



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## ASPECTOS DO GLICEROL DISPONÍVEL COMERCIALMENTE PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

**Felipe Egydio Aguiar Nascimento<sup>1</sup>, Antonio Carlos Caetano de Souza<sup>2</sup>**

UFGD-FAEN, C. Postal 533, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: [felipe-egydio@uol.com.br](mailto:felipe-egydio@uol.com.br)

<sup>1</sup>Aluno de Engenharia de Energia - UFGD.

<sup>2</sup>Docente do Curso de Engenharia de Energia - UFGD.

### RESUMO

Este artigo traz informações sobre o glicerol e toda a sua forma de produção e comercialização, trata-se também de alguns fins para este produto, do processo de fabricação do biodiesel e aproveitamento do glicerol como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Focaliza-se especialmente nos aspectos ambiental, técnico e comercial considerando preços, purificação entre outros aspectos do produto. Visa aumentar o conhecimento atual a respeito e contribuir para a melhoria das perspectivas da indústria do biodiesel e rsederivados e de uma parte da população.

**Palavras-chave:** Glicerina, Combustão da glicerina, Glicerina comercial.

### INTRODUÇÃO

Ao longo da história, constata-se que várias formas de energia têm provido as necessidades humanas, onde o aumento no consumo de energia ocorre à medida que a humanidade se utiliza de novas tecnologias (MARÇON, 2010). O crescimento da produção de biodiesel tem gerado um grande excedente de glicerina, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico não glicerol, o que lhe confere um baixo valor comercial (CUBAS et al., 2010).

Em função do aumento na demanda desse biocombustível, surge a necessidade de estudos para novas aplicações desse subproduto, o qual, se descartado ao meio ambiente, pode ter alto impacto ambiental (ANTUNES et al., 2011).

A necessidade de realizar um tratamento na glicerina, para que seja alcançado um determinado valor agregado, faz-se de grande utilidade. Existem alguns tratamentos, já em uso, em escala industrial, que utilizam, para a neutralização da glicerina, alguns ácidos. A neutralização, usualmente com ácido clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, promove a sua purificação a “glicerina loira” que, depois de ser evaporada, pode atingir uma pureza de 60 a 80% e aumentar para 99,5%, se seguir para uma destilação a vácuo ou para uma adsorção contínua (MARÇON, 2010).

Diversas aplicações industriais estão disponíveis para o uso e comércio da glicerina, quando em concentrações adequadas. Apesar dessas inúmeras aplicações industriais, outra possibilidade viável e que deve ser considerada é a utilização da glicerina como uma alternativa para o óleo combustível. A queima em caldeiras, visando o aproveitamento do seu poder calorífico, é uma das finalidades mais empregadas ultimamente, porém, a liberação de compostos tóxicos, como a acroleína, durante a queima da glicerina, é um problema ambiental que pode inviabilizar esse processo (DE BONI, 2008). Como a rentabilidade de vários processos químicos depende, em parte, da venda dos subprodutos, a purificação do glicerol ou o seu reaproveitamento direto, sem tratamento, pode proporcionar a viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que esse se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis.

## **O QUE É GLICERINA OU GLICEROL**

O glicerol pode ser obtido a partir de fermentação biológica por síntese química a partir de petroquímicos; recuperado como subproduto da fabricação de sabão; por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob alta pressão e temperatura, durante a produção de bioetano; e como subproduto em processos de transesterificação de óleos vegetais e animais para a fabricação de biodiesel, já que é o componente estrutural de muitos lipídios (VIANA, 2011).

A glicerina é conhecida por diferentes nomes, dependendo do estado de pureza ou refinamento em que ela se encontra. Desta forma, o termo glicerol aplica-se só à substância pura, mas o termo glicerina é usado para nomear as misturas contendo

diferentes quantidades ou grau de pureza com relação ao glicerol. O nome químico oficial desta substância pura, segundo a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é 1,2,3-propanotriol. Outros nomes usados são:

- Propano -1,2,3-triol;
- Propanotriol;
- Glyceritol;
- Glyrol;
- Álcool polihídrico;
- Trihidroxi propano;
- Glicil álcool.

O glicerol tem as fórmulas da FIGURA 1 e suas principais propriedades físico-químicas são listadas na TABELA 1.

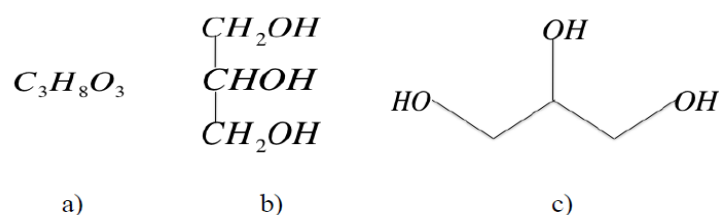


Figura 1 - Fórmulas químicas do glicerol: a)empírica, b)molecular, c)estrutural. Fonte: CORDOBA, 2011.

## PROCESSO DE PRODUÇÃO DA GLICERINA

A presidenta Dilma Rousseff assinou no dia 28 de Maio de 2014 uma medida provisória para aumentar a mistura de 5% para 6% (B6) do biodiesel ao óleo diesel vendido nas bombas a partir de 1º de julho, e para 7% em 1º de novembro. Segundo o ministro de Minas e Energia, Edison Lobão, a medida permitirá a redução de importações de 1,2 bilhão de litros de diesel ao ano pela Petrobras, o que corresponde a uma economia anual de US\$ 1 bilhão para o caixa da estatal.

