

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIA

ANÁLISE TÉCNICA DO USO DO RESÍDUO GLICÉRICO E DO GLI-
CEROL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

AUTOR: MICHEL ACOSTA DOS SANTOS

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIA

Orientador: Prof. MSc. Antonio Carlos Caetano de Souza

Dourados, 15 de abril de 2017.

MICHEL ACOSTA DOS SANTOS

ANÁLISE TÉCNICA DO USO DO RESÍDUO GLICÉ-
RICO E DO GLICEROL COMO FONTE DE ENER-
GIA RENOVÁVEL

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de Bacharel do curso de Engenharia de Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade Federal da Grande Dourados. Prof. orientador: MSc. Antonio Carlos Caetano de Souza.

Dourados, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIA

MICHEL ACOSTA DOS SANTOS

ANÁLISE TÉCNICA DO USO DO RESÍDUO GLICÉRICO E DO GLICEROL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

BANCA EXAMINADORA

Prof. MSc. Antonio Carlos Caetano de Souza
Orientador

Prof. Dr. Ramon Eduardo Pereira Silva
Examinador

Prof. Dr. Eduardo Mirko Valenzuela Turdera
Examinador

Dourados, 2017.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237a Santos, Michel Acosta Dos

Análise técnica do uso do resíduo glicérico e do glicerol como fonte de energia renovável / Michel Acosta Dos Santos -- Dourados: UFGD, 2017. 94f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Antonio Carlos Caetano de Souza

TCC (Graduação em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia, Universidade Federal da Grande Dourados.

Inclui bibliografia

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Resíduo Glicérico. 4. Energia Renovavel. 5. Sustentabilidade. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

` Dedico este trabalho a todos que
acreditaram e contribuiram diretamente ou
indiretamente na minha forma²o acad, mica_

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que me ajudaram no decorrer dessa longa jornada, em especial:

A minha família que sempre me incentivou e apoiou nas decisões tomadas

A Jéssica por ser compreensiva e sempre estar ao meu lado nos momentos difíceis

Aos meus amigos pelo companheirismo e disposição para me auxiliar em vários momentos

Aos meus professores que sempre acreditaram na minha capacidade.

A Conquista é um acaso que talvez dependa mais das falhas dos vencidos do que do gênio do vencedor.

Madame de Staël

RESUMO

Este trabalho traz informações sobre o glicerol e toda a sua forma de produção e de alguns fins para este produto, do processo de fabricação do biodiesel e aproveitamento do glicerol como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Por meio de uma análise bibliográfica, este trabalho também visa aumentar o conhecimento atual a respeito e contribuir para a melhoria das perspectivas da indústria do biodiesel e derivados. Adicionalmente, este trabalho apresenta resultados de análises experimentais visando conhecer algumas características do glicerol comercial e do resíduo glicérico como subproduto proveniente de uma planta industrial de biodiesel, além de apresentar sugestões. Desta forma o presente estudo constitui-se em uma fonte importante de informação sobre o glicerol para autoridades ambientais, indústrias e pesquisadores.

Palavras-chave: Biodiesel, Glicerol, Resíduo Glicérico, Energia Renovável, Sustentabilidade.

ABSTRACT

This work presents information about glycerol and all its production and some purposes for this product, the process of biodiesel production and the use of glycerol as an alternative to sustainable energy use. Through a bibliographical analysis, this work also aims to increase the current knowledge about it and contribute to the improvement of the perspectives of the biodiesel and derivatives industry. In addition, this work presents results of experimental analyzes aiming to know some characteristics of commercial glycerol and glyceric residue as a byproduct from an industrial biodiesel plant, besides presenting suggestions. Thus the present study constitutes an important source of information on glycerol for environmental authorities, industries and researchers.

Keywords: Biodiesel, Glycerol, Glyceric Residue, Renewable Energy, Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção regional de biodiesel	15
Figura 2 - Capacidade instalada de produção e consumo de biodiesel.	15
Figura 3 - Fórmulas químicas do glicerol: a) empírica, b) molecular, c) estrutural.....	22
Figura 4 - Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina.....	23
Figura 5 - Reação global de transesterificação de triglicerídeos.....	24
Figura 6 - Transesterificação de triglicerídeos com álcool. Três reações consecutivas e reversíveis.....	26
Figura 7 - Reação de craqueamento.	27
Figura 8 - Reação de esterificação de ácidos graxos.....	28
Figura 9 - Fluxograma da destilação e clareamento da glicerina.	30
Figura 10 - Fluxograma da destilação Wurster & Sanger da glicerina.	30
Figura 11 - Purificação da glicerina pelo método de troca-iônica.....	31
Figura 12 - Distribuição do consumo de glicerol pelos diferentes setores industriais no Brasil.	33
Figura 13 - Queimador utilizado por Striugas et al. (2008).	37
Figura 14 - Queimadores utilizados por Bohon (2011): a - 7kW, b - 82kW.....	39
Figura 15 - Esquema do desenho geral do protótipo do queimador.....	40
Figura 16 - Bancada experimental usada para os ensaios de combustão de Cordoba (2011), a - fôrnilha; b - queimador; c - unidade de aquecimento e pré-aquecimento de glicerina; d - manômetros diferenciais; e - sistema de aquisição de dados; f - analisadores de gases; g = gases de calibração.....	40
Figura 17 - Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina bruta realizado por Cordoba (2011).	42
Figura 18 - Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina loira realizado por Cordoba (2011).	42
Figura 19 - Esquema básico de uma célula a combustível	51
Figura 20 - componentes básicos de uma célula a combustível de glicerol direto.....	51
Figura 21 - Ciclo de vapor com um gerador de vapor convencional e uma turbina de vapor de contrapressão.....	53
Figura 22 - Biodigestor em escala laboratorial.....	56
Figura 23 - Biogás produzido no UASB.	57
Figura 24 - Hidrogenação da glicerina a propeno.....	60

Figura 25 - Índice de biodiesel no diesel no decorrer dos anos.....	61
Figura 26 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões, 2006 - 2015.	62
Figura 27 - Exportação de glicerina bruta e glicerol	63
Figura 28 - Gliceras utilizadas: - direita glicerina pura bidestilada, ao centro glicerina loira, e - esquerda glicerina bruta.	64
Figura 29 - Balança de precisão - esquerda e proveta graduada - direita.	65
Figura 30 - Cadinhos com diferentes tipos de glicerina, na primeira linha a glicerina pura bidestilada, na segunda linha a glicerina bruta e na terceira linha a glicerina loira.	66
Figura 31 - Estufa - esquerda e secador a vácuo - direita.	66
Figura 32 - Cadinhos que foram colocados no forno mufla para teste de combustão espontânea.	67
Figura 33 - Forno mufla.	67
Figura 34 - Chapa de aço galvanizado imersa em glicerina loira - esquerda e bruta - direita.	68
Figura 35 - Chapa de aço galvanizado imerso em glicerina pura bidestilada.	68
Figura 36 - Média dos dados para análise imediata das diferentes gliceras.	69
Figura 37 - Chapa galvanizada imersa na glicerina loira após dois meses.....	70
Figura 38 - Chapa galvanizada imersa na glicerina bruta após dois meses.....	71
Figura 39 - Chapa galvanizada imersa na glicerina bidestilada após dois meses.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.....	18
Tabela 2 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.....	19
Tabela 3 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.....	19
Tabela 4 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.....	20
Tabela 5 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.....	20
Tabela 6 - Concentrações dos elementos em cada tipo de glicerina.....	21
Tabela 7 - Principais propriedades físico-químicas do glicerol.....	22
Tabela 8 - Comparação entre método convencional e de troca iônica.....	32
Tabela 9 - Resumo dos resultados apresentados por Patzer et al. (2007).....	36
Tabela 10 - Resumo dos resultados apresentados por Patzer et al. (2007).....	36
Tabela 11 - Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., (2008) para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol).....	37
Tabela 12 - Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., (2008) para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol).....	38
Tabela 13 - Resultados obtidos por Bohon (2010) para a combustão de glicerol em queimadores tipo vertical.....	39
Tabela 14 - Características do protótipo do queimador desenvolvido por Cordoba (2011).....	41
Tabela 15 - Alguns resultados e observações relevantes do teste operacional do protótipo final do queimador desenvolvido por Cordoba (2011).....	41
Tabela 16 - emissões preliminares com o protótipo final do queimador desenvolvido por Cordoba (2011) acoplado na fornalha.....	42
Tabela 17 - Patentes ou pedidos de patentes mais relacionadas com a combustão da glicerina.....	43
Tabela 18 - Reações de conversão de glicerina em gases de síntese ricos em hidrogênio.....	45
Tabela 19 - Reforma a vapor - Niquel como catalisador e outros catalisadores.....	47
Tabela 20 - Reforma autotérmica.....	47
Tabela 21 - Reforma supercrítica.....	48
Tabela 22 - Reforma na fase aquosa.....	48
Tabela 23 - Oxidação parcial.....	48
Tabela 24 - Dados de entrada para análise termodinâmica.....	53
Tabela 25 - Resultados da análise energética.....	54
Tabela 26 - PCI's do glicerol reportados por diversos pesquisadores.....	67

Tabela 27 - Produtos colocados no forno mufla para teste de combust²o espont^onea..... 70

SUMÉRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	16
2 GLICEROL E RESPDUO GLICÓRICO	17
2.1 CONCEITOS BÉSICOS SOBRE O GLICEROL E RESPDUO GLICÓRICO	17
2.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE GLICEROL E RESPDUO GLICÓRICO	22
2.2.1 Uso direto e misturas.....	23
2.2.2 Microemulsões	24
2.2.3 Processo de transesterificação de Ácidos e gorduras	24
2.2.4 Craqueamento térmico (pirólise)	26
2.2.5 Esterificação.....	27
2.3 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.....	28
2.3.1 Método convencional	29
2.3.2 Método da troca iônica.....	31
2.3.3 Comparação entre os métodos.....	32
2.4 APLICAÇÕES DO GLICEROL E DO RESPDUO GLICÓRICO.....	33
2.5 GLICEROL COMO FONTE DE ENERGIA.....	34
2.5.1 Combustão do glicerol.....	34
2.5.2 Produção de hidrogênio.....	45
2.5.3 Reações eletroquímicas em células a combustível de glicerol direto	51
2.5.4 Produção de eletricidade.....	53
2.5.5 Produção de biogás.....	55
2.5.6 Produção de etanol.....	57
2.5.7 Produção de propeno.....	59
2.5.8 Uso do glicerol em briquetes.....	60
2.6 MERCADO DE GLICEROL NO PAÍS E NO MUNDO.....	60
3 ANÁLISES EXPERIMENTAIS DO GLICEROL E RESPDUOS GLICÓRICOS.....	64
3.1 ANÁLISE IMEDIATA.....	65
3.2 COMBUSTÃO	66
3.3 CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO.....	67
4 RESULTADOS	69
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS NA UFGD	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXOS	85

1 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, medida que a humanidade se utiliza de novas tecnologias (MARCON, 2010). Em 13 de janeiro de 2005, através do Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB), o biodiesel foi inserido na matriz energética pela Lei nº 11.097. O uso do biodiesel foi estimulado por várias esferas governamentais após investigações científicas sobre as causas antropogênicas do aquecimento global e as cobranças mais rígidas quanto ao incentivo à criação de fontes de energia alternativa. Esse período de cobranças mais rígidas foi marcado pelo surgimento da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática, onde os países foram coercitivos a diminuir as emissões de gases GEE¹ (ANP, 2016). O crescimento da produção de biodiesel desde 2005 após a implantação do PNPB até dezembro de 2015, gerou uma produção de 21,3 bilhões de litros deste biocombustível (ANP, 2016). Com isso tem gerado um grande excedente de glicerina, em média, 10% em massa do produto da reação de transesterificação. Este resíduo glicérico é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico não glicérol, o que lhe confere um baixo valor comercial (CUBAS, 2010). Em função do aumento na demanda desse subproduto, surge a necessidade de estudos para novas aplicações deste, o qual, se descartado ao meio ambiente, pode acarretar altos impactos ambientais (ANTUNES, 2011).

O Brasil possui 74 usinas de biodiesel, sendo 31 na região Centro-Oeste, 18 no Sul, 13 no Sudeste, 6 no Nordeste e 6 no Norte (BIODIESELBR, 2016b), onde a região Centro-Oeste e Sul juntas produziram 83% de todo o biodiesel consumido no país no ano de 2015, como indica a Figura 1 (ANP, 2016). A capacidade instalada de processamento de biodiesel no país atingiu 7,3 bilhões de litros em dezembro de 2015, pequena diminuição do valor em relação a 2014, conforme Figura 2 (ANP, 2016). Este fato sinaliza uma tendência de estabilização e consolidação do setor. Ao final do ano de 2015, a produção total de biodiesel correspondeu a 53% da capacidade instalada.

¹ Gases de Efeito Estufa.

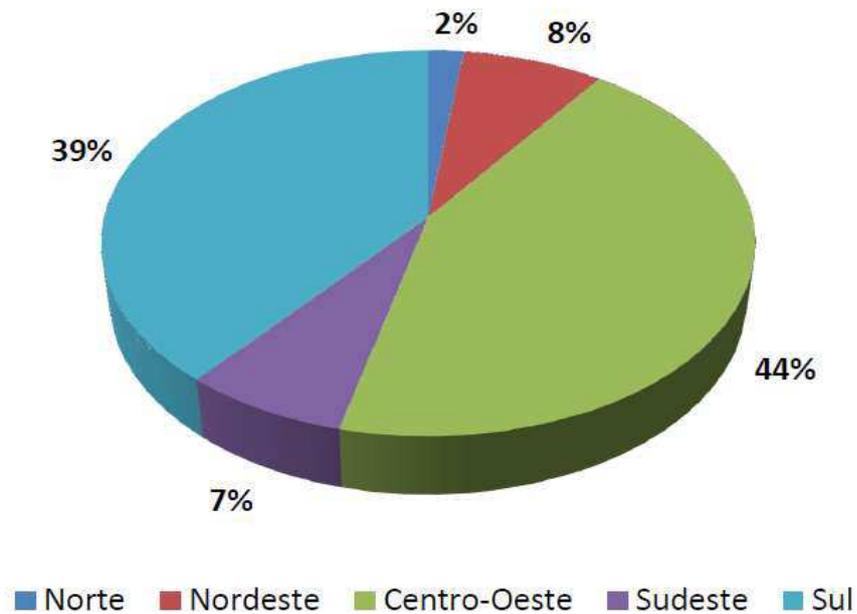
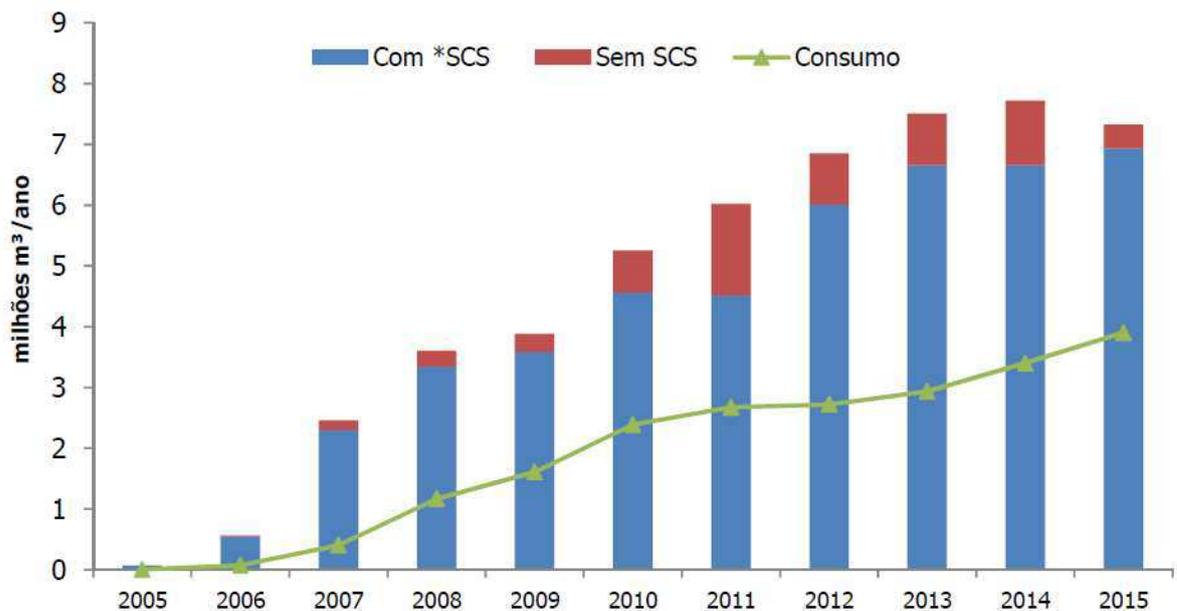


Figura 1 - Produção regional de biodiesel

Fonte: ANP, 2016.



* SCS -Selo Combustível Social

Figura 2 - Capacidade instalada de produção e consumo de biodiesel.

FONTE: ANP, 2016.

O Selo Combustível Social (SCS) é uma distinção conferida às empresas produtoras de biodiesel que utilizam, em sua cadeia produtiva, produtos oriundos da agricultura familiar (ANP, 2016).

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 (MARCON, 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 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.

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo apresentar informações sobre o resíduo glicélico e o glicerol. No capítulo 2 e 3 são apresentados conceitos básicos, desde sua produção até finalidades para o subproduto e apresentadas algumas análises experimentais realizadas a fim de se obter conhecimento sobre algumas características do glicerol proveniente de uma planta regional. No capítulo 4 e 5 são expressados os resultados obtidos em laboratório, considerações finais e sugestões de alguns trabalhos que possam ser realizados futuramente na UFGD.

2 GLICEROL E RESPDUO GLICŚRICO

2.1 CONCEITOS BĒSICOS SOBRE O GLICEROL E RE-SPDUO GLICŚRICO

Glicerol o nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, descoberto por Carl W. Scheele em 1779 durante a separa2o de uma mistura aquecida de PbO preparada com óleo de oliva (MOTA, 2009). O Glicerol  também um composto considerado fundamental dentro do sistema metabólico de microrganismos, onde atua como precursor de numerosos compostos, e como regulador de vários mecanismos bioquímicos intracelulares (BRISSON et al., 2001).

Em microrganismos eucarióticos, o glicerol constitui o principal composto formado para regular as variaes de atividades de água em ambientes altamente osmoflicos (BRISSON et al., 2001). Em humanos, o glicerol participa na termo regula2o do corpo, na resistência a altas temperaturas, na resistência dos músculos em atividades físicas (WAGNER, 1999) e na resposta neural da varia2o da glicemia (YANG, 1999). Também, o glicerol encontra-se relacionado com diagnóstico de enfermidades e em tratamentos terapêuticos, incluindo tratamento de edemas, controle da pressão intra-cranial e ocular e como agente purgativo (OHNISHI, 1999)

O glicerol pode ser obtido a partir de fermenta2o biológica por síntese química a partir de petroquímicos; recuperado como subproduto da fabrica2o de sabão; por hidrogena2o da sacarose na presença de um catalisador sob alta pressão e temperatura, durante a produ2o de bioetanol; e como subproduto em processos de transesterifica2o de óleos vegetais e animais para a fabrica2o de biodiesel, jque o componente estrutural de muitos lipídios (VIANA, 2011).

O glicerol metilado ou resíduo glicrico (bruto) possui entre 50 a 70% de glicerol, 10-20% de metanol, 5-10% de sais, <3-10% de gua, <1-5% Matéria Orgânica Não Glicerol (MONG). O glicerol demetilado ou (glicerina loira) possui 70-88% de glicerol, <1% metanol, 5-15% sais, <5-15% água, <1-5% ácidos graxos livres e <1-5% MONG (BOHON; METZGER, 2011). A glicerina USP (refinada) possui 99% de pureza (CORDOBA, 2011).

