2009.

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, H. J.; SCHAFFNER, R. A.; SILVA, F. A.; SEQUINEL, R.; BACH, V. R.; FERRACIN, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259-266, 2016.

SILVA, P. H. R.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6225-6229, 2010.

SIMONETTI, D. A.; RASS-HANSEN, J.; KUNKES, E. L.; SOARES, R. R.; DUMESIC, J. A.; Coupling of glycerol processing with Fischer–Tropsch synthesis for production of liquid fuels. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1073-1083, 2007.

SIMON, A.; BERGNER, H.; SCHWABE, M. Glycerol as a feed ingredient for broiler chickens. **Archives of Animal Nutrition**, v.49, n.2, p.103-112, 1996.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. **A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock.** Energy Economics Laboratory. Department of Socio-Environmental Energy Science. Kyoto University. Japan. Energy, p. 35, p. 2493-2504, 2010.

SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. **Angewandte Chemie**, v. 118, n. 24, p. 4086-4089, 2006.

SOLOMONS, G.; CRAIG F. **Química orgânica.** 7. ed. v. 1, Editora LTD, 2001.

SULLIVAN, C.J. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH, **Weinheim, Germany.**, v. 22, p. 163-171, 2003.

TCHE QUIMICA. Porto Alegre – RS. **ISSN: 1806 – 0374**

UMPIERRE, A.P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

VASCONCELOS, YURI. Resíduos bem-vindos. Revista Pesquisa FAPESP, ed. 196, junho de 2012. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acesso em: 15 jun. 2015.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R.; Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current opinion in biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

YONG, K. C.; OOI, T. L.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W. M. Z.; HAZIMAH, A. H.; Refining of crude glycerine recovered from glyceol residue by simple vacuum distillation. **J. Oil Palm Res.**, v. 13, p. 39-44, 2001.