TABELA 1. Principais propriedades físico-químicas do glicerol. Fonte: CORDOBA, 2011.

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	kg/kmol	92,09
Temperatura de fusão	°C	17,8
Temperatura de auto-ignição	°C	370
Temperatura de ebulição (101.3 kPa)	°C	290
Densidade (25°C)	Kg/m <sup>3</sup>	1262
Temperatura de inflamação	°C	177
Viscosidade (20°C)	cP	939
Calor específico (26°C)	J/(mol.K)	218.9
Calor de dissolução	kJ/mol	5, 8
Calor de formação	kJ/mol	667,8
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,28

Com o aumento na produção do biodiesel, haverá um excedente de glicerina no mercado mundial, levando em consideração que ela representa cerca de 10% do subproduto formado na reação de transesterificação desse biocombustível.

A transesterificação é um dos processos para a produção do biodiesel, que é baseado em uma reação química que, sinteticamente, é a reação de um óleo vegetal com um álcool simples, em geral, metanol ou etanol. A reação é catalisada por um ácido ou uma base, podendo ser utilizado o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH ou KOH). Nessa reação, as moléculas principais dos óleos e gorduras, os chamados triacilgliceróis, são separados em ácidos graxos e glicerina (LARSEN, 2009).

A FIGURA 2 mostra o fluxograma do processo de produção de biodiesel e o tratamento inicial dado à glicerina, oriunda desse tipo de processo.

A glicerina obtida no processo de produção de biodiesel vem misturada à água, aos ácidos graxos e sabões que necessitam de um tratamento para separá-los.

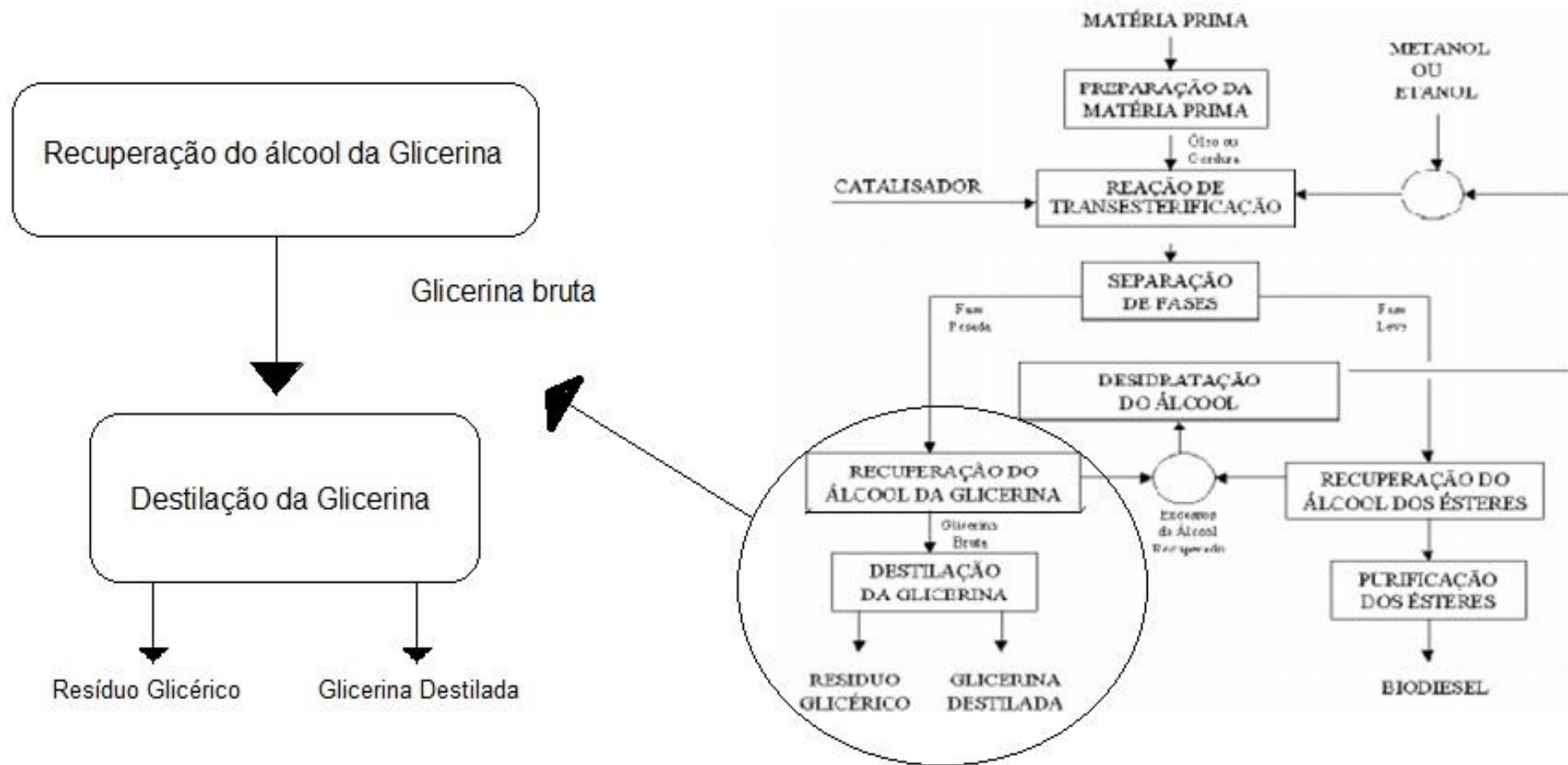


Figura 2 - Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina. Fonte: LARSEN, 2009

## PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

A obtenção de biodiesel por transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e mono-acilglicerídeos como intermediários (veja as três primeiras reações da FIGURA 3). Apesar de a estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das três reações torna necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-alcoóis. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e alcoóis (glicerina e/ou os mono-alcoóis), conforme ilustrada na quarta reação da FIGURA 3.