Por conven2o, a MONG representa a diferença obtida ao subtrair de 100 a soma do teor de glicerol, água e cinzas expressados em porcentagem (IUPAC, 1980). A MONG pode conter principalmente sabão e os compostos polimerizados do glicerol (diglicerol e triglicerol) formados na destila2o feita na purifica2o do biodiesel (CORDOBA, 2011).

Entre o conjunto de glicerinas refinadas, os seguintes nomes aparecem ser os mais conhecidos e usados internacionalmente, sendo que as classificações baseadas nas normas da Farmacopeia dos Estados Unidos (USP) e do Código Americano de Produtos Químicos para Alimentos (FCC), são as mais aceitas técnica e comercialmente: 99,5% - grau técnico ou bidestilada; 96% USP, base vegetal; 99,5% USP, base sebo ou gordura animal ou base vegetal; 99,5% e 99,7% USP/FCC - Kosher (QUINTELLA, 2009).

As glicerinas USP são aquelas que cumprem os requisitos para serem utilizadas em alimentos e medicamentos e as FCC para alimentos. Contudo, a Kosher, glicerina de origem vegetal, que reflete as exigências para o uso em alimentos voltado à comunidade judaica (CORDOBA, 2011).

Nas Tabelas 1 a 6 estão apresentadas as características físico-químicas dos diferentes tipos de glicéris reportados por alguns dos principais pesquisadores deste combustível.

Tabela 1 - Características físico-químicas para cada tipo de glicerol.

% Massa	Glicerol Metilado ¹	Glicerol Demetilado ¹	Glicerol Técnico ¹
C	45,21	49,46	39,06
H	10,41	9,57	8,64
N	<0,31	<0,27	<0,008
O	41,79	37,72	50,11
S	<0,028	<0,20	<0,05
H ₂ O	3,48	2,48	0,37
Cinzas	2,28	3,12	0,18
PCS ² (MJ/kg)	22,70	26,00	18,60

¹Oriundo do óleo vegetal
 FONTE: STEINMETZ, 2013.

Nos dados da Tabela 1 observa-se que o PCS do glicerol demetilado é maior que do metilado (bruto) e isso não deveria ocorrer já que o glicerol metilado tem mais metanol, consequentemente possui um maior PCS que o demetilado. Além da soma das porcentagens em massa dos elementos presentes em ambos os glicéris apresentados não somam 100%.

² Poder Calorífico Superior.

Tabela 2 - Características físico-químicas para cada tipo de glicerol.

% Massa	Glicerol Bruto ¹	Glicerol Purificado ²	Glicerol Comercial ²
C	52,77	--	--
H	11,08	--	--
N	<0,00001	--	--
O	26,15	--	--
S	0,0	--	--
Glicerol	60-80	99,1-99,8	99,2-99,98
Cinzas	1,5-2,5	0,054	<0,002
H ₂ O	1,5-6,5	0,11-0,8	0,14-0,29
Sab ² o	3-5	0,56	N/A

¹Oriundo do Azeite de soja. ²Oriundo do Azeite de palma.

FONTE: AY OUB, 2012.

No glicerol reportado por Ayoub (2012) não há informação sobre o PCS deste, que é uma propriedade de suma importância para o estudo termoquímico.

Tabela 3 - Características físico-químicas para cada tipo de glicerol.

% Massa	Glicerol Metilado ¹	Glicerol Demetilado ¹	Glicerol USP ¹
C	42,05	67,87	39,1
H	10,14	11,43	8,7
N	<0,05	<0,05	0
O	43,32	17,06	52,2
S	0,078	<0,05	0
H ₂ O	1,03	1,47	0
Cinzas	3,06	2,23	0
PCS (MJ/kg)	21,8	20,06	16

¹Oriundo de gordura de frango.

FONTE: BOHON, 2011.

Os gliceróis reportados por Bohon (2011) apresentados na Tabela 3, apresentam uma soma das porcentagens em massa dos componentes diferentes de 100%, dos gliceróis demetilado e metilado, além da quantidade de carbono no glicerol demetilado estar bem acima dos valores típicos encontrados na literatura.

Tabela 4 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.

% Massa	Glicerol Bruto ¹	Glicerol Demetilado ¹
C	50,29	30,48
H	9,66	7,65
N	2,60	1,96
O	37,21	49,91
S	0,24	--
H ₂ O	1,5	7
Cinzas	4	10
Glicerol	48,5	80
MONG	46	3
PCS (MJ/kg)	25,53	14,75

¹Oriundo do sebo bovino.

FONTE: CORDOBA, 2011.

Tabela 5 - Característica físico-químicas para cada tipo de glicerol.

% Massa	Glicerol Bruto ¹
C	32,80
H	8,56
N	<0,2
O	54,55
S	0,085
H ₂ O	12,55
Cinzas	3,805
PCS (MJ/kg)	14,604

¹Oriundo do óleo de soja.

FONTE: PATZER, 2007

Devido aos problemas descritos anteriormente, como porcentagens em massa dos componentes diferentes de 100%, esta monografia se baseará no estudo do glicerol bruto e glicerol demetilado (glicerina loira) reportado por Cordoba (2011), glicerol por Patzer (2007), glicerina USP reportada por Bohon, (2011) representados na Tabela 6.

A Tabela 6 apresenta apenas uma análise elementar teórica do que podemos encontrar nas três gliceras analisadas no experimento. A partir disso observamos que há uma alta presença de carbono, hidrogênio e oxigênio, principalmente na glicerina USP que se equivale a

glicerina pura bidestilada analisada. Estes elementos mostram que as gliceras são combustíveis de alta qualidade, já que o nitrogênio e enxofre se encontram em pequenas quantidades nas gliceras brutas e demetilada (loira), o que representa um combustível pouco poluente e de baixa toxicidade se bem manuseado. Do mesmo modo a glicerina USP não apresenta nada destes dois elementos, que se mostra um combustível muito atrativo devido sua análise.

Tabela 6 - Concentrações dos elementos em cada tipo de glicerina.

% Massa	Glicerol Bruto ¹	Glicerol Demetilado ¹	Glicerol Bruto ²	Glicerol USP ³
C	47,52	33,5	28,68	39,10
H	9,13	6,35	7,78	8,70
N	2,46	1,63	0,17	0
O	35,16	41,43	47,70	52,20
S	0,23	0,09	0,074	0
H ₂ O	1,50	7,00	12,55	0
Cinzas	4,00	10,00	3,33	0
PCS (MJ/kg)	25,50	14,75	14,60	16,00

FONTE: ¹CORDOBA (2011), ²PATZER et al. (2007), ³BOHON (2011).

A glicerina é conhecida por diferentes nomes, dependendo do estado de pureza ou refinamento em que ela se encontre. Desta forma, o termo glicerol aplica-se apenas 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 (OECD SIDS, 2002):

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

O glicerol tem as fórmulas da Figura 3 e suas principais propriedades físico-químicas são listadas na Tabela 7.

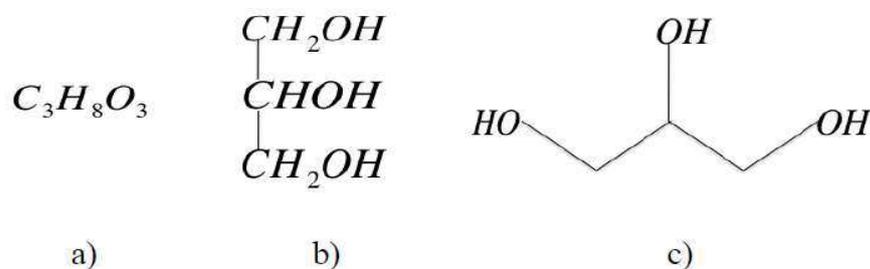


Figura 3 - Fórmulas químicas do glicerol: a) empírica, b) molecular, c) estrutural.
 FONTE: CORDOBA, 2011.

Tabela 7 - Principais propriedades físico-químicas do glicerol.

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
Massa específica (25°C)	kg/m³	1262
Temperatura de inflamação	°C	177
Viscosidade dinâmica (20°C)	N.s/m²	0,939
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

FONTE: CORDOBA, 2011.

2.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE GLICEROL E RE- SÍNTESIS GLICÉRICAS

De acordo com Ma e Hanna (1999), existem quatro rotas principais para a produção de biodiesel: utilização direta e misturas, microemulsões (COSTA, 2004), craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. A transesterificação é um dos processos para a produção do biodiesel, é a reação de um óleo ou gordura 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 ácidos e gorduras, os chamados triacilglicérides, são separados em ésteres e glicerina (LARSEN, 2009).

A Figura 4 mostra o fluxograma do processo de produção de biodiesel e o tratamento inicial dado à glicerina, oriunda desse tipo de processo.

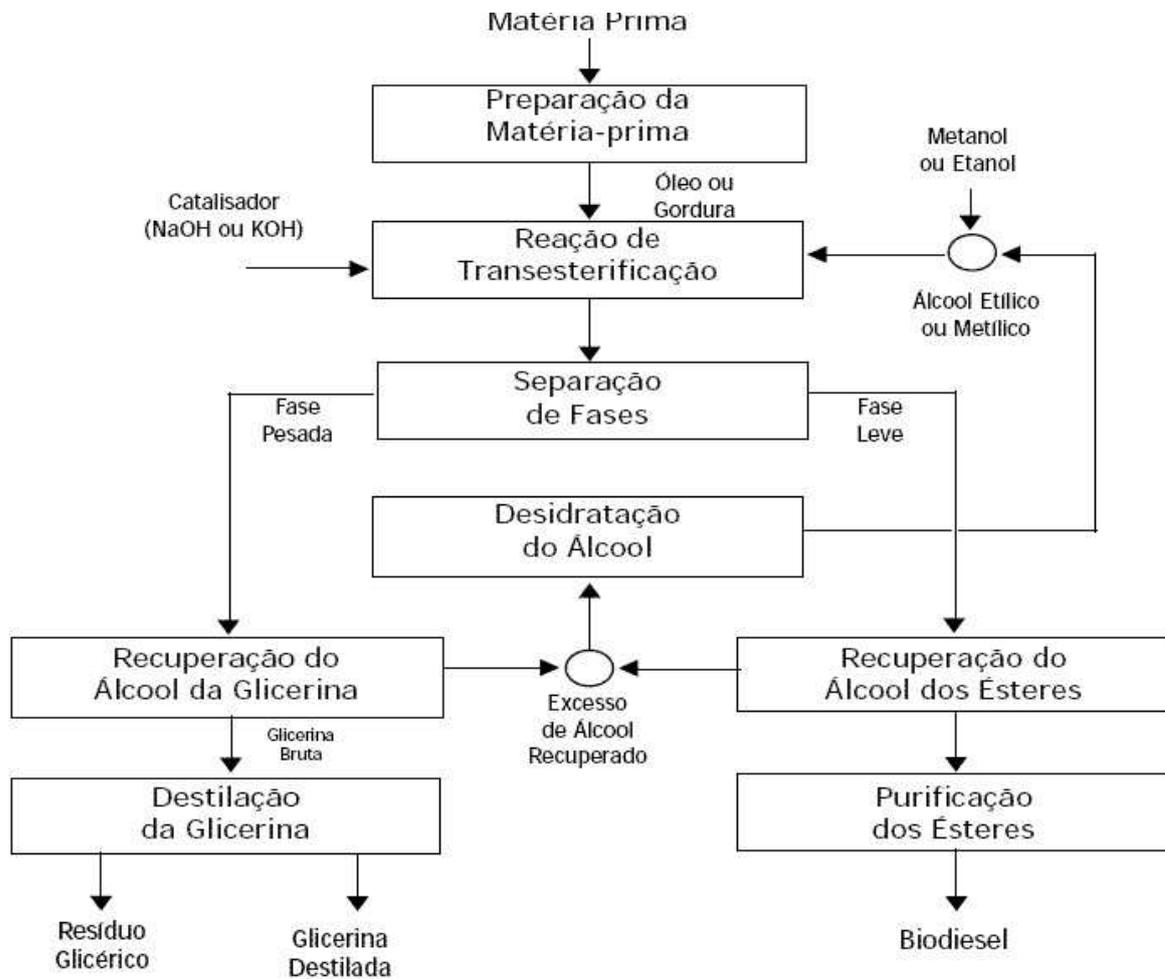


Figura 4 - Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina.
 FONTE: LARSEN, 2009.

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

2.2.1 Uso direto e misturas

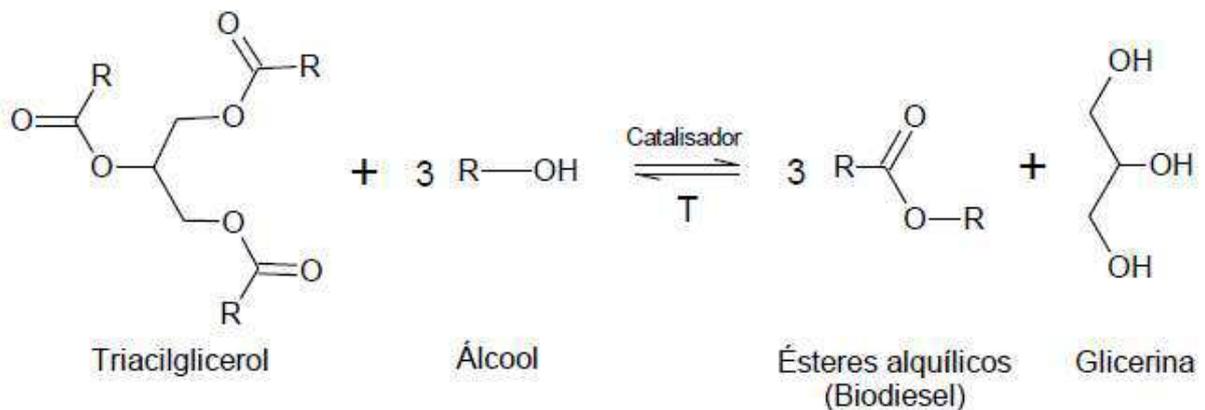
Consiste no uso direto de óleos vegetais, ou misturas de óleos vegetais com diesel de petróleo como combustível. O uso direto de óleos vegetais apresenta inconvenientes como alta viscosidade do fluido e entupimento dos filtros (PRAMANIK, 2003).

2.2.2 Microemulsões

É uma forma para solucionar os inconvenientes do uso direto ou misturas de óleo vegetal (viscosidade alta e entupimento dos filtros). Consiste na mistura do óleo com formaço de emulsão com metanol, etanol ou 1-butanol. De acordo com Ghesti (2006) as microemulsões podem ser feitas com óleos vegetais, um éster e um dispersante (co-solvente), ou com óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem diesel de petróleo. O uso de microemulsões, pode apresentar melhorias em relação ao uso direto, porque elimina o risco de emissões aéreas de acroleína que pode ser formada durante a oxidação da glicerina.

2.2.3 Processo de transesterificação de óleos e gorduras

A produção de biodiesel mais amplamente empregada na indústria se baseia na reação de alcoólise representada na Figura 5, também denominada transesterificação, de triglicérides com um álcool de cadeia curta, frequentemente o metanol. A alcoólise utiliza catalisadores homogêneos, ácidos ou básicos, para a cisão de moléculas de triglicérides, produzindo três moléculas de monoésteres alquílicos de ésteres e uma molécula de glicerol a cada triglicérido consumido (KNOTHE et al., 2006).



R: cadeia alquila com diferentes comprimentos e/ou graus de saturação

Figura 5 - Reação global de transesterificação de triglicérides
 FONTE: KNOTHE, 2006.

Os álcoois mais comuns para a produção de biodiesel são o metanol e o etanol. Na maioria das vezes, o metanol é utilizado para a reação de transesterificação, o que torna o biodiesel composto por ésteres metílicos apenas 90% renovável, enquanto o uso de etanol, se originado por via fermentativa, confere à mistura resultante de ésteres etílicos um caráter totalmente renovável (LAPUERTA et al., 2008).

O metanol é amplamente utilizado, pois é mais reativo, geralmente tem menor custo e solubiliza facilmente catalisadores alcalinos, que são mais comumente empregados em rotas de produção de biodiesel. Todavia, seu baixo ponto de ebulição, aliado aos vapores inodoros e incolores remete a sérios riscos de explosão. O metanol tem toxicidade muito elevada, podendo ser absorvido através da pele, além de ser inteiramente solúvel em água, de modo que qualquer tipo de vazamento representa problemas à saúde e ao ambiente (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2009).

O etanol é mais seguro de manusear, produzindo vapores menos tóxicos do que os associados ao metanol, passíveis de inalação. Destaca-se que os ésteres etílicos contêm maior número de cetano e poder calorífico (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2009). Contudo, o etanol favorece a presença de emulsões no meio reacional, apresenta dificuldade de ser recuperado e, em conjunto com água, forma uma mistura azeotrópica (BRUNSCHWIG; MOUSSAVOU; BLIN, 2012).

A maior competitividade do etanol é encontrada apenas no Brasil e na Índia, mas a escassez de recursos físicos para a produção de metanol futuramente pode ampliar as vantagens relativas ao custo do etanol. O aumento de massa e volume promovido pelos ésteres etílicos, de cadeias maiores, podem compensar gastos adicionais, dado que há um acréscimo de massa de 5% entre os derivados metílicos e os etílicos. É licos maiores também possuem maior solubilidade em óleo e produzem um biodiesel com temperatura de cristalização menor (NIELSEN; BRASK; FJERBAEK, 2008).

Para que ocorra a reação, é importante monitorar as três etapas consecutivas e a reversibilidade da reação representadas na Figura 6. Na primeira etapa ocorre a conversão do triglicerídeo para diglicerídeo, seguido pela conversão do diglicerídeo para monoglicerídeo, e do monoglicerídeo para glicerol, fornecendo uma molécula de éster de cada glicerídeo, a cada etapa (INNOCENTINI, 2007).