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico (SUAREZ et al., 2007). Mais recentemente, vêm sendo estudados catalisadores sólidos ácidos de Lewis, tais como óxido e óxidos mistos de estanho, zinco e alumínio (MACEDO et al., 2006).

## PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

- **Método convencional**

O método convencional de purificação da glicerina consiste na adição de solução ácida à glicerina bruta até alcançar um pH igual a 4 ou 4,5 para eliminar sabões e outras impurezas orgânicas, seguida de filtração dos ácidos graxos formados. O filtrado é neutralizado com NaOH até um pH 6,5. Assim, após esse tratamento, a glicerina bruta contém ainda algumas impurezas tais como água, cloreto de sódio (NaCl), álcool (metanol ou etanol) e resíduos de outras substâncias orgânicas. Após a neutralização, o filtrado é evaporado até 80% de glicerol em massa (TAQUEDA et al., 2007).

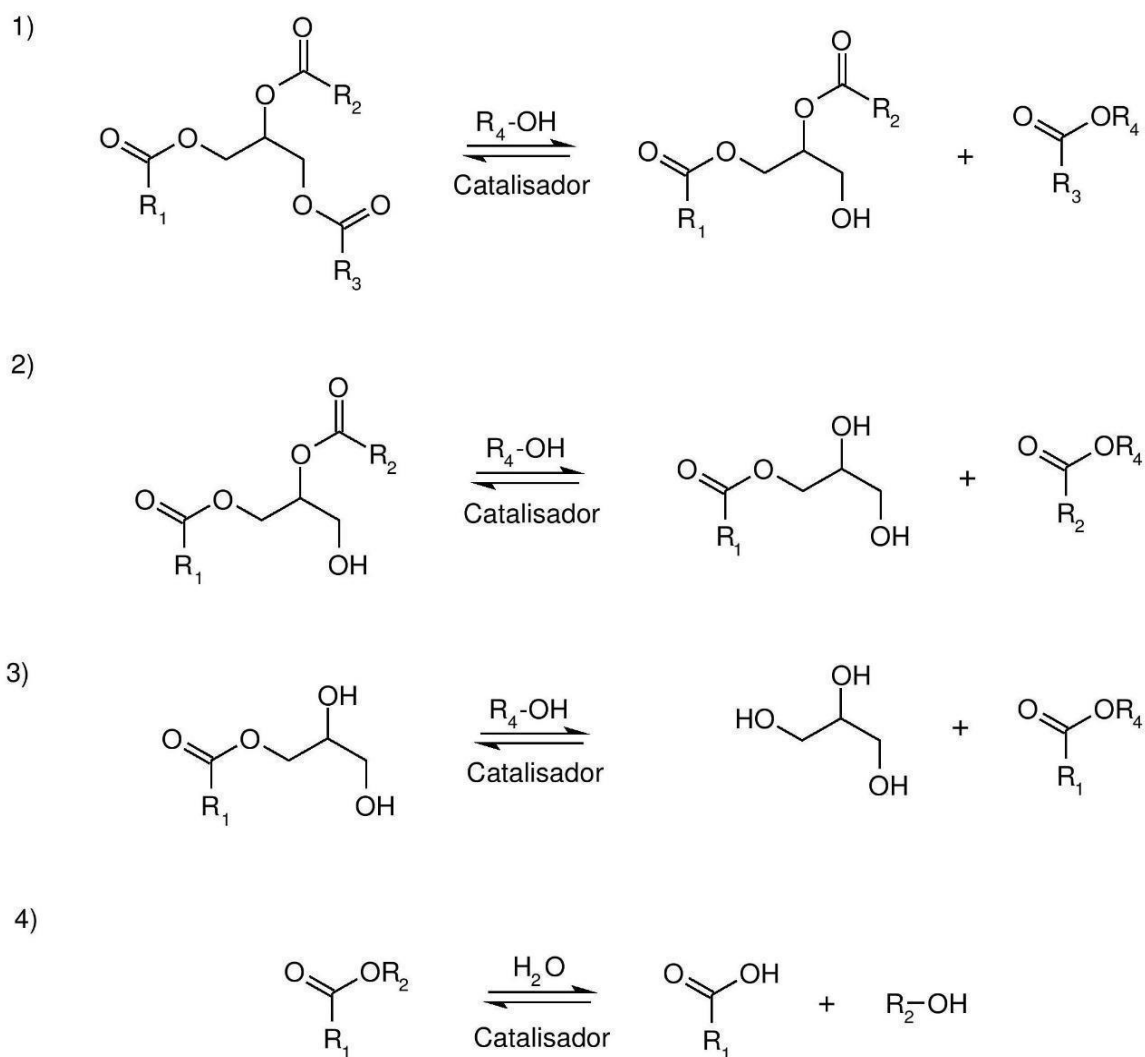


Figura 3 - Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos. Fonte: OLIVEIRA et al, 2008.

A evaporação é uma das operações de maior consumo energético, geralmente, efetuada em evaporadores de múltiplos efeitos, utilizando baixas pressões (6,226 kPa no primeiro efeito e 2,489 kPa no segundo efeito). Durante a evaporação da água concentram-se o glicerol e o sal, sendo que este último começa a cristalizar e por isso precisa ser continuamente removido, mediante uma saída no fundo do evaporador para evitar incrustações no equipamento. O sal restante dissolvido na glicerina concentrada é sedimentado em tanques cônicos durante seis horas para separação. Em seguida, a glicerina sobrenadante é armazenada e pode ser vendida como glicerina de alta pureza. Para obter uma glicerina com grau USP (pureza acima de 99%), efetua-se o refino da mesma por meio de destilação (SPITZ et al., 1990).

A glicerina é destilada sob alto vácuo de 0,600-1,330 kPa absoluto. Injeta-se vapor durante a destilação para manter a temperatura abaixo dos 200°C. Isto é feito para prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina, que se inicia a 204°C. Uma condensação controlada do vapor separa a glicerina do vapor d'água. A glicerina condensada, com até 99% de pureza sofre desodorização por sopro de vapor, em um vaso sobre alto vácuo, sendo finalmente clareada com carvão ativado e filtrada para se obter glicerina acima de 99% de pureza (ÁVILA FILHO et al., 2006). Todo o esquema do processo convencional pode ser visualizado nas FIGURAS 4 e 5.

- **Método da troca iônica**

Este método de purificação da glicerina está recebendo grande aceitação por causa da simplicidade das operações e baixo consumo de energia. Tornou-se possível pela disponibilidade de resinas de troca iônica adequadas para o processo e especialmente por se refinar a glicerina obtida por transesterificação, que é praticamente isenta de sais (ÁVILA FILHO et al., 2006).

O tratamento da glicerina bruta é similar ao processo convencional até a obtenção do filtrado neutralizado. Em seguida, é feita a purificação por troca iônica, que consiste na passagem de material pré-filtrado por sucessivos leitos de resinas (OPPE, 2008).

Com a passagem do material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, a cor, o odor e outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução purificada de glicerina é feita através de evaporação, com o uso de evaporadores de múltiplo efeito, de modo a se obter no final uma glicerina com pureza de aproximadamente 99%. Uma descoloração final é feita pela passagem do material através de um leito de carvão ativado seguido por filtração.

O produto final é uma glicerina de alto grau de pureza (GERVAJIO, 2005). O esquema do processo de troca iônica pode ser visualizado na FIGURA 6.

As resinas de troca iônica são ativadas e regeneradas por um ácido diluído (sulfúrico ou clorídrico) que carrega a resina com o íon hidrogênio. Trabalham sobre o ciclo hidrogênio e os cátions são similarmente removidos pela troca do íon hidrogênio sobre o grupo sulfônico da resina.

As resinas de troca iônica comumente são feitas de aminas alifáticas e fenol com formaldeído. Tem uma alta capacidade de remover a coloração das soluções de glicerina. Trabalham com o ciclo da hidroxila.