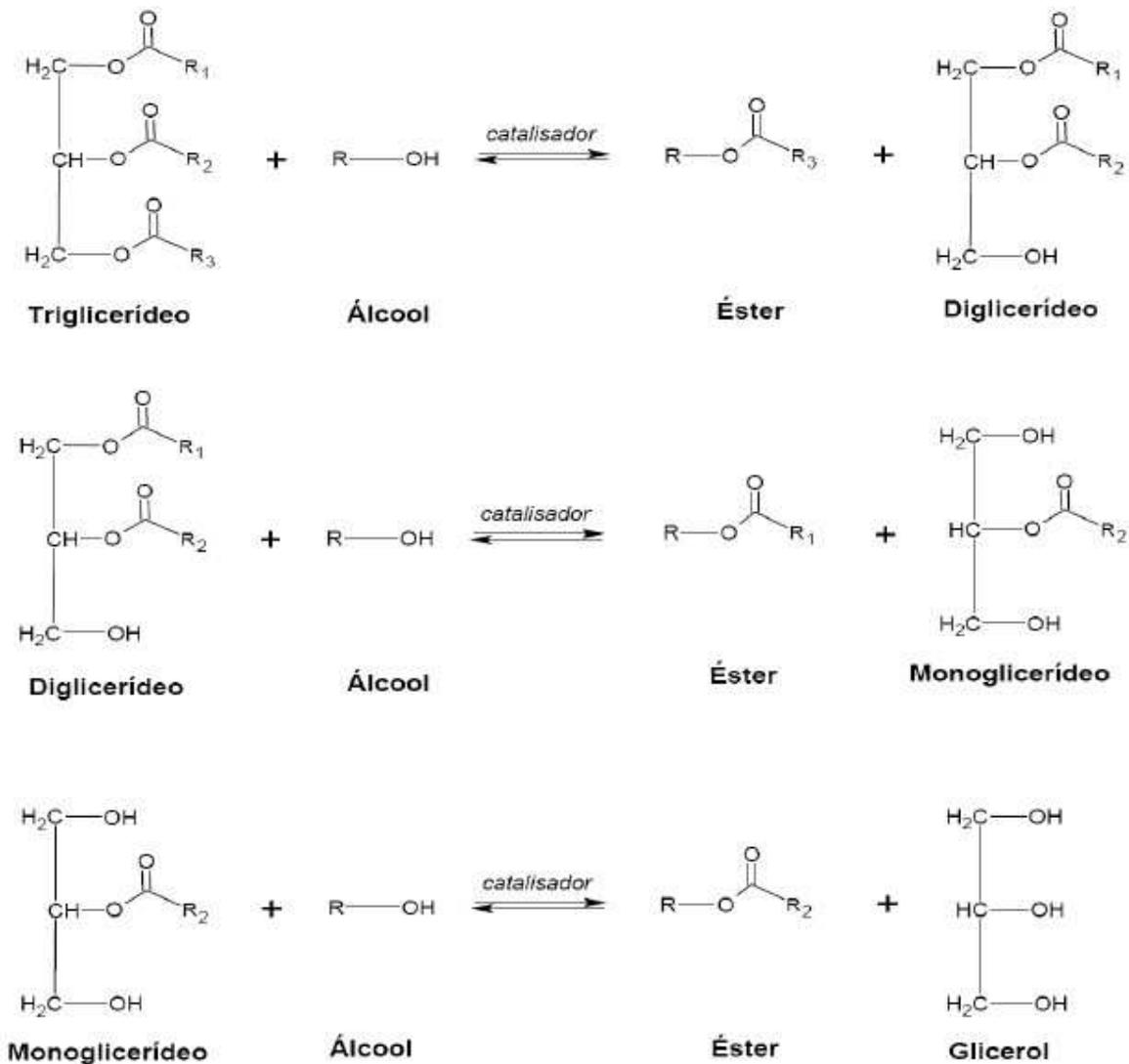


Figura 6 - Transesterificação de triglicerídeos com álcool. Três reações consecutivas e reversíveis.
 FONTE: INNOCENTINI, 2007.

2.2.4 Craqueamento térmico (pirólise)

Conforme Vianna (2006), o craqueamento térmico é a conversão de uma substância em outra por aquecimento, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450°C, sendo por vezes ainda utilizado um catalisador (Ácido de silício e Ácido de alumínio, em geral) para a quebra das ligações químicas, gerando moléculas menores, é uma técnica muito promissora, pois possibilita o uso de diferentes tipos de biomassa para a produção de biocombustíveis, ao invés de utilizar apenas triglicerídeos. A reação de craqueamento pode ser observada na Figura 7.

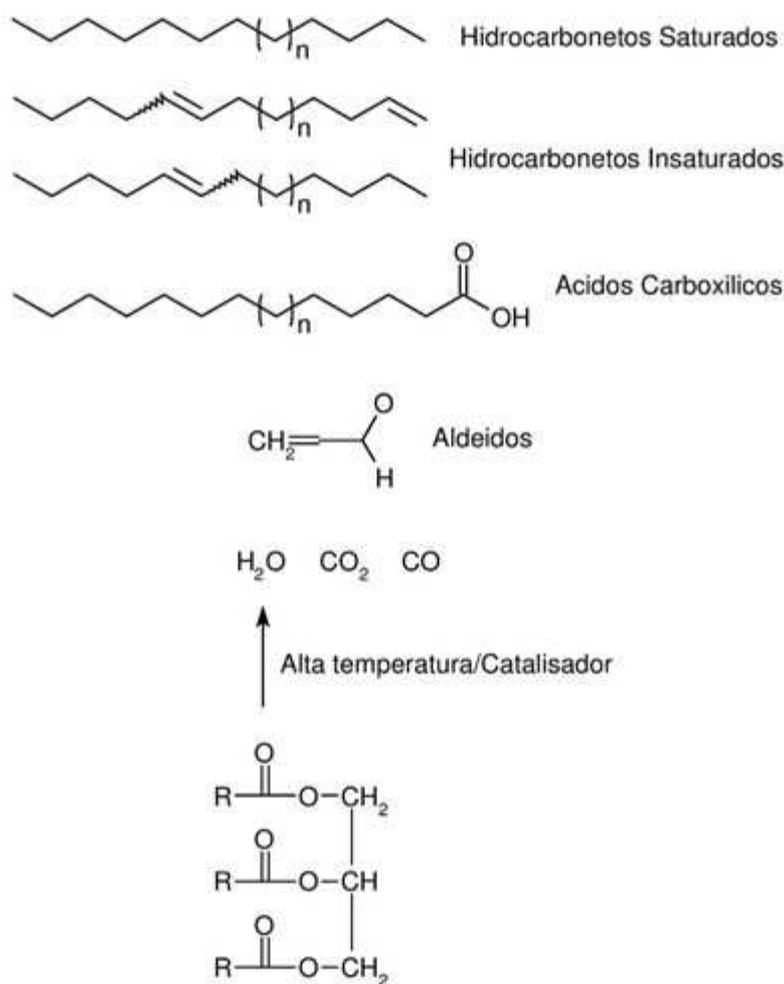


Figura 7 - Rea²o de craqueamento.
 FONTE: OLIVEIRA; SUAREZ et al., 2007.

O Laborat²rio de Materiais e Combust²veis da Universidade de Bras²lia (LMC-UnB) realiza pesquisas com pir²lise, possuindo inclusive, uma usina piloto de craqueamento, instalada desde janeiro de 2006 no Campus da Universidade de Bras²lia - UnB, com capacidade para produzir 500L/dia de biodiesel a partir de ²leos vegetais (SUAREZ, 2006).

2.2.5 Esterifica²o

A esterifica²o ² uma rea²o entre ²cidos graxos livres e alco²is de baixo peso molecular, principalmente, metanol e etanol, na presen²a de um catalisador ²ido ou b²sico que, ao reagir, produz ²gua e um ²ster (biodiesel ap²s processo de destila²o e refino), conforme a Figura 8.

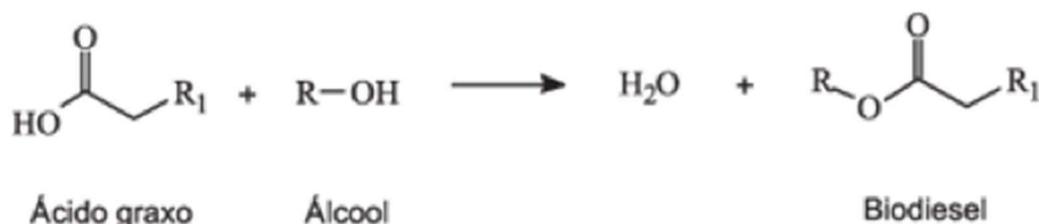


Figura 8 - Reação de esterificação de ácidos graxos.
 FONTE: SUAREZ, 2009.

Para Vianna (2006) a catálise ácida apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção do resíduo de catalisador do material esterificado. Durante a lavagem da mistura obtida para retirada do catalisador, parte dos ácidos graxos esterificados é perdida por arraste, reduzindo o rendimento do processo. Uma forma de diminuir esse problema é a utilização de catalisadores heterogêneos, como as zeólitas, que minimizam os custos de separação e purificação, tornando o processo mais atrativo.

A catálise alcalina (ou básica) tem como preferência a reação com os ácidos graxos livres para formação de sabão. Este, quando formado, desfavorece a reação de esterificação, favorecendo o surgimento de emulsões entre o álcool e o ácido graxo (VIANNA, 2006).

2.3 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Existem vários métodos industriais de purificação de glicerina bruta, dentre eles destacam-se dois: convencional e troca iônica. Ambos envolvem operações unitárias (evaporação e destilação) e processos unitários (acidificação e neutralização), com grande consumo energético, períodos de processamento longos e baixo rendimento. Estima-se que o tempo gasto na limpeza dos equipamentos equivale a um terço do tempo total do processo de purificação (BAILEY, 2005).

O uso comercial do glicerol está intimamente ligado ao seu grau de pureza, este deve ser superior a 95% (HEJEK; SKOPAL, 2010; MANOSAK, 2011). O glicerol bruto, no mercado brasileiro, com alto teor de impurezas era vendido em 2008 a R\$105,00/ton., o glicerol bidestilado, com pureza de 96%, a R\$2100/ton. e a glicerina farmacêutica (USP) com 99,7% de pureza a R\$2500/ton. no mercado brasileiro (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). Uma unidade de refino com capacidade para processar 150 toneladas diárias de glicerina e alto nível de automação, custa na faixa dos US\$12 milhões e teria um custo de produção na faixa dos US\$50 por tonelada. Para operar uma refinaria dessas incluindo mão de obra, energia elétrica, vapor e insumos, o custo anual seria US\$1,98 milhões. Essa diferença grande de valor tornaria o mercado da glicerina purificada mais atraente, se não fossem os custos das plantas de destilação (BIOMERCADO, 2017).

2.3.1 Método convencional

O método convencional de purificação da glicerina consiste na adição de solução ácida à glicerina bruta para 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 para 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 para 80% de glicerol em massa (TAQUEDA; OPPE; SALVAGNINI, 2007).

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 USP (pureza acima de 99%), efetua-se o refino da mesma por meio de destilação (SPITZ; FRIES, 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 de 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 (VILA FILHO; MACHADO; SANTOS, 2006). Todo o esquema do processo convencional pode ser visualizado nas Figuras 9 e 10.

2.3.2 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 (EVILA FILHO; MACHADO; SANTOS, 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 (TAQUEDA; OPPE; SALVAGNINI, 2007). 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 (TAQUEDA; OPPE; SALVAGNINI, 2007).

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 11.

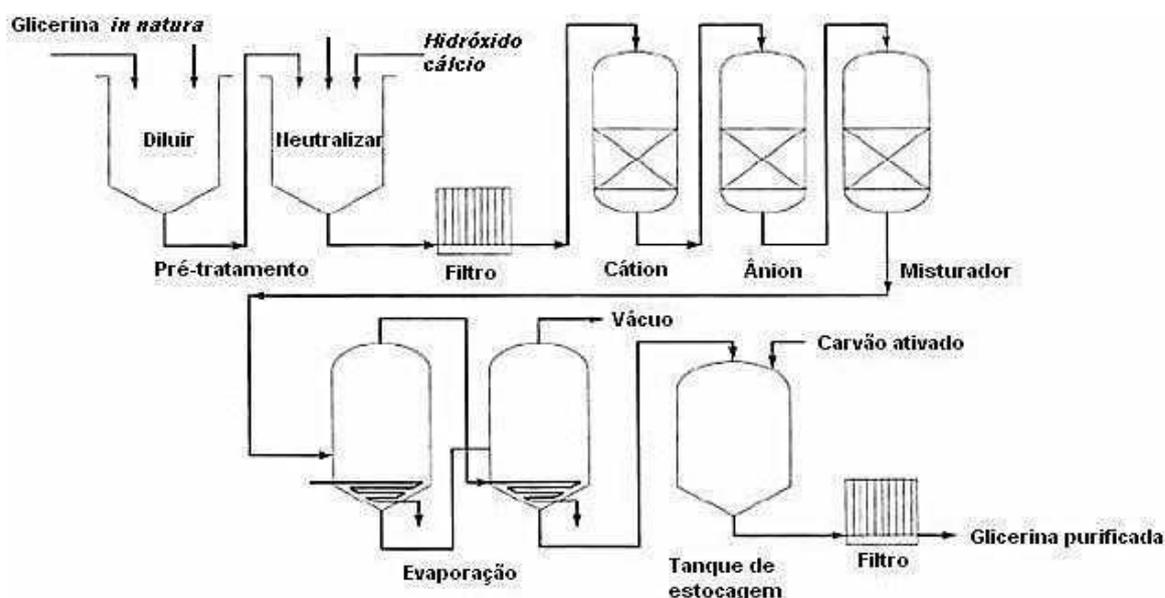


Figura 11 - Purificação da glicerina pelo método de troca-iônica.
 FONTE: GERVAJIO, 2005

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

catiônicas 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 (EVILA FILHO; MACHADO; SANTOS, 2006)

ASHER (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 apenas água e glicerina é evaporada para ser concentrada ao grau desejado (TAQUEDA; OPPE; SALVAGNINI, 2007).

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).

2.3.3 Comparação entre os métodos

A Tabela 8 apresenta que o método convencional oferece grande flexibilidade, embora haja um maior consumo de energia, considerando que muita água deve ser evaporada e que a glicerina é destilada a alto vácuo. O método de troca iônica requer menos energia, mas não pode ser usada para glicerina com altos teores de sais, pois saturam rapidamente a resina (BAILEY; HUI, 2005).

Tabela 8 - Comparação entre método convencional e de troca iônica

Convencional	Troca Iônica
Qualquer resíduo de glicélico	Uso de glicerina com pouco sal
Grande uso de água	Pouco uso de água
Alto consumo de energia	Baixo consumo de energia
Alto custo na produção	Baixo custo

FONTE: BAILEY, 2005

2.4 APLICAÇÕES DO GLICEROL E DO RESÍDUO GLICÉRICO

A distribuição do consumo do glicerol nos diferentes setores industriais brasileiros pode ser vista na Figura 12. Pode-se notar que a maior utilização é no setor de cosméticos e fármacos. Com a introdução de um grande volume de glicerina no país é imperioso que sejam desenvolvidas novas aplicações para este produto, visando sua aplicação no Brasil e no mercado internacional.

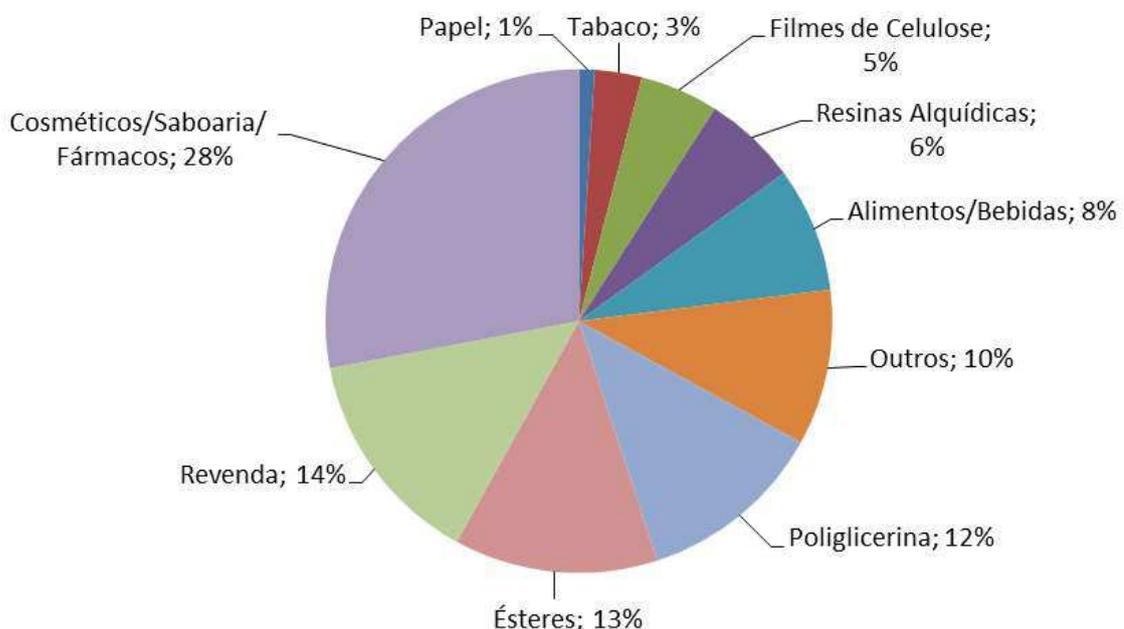


Figura 12 - Distribuição do consumo de glicerol pelos diferentes setores industriais no Brasil.
 FONTE: SILVA, 2009.

O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos (PAGLIARO et al., 2007; SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor suave (levemente adocicado), o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

O glicerol tem sido empregado no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras. É empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; SINGHABHANDHU, TEZUKA, 2010).

O glicerol tem utilidade na indústria têxtil, onde é usado para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis (KNOTHE, 2006; SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

O glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca, molho para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol, se os preços caírem nos próximos anos em função de superprodução, com o biodiesel (SANTOS, 2009).

Pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamite etc (PAGLIARO et al., 2007).

2.5 GLICEROL COMO FONTE DE ENERGIA

Calcula-se que para cada litro de biodiesel produzido sejam gerados aproximadamente 100 ml de glicerina, o que explica a necessidade de se encontrar novas aplicações para o produto. O setor energético é visto como umas das possíveis soluções.

2.5.1 Combustão do glicerol

A combustão do glicerol pode compensar os custos de energia e também eliminaria os custos de transporte, pois as plantas poderiam usar para queima seu próprio resíduo, e assim dar uma finalidade sustentável para o glicerol. No entanto, a dificuldade tecnológica na queima do glicerol impediu que este se tornasse uma solução escolhida na indústria de biodiesel (VAN GERPEN; SHANKS, 2004).

Segundo alguns pesquisadores (METZGER, 2007; BOHON, 2011), entre as dificuldades para a queima do glicerol pode se citar:

- a) possui baixo PCI³, entre 16 e 21 MJ/kg o que o torna incapaz de manter uma chama estável em um queimador convencional, além de ser prejudicada pela presença de água na mistura;
- b) possui elevada temperatura de autoignição, aproximadamente 370°C em comparação a 280°C da gasolina e 210°C do querosene;
- c) A queima do glicerol pode formar acroleína, que é uma substância tóxica aos seres humanos;
- d) possui elevada viscosidade a temperatura ambiente, tornando-se difícil para atomizar com atomizadores convencionais.

³ Poder Calorífico Inferior

A viscosidade é uma característica importante quando se trata de combustíveis, pois está ligada a capacidade de um material fluir quando submetido a uma força e determinadas temperaturas (LEE; PARK; KWON, 2007).

Para converter o glicerol em um combustível semelhante ao diesel ou ao biodiesel é necessário obter derivados com densidades e viscosidades compatíveis com a aplicação como combustível, pois os valores de densidade e viscosidade do glicerol são relativamente altos quando comparados com os valores estabelecidos pela legislação do biodiesel, a alta viscosidade do resíduo se deve a presença de três hidroxilas em sua molécula, logo uma remoção das hidroxilas livres seria uma solução para diminuir tal viscosidade (BATISTA, 2008).

e) a presença de conteúdos de sais causa problemas de corrosão nos injetores dos queimadores e no sistema pós-combustão, sendo também inibidores de chama, o que dificulta a combustão do glicerol.

Patzer et al. (2007), em seus experimentos com o uso de 100% de glicerol como combustível, reportou que obteve pouco sucesso devido a essas características, tais como densidade e viscosidade, que prejudicam o ajuste de certos parâmetros da caldeira. Porém quando se passou a usar 90% de 'graxa amarela', que é composta principalmente de óleos e gorduras de frituras, mas podendo conter outros tipos de gordura não identificados, e 10% em massa de glicerol bruto em baixas proporções, o experimento torna-se viável, mas o mesmo não ocorre quando é analisado como combustível isolado devido às propriedades mencionadas. As Tabelas 9 e 10 reportam os resumos dos resultados obtidos por Patzer, assim como as condições operacionais básicas utilizadas no processo de combustão, sendo que esses resultados correspondem a média de três amostras tomadas em diferentes intervalos de tempo durante o teste. Todas as concentrações dos gases e material particulado estão expressas em base seca, exceto os Componentes Orgânicos Voláteis (COV's) que aparecem em base úmida como carbono.