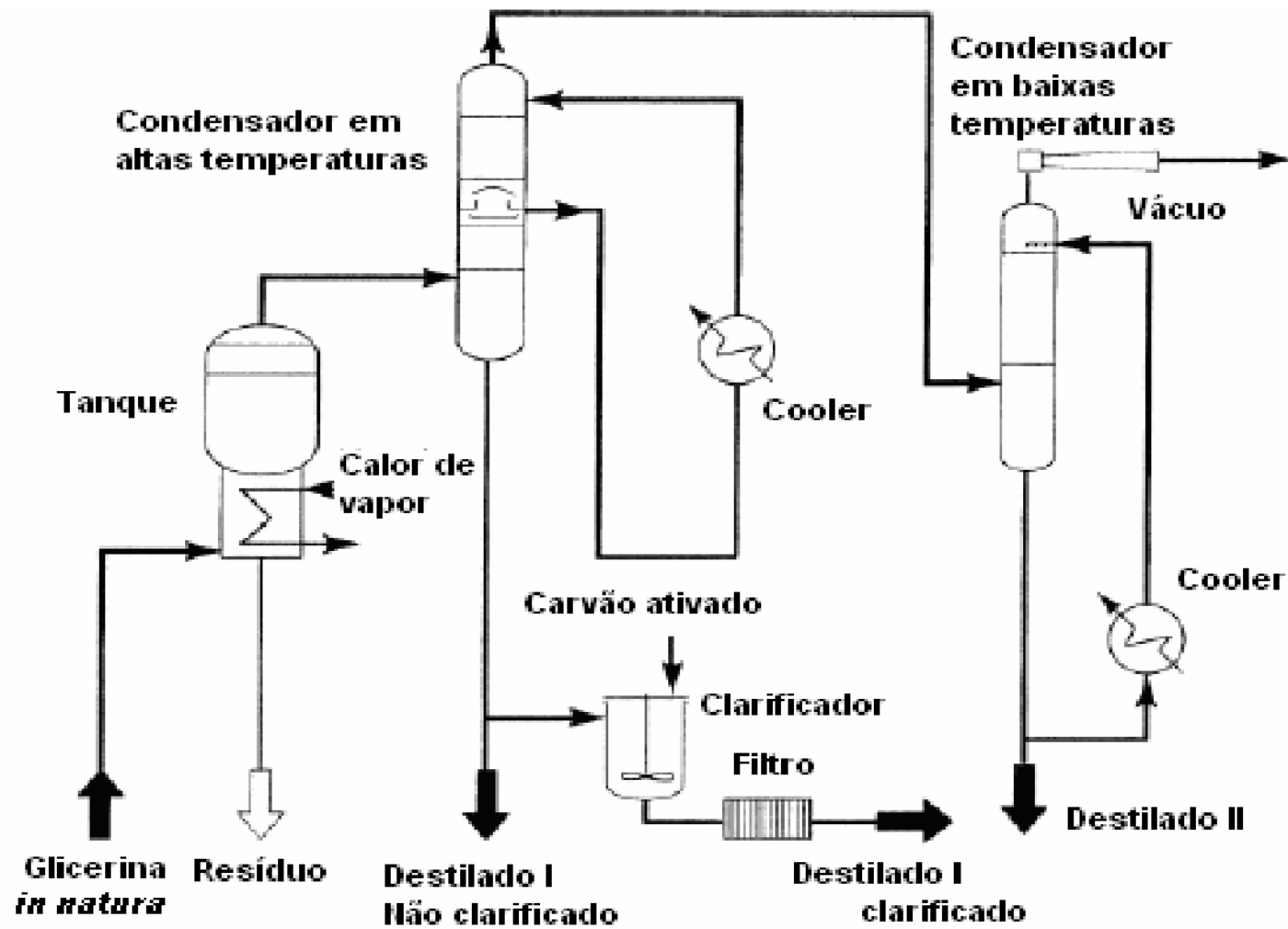


Figura 4 - Fluxograma da Destilação e Clareamento da Glicerina. Fonte: GERVAJIO, 2005.

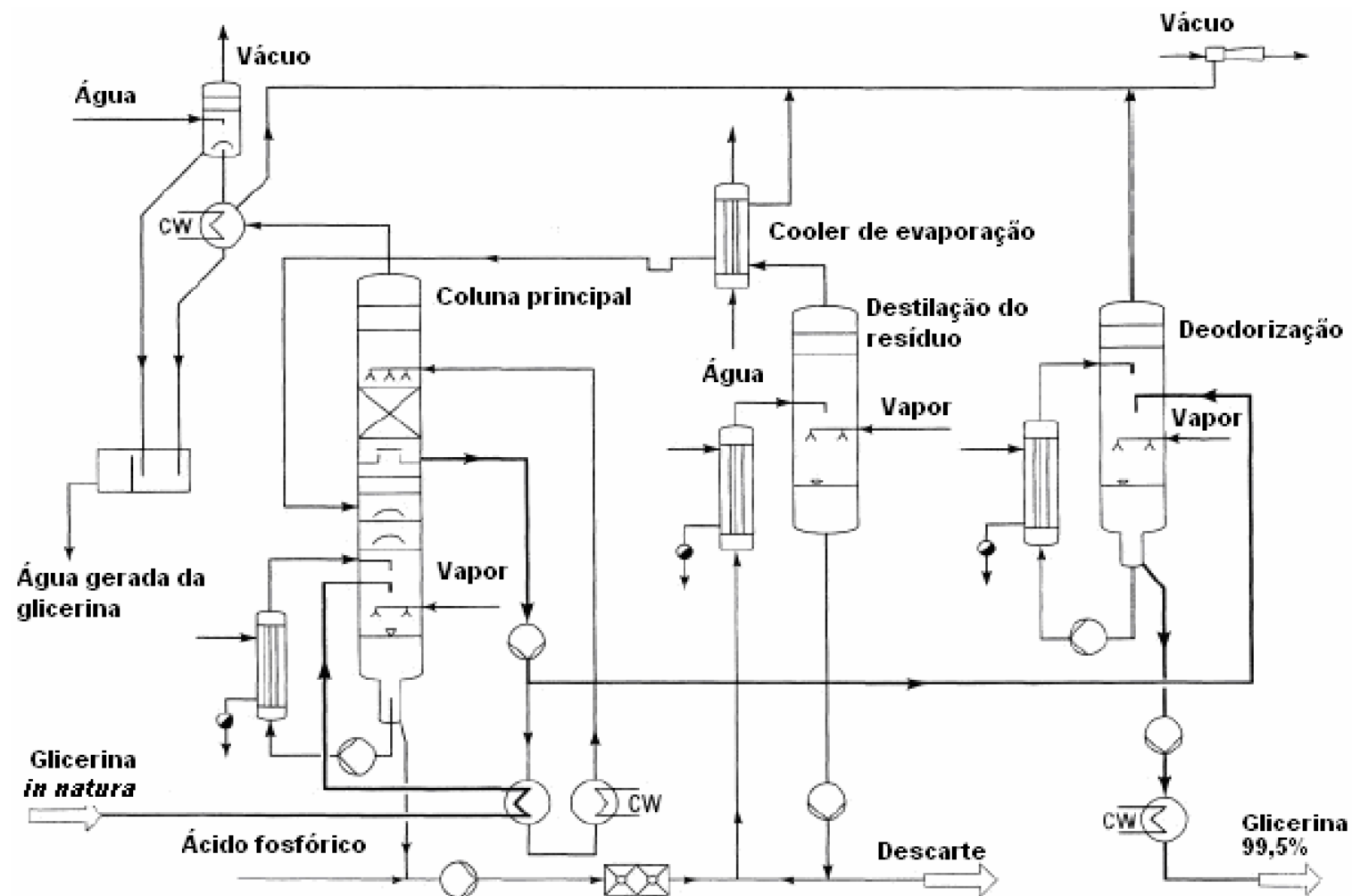


Figura 5 - Fluxograma da Destilação Wurster & Sanger da Glicerina. Fonte: GERVAJIO, 2005.