Uma das características dos combustíveis derivados da biomassa é o elevado teor de oxigênio que resulta em uma baixa produção de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e a ausência de óxidos de enxofre (SOx). Um exemplo disso é a queima direta de sebo bovino em uma caldeira onde originalmente queimava diesel (CORDOBA, 2011).

Tabela 9 - Resumo dos resultados apresentados por Patzer et al. (2007).

Poluente	Unidade	Resultado
Material Particulado $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM ₁₀)	g/Nm ³	4,59
	kg/h	2,27
NO _x	ppm	108,95
	kg/h	1,62
CO	ppm	2,0
	kg/h	0,02
SO ₂	ppm	20,39
	kg/h	0,42
COV's (Hidrocarbonetos)	ppm	11,86
	kg/h	0,05
H ₂ SO ₄	ppm	0,10
	kg/h	0,003
Ca	kg/h	0,06
Potássio	kg/h	0,012
Magnésio	kg/h	0,008
Fósforo	kg/h	0,045
HCl	kg/h	0,015
Cloro	kg/h	0,002
Acroleína	kg/h	<0,004
Acetaldeído	kg/h	<0,004

FONTE: PATZER et al., 2007.

Tabela 10 - Resumo dos resultados apresentados por Patzer et al. (2007).

Parâmetros Médios do Processo

Capacidade de operação atingida:	8182kg/h
Combustível consumido:	8095kg/h
Vazão volumétrica real:	14527m ³ /h
Temperatura do gás:	208,4°C
Conteúdo de umidade:	10,17v/v
CO ₂ :	11,04v/v
O ₂ :	6,20v/v
N ₂ :	82,75v/v

FONTE: PATZER et al., 2007.

Em outro estudo realizado por Striugas et al. (2008), analisou-se a queima do glicerol técnico (pureza de 80%). Este experimento foi desenvolvido usando um sistema de combustão com modificações sobre um convencional, entre elas bombeamento do combustível a 40 bar, dois estágios de filtragem, aquecimento elétrico do combustível a uma temperatura entre 60°C e 85°C, um queimador modificado que está representado na Figura 13 que emprega o efeito Venturi na entrada do combustível para melhorar sua atomização, ciclone para coleta de partículas na saída do gás e uma câmara de combustão adiabática pré-aquecida a 1000°C utilizando gás natural.

Neste estudo foram encontradas as mesmas dificuldades no uso direto do glicerol bruto, tais como uma elevada viscosidade, densidade e elevada temperatura de ignição quando comparado a combustíveis líquidos. Os resultados obtidos deste trabalho são apresentados nas Tabelas 11 e 12.

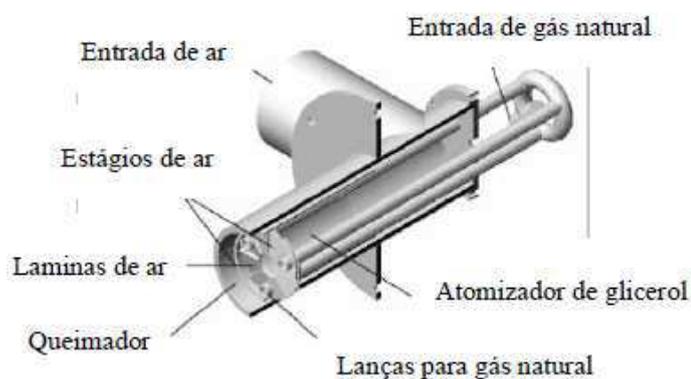


Figura 13 - Queimador utilizado por Striugas et al. (2008).
FONTE: STRIUGAS et al., 2008.

Tabela 11 - Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., (2008) para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol).

Poluente	Unidade	Resultado
Material Particulado (Saís de S/Aélio)	g/mE	11,9
NO _x	ppm	88
CO	ppm	73
SO ₂	ppm	10

FONTE: STRIUGAS et al., 2008.

Tabela 12 - Resumo dos resultados apresentados por Striugas et al., (2008) para a combustão de glicerina técnica (80% de glicerol).

Parâmetros do Processo	
Consumo de glicerina:	13 kg/h
Carga:	45 kW
Ar fornecido:	46 mE
Coefficiente de excesso de ar:	1,13
Pressão antes do atomizador:	28 bar
O ₂ :	2,4% v/v

FONTE: STRIUGAS et al., 2008.

Bohon (2010), seguiu a linha de raciocínio de Metzger (2007) e Striugas et al. (2008), utilizando simula o numérica CFD (Dinâmica de Fluídos Computacional), onde foram realizadas modifica es no desenho do queimador utilizado, que consistia em uma câmara de ar do tipo vortice com uma restri o venturi e uma nova câmara de combustão refratária na finalidade de melhorar sua opera o provendo um ambiente com menores perdas de chama do glicerol por meio de isolamento.

A adicionalmente também foi empregado outro queimador tipo vortice variável de 7kW e 82kW acoplado a uma fornalha refratária de médio porte. Estes queimadores estão representados na Figura 14.

Bohon afirmou que uma chama de glicerina não é capaz de manter-se e propagar-se em um ambiente quieto e aberto, devido a incapacidade de gerar suporte térmico suficiente para manter a combustão.

Constatou-se que os resultados insatisfatórios da combustão de glicerol como único combustível se deram pelo fato do uso de um sistema convencional para um combustível não convencional, pois com base no estudo de Linak, Miller e Wendt (2000), estes problemas acontecem porque os equipamentos são projetados para altas taxas de transferência de calor, usualmente a câmara tem paredes frias, usam tempos de residência curtos e altas taxas de resfriamento do gás.



(a) (b)
 Figura 14 - Queimadores utilizados por Bohon (2011): a - 7kW, b - 82kW.
 FONTE: BOHON, 2010.

Os experimentos foram realizados usando-se como combustível glicerol ^oUSP, glicerina bruta derivada de gordura de frango de baixo teor de ácidos graxos livres (metilada) e glicerina técnica derivada de gordura de frango de baixo teor de ácidos graxos demetilada. Na Tabela 13 são apresentados os resultados obtidos por Bohon (2010).

Tabela 13 - Resultados obtidos por Bohon (2010) para a combustão de glicerol em queimadores tipo vertical.

	7kW			82kW	
	Glicerol ^o USP (Refinada)			Glicerina Bruta (Metilada)	Glicerina Técnica (Demetilada)
Carga (kW)	7,3	7,3	7,3	80,5	53,9
Razão estequiométrica	2,25	2,55	2,71	1,58	1,3
NO _x (ppm)	3	3,5	3,6	146,5	118,3
NO _x a 0% de O ₂ (ppm)	6,9	9,1	9,6	235,2	155,5
O ₂ (%v/v)	11,8	12,9	13,3	7,9	5,1
CO ₂ (%v/v)	7,3	6,7	6,3	12,5	15,4
CO (%v/v)	0	0,01	0	--	--
HCT (ppm)	--	--	--	4,7	7,1
MP (g/m ³)	--	--	--	2,20	3,38
Temperatura saída (°C)	958	901	877	1041	1075
Temperatura chama (°C)	1201	1103	1060	1782	1716

FONTE: BOHON, 2010.

Cordoba (2011), desenvolveu um queimador tipo vórtice para glicerina representado na Figura 15, onde avaliou e quantificou algumas emissões. A Tabela 14 apresenta as características iniciais do protótipo do queimador desenvolvido, os ensaios foram desenvolvidos utilizando-se uma fornalha flama tubular dotada de doze câmaras calorimétricas. O efeito vórtice, além de ter zonas de recirculação externa que visam acrescentar o tempo de residência, proporciona uma maior estabilidade de chama e diminui a emissão de poluentes (CORDOBA, 2011). A Figura 16 mostra a bancada experimental usada para os ensaios de combustão realizados por Cordoba (2011).

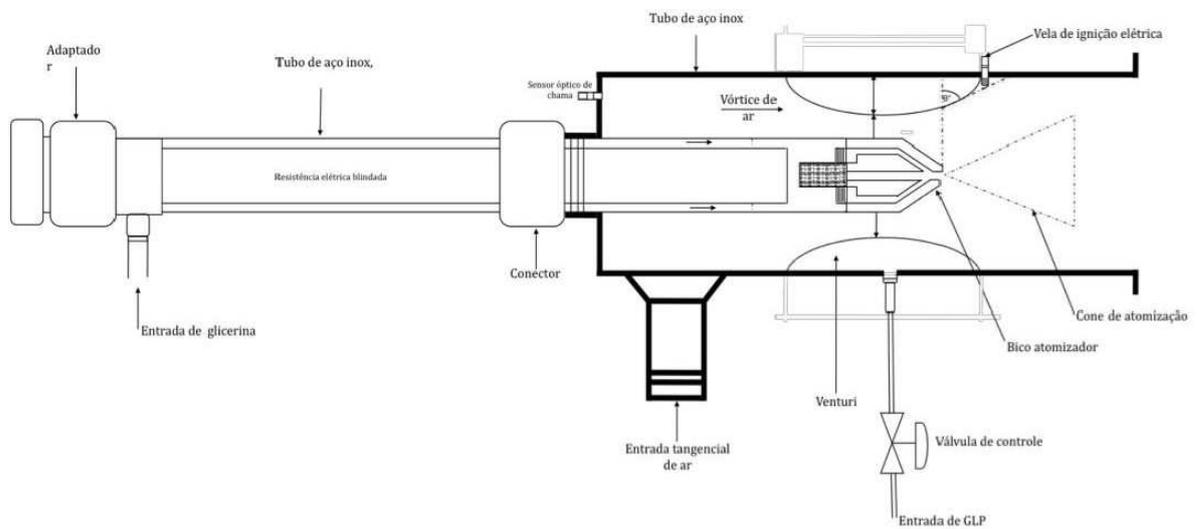


Figura 15 - Esquema do desenho geral do protótipo do queimador.
 FONTE: CORDOBA, 2011.

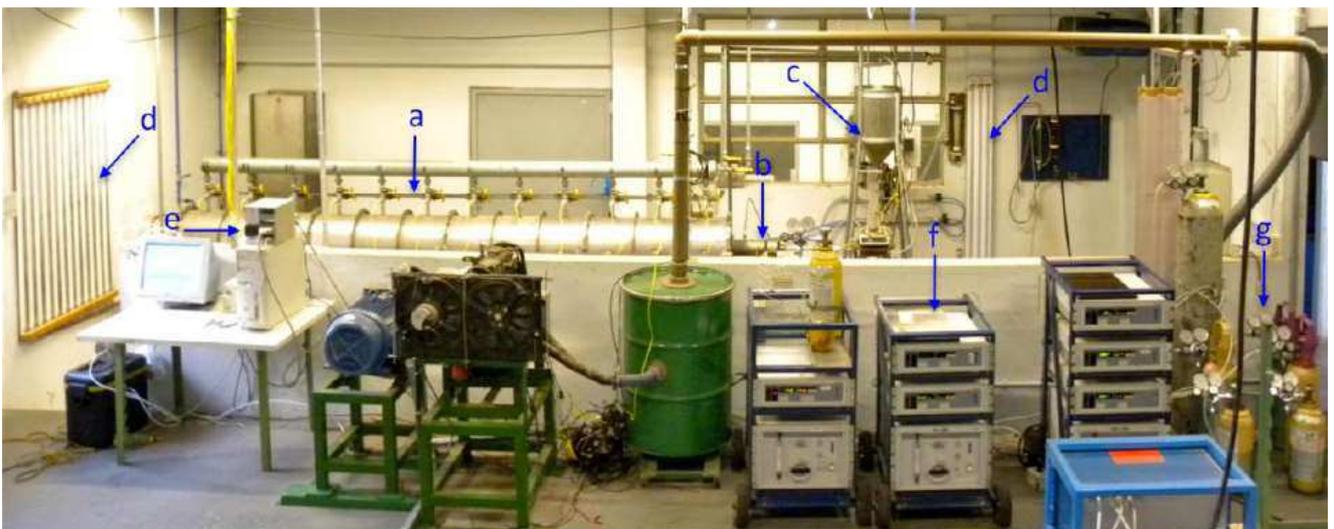


Figura 16 - Bancada experimental usada para os ensaios de combustão de Cordoba (2011), a - fornalha; b - queimador; c - unidade de aquecimento e pré-aquecimento de glicerina; d - manômetros diferenciais; e - sistema de aquisição de dados; f - analisadores de gases; g = gases de calibração.

FONTE: CORDOBA, 2011.

Tabela 14 - Características do protótipo do queimador desenvolvido por Cordoba (2011).

Peso:	9,3kg
Ignição:	Elétrica
Material de construção:	Aço inox AISI 304 e alumínio
Sistema de segurança:	Autodesligado por detecção de chama
Sistema de aquecimento de glicerina:	Resistência elétrica em espiral
Entrada de ar:	Uma tangencial, uma axial
Bico atomizador:	Danfoss para gás combustível
Entrada de combustível principal:	Axial
Combustível auxiliar:	Gás liquefeito de petróleo (GLP)

FONTE: CORDOBA, 2011.

Na Tabela 15 está apresentado um resumo com outras observações, características e resultados relevantes do teste operacional feito por Cordoba (2011), e na Tabela 16 são reportados os resultados para as emissões dos combustíveis nos testes realizados com o queimador acoplado na fornalha.

Tabela 15 - Alguns resultados e observações relevantes do teste operacional do protótipo final do queimador desenvolvido por Cordoba (2011).

Resultado, observações ou características	Combustível	
	Glicerina bruta	Glicerina loira
Comprimento observado da chama fora do queimador:	Até 0,7 m	0,3 m
Estabilidade da chama:	Muito boa	Aceitável
Faixa diferencial de pressão de trabalho do ar:	4-12 bar	4-12 bar
Faixa de altura de ar de trabalho:	300-650 mm	300-650 mm
Atomização:	Muito boa	Muito boa
Faixa de temperatura de trabalho do combustível:	80-130 °C	60-90 °C
Degaste do bico:	Moderado	Alto
Cor da chama:	Amarelo intenso	Amarelo intenso
Ruídos:	Moderado	Moderado
Faixa de consumo de combustível:	4-9 kg/h	4-9 kg/h

FONTE: CORDOBA, 2011.

Tabela 16 - emissões preliminares com o protótipo final do queimador desenvolvido por Cordoba (2011) acoplado na fornalha.

Parâmetros	Glicerina bruta	Glicerina loira
O ₂ (%v/v)	4,408	3,89
CO ₂ (%v/v)	11,301	11,643
CO (ppm)	83	111
HCT (ppm)	29	41
SO ₂ (ppm)	32	18

FONTE: CORDOBA, 2011.

A eficiência térmica obtida durante a combustão da glicerina bruta foi de 78% em média, como apresenta a Figura 17 e de 67% como apresenta a Figura 18 para a glicerina loira, isso demonstra uma vantagem a favor da glicerina bruta no processo de transferência de calor (CORDOBA, 2011).

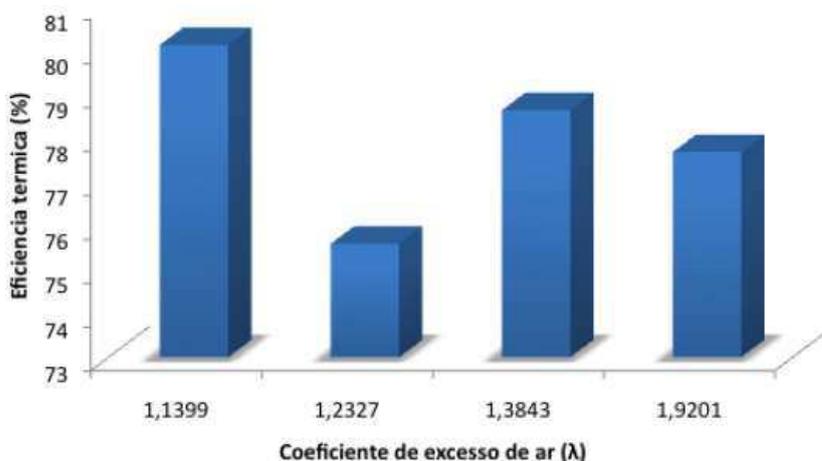


Figura 17 - Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina bruta realizado por Cordoba (2011).

FONTE: CORDOBA, 2011.

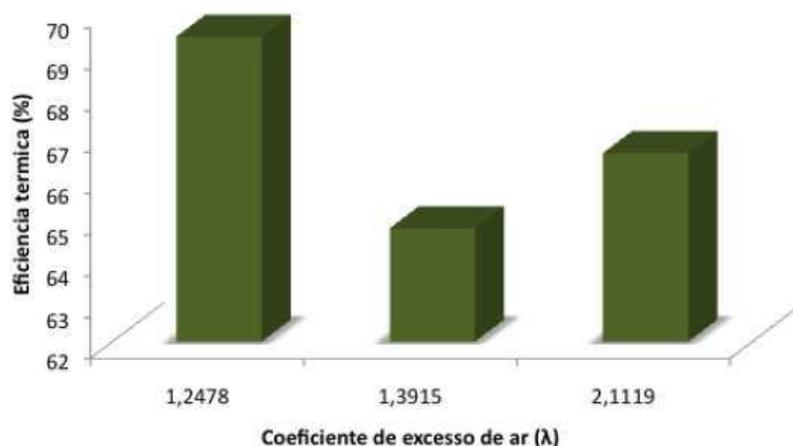


Figura 18 - Eficiência térmica registrada nos testes com glicerina loira realizado por Cordoba (2011).

FONTE: CORDOBA, 2011.

Uma opção para a utilização do glicerol bruto como combustível em caldeiras para a produção de calor e eletricidade (EPP, 2008).

Segundo DAF (2006) e Bombos e Mihaescu (2011), as fornalhas das caldeiras modernas são projetadas para elevadas cargas térmicas, portanto, o uso direto do glicerol não é satisfatório por causa do elevado calor de combustão e baixa temperatura de chama adiabática.

Por outro lado, além dos estudos descritos previamente, existem algumas patentes ou pedidos de patente cujo objetivo tem alguma relação com a combustão da glicerina bruta. A Tabela 17 apresenta algumas patentes relacionadas a combustão da glicerina.

Tabela 17 - Patentes ou pedidos de patentes mais relacionadas com a combustão da glicerina.

Patente nº.	Descrição
SI22842 A	Queimador de glicerol
US20080305445 A 1	Processo para a combustão de combustíveis líquidos de alta viscosidade com baixo valor de aquecimento
US2009202953 (A 1)	Sistema de queima de glicerina
EP1950273 (A 1)	Utilização de misturas de glicerol, glicerol-etanol ou glicerol-metanol como combustível para fornalhas
JP2008256343 (A)	Dispositivo de combustão de mistura para líquido hidrofílico e método de combustão
DE 102006059837 (A 1)	Produção de vapor da combustão de glicerina purificada em uma turbina e realimentação do processo de vapor no processo de purificação de glicerina e biodiesel
JP2008064358 (A)	Dispositivo de combustão
WO2006086814 (A 2)	Substituição de óleo de aquecimento fóssil por combustíveis líquidos renováveis, métodos, medidas e dispositivos para a conversão de sistemas de aquecimento / queimadores
DE202008008283-UI	Conexão para o ambiente, sistema de reciclagem de mistura de resíduos de glicerina, tem trocador de pré-aquecimento ligado ao Circuito de glicerina contínuo fechado através da borda lateral e câmara de combustão conectada à linha de alimentação e câmara de aquecimento

FONTE: CORDOBA, 2011.

Segundo DAF (2006), o uso mais comum do glicerol bruto como combustível é a incineração. Assim, assumindo um poder calorífico médio de 17,5 MJ/kg, e um custo médio de 0,08 US\$/kg, a energia térmica produzida tem um custo médio de 0,0045 US\$/MJ, que comparado ao calor utilizando gás natural é mais rentável por possuir valor menor.

Ao se comparar os trabalhos descritos acima, encontra-se algumas diferenças nos tipos de glicerina e sistemas de combustão utilizados. Tal circunstância é inevitável devido aos modos de processamento empregados para a produção de biodiesel no âmbito mundial, o que de fato determinam as características físico-químicas da glicerina gerada e, conseqüentemente, no desempenho da mesma como possível combustível. No entanto, a maioria das emissões apresentadas possuem baixos valores ou moderados comparando-os com os combustíveis convencionais, mas parece existir uma dificuldade na combustão da glicerina bruta associada ao nível de emissões de material particulado.

Além das dificuldades encontradas já citadas acima na combustão do glicerol há dois problemas que são: os sais contidos neste devido ao catalisador e a emissão de acroleína. A acroleína, além de ser um irritante das vias respiratórias pode polimerizar durante o processo (ANDRADE, 2002).

A acroleína é liberada para o meio ambiente por meio de processos de fabricação industrial e nas emissões de processos de combustão, incluindo fumo de tabaco, incêndios florestais e o escape dos motores de combustão interna. Também tem sido detectada em melão de cana, carne de porco salgada e fermentada, no odor de alguns peixes cozidos, no material volátil que é eliminado do pó branco, nos componentes voláteis do peito de frango, no aroma de uma variedade de amora madura e nos vapores durante o aquecimento de gorduras e óleos vegetais (HSDB, 2003; CORDOBA 2011).

A combustão incompleta dos combustíveis nos processos de fabricação representa a maior fonte de emissões de acroleína para atmosfera (EPA, 2003). A acroleína também conhecida como acrol aldeído, aldeído acrílico, alil aldeído etileno aldeído, 2-propenal, e prop-2-em-1-al. Os nomes comerciais incluem aqualin, aqualine, biocide, magnacidade, B magnacidade e slimicide (GHILARDUCCI; TJEERDEMA 1995).

Em relação à combustão do glicerol, observa-se que este, quando aquecido entre 280 e 300°C, forma a acroleína, mas este valor é bem baixo, pois a queima do glicerol ocorre bem acima desse valor (QUÊPE; CORONADO; CARVALHO JÚNIOR, 2013). Além disso, emissões de acroleína reportada por Cordoba (2011), de 214 ppbv (partes por bilhão por volume), são valores bem baixos e não oferecem riscos para a população.

O processo de purificação do glicerol mais empregado é a destilação a pressão reduzida. Tal método de purificação permite um material com mais de 99% de pureza. Entretanto, fazer o processo de destilação duas vezes (glicerol bidestilado) demanda um alto custo de energia, uma vez que a glicerina pura possui uma elevada viscosidade cinemática ($0,0014 \text{ m}^2/\text{s}$, a 20°C), e um elevado ponto de ebulição (290°C) (BATISTA, 2008).

2.5.2 Produção de hidrogênio

Segundo Valliyappan et al. (2008), o glicerol é uma fonte alternativa para a produção de gás hidrogênio (1 mol de glicerol produz em torno de 4 mols de hidrogênio). Como sabemos, células a combustível produzem energia a partir de reações eletroquímicas, e o hidrogênio produzido pela glicerina pode ser o alimentador da célula. As reações de conversão de glicerina em gases de síntese ricos em hidrogênio possíveis estão dispostas na Tabela 18.

Tabela 18 - Reações de conversão de glicerina em gases de síntese ricos em hidrogênio.

Processo de Conversão	Reação	Entalpia de Ligação
Craqueamento	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \text{ M } 3(\text{CO}) + 4(\text{H}_2)$	$\Delta H^0 = 245 \text{ kJ/mol}$
Oxidação Parcial	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 1,5(\text{O}_2) \text{ M } 3(\text{CO}_2) + 4(\text{H}_2)$	$\Delta H^0 = -603 \text{ kJ/mol}$
Reforma a Vapor	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{g}) + 3(\text{H}_2\text{O}) \text{ M } 3(\text{CO}_2) + 7(\text{H}_2)$	$\Delta H^0 = 215 \text{ kJ/mol}$
Reforma na Fase Aquosa	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{l}) + 3(\text{H}_2\text{O}) \text{ M } 3(\text{CO}_2) + 7(\text{H}_2)$	$\Delta H^0 = 123 \text{ kJ/mol}$
Reforma Autotérmica	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ M } 3(\text{CO}_2) + 5(\text{H}_2)$	$\Delta H^0 = -269 \text{ kJ/mol}$

FONTE: SOUZA; SILVEIRA, 2011.

Craqueamento, reforma a vapor e reforma na fase aquosa são reações endotérmicas, ao passo que as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica são reações exotérmicas.

Diversas pesquisas têm sido realizadas para conhecer o processo de catálise da glicerina, usando catalisadores e suportes diversos e variando as condições termodinâmicas. Informações como fluxos de reagentes e produtos, composição, porosidade e grau de degradação de catalisadores e suportes, e velocidade espacial também são importantes, entre outros aspectos técnicos. Mas nem todos os trabalhos técnicos divulgam estas informações, dificultando comparações entre os processos de catálise em diferentes trabalhos.

As Tabelas de 19 a 23 constam as condições impostas pelos pesquisadores na catálise da glicerina. As informações foram obtidas na literatura técnica. Estas informações são referentes a catalisadores, suportes, temperatura e pressão de catálise. Portanto, nem todos os trabalhos divulgaram dados técnicos em número suficiente, por isso que alguns campos estão em branco.

A Tabela 19 consta estas informações para a reforma a vapor. As Tabelas de 20 a 23 mostram as informações técnicas relevantes oriundas das reações de reforma aquosa, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma supercrítica, respectivamente. É possível constatar que o número de publicações sobre a reação catalítica da glicerina aumentou consideravelmente, confirmando o grande interesse no assunto. Nesta mesma publicação, há uma análise das eficiências de conversão da glicerina em gases de síntese ricos em hidrogênio encontradas em diversos trabalhos. Esta análise é uma forma efetiva de comparar as evoluções dos processos de catálise desenvolvidas por diferentes pesquisadores. Portanto, há uma necessidade de ampliar este trabalho, a fim de conhecer as condições impostas que obtiveram os melhores resultados.

A seguir, algumas informações relevantes foram obtidas para compreender melhor as reações termoquímicas em estudo. Estas informações são alguns resultados adicionais oriundos dos trabalhos também citados nas Tabelas 19 a 23.

Tabela 19 - Reforma a vapor - Ni quel como catalisador e outros catalisadores.

Catalisador	Suporte	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Referência
Ni	-Al ₂ O ₃	450-600	0,99	(BUFFONI et al., 2009)
	-Al ₂ O ₃ modificado com ZrO ₂ e CeO ₂	600-700	-	(SENCHEZ; D'ANGELO, COMELLI, 2010)
	Al ₂ O ₃	850	-	(CZERNIK et al., 2002)
		700	-	(SENCHEZ; COMELLI, 2012)
		800	-	(VALLIYAPPAN et al., 2008)
	CeO ₂ modificado com Pt, Ir, Pd, Ru	600-700	1	(PROFETI; TICIANELLI; ASSAF, 2009)
	Al ₂ O ₃ modificado com Pt, Ir, Pd, Ru	500-650	-	(NICHELE et al., 2012)
	TiO ₂ , SBA-15, ZrO ₂	600	-	(SWAMI; ABRAHAM, 2006)
	γ-Al ₂ O ₃ modificado com Mg, Ce, La, Zr	-	-	(DIEUZEIDE et al., 2012)
	γ-Al ₂ O ₃ modificado com Mg	550-650	-	(IRIONDO et al., 2008)
	MgO	-	-	(IRIONDO et al., 2010)
	TiO ₂	-	-	(IRIONDO et al., 2012)
CeO ₂	500-600	3,95	(IRIONDO et al., 2010)	
Al ₂ O ₃ modificado com ZrO ₂	-	-	(IRIONDO et al., 2010)	
γ-Al ₂ O ₃	-	-	(IRIONDO et al., 2010)	
γ-Al ₂ O ₃ modificado com CeO ₂	-	-	(IRIONDO et al., 2010)	

Tabela 20 - Reforma autotérmica.

Catalisador	Suporte	Temperatura (°C)	Razão oxigênio/carbono (O/C)	Razão vapor/carbono (S/C)	Referência
RhCe	CeO ₂ /Al ₂ O ₃	500-1050	0,9-2,33	0-4,5	(DAUENHAUER, 2006)
	γ-Al ₂ O ₃	550-850	0,3	3,0	(SWAMI; ABRAHAM, 2006)
G-91 EW da Sud-Chemie Inc.	-	770-810	0-0,55	2,0-2,4	(DOUETTE et al., 2007)

Tabela 21 - Reforma supercrítica

Catalisador	Suporte	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Referência
Ru	Al ₂ O ₃	700-800	237,85	(BYRD; PANT; GUPTA, 2008)
NaOH Na ₂ CO ₃ KOH K ₂ CO ₃	-	445-600	24,67	(GUO et al., 2012)
Co	ZrO ₂ , YSZ, -Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃	450-575	246,7	(PAIROJ PIRIYAKUL et al., 2012)

Tabela 22 - Reforma na fase aquosa.

Catalisador	Suporte	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Referência
Pt	γ-Al ₂ O ₃	225-265	28,62-55,27	(CORTRIGHT; DAVDA; DUMESIC, 2002)
		180-220	10,86-24,67	(LUO et al., 2008)
		160-280	0,99-73,03	(^a ZG- R et al., 2011)
	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, CeO ₂	225	-	(MENEZES et al., 2011)
		250	19,74	(LEHNERT; CLAUS, 2008)
		225	-	(GUO et al., 2012)
		225	27,24	(MENEZES et al., 2011), (GUO et al., 2012)
Ni	γ-Al ₂ O ₃ modificado com Mg, Ce, La, Zr	CeO ₂	250 e 270	37-52 (MANFRO et al., 2011)
			225	29,61 (IRIONDO et al., 2010)

Tabela 23 - Oxidação parcial.

Catalisador	Suporte	Temperatura (°C)	Razão oxigênio/carbono (O/C)	Referência
RhLa, RhCe	CeO ₂ /Al ₂ O ₃	500-1050	0,9-2,33	(DAUENHAUER; SALGE; SCHIMIDT, 2006)

Hirai et al. (2005) utilizou catalisador Ru/Y₂O₃, apresentando seletividade⁴ de H₂ de 90% e conversão⁵ completa a 600°C. Adhikari, Fernando e Haryanto (2007) estudaram diversos catalisadores a base de metais nobres e destacou Ni/Al₂O₃ e Rh/CeO₂/Al₂O₃ como aqueles que apresentaram os melhores resultados em termos de seletividade do H₂ e conversão do glicerol dadas as condições estudadas. Além disso, foi determinado que, com o aumento da razão molar água/glicerol, a seletividade do H₂ e a conversão do glicerol também aumentam. Seletividade de H₂ de cerca de 80% foi obtida com Ni/Al₂O₃, enquanto que 71% foi obtida com Rh/CeO₂/Al₂O₃ com razão molar água/glicerol igual a 9:1, 900°C e um fluxo de alimentação de 0,15 mL/min. Iriondo et al. (2008) detectou que atividades mais elevadas dos catalisadores estudados são atribuídas a altas concentrações de Ni. A conversão completa do glicerol foi atingida a temperatura de 600°C, velocidade espacial⁶ horária em peso de 2,5 h⁻¹ e a pressão atmosférica. Sánchez et al. (2010) avaliou a conversão utilizando Ni/Al₂O₃ como catalisador entre 600-700°C, pressão atmosférica, 16:1 taxa molar água/glicerol e velocidade espacial igual a 3,4-10,0 h⁻¹. Uma solução aquosa de glicerol era alimentada, enquanto uma corrente de nitrogênio era co-alimentada. Após quatro horas na corrente, a conversão era de 96,8% a 600°C aumentado para 99,4% a 700°C, com a melhor seletividade de H₂ alcançada a 650°C (99,7%). Decorridas oito horas, a conversão diminuiu a 600°C, enquanto a seletividade do hidrogênio não apresentou mudanças significativas com a variação de temperatura, embora aumente com velocidade espacial decrescente.

Dauenhauer, Salge e Schimidt (2006) promoveram a oxidação do glicerol a várias temperaturas e razões Carbono/Oxigênio com Pt/γ-Al₂O₃. A conversão completa do glicerol ocorre a C/O=0,43. A seletividade do hidrogênio cresce com o crescimento da razão C/O a partir de 1,0, a partir daí estabiliza-se e começa a decair com o contínuo crescimento de C/O. A redução na seletividade do H₂ a C/O elevados (menos oxigênio) deve-se principalmente à redução na temperatura resultando em menor conversão do glicerol. A razão C/O de 1,2 e a temperatura de 1055°C, foi atingida conversão completa e a seletividade foi de 56%. Valliyappan et al. (2008) realizou oxidação a vapor de glicerina bruta e pura a 800°C com diversas razões água/glicerol com e sem catalisador. O estudo concluiu que a produção de H₂ foi maior com glicerol bruto que com glicerol puro. Isso provavelmente devido à presença de potássio no glicerol bruto, o que favorece o processo de oxidação. Entretanto os autores não deixaram explícito a discussão

⁴ § o grau de formação dos produtos.

⁵ § o grau de utilização dos reagentes.

⁶ § a razão entre o volume do reator (m³) e a vazão dos reagentes (m³/h).

acerca da desativação dos catalisadores com o glicerol bruto quando comparado ao glicerol puro. Wang et al. (2010) analisou a oxidação parcial através do método de minimização da energia de Gibbs. As condições ótimas de operação determinadas foram identificadas: temperaturas de reação entre 1000 e 1100 K e razões molares oxigênio-glicerol de 0,4-0,6 a 1 atm. Sob tais condições e conversão completa do glicerol a produção de hidrogênio foi de 78,93 a 87,31% e a de CO de 12 a 87,97% sem produção de carbono.

Dauenhauer, Salge e Schimidt, (2006) produziram H₂ via reforma autotérmica com vapor de glicerol com catalisador Rh-Ce/Al₂O₃. O estudo mostrou que a adição de vapor inibiu a formação de CO, e catalisadores Rh-Ce/γ-Al₂O₃ apresentam grande seletividade de H₂. Swami e Abraham (2006) compararam reforma a vapor convencional e autotérmica, com condições de operação de 550-850°C, água/carbono (A/C) igual a 3,0 e oxigênio/carbono (O/C) igual a 0,3. O estudo mostrou que a reforma auto térmica produziu maiores quantidades de hidrogênio. Douette (2007) realizou a reforma para produção de hidrogênio sobre várias razões O/C e A/C. O estudo mostrou que 4,4 mols de hidrogênio foram produzidos por mol de glicerol bruto sobre condições similares, entretanto a carbonização⁷ e a desativação⁸ do catalisador foram grandes preocupações.

Menezes et al. (2011) realizou reforma na fase aquosa com catalisadores de Pt suportados por diferentes óxidos (Al₂O₃, ZrO₂, MgO e CeO₂). Embora todos tenham apresentado alta seletividade de hidrogênio, os catalisadores suportados por MgO e ZrO₂ apresentaram a maior produção, 71,9% e 62,7%, respectivamente, bem como baixa concentração de hidrocarbonetos indesejados. Foi constatado também que tais óxidos por serem grandes doadores de elétrons afetaram o desempenho catalítico na reforma do glicerol, indicando a influência do suporte utilizado. Lehnert e Claus (2008) avaliaram que, devido às impurezas presentes no glicerol bruto, a seletividade de H₂ foi menor que no glicerol purificado.

Byrd, Pant e Gupta (2008) relataram a produção de hidrogênio a partir de glicerol via reforma supercrítica com água através de catalisadores Ru/Al₂O₃. Na concentração de alimentação diluída, 6,5mol de hidrogênio/mol de glicerol foram obtidos a temperatura de 800°C e pressão de 241 bar. Pairojpiriyakul et al. (2012) conduziu a reforma entre 450-575°C com catalisadores de Co com diferentes suportes para estudo (ZrO₂, YSZ, La₂O₃, γ-Al₂O₃ e α-Al₂O₃). Foi observado que o aumento da temperatura aumentava a conversão do glicerol, embora a

⁷ Acúmulo de carbono sítio nos poros do catalisador, inibindo o seu desempenho.

⁸ Degradação do catalisador, tendo de ser substituído.

forma de carbono sendo causasse a falha do sistema para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas. YSZ^9 operou como o melhor suporte na promoção de produção de hidrogênio com 94,2% de conversão do glicerol produzido a 500°C.

2.5.3 Reações eletroquímicas em células a combustível de glicerol direto

A Figura 19 apresenta o esquema básico de uma célula a combustível e a Figura 20 mostra os componentes básicos de uma célula a combustível de glicerol direto.

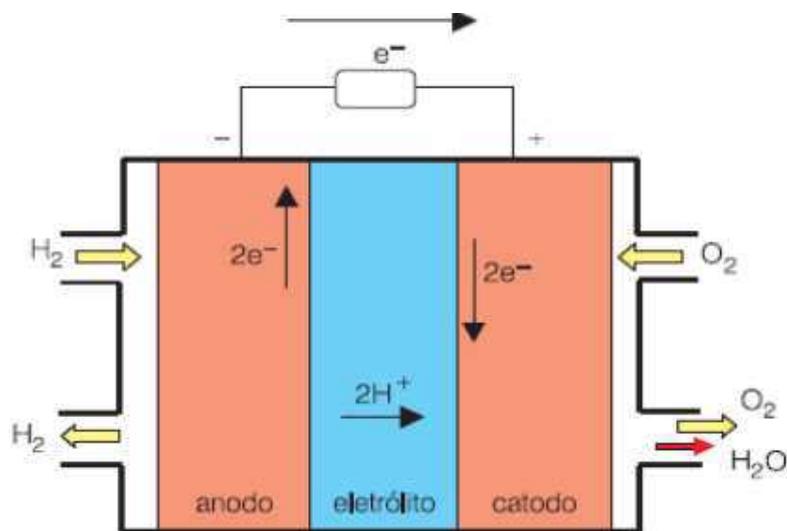


Figura 19 - Esquema básico de uma célula a combustível
 FONTE: TICIANELLI et al., 2005.

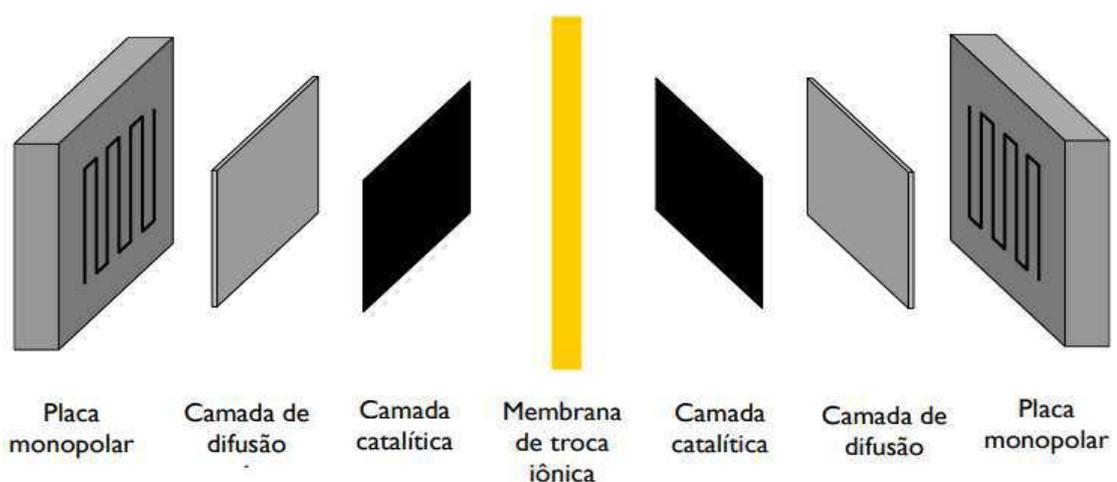


Figura 20 - componentes básicos de uma célula a combustível de glicerol direto.
 FONTE: TICIANELLI et al., 2005.