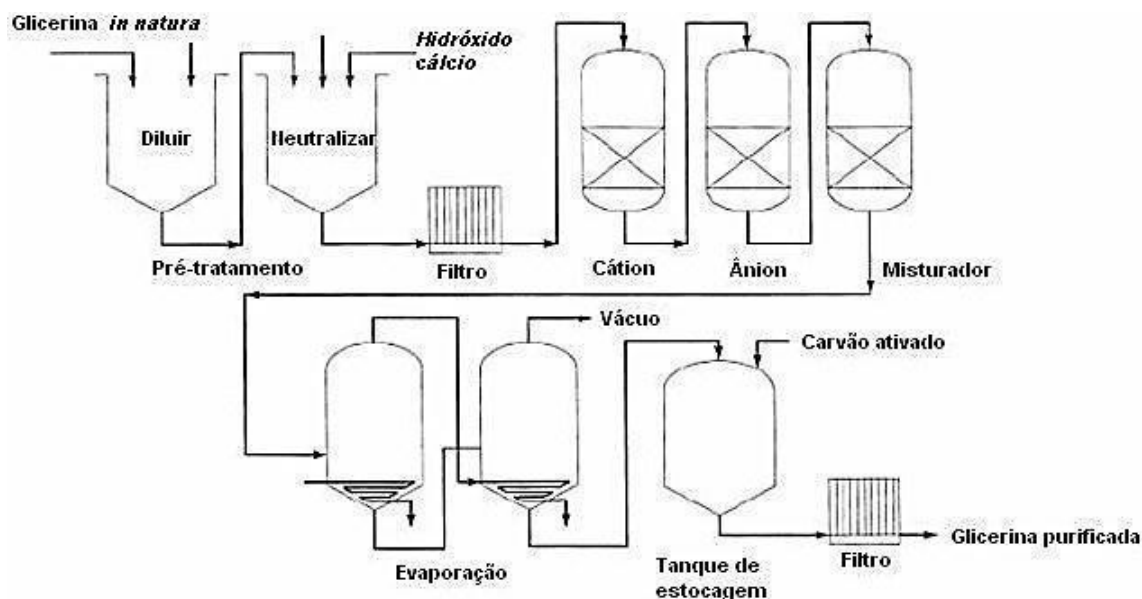


Figura 6 - Purificação da Glicerina pelo Método de Troca-Iônica. Fonte: GERVAJIO, 2005.

ASHER et al. (1995) afirmaram que a glicerina deve ser alimentada livre de turbidez e matérias coloidais, diluída a 30% (a temperatura ambiente) ou 40% (a 80°C) em água para possibilitar a difusão, reduzir a viscosidade e abaixar a concentração de sais.

Geralmente a troca iônica efetua-se em dois estágios (catiônica e aniônica) e uma resina mista, a qual é um sistema de passo múltiplo de um sistema contendo camadas de resinas aniônicas e catiônicas.

Certas impurezas não ionizadas não são removidas por esse processo, mas estão presentes em quantidades insignificantes. A solução purificada contendo só água e glicerina é evaporada para ser concentrada ao grau desejado.

O método convencional oferece maior flexibilidade. No entanto, utiliza uma demanda maior de energia em virtude das altas temperaturas e pressões. O método de troca iônica requer menos energia, mas não pode ser usado com água glicerinada que contenha cloreto, devido à contaminação na resina de troca iônica (GERVAJIO, 2005).

## CONCEITO DA INDÚSTRIA GLICEROQUÍMICA

Gliceroquímica é a área da química voltada para a transformação da glicerina, particularmente quanto a sua transformação química. As propriedades físicas da glicerina podem ser bem entendidas a partir da sua estrutura molecular, que permite uma série de ligações de hidrogênio: uma molécula de água pode realizar até três ligações de hidrogênio, enquanto uma molécula de glicerol pode realizar até seis dessas ligações. Além disso, a presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas. A figura 7 apresenta resumidamente alguns produtos de maior valor agregado resultantes de uma gama variada de reações e processos químicos à base de glicerol.