⁹ Catalisador de óxido de zircônio em suporte de zircônia.

As células a combustível possuem inúmeras vantagens quando comparadas a outros sistemas convencionais de geração de energia elétrica, uma vez que tais sistemas não geram como subproduto compostos nocivos à saúde do homem ou ao meio ambiente.

Podem ser instalados no próprio local de consumo, ou seja, em casas, indústrias, hospitais, entre outros, evitando perdas de energia pelas torres de transmissão, como no caso das hidrelétricas; podem substituir os motores de combustão interna com uma maior eficiência, evitando o alto teor de poluentes, oriundos da combustão de combustíveis fósseis; aplicada em sistemas portáteis, como aparelhos telefônicos celulares e laptops, substituem as baterias comumente compostas de metais pesados, evitando futuras contaminações de solos, efluentes e lençóis freáticos por estes metais (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

O glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia, a presença de grupos hidroxila em cada um dos carbonos da cadeia abre a possibilidade de oxidação parcial de cada um deles, podendo ser obtido 10 dos 14 elétrons disponíveis na molécula, o que corresponderia a uma eficiência faradaica de 71,5%, significativamente maior que no caso da eletroxidação do etanol (SIMÕES et al., 2011). Teoricamente é extremamente viável, pois o glicerol apresenta uma elevada densidade de energia (6.260 kWh.L^{-1}) comparado a outros combustíveis comumente utilizados como o etanol (5.442 kWh L^{-1}) e o metanol (4.047 kWh L^{-1}). Além disso, não é tóxico, não é inflamável e também não é volátil (ARECHEDERRA; TREU; MINTEER, 2007). Outro fator importante que credencia a aplicação do glicerol em células a combustível é o baixo índice de "crossover"¹⁰ apresentado por poliôxois, que chega a ser três vezes inferior ao verificado utilizando-se metanol como combustível (LIVSHITS; PELED, 2006).

Pesquisas mostram que o glicerol bruto pode ser usado diretamente em células a combustível, sem a necessidade de custos para sua neutralização, destilação ou qualquer medida de purificação (RAGSDALE; ASHFIELD, 2008). Neste contexto, o alto potencial energético, a baixa toxicidade e a elevada obtenção a baixos custos, fazem com que o glicerol seja uma alternativa aos demais ôxois para aplicações em células a combustível.

Todavia, estudos científicos mais aprofundados que envolvam o mecanismo reacional do processo de oxidação do glicerol, que por sua vez, é importante para o desenvolvimento de sistemas anódicos que são fundamentais para o desempenho eficiente de uma célula a combustível pois ainda são escassos na literatura.

¹⁰ Dê-se o nome de crossover ao evento fictício em que dois ou mais personagens, cenários ou acontecimentos sem qualquer relação anterior em produtos de mídia, que passam a interagir num mesmo produto.

2.5.4 Produ^{ção} de eletricidade

Um estudo realizado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), demonstra a viabilidade do uso do glicerol como combustível para produção de eletricidade e de vapor em um sistema de cogeração (ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011). O sistema de cogeração estudado foi baseado em um gerador de vapor convencional adaptado para a queima de glicerol. Uma turbina de vapor de contrapressão conecta o gerador de vapor ao processo industrial, fornecendo vapor saturado a 0,7 MPa e produzindo eletricidade (Figura 21). A tecnologia para a queima de glicerol em um gerador de vapor não foi totalmente desenvolvida. As eficiências dos equipamentos foram consideradas de 85% para o gerador de vapor, 95% para o gerador elétrico e 80% para a bomba. Os dados de entrada para análise térmica podem ser vistos na Tabela 24.

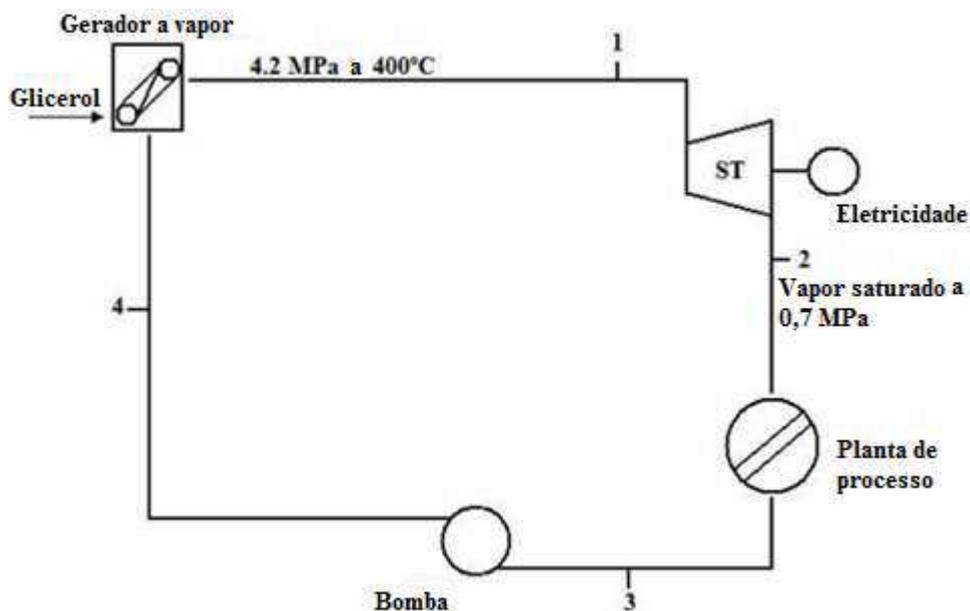


Figura 21 - Ciclo de vapor com um gerador de vapor convencional e uma turbina de vapor de contrapressão.
 FONTE: ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011.

Tabela 24 - Dados de entrada para análise termodinâmica.

Estado	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
1	4,2	400	3210
2	0,7	175	2787
3	0,25	125	525
4	4,4	125,5	530

FONTE: ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011.

Segundo Albarelli, Santos e Holanda (2011), com auxílio de softwares para programação, análise energética e econômica, a eficiência global obtida foi de cerca de 85%, demonstrando a alta eficiência deste ciclo. Os resultados da análise energética podem ser vistos na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da análise energética.

Glicerol (kg/s)	Vapor (kg/s)	E_{glicerol} (kW)	E_{le} (kW)	E_{p} (kW)	E_{c} (kW)	Bomba (kW)	Elétrica (%)	Térmica (%)	Global (%)
0,36	1,63	5148	690,66	656,13	3693,31	10,20	12,55	71,74	84,49

FONTE: ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011.

Albarelli, Santos e Holanda comentaram que mais energia térmica (E_{c}) foi produzida do que a eletricidade (E_{p}) devido ao fato de que o ciclo do vapor opera principalmente para atender a demanda térmica. No entanto, os pesquisadores fizeram considerações analisando a energia elétrica total produzida por este sistema em um ano, onde foi considerado 24 horas de trabalho por dia e 300 dias de trabalho, o que resultou numa produção total de 4,9 GWh/ano e assim foi possível considerar que apenas 50% da eletricidade gerada seria necessária para suprir todo o processo de produção de biodiesel de acordo com a produção de glicerol adotada de 9,2 mil toneladas por ano da empresa Granola Ltda. em 2007 (BIODIESEL BR, 2007), tomando como base que um consumo de eletricidade de uma usina de produção de biodiesel seja de 2,49 GWh/ano (VECCHIO, 2006) Sendo assim, restariam ainda 50% de excedentes que poderiam ser vendidos para a comunidade local ou para a concessão da região, gerando mais uma fonte de renda para a empresa (VASCONCELOS, 2012).

Outro caso é da empresa britânica Aquafuel Research Ltda., que desenvolveu uma tecnologia de aproveitamento do glicerol como combustível para abastecer geradores movidos a diesel que são usados em aplicações combinadas de calor e energia, ligeiramente alterados para operar em um novo ciclo de combustão, que é referido como o ciclo de McNeil, que permite a utilização da glicerina como um combustível em motores de ignição por compressão, sem a necessidade de combustíveis piloto ou aditivos para melhoria do índice de cetano.

O ciclo de McNeil é composto por modificações como o aumento da taxa de compressão no motor, aumento da temperatura do ar admitido no motor de 60°C para 200°C e o aumento da vazão de combustível para dentro da câmara de combustão. (MCNEIL; DAY; SIROVSKI, 2012).

Uma vantagem dessa tecnologia é que o glicerol não precisa ser completamente refinado, mas sais e catalisadores são removidos por destilação ou membranas de filtração. Outra vantagem é que a tecnologia é tolerante à água, metanol e monoglicérides, além de não causar emissões. Os estudos estimaram que, uma tonelada de glicerol por hora poderá produzir cerca de 1,7 MWh de eletricidade e cerca de 2 MW de calor (VOEGELE, 2010).

2.5.5 Produção de biogás

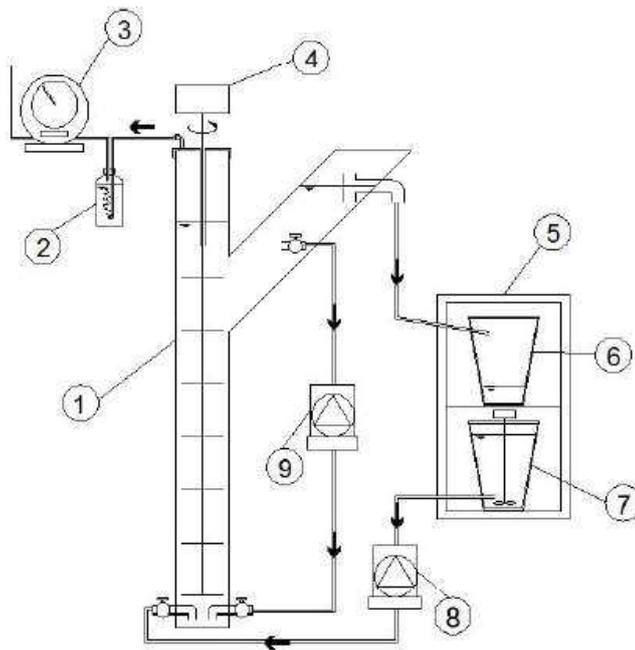
A glicerina possui alto conteúdo energético e devido à sua composição rica em carbono facilmente degradável, tem propriedades favoráveis para a fermentação anaeróbica em biodigestores.

O biogás produzido pode ser utilizado como combustível para a produção de energia elétrica. O processo é relativamente simples, com a fermentação de biomassa e detritos orgânicos através de bactérias anaeróbicas, ocorre a biodigestão. Os microorganismos se alimentam dos nutrientes desse material orgânico, que é colocado em contato com a glicerina líquida, para transformá-la em biogás por meio de reações bioquímicas.

Segundo Viana (2011), em sua pesquisa utilizou-se um reator UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) em escala de laboratório, confeccionado em tubos e conexões em PVC para esgoto diâmetro de 100 mm, com altura total de 1,82 m e volume útil de 14,85 L. O UASB foi dimensionado para operar a uma Carga Orgânica Volumétrica (COV) teórica de, no máximo, 10 kg.DQO/m³dia e velocidade ascendente de 0,59 m/h.

O valor da concentração média de DQO (Demanda Química de Oxigênio) do afluente foi fixada como sendo 1.260 kg/m³ de acordo com o valor da concentração de DQO do glicerol residual (oriundo do óleo de soja contendo 82,4% de pureza) utilizado como substrato ao reator UASB nessa pesquisa. O separador de fases do reator foi configurado em forma de Y. Ao longo do corpo do reator foram instaladas oito torneiras (uma a cada 15 cm) para retirada de amostras do lodo.

Além destas, havia mais duas torneiras na parte inferior do UASB, uma para entrada do afluente e a outra para a recirculação do efluente que era bombeado do líquido contido na parte superior do reator, mais precisamente na extensão do Y, localizado a 25cm da bifurcação do tubo principal, conforme ilustrado na Figura 22.



Legenda:

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1) Reator UASB | 6) Reservatório para efluente |
| 2) Selo hidráulico | 7) Reservatório para afluente |
| 3) Gasômetro | 8) Bomba para afluente |
| 4) Agitador rotativo lento (1rpm) | 9) Bomba para recirculação |
| 5) Refrigerador 4°C | |



Figura 22 - Biodigestor em escala laboratorial
 FONTE: VIANA, 2011.

Um homogeneizador rotativo lento (1rpm) contendo oito hastes flexíveis ao longo do eixo central foi instalado para diminuir a possibilidade de formação de `curtos-circuitos_, `pistas_ de lodo, `caminhos preferenciais_ ou `zonas mortas_ no fluxo ascendente do reator, conforme descrito em Leitão et al. (2009).

O afluente era mantido em um recipiente de volume compatível com o volume necessário para dois dias de alimentação, sob refrigeração a aproximadamente 4°C para evitar que houvesse fermentação da matéria orgânica. A vazão afluente era controlada por uma bomba peristáltica da marca Gilson, modelo Minipuls 3, enquanto que uma bomba dosadora, fabricada pela LMI Milton Roy, modelo P133-398TI, era responsável por promover a recirculação do efluente e manter a velocidade ascendente desejada.

Um gasímetro Ritter, modelo TG05/05 foi utilizado para medir o volume de biogás produzido. Antes que o biogás chegasse ao gasímetro, o mesmo passava por um selo hidráulico contendo água destilada com a finalidade de controlar a pressão de gás no topo do reator, visualizar a produção de gás pelo borbulhamento do biogás na água contida no recipiente, e servir como ponto de coleta de biogás para determinação das concentrações de CH₄ e de CO₂.

A quantidade de biogás produzido, oriundo do UASB (CH_4 e CO_2) em relação a quantidade de dias está apresentada na Figura 23. A concentração de metano no biogás foi, em média, 71%.

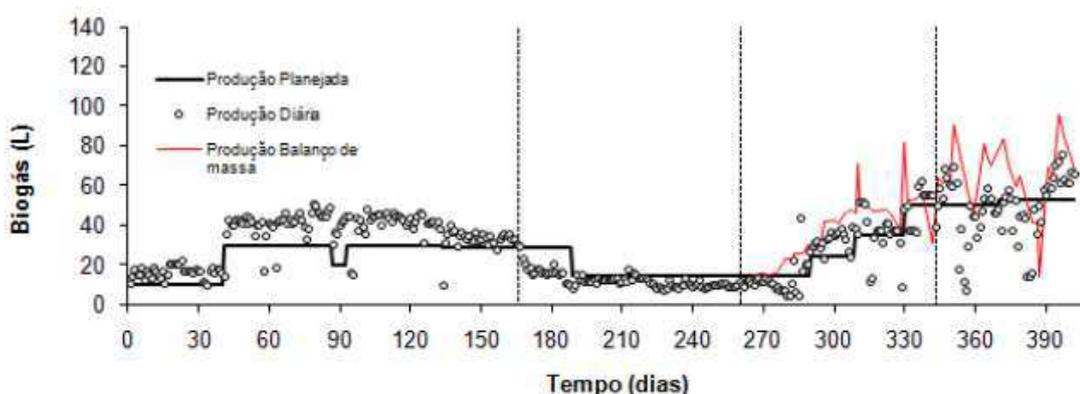


Figura 23 - Biogás produzido no UASB.
 FONTE: VIANA, 2011.

Segundo Viana (2011), o biogás produzido em um sistema anaeróbio digerindo glicerol residual pode ser utilizado para geração de energia térmica ou elétrica. Em uma estimativa preliminar, uma usina de biodiesel como a da Petrobrás em Quixadá - CE produz aproximadamente 25m³/dia de glicerol, com DQO em torno de 1.260kg/m³. Supondo que os reatores UASB tenham eficiência de 90%, o sistema produzirá cerca de 16.128m³/dia de biogás com aproximadamente 60% de metano. Isto é suficiente para gerar aproximadamente 3.600 kWh.

2.5.6 Produção de etanol

O etanol não pode apenas ser utilizado como matéria-prima e complemento a gasolina, mas também como reagente para a produção de biodiesel. Assim, a possibilidade de gerar etanol a partir de glicerol, um subproduto da produção de biodiesel, será benéfica à indústria. Muitos pesquisadores mostraram forte interesse nesta área.

Jarvis, Moore e Thiele (1997) obtiveram sucesso na produção de etanol por fermentação de glicerol com *Klebsiella planticola*, que levou à produção de etanol em níveis de 30 mmol.L⁻¹. Como comparação, investigou a fermentação de glicerol por mistas culturas a pH alcalino. Os estudos indicaram que etanol e 1,3-propanodiol-acetato foram os principais produtos. O substrato limitante das condições foram os principais fatores que afetaram a formação de etanol. Sob estas condições, até 60% do substrato de carbono foi convertido em etanol, numa proporção de 1:1. Dharmadi, Murarka e Gonzales (2006) relataram que a *Escherichia coli* pode fermentar anaerobicamente glicerol num pH dependente. Segundo os autores, no prazo de 84 horas de

crescimento ativo, o glicerol foi quase completamente consumido, alcanando uma concentração máxima nas células de 486,2 mg.L⁻¹. O etanol representou cerca de 80% (base molar) de produtos. O CO₂ é necessário neste processo para a fermentação de glicerol prosseguir. Este estudo revelou que, em condições de pH ácido, em que a disponibilidade de CO₂ necessária para o crescimento celular era maior, a fermentação de glicerol poderia proceder de forma otimizada. Sendo avaliada a possibilidade de utilizar *Enterobacter aerogenes* HU-101 para a produção de hidrogênio e etanol a partir de glicerol após a produção de biodiesel, constatou-se que, utilizando meio sintético poderia aumentar a taxa de conversão do glicerol. Quando diluída para 80mM de glicerol com o meio sintético¹¹, este foi completamente consumido após 24 horas, obtendo-se hidrogênio a 0,89 mol/mol-glicerol e etanol a 1.0 mol/mol-glicerol. Sem adição de nutrientes, mesmo após 48 horas, o glicerol não estava completamente consumido e não se observou qualquer crescimento. A adição tanto de extrato de levedura quanto de triptona ao meio sintético, pode efetivamente aumentar as taxas de produção de hidrogênio e etanol. Na gama de diluições testadas, o metanol não apresentou qualquer efeito negativo, ao passo que a alta salinidade do meio com glicerol bruto pode inibir o crescimento celular. Isso explica porque, com o mesmo reator de leito, a taxa máxima de hidrogênio e a produção de etanol foram maiores em glicerina pura (0,80 mol/mol-glicerol) do que com glicerol bruto. No entanto, quando utilizando cerâmicas porosas como material de suporte para fixar as células no reator, o rendimento de etanol de 0,85 mol/mol-glicerol poderia ser obtido mesmo quando utilizando o glicerol bruto.

A conversão microbiana de glicerol em vários compostos foi investigada recentemente com particular foco na produção de 1,3-propanodiol, que pode ser aplicado como ingrediente de base de poliésteres. A fermentação de glicerol em 1,3-propanodiol foi estudada utilizando microrganismos tais como *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, o *Clostridium butyricum* e *Enterobacter agglomerans*. *Enterobacter aerogenes* HU-101 isolada apresentou uma maior taxa de produção de H₂ convertendo vários hidratos de carbono, tais como os álbescos e álcoois de açúcar, em H₂, Etanol, 2,3-butanodiol, e lactato de etilo (DHARMADI; MURARKA; GONZALES, 2006).

Nestes estudos, verificou-se que *Enterobacter aerogenes* HU-101, produz principalmente H₂ e etanol, com uma produção mínima de outros subprodutos quando o glicerol foi usado como substrato. Assim, o microrganismo pode ser utilizado para a produção de alto rendimento de H₂ e etanol a partir de resíduos de biodiesel contendo glicerol.

¹¹ Nesta publicação não é informada a composição do meio sintético.

Um meio de cultura para a biotransformação de glicerol em etanol por *Escherichia coli* foi formulado e otimizado em um experimento. Treze compostos foram inicialmente incluídos em meio de cultura não otimizado. Este total foi reduzido para cinco componentes. Os componentes finais em meios de cultura foram glicerol, Na_2SO_4 , NaCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e peptone¹² em concentrações de 10 kg; $0.0806 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $0.0152 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $0.0310 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $4.25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente.

Oh (2013) apresentou uma versão mutante de *Klebsiella pneumoniae* empregada na fermentação do glicerol, obtendo etanol a taxa de 21,5 g/l. O grupo empregou engenharia genética para a superexpressão dos genes *pdc* e *adhII* em *Zymomonas mobilis*, chegando a taxa de produção de 25 g/l.

Um meio de cultura para *Escherichia coli* otimizado, visando a conversão de glicerol em etanol, foi produzido por Coffey (2012) de forma que foi obtida uma produção específica de etanol de $212 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ por massa de célula e taxa de produção de $59 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de glicerol.

Dois grupos, Yomano, York, Ingram (1998) e Zhang et al. (2007), também empregando *Escherichia coli*, através de evolução metabólica, realizaram a produção de diversos biocombustíveis, bem como etanol e deram bases ao grupo de Yazdani e Gonzales (2008) para através da modificação dos genes *GldA* e *DHAK* para melhorarem a produção de etanol via *Escherichia coli*.

2.5.7 Produção de propeno

O propeno é um composto orgânico que origina vários outros compostos, principalmente plásticos. É também usado como combustível em vários processos industriais, devido ao fato de ter uma chama mais quente que a do propano (por produzir menor massa após combustão). Um dos compostos mais conhecidos e produzidos através do propeno é o polipropileno, um plástico que pode ser moldado apenas com seu aquecimento. Atualmente este composto é produzido através da indústria petroquímica.

Devido à grande utilização deste composto, há alguns anos foram iniciados estudos para o desenvolvimento de uma forma biodegradável do mesmo. E uma das formas observadas foi através da glicerina. Processo que além de dar destino à glicerina, que tem sua produção aumentada a cada ano, diminui o problema de dependência do petróleo como matéria-prima para a produção de plásticos.

¹² Qualquer mistura solúvel em água de polipeptídeos e aminoácidos formados pela hidrólise parcial de proteína.

A obtenção do propeno através da glicerina baseia-se na produção da glicerina oriunda do processo petroquímico, onde a matéria-prima era o propeno. Sendo possível a obtenção da glicerina através do propeno, pode-se então, inverter o processo e obter o propeno a partir da glicerina. (QUÍMICA E DERIVADOS, 2009).

A glicerina pode ser transformada em propeno, através de uma reação de hidrogenação sobre catalisadores específicos representados na Figura 24. O processo inicia-se com a glicerina purificada, então é iniciado um processo de adição de hidrogênio. A conversão é completa e o propeno é formado com seletividade de cerca de 90% (OLIVEIRA, 2008). No entanto, a adição de hidrogênio ocorre em duas etapas:

- ✓ A primeira, para obter 1,3 propanodiol, chamada de hidrogenação;
- ✓ A segunda, para realizar a conversão em propeno e água.

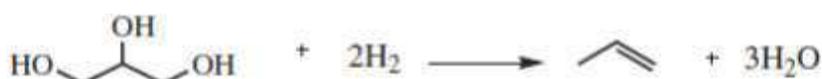


Figura 24 - Hidrogenação da glicerina a propeno
 FONTE: OLIVEIRA, 2008.

Durante a conversão do propeno são formados outros produtos, porém em pequena escala.

2.5.8 Uso do glicerol em briquetes

Alternativa possível para a utilização da glicerina proveniente do biodiesel é sua utilização junto à produção de briquetes, sejam eles de qualquer resíduo orgânico (madeira, carvão, casca de arroz, palha de milho, etc.) (MILCHAREK, 2006).

Pode-se perceber uma grande vantagem na mistura de glicerina na produção dos briquetes: primeiro que se encontra uma solução de uso da glicerina produzida em excesso para o consumo atual de tal produto; segundo que a utilização de 20% de glicerina pura misturada na produção de briquetes apresenta um poder calorífico de até 21 MJ/kg, e enquanto o briquete normal apresenta aproximadamente 23 MJ/kg (VAZ, 2012).

Sendo assim, esses briquetes poderiam ajudar no reaproveitamento dos resíduos orgânicos e para dar destino a grande quantidade de glicerina produzida na produção de biodiesel.

2.6 MERCADO DE GLICEROL NO PAÍS E NO MUNDO

O uso comercial da glicerina está condicionado ao seu grau de pureza, que deve ser, usualmente, igual ou superior a 95% (HEJEK, 2010). Segundo Hui et al. (2008), a purificação

da glicerina é 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 março/2017 atingiu cerca de R\$220,00 a tonelada e a glicerina loira (após purificação) R\$720,00 a tonelada (BIOMERCADO, 2017).

Os principais mercados do glicerol são as indústrias cosmética, farmacêutica, do tabaco e alimentícia, que consomem derivados do glicerol na forma de ésteres, poliglicerina e resinas, além de consumir glicerol como umectante, solvente, agente suavizante e de troca térmica, lubrificante e agente de preservação para bactérias, entre outras aplicações, conforme é apresentado na Figura 12 no tópico 2.4. Embora esses dados estejam desatualizados em quase dez anos, ainda é razoável considerar sua validade em termos de aplicações para o glicerol. Os três maiores produtores mundiais de glicerina refinada são grandes empresas transnacionais da área de produtos para o cuidado pessoal, farmacêutica e insumos químicos para indústria plástica e alimentícia, estas são a Colgate-Palmolive, a Dow Química e a Procter & Gamble (MANEELY., 2006)

Em 23 de março de 2016 foi sancionada a Lei do Senado nº 613/2015, que eleva a mistura de biodiesel ao diesel vendido no país. De acordo com o texto o índice de biodiesel no diesel passará dos atuais 8% para 9%, até 2018 e 10%, até 2019 como indica a Figura 25. Além disso, desde quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel ao fim de 2015, foram economizados US\$5,3 bilhões com a importação de óleo diesel (G1, 2016).



Figura 25 - Índice de biodiesel no diesel no decorrer dos anos
 FONTE: BIODIESEL BR, 2016a.

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. A Figura 26 mostra a evolução na geração de glicerina, segundo as grandes regiões produtoras. Nota-se que a região Centro-Oeste é a maior produtora de glicerina bruta

desde 2008. Uma alternativa interessante ao quadro econômico promovido pelo excesso de glicerina é o repasse deste subproduto ao mercado internacional (FELIZARDO et al., 2003).

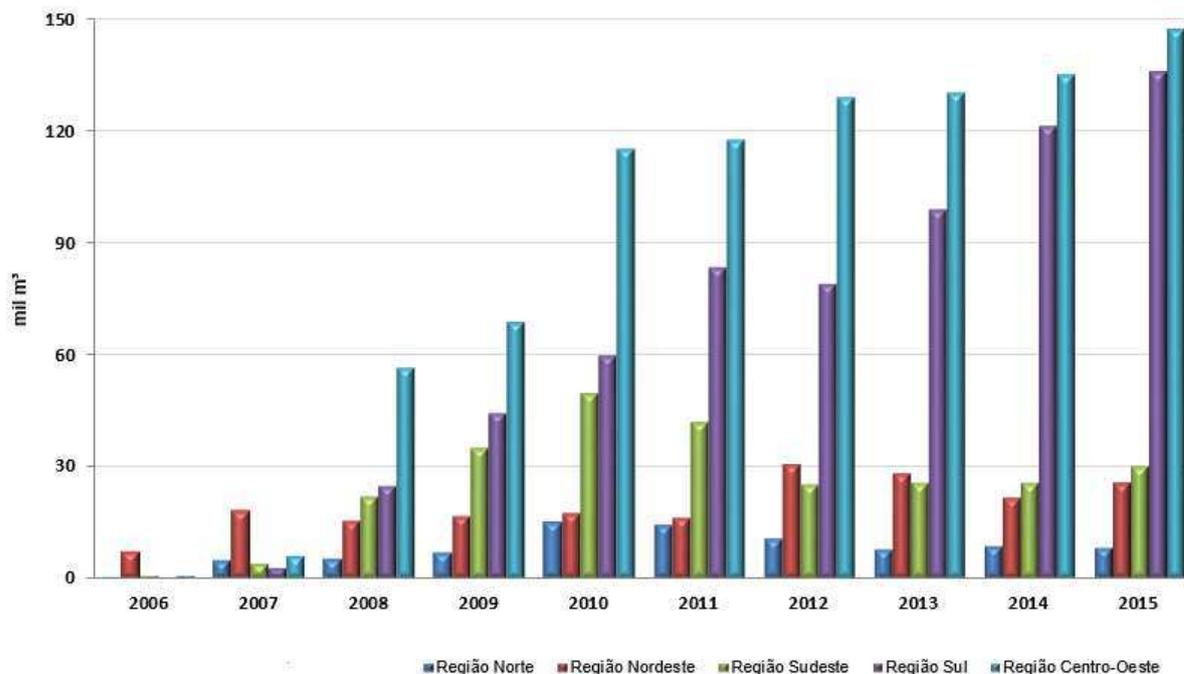


Figura 26 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões, 2006 - 2015.

Em 2015, a indústria produziu cerca de 390 mil toneladas deste coproduto, sendo exportadas 246 mil toneladas de glicerina bruta, gerando 51 milhões de dólares, e 58 mil toneladas de glicerol puro, gerando 26 milhões de dólares conforme apresentado na Figura 27. A China continua como o maior destino das exportações, com cerca de 80% do total (MDIC, 2016). O glicerol produzido na Argentina e na Alemanha também são vendidos para a China, onde o uso é elevado e não se produz biodiesel (VASCONCELOS, 2012).

O crescimento da demanda de produtos cosméticos juntamente com a queda da demanda de biodiesel aliviou um pouco a relação demanda e oferta no mercado da glicerina, especialmente na Alemanha. A Malásia concentrou sua produção de glicerina de óleo de palma nos produtos mais valorizados, com todas as certificações, alcançando preços de US\$ 697/ton. CIF¹³ Santos-SP (QUÍMICA E DERIVADOS, 2009).

¹³ CIF é a sigla para Cost, Insurance and Freight, que em português, significa Custo, Seguros e Frete. Neste tipo de frete, o fornecedor é responsável por todos os custos e riscos com a entrega da mercadoria, incluindo o seguro marítimo e frete. Esta responsabilidade finda quando a mercadoria chega ao porto de destino designado pelo comprador.

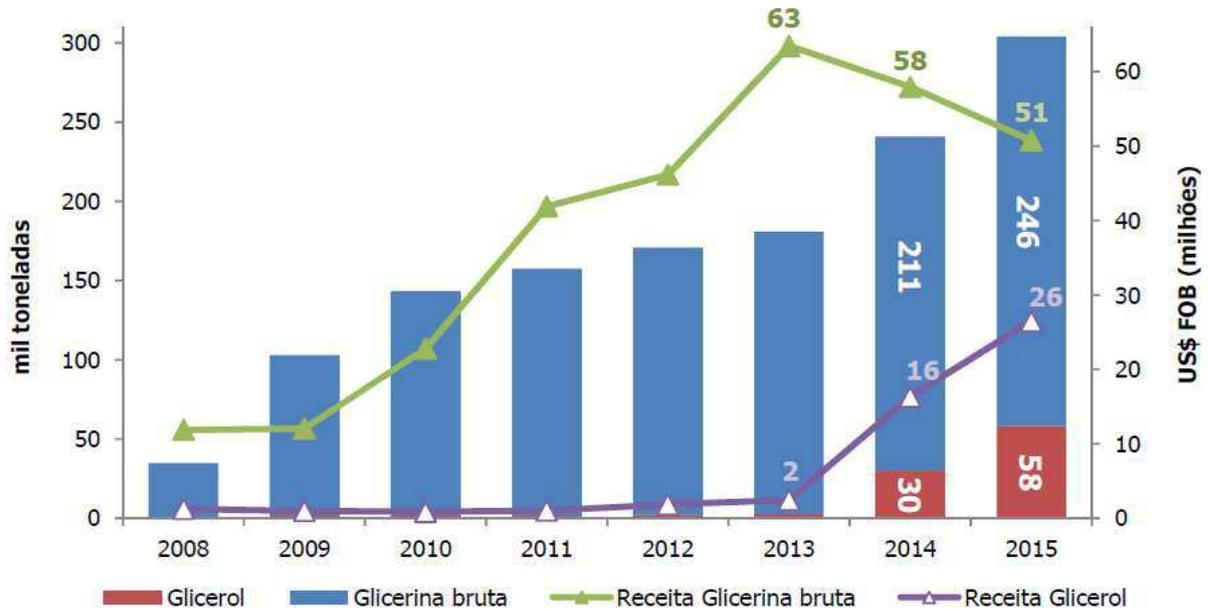


Figura 27 - Exportação de glicerina bruta e glicerol
 FONTE: MDIC, 2016

A paralisação de algumas usinas de biodiesel na União Europeia amplia o mercado de glicerina refinada para os produtores brasileiros. Além disso, houve avanço na instalação de novas unidades industriais que utilizam outros processos de obtenção de diesel a partir de biomassa renovável, basicamente óleos e gorduras. Este progresso, medida que produz um similar ao diesel fóssil, pode representar uma tendência de diminuição do número de unidades produtoras de biodiesel por esterificação no mundo (MME, 2015).

3 ANÁLISES EXPERIMENTAIS DO GLICEROL E RESÍDUOS GLICÉRICOS

O experimento foi realizado no laboratório de energias renováveis do prédio de Engenharia de Energia da Universidade Federal da Grande Dourados. A glicerina bruta e loira foram fornecidas por uma usina de biodiesel, ambas oriundas da soja, e tendo metanol como álcool utilizado na reação de transesterificação. A glicerina bidestilada da marca Quimidrol foi adquirida em uma farmácia no próprio município de Dourados - MS, estas estão apresentadas na Figura 28.



Figura 28 - Glicerinas utilizadas: à direita glicerina pura bidestilada, ao centro glicerina loira, e à esquerda glicerina bruta.

FONTE: PRÓPRIA, 2017.

Antes de tudo foi feito uma análise da massa específica de ambas as glicerinas com o auxílio de uma balança de precisão e uma proveta graduada apresentados na Figura 29. Assim, foi dividido sua massa apresentada pela balança pelo volume apresentado pela proveta, deste modo obtendo as devidas massas específicas da glicerina bidestilada, bruta e loira tendo os resultados inseridos na Tabela 26.

A FISPQ (Ficha de Informações do Produto Químico) utilizada neste experimento, a glicerina pura bidestilada, se encontra no Anexo 1 deste trabalho. Portanto, no hFISPQ das glicerinas bruta e loira, o que sugere manter os mesmos cuidados ofertados à glicerina pura bidestilada.



Figura 29 - Balança de precisão – esquerda e proveta graduada – direita.
FONTE: PRÓPRIA, 2017.

3.1 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata de uma amostra de combustível define o conteúdo, em percentagem de massa ou volume, de carbono fixo, voláteis, cinzas e umidade. Estes parâmetros estão relacionados diretamente com a utilização do combustível e são importantes para o cáculo do projeto da fornalha e das quantidades necessárias de ar primário e secundário em função da percentagem de voláteis presentes no combustível. Também o teor de voláteis tem um papel importante durante a ignição e as etapas iniciais da combustão de combustíveis scidos (HENRIQUEZ, 2012).

Não há muitas informações sobre a análise imediata para biomassa líquida, neste caso seguiu-se a metodologia da NBR ¹⁴ 8112 (Carvão Vegetal – Análise Imediata), porém foram encontradas várias divergências, ficando claro que a análise no TGA poderia ter resultados de maior expressão.

Foram colocadas 5 gramas de glicerol (bruto, loira, pura bidestilada) em cinco cadinhos (Figura 30), e em seguida foram inseridos na estufa a 50C por 12 horas para processo de secagem, passado esse tempo foram colocados no secador a vácuo e deixado por 10 minutos. O secador a vácuo atua a temperatura ambiente no caso foi de 25C, ambos os aparelhos são apresentados na Figura 31. Depois foram medidas as massas das amostras na balança de precisão e levados a estufa novamente a temperatura de 60C por 12 horas, após este tempo foram retiradas

¹⁴ Norma Brasileira Reunida.

as amostras e medidas as massas novamente, e em seguida elevado mais 10°C e repetindo-se o processo sucessivamente até atingir 200°C.



Figura 30 - Cadinhos com diferentes tipos de glicerina, na primeira linha a glicerina pura bidestilada, na segunda linha a glicerina bruta e na terceira linha a glicerina loira.
 FONTE: PRÓPRIA, 2017.



Figura 31 - Estufa à esquerda e secador a vácuo à direita.
 FONTE: PRÓPRIA, 2017.

3.2 COMBUSTÍVO

Uma das propriedades mais importantes dos combustíveis é o poder calorífico, que é definido como a quantidade de energia interna contida no combustível. O poder calorífico do glicerol depende da matéria-prima utilizada em sua produção e do processo de transesterificação (THOMPSON, 2006). A Tabela 26 apresenta alguns valores de PCI reportados por diversos pesquisadores. Estes PCI's foram obtidos experimentalmente, porém não foram descritas as experiências.

Tabela 26 - PCI's do glicerol reportados por diversos pesquisadores.

Tipo de Glicerol	PCI's (MJ /kg)	Referência
°USP	16,07	SOARES; SIMONETTI; DUMESIC, 2006.
°USP	16,18	SILVA; GONÇALVES; MOTA, 2010.
°USP e Bruta	19,0 e 25,30	THAMSIRIROJ; MURPHY, 2010.
Loira e Bruta	14,82 e 19,2	VAZ et al., 2012.

O experimento consistiu em inserir cinco gramas de glicerina pura bidestilada, glicerina bruta e glicerina loira nos cadinhos, conforme apresentados nesta ordem na Figura 32. Os cadinhos foram inseridos no forno mufla (Figura 33) a fim de realizar o teste da combustão espontânea e ignição.



Figura 32 - Cadinhos que foram colocados no forno mufla para teste de combustão espontânea.
 FONTE: PRÓPRIA, 2017.



Figura 33 - Forno mufla.
 FONTE: PRÓPRIA 2017.

3.3 CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

A corrosão metálica é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Quase sempre, a corrosão metálica

(por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal num meio no qual existem moléculas de água, juntamente com o oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor (ALLEN, 2013).

Em um ensaio experimental para obter mais informações sobre a glicerina, por meio somente com observações visuais, foram imersas pequenas chapas de aço galvanizado em recipientes conforme Figura 34 e 35 na finalidade de analisar o quanto a glicerina é corrosiva. O aço galvanizado é um aço carbono banhado com zinco para aumentar a resistência a corrosão, mas ela não é muito resistente em certas circunstâncias. O experimento foi feito por um período de dois meses em recipientes com diferentes teores de glicerina: bruta, loira e pura bidestilada.



Figura 34 - Chapa de aço galvanizado imersa em glicerina loira (esquerda) e bruta (direita).
FONTE: PRÓPRIA, 2017.