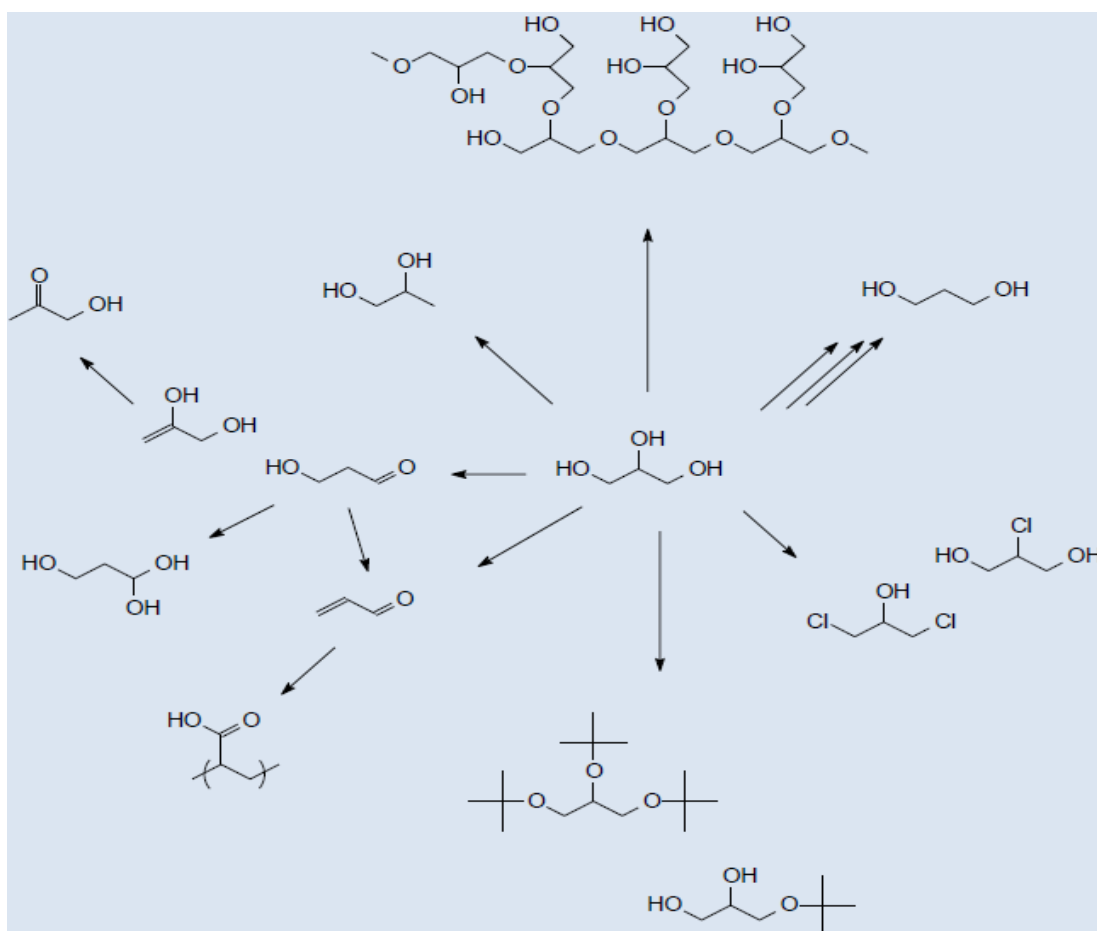


Figura 7 - Produtos da valorização do glicerol. Fonte: SILVA et al., 2009.

Apesar disso, ao invés de ser convertido quimicamente a produtos de maior valor agregado, a maior parte do glicerol produzido atualmente é diretamente

consumido em condimentos alimentares e produtos cosméticos. A conversão do glicerol na indústria é realizada por processos fermentativos de baixo rendimento, caros e ambientalmente inviáveis pelas normas atuais. Essas rotas utilizam oxidantes fortes como permanganato de potássio ou quantidades estequiométricas de ácidos crômico e nítrico. Tais rotas são previsivelmente inaceitáveis frente às legislações ambientais atuais, mesmo com os níveis de produção convencionais. Com a introdução do biodiesel no mercado, esses níveis foram largamente dilatados.

A indústria Gliceroquímica, cria uma opção renovável ao petróleo, gerando um ciclo sustentável, partindo da produção de biodiesel até à matéria prima para a produção de produtos do cotidiano. A indústria Gliceroquímica atualmente possui uma posição modesta no mercado comparado à petroquímica, porém, as iniciativas de pesquisa, desenvolvimento de tecnologia e investimentos nesse setor, podem garantir resultados surpreendentes.

## **O USO DO BIOGLICEROL NO BRASIL**

Tamanha produção de biodiesel tem levado a um excedente de glicerol no mercado. As previsões para 2012, no Brasil, são de um excedente de aproximadamente 220 mil ton./ano de glicerina, se considerando uma produção de 2,4 bilhões de litros de biodiesel (BIODIESELBR, 2008). Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel também passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva. O aumento da produção de biodiesel poderá ser consolidado se forem encontradas novas aplicações e mercado para o glicerol produzido (SILVA et al., 2009).

A distribuição do consumo do glicerol nos diferentes setores industriais brasileiros pode ser vista na FIGURA 8. Pode-se notar que a maior utilização é no setor de cosméticos e fármacos. Com a introdução de um grande volume de glicerol no país é imperioso que sejam desenvolvidas novas aplicações para este produto, visando sua aplicação no Brasil e no mercado internacional.