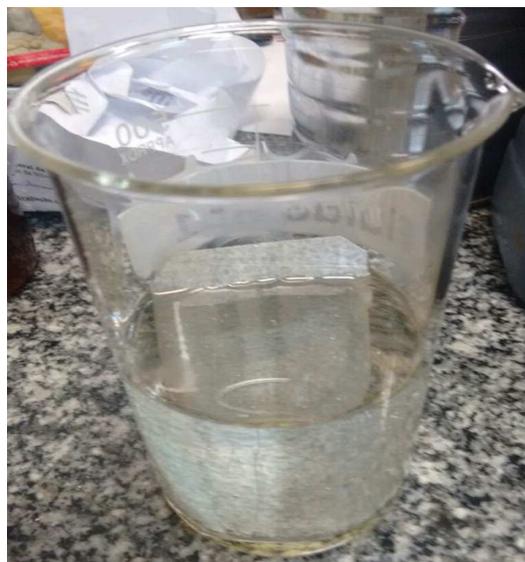


Figura 35 - Chapa de aço galvanizado imerso em glicerina pura bidestilada.
FONTE: PRÓPRIA, 2017.

4 RESULTADOS

Fazendo uma análise da Figura 36 percebemos, que a partir dos 180°C praticamente não há mais perda de massa. A glicerina bruta se estabiliza em torno de 0,37g enquanto a loira em 0,22g, e a pura bidestilada praticamente zerando, o que mostra a diferença do grau de pureza.

A maior parte da perda de massa ocorre a partir dos 100°C. Na glicerina bruta pode haver mais água e impurezas, como metanol residual que tem ponto de ebulição inferior (64,7°C), restos de catalizadores e sais, enquanto a loira possui menor teor das mesmas, por isso a bruta perde mais massa até aos 100°C e na etapa final sobra mais massa.

Ao contrário vimos que a glicerina pura bidestilada perde mais massa entre 120°C e 170°C, provavelmente isso aconteceu pelo fato do ponto de fulgor ser a 160°C, comprovando também seu alto teor de pureza, o que pode promover uma queima mais limpa durante a combustão.

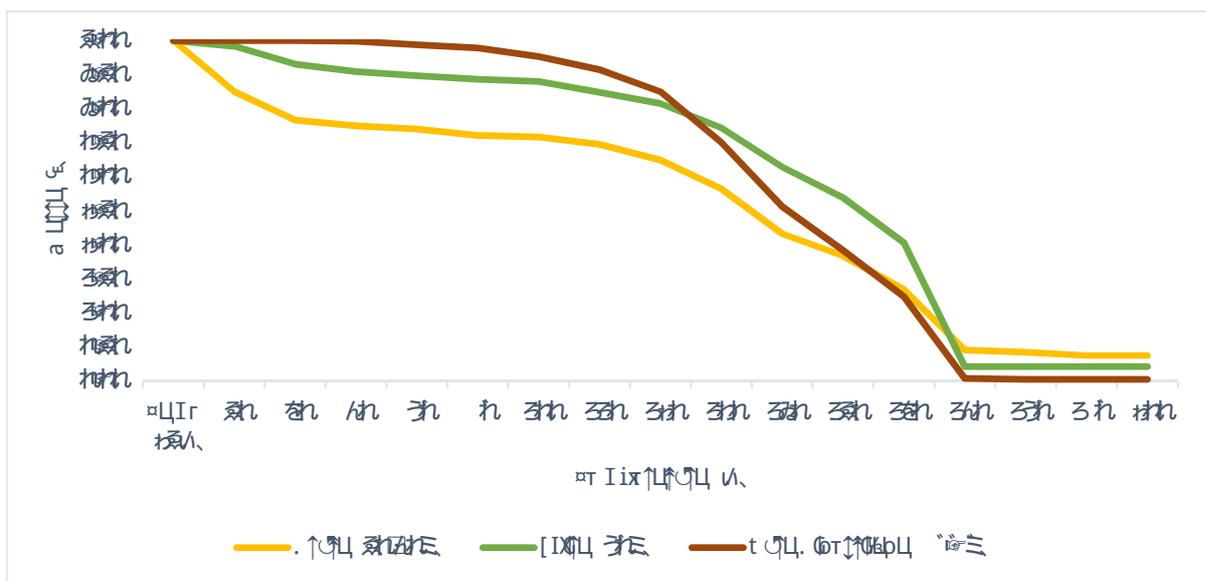


Figura 36 - Média dos dados para análise imediata das diferentes glicerinias. FONTE: PRÓPRIA, 2017.

No teste de combustão espontânea a uma temperatura de 200°C, com os produtos secos, não foi possível ocorrer a combustão espontânea nem mesmo com a chama inicial (palito de fósforo). A penas a partir desta temperatura 307°C, foi possível notar uma fumaça branca inicial que saía do forno muflo e com a chama inicial todos os produtos entraram em combustão. Uma curiosidade notada foi que a chama da glicerina bidestilada ficou azulada, tal combustão representa uma queima mais limpa que deve ter sido causada pela ausência de impurezas.

No teste de ignição espontânea conforme Tabela 27, nota-se as dificuldades da glicerina de entrar em ignição. Vale lembrar que os fatores de laboratório influenciam e muitas vezes prejudicam os resultados por possuir algumas diferenças como pressão ambiente, temperatura e nível de umidade relativa do ar. O tipo de chama e temperaturas de ignição se aproximaram da bibliografia.

Tabela 27 - Produtos colocados no forno mufla para teste de combustão espontânea.

Matéria Prima	Massa Líquida (g)	Ponto de Ignição (°C)
Glicerina Pura Bidestilada	4,98	390
Glicerina Loira	5,01	270
Glicerina Bruta	4,98	250

FONTE: PRÓPRIA, 2017.

Sobre a corrosão utilizando diferentes tipos de glicerina, notou-se que, em um mês com as chapas imersas, não houve mudanças, mas após o período de dois meses algumas chapas foram corroídas. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 37 a 39.



Figura 37 - Chapa galvanizada imersa na glicerina loira após dois meses.
FONTE: PRÓPRIA, 2017.

Pela Figura 37, em uma avaliação visual, vemos que praticamente não corroeu, apenas na borda, entre o ar e a glicerina o aço ficou sujo, mas não corroído.



Figura 38 - Chapa galvanizada imersa na glicerina bruta após dois meses.
 FONTE: PRÓPRIA, 2017.

A partir da Figura 38, observa-se que provavelmente o resultado obtido pela glicerina bruta se deve aos altos níveis de impurezas (água, metanol, ácidos graxos, catalisadores, etc), que atacaram o aço galvanizado. Como há muitas impurezas corrosivas, a corrosão ocorreu exatamente onde o aço ficou imerso, a cobertura da chapa ficou frágil. Ao ar livre, no dia seguinte, o resíduo glicérico bruto solidificou.



Figura 39 - Chapa galvanizada imersa na glicerina bidestilada após dois meses.
 Fonte: PRÓPRIA, 2017.

A partir da Figura 39, observa-se que pouco se corroeu nas bordas, este resultado se obteve provavelmente porque a glicerina bidestilada é altamente higroscópica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS NA UFGD

O incentivo do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel aumentou a produção do biodiesel em larga escala, além de vários benefícios como geração de empregos e renda no campo, também provocou um aumento brusco do volume da glicerina que não consegue ser totalmente absorvido pelo mercado. Por se tratar de algo novo, com informações pouco divulgadas ou até mesmo por falta de interesse das empresas, algumas vezes são estocadas até se achar uma finalidade viável ou até mesmo fazendo com que a mesma seja descartada de modo inadequado prejudicando o "princípio verde" que cerca os biocombustíveis.

Entretanto com novos estudos, várias formas de utilização surgiram, em especial na produção de novas fontes de energia renováveis, bastando agora determinar qual dentre os diversos meios de produção é o mais viável sustentavelmente para se implantar.

Esta monografia visa investigar algumas informações que são encontrados na literatura e internet, porém seria de grande ajuda se a faculdade ajudasse a desenvolver mais trabalhos, pois é um assunto que pouco se sabe e traria um grande impacto econômico com uma finalidade sustentável do mesmo.

Algumas análises não puderam ser feitas, seja por falta de aparelhos em bom estado de uso, ficando assim a sugestão para trabalhos futuros quando forem reparados ou adquiridos novos aparelhos. São o caso do calorímetro para obter o poder calorífico das glicerinas, o viscosímetro para fazer um estudo da viscosidade, e realizar uma análise cromatográfica da composição das glicerinas estudadas que é uma técnica de separação de misturas homogêneas que tem como objetivo isolar e identificar os componentes.

Pelo estudo feito, vimos que há grandes dificuldades na queima direta da glicerina em caldeiras, principalmente pelo fato de que tais caldeiras foram desenvolvidas para combustíveis convencionais. O investimento em tal assunto não seria em conhecimento, mas em cifras, já que há pouca utilização da glicerina no meio energético, e é um subproduto produzido em larga escala, resultado estimulado pelo PNPB.

Uma sugestão para tal feito seria adquirir uma mini usina de biodiesel, já que o campus possui uma coleta em vários blocos de resíduos residuais, a partir disso poderíamos produzir alguns litros de biodiesel e glicerina, para próprio uso e utilizá-los também para pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

A realizaç²o do experimento sobre corros²o foi feita para se obter mais informaç²es da glicerina, por²o sugere-se fazer ensaios com outros tipos de materiais comumente utilizados no armazenamento de produtos qu²imicos diversos como polietileno, fibra de vidro, aços inox 430, 304, 316 e etc.

A presente monografia encontrou dificuldades na hora de realizar algumas an²lises. Por exemplo, a an²lise imediata pode ser realizada utilizando um analisador termogravim²etrico (TGA) futuramente. Adicionalmente, podem ser realizadas an²lises de viscosidade das gliceras bruta, loira e pura a temperaturas ambiente e superiores (50, 75, 100°C), usando viscos²metro Saybolt dispon²vel na FAEN-UFGD, por²o, atualmente em reparos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. *Energy and Fuels* v.21, p. 2306-2310, 2007.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M.R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v. 28, n° 4, São Paulo - SP, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000400014&script=sci_arttext>. Acesso em: 5 de março de 2017.
- ALLEN, Edward. Fundamentos da engenharia de edificações. Porto Alegre - RS: Bookman editora LTDA, ed. 5, p. 698, 2013.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Quím. Nova* v. 25, n° 6B, 1117-1131, 2002
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 15 de maio de 2016.
- ANTUNES, Felipe. Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental plackett burman. In: Encontro latino americano de iniciação científica. UNIVAP, São José dos Campos - SP, 2011. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2011/anais/arquivos/0236_0543_01.pdf>. Acesso em: 11 junho de 2016.
- ARECHEDERRA, Robert L.; TREU Becky L.; MINTEER, Shelley D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. *Journal of Power Sources* v.173, p.156-161. 2007.
- ASHER, D. R.; SIMPSON D. W. Glycerol purification by ion exclusion. *Journal of Physical Chemistry* v. 60, p. 518-521, 1995.
- EVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da glicerina bruta vegetal. I Congresso da rede brasileira de tecnologia do biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>>. Acesso em: 20 de junho de 2016.
- AYOUB, Muhammad.; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Review* v. 16. p. 2671-2686, 2012.
- BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Bailey's industrial oil and fat products. John Wiley v. 5, p. 275-308, New York - EUA, 2005.
- BATISTA, Luciano do Nascimento. Desenvolvimento de um biocombustível a partir de glicerol. Dissertação de Mestrado em Química. UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2008. Disponível em: <<https://www.iq.ufrj.br/posgrad/teses-e-dissertacoes-2008/>>. Acesso em: 15 de junho de 2016.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Denis Pires. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosetivas. *Quím. Nova* v. 34, nº 2, p. 306-319, 2011.

BIODIESELBR. O que é Biodiesel?. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em: 10 de março de 2016.

BIODIESELBR. Usinas. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/usinas/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2016.

BIODIESELBR. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. 2007. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>>. Acesso em: 18 de junho de 2016.

BIOMERCADO. Indicadores de preços. Disponível em: <<http://biomercado.com.br/>>. Acesso em: 5 de março de 2017.

BOHON, Myles. Characterization of glycerin combustion and emissions. Dissertação de Mestrado em Ciências. Programa de Pós-Graduação da Universidade da Carolina do Norte - EUA, 2010. Disponível em: <<https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/6401/etd.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 19 de agosto de 2016.

BOHON, Myles; METZGER, Brian. Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute* v. 33 - EUA, 2011.

BOMBOS, D., MIHAESCU, L. Glycerol emulsion in liquid fossil fuel, v. 62. *Revista de Chimie, Bucuresti - Romnia*, 2011.

BOUAID, Abderrahim; MARTINEZ, Mercedes; ARACIL, Jose. Production of biodiesel from bioethanol and brassica carinata oil: oxidation stability study. *Bioresource Technology* v. 100, nº 7, p. 2234-2239, 2009.

BRISSON, Diane; VOHL, Marie-Claude; ST-PIERRE, Julie; HUDSON, Thomas J.; GAUDET, Daniel. Glycerol: a neglected variable in metabolic processes?. *BioEssays* v. 23, p. 534-542, 2001.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Progress in Energy and Combustion Science* v. 38, nº 2, p. 283-301, 2012.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications* v.10, p. 1656-1660, 2009.

BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 87, p. 2956-2960, 2008.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells - fundamentals and applications. v.01, p. 5-6. 2001.

COFRS, Ociel; RAMIREZ, Martin; GOMEZ, J. M.; CANTERO, Domingo. Optimization of culture media for ethanol production from glycerol by *Escherichia coli*. *Biomass and Bioenergy* v. 37, p. 275-281, 2012.

CORDOBA, Aymer Yeferson Maturana. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Dissertação de Doutorado em Engenharia Mecânica. USP, São Carlos - SP, 2011.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* v. 418, p. 964-966, 2002.

COSTA, Bill Jorge. Biodiesel - uma visão geral. In: Identificação de gargalos tecnológicos na agroindústria paranaense. Curitiba - PR. IPARDES, p. 85-106, 2004.

CUBAS, J. L. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crumbe, caju e soja. In: Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. UFLA, Belo Horizonte - MG, 2010.

CZERNIK, Stefan; FRENCH, Richard; FEIK, Calvin; CHORNET, Esteban. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process. *Ind Eng Chem Res* v. 41, p. 4209-4215, 2002.

DAF. Department of Agriculture and Food - AUS. Glycerin overview. 2006. Disponível em: <http://www.agric.wa.gov.au/PC_93205.html?s=0>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

DAUENHAUER, P. J.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *Journal of Catalysts* v. 244, p. 238-247, 2006.

DE BONI, Luis Alcides Brandini. Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado em Engenharia. ULBRA, Canoas - RS, 2008. Disponível em: <http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

DHARMADI, Y.; MURARKA, A.; GONZALES, R. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia coli*: a new platform for metabolic engineering. *Biotechnol. Bioeng* v. 94, p. 821-829, 2006.

DIEUZEIDE, M. L.; IANNIBELLI, V.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/Al₂O₃ catalysts, effect of calcination temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 30, p. 1-5, 2012.

DOUETTE, A. M. D.; TURN, S. Q.; WANG, W.; KEFFER, V. I. Experimental investigation of hydrogen production from glycerol reforming. *Energy & Fuels* v. 21, p. 3499-3504, 2007.

EPA. US Environmental Protection Agency. Toxicological review of acrolein. CAS no. 107-02-8 - EUA, 2003.

EPP, Tom. Combustion of glycerine for combined heat and power systems in biodiesel processing facilities. Ph.D. Tese, University of Manitoba - Canadá 2008. Disponível em: <https://home.cc.umanitoba.ca/~bibeauel/research/undergrad_student/2009_Epp.pdf>. Acesso em: 18 de julho de 2016.

FELIZARDO, P. M.; BERKEMEIER, R., BORDADO, J. C., CORREIA, M. J. N. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. Relatório de Estágio. Lisboa - PT: IST, 2003.

G1. Governo estuda elevar percentual de biodiesel no diesel. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/noticia/2016/06/governo-estuda-elevar-percentual-de-biodiesel-no-diesel.html>>. Acesso em: 10 de novembro de 2016.

GERVAJIO, Gregório C. Fatty acids and derivatives from coconut oil. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6ª ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2016.

GHESTI, Grace Ferreira. Estudo de catalisadores para a obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia RAMAN. Dissertação de Mestrado em Química. UnB, Brasília - DF, 2006. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8872/1/2006_GraceFerreiraGhesti.pdf>. Acesso em: 20 de setembro de 2016.

GHILARDUCCI, D. P; TJEERDEMA, Ronald S. Fate and effects of acrolein. Review of environmental contamination and toxicology v. 144, p. 95-146. 1995.

GUO, Y.; AZMAT, M. U.; LIU, X.; WANG, Y.; LU, G. Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. Applied Energy v. 92, p. 218-223, 2012.

HĚJEK, Martin; SKOPAL, Frantisek. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice - República Checa. Bioresource Technology, p. 3242-3245, 2010.

HENRIQUEZ, Jorge R. Combustíveis. UFPE, Recife - PE, 2012. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAHD8AE/combustiveis>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2017.

HIRAI, T.; IKENAGA, N. O.; MAYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerol on Ruthenium catalyst. Energy & Fuels v. 19, p. 1761-1762, 2005.

HSDB. Hazardous Substances Data Bank. Acrolein. National Library of Medicine (NLM), 2003. Disponível em: <<http://sis.nlm.nih.gov/ToxMain.html>>. Acesso em: 10 de abril de 2016.

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, nº37, p. 527-549. 2008

INNOCENTINI, M.D.M. O processo de produção industrial de biodiesel. 7ª Jornada Científica da UFSCar. UFSCar, São Carlos - SP, 2007.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. *Topics in Catalysis* v. 49, p. 46-58, 2008.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 35, p. 11622-11633, 2010.

IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; GUEMEZ, M. B.; BARRIO, V. L.; REQUIES, J.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M. Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 37, p. 7084-7093, 2012.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: glycerines, pure and applied chemical. v. 54, p. 1939-1954, 1980.

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.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do biodiesel 1.ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LAPUERTA, M.; HERREROS, J.M.; LYONS, L.L.; GARCIA-CONTRERAS, R.; BRICEÑO, Y. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel* v. 87, n. 15-16, p. 3161-3169, 2008.

LARSEN, Andrea Christina. Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecula-ria. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola. UNIOESTE, Cascavel - PR, 2009. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp114920.pdf>>. Acesso em: 10 de abril de 2016.

LEE, C.S., PARK, S.W., KWON, S. I. An Experimental study on the atomization and combustion characteristics of biodiesel-blended fuels. *Energy & Fuels* v. 19, p. 2201-2208. 2007.

LEHNERT, K.; CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications* v. 9, p. 2543-2546, 2008.

LEITÃO, R. C.; ARAÚJO, A. M.; FREITAS NETO, M. A.; ROSA, M. F.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic treatment of corn husk liquor for biogas production. *Water Science & Technology*. WST 59.9. p. 1841-1846, 2009.

LINAK, W.; MILLER, A.C.; WENDT, J. Fine particle emissions from residual: oil combustion: characterization and mechanisms of formation. *Proceeding of the Combustion Institute* v. 28, n. 2, p. 2651-2658, 2000.

LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). *Journal of Power Sources* v. 161, p. 1187-1191. 2006.

LUO, N.; FU, X.; CAO, F.; XIAO, T.; EDWARDS, P. P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst - effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel* 87, p.3483-3489, 2008.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MANEELY, T. Glycerin production and utilization. *Biodiesel one-day course: from field to fuel* v. 1 p. 1-17, 2006.

MANFRO, R, L.; COSTA, A. F.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. *Fuel Processing Technology* v. 92, p. 330-335, 2011.

MANOSAK, R. 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 - TH. *Fuel Processing Technology*, p. 92-99, 2011.

MARCON, Rogério Olavo. Pr^o-tratamento da glicerina bruta gerada na produ^o de biodiesel por transesterifica^o de ^oleos vegetais e gordura animal. Disserta