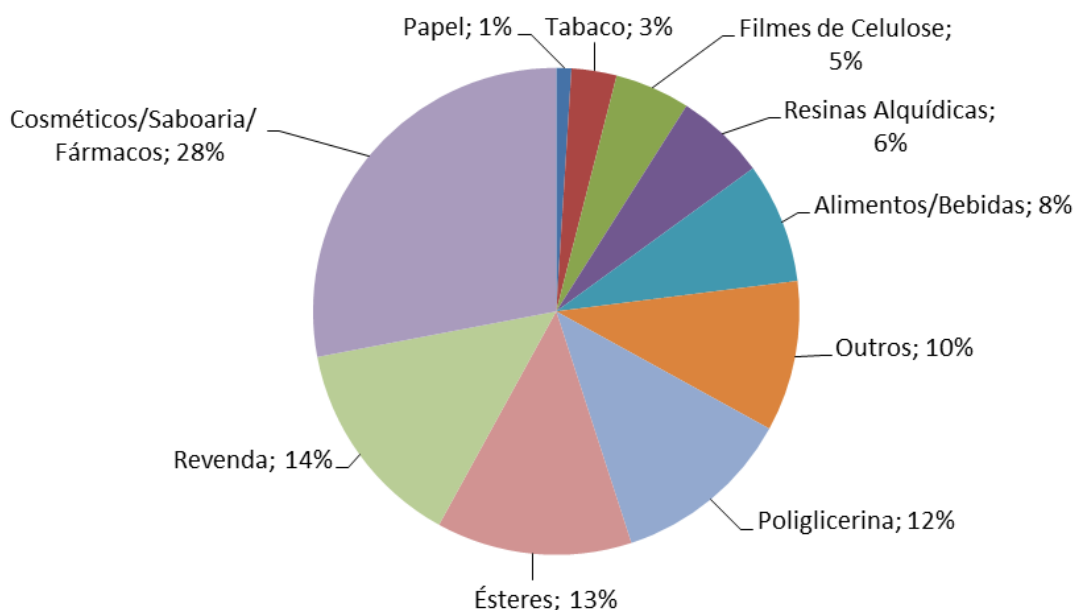


Figura 8. Distribuição do consumo de glicerol pelos diferentes setores industriais no Brasil. Fonte: SILVA et al., 2009.

### LEVANTAMENTO COMERCIAL

Diante levantamento comercial realizado neste trabalho no site de compra e procura Alibaba.com, pudemos ter informações sobre o comércio do glicerol no Brasil e no mundo (bruto e purificado), tais informações como nome do produto, quantidades, preço, porcentagem de purificação e especificações do produto.

Notamos que há muita variação nos preços até mesmo dentro do mesmo país de venda, nota-se que no Brasil mesmo podemos encontrar no porto de Santos glicerina vendida a US\$ 80 com pureza de 80%, como também a US\$ 185 com a mesma pureza, como não temos um conhecimento tão aprofundado sobre o produto não podemos dar uma conclusão sobre o porque da diferença, mas podemos encontrar informações do tipo, teor de cinzas, umidade, quantidade de metanol, NaCl, dentre outras. No levantamento buscamos da glicerina bruta a mais purificada que encontramos que chega a 99,9% de pureza no porto de Qingdao na China, com preço entre US\$ 700-1200/tonelada, com especificações como ponto de fusão, densidade relativa, viscosidade, teor de cinzas, ponto de ignição dentre outras.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O crescente incentivo para a produção do biodiesel ao mesmo tempo em que reflete as primeiras ações neste caminho, também provocou um aumento brusco do volume do glicerol que não consegue ser totalmente absorvido pelo mercado, fazendo com que a mesma sofra descarte inadequado prejudicando o “princípio verde” que cerca os biocombustíveis. Entretanto novas formas de utilização têm surgido como mais uma alternativa na produção de novas fontes de energia renováveis, bastando agora determinar qual dentre os diversos meios de produção é o mais viável econômico, social e ambientalmente para se implantar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, F. A. F. Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental plackett burman. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, 15., 2011, Lorena. Anais... Lorena, SP: Universidade do Vale do Paraíba, 2011. Disponível em: <[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2011/anais/arquivos/0236\\_0543\\_01.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2011/anais/arquivos/0236_0543_01.pdf)>. Acesso em: 11 Maio de 2014.
- ASHER, D. R.; SIMPSON D. W. Glycerol purification by ion exclusion. Journal of Physical Chemistry 60 (5), p. 518-521, 1995.
- ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da glicerina bruta vegetal. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>>. Acesso em: 10 de Maio de 2014.
- BIODIESELBR Glicerina, o tamanho do problema – Ano 1, nº3 - Fev/Mar 2008.
- CORDOBA, A.M. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. São Carlos, 2011. 275f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2011.
- CUBAS, J. L. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crambe, cárcamo e soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS

OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte - MG. Anais... Belo Horizonte: UFLA, 2010.

- DE 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. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), ULBRA, Canoas - RS, 2008. Disponível em: <[http://www.deboni.he.com.br/trabalho\\_de\\_boni.pdf](http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf)>. Acesso em: 10 de Maio de 2014.
- GERVAJIO, G. C. Fatty acids and derivatives from coconut oil. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <[http://media.wiley.com/product\\_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf](http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf)>. Acesso em: 10 de Maio de 2014.
- LARSEN, A. C. Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia. 2009. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel - PR, 2009. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp114920.pdf>>. Acesso em: 10 de abril de 2014.
- MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. Journal of Brazilian Chemical Society 17, p. 1291-1296, 2006.
- MARÇON, R. O. Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins – UFT, Palmas - TO, 2010.
- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. Química Nova na Escola 8, p. 3-8, 2008.
- OPPE, E.E.G. Desidratação por Destilação Azeotrópica da Glicerina obtida como Subproduto da Produção do Biodiesel. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2008.
- SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Produção de acetais do glicerol para uso em mistura com gasolina. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2009.



- SPITZ, P.; FRIES, J. The hierarchy of patient outcomes. In: B. Spilker (Edt.) Quality of life assessments in clinical trials. (p.25-35). New York - EUA: Raven Press, 1990.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Química Nova 30, p. 667-676, 2007.
- TAQUEDA, M.E.S; OPPE, E.E.G; SALVAGNINI, W.M. Desidratação da Glicerina obtida a partir do Biodiesel por Destilação Azeotrópica com Tolueno. In: 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, 2007, Varginha - MG. CD do Congresso, 2007.
- VIANA, M. B. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Universidade de São Paulo, escola de engenharia de São Carlos. São Paulo- SP. 2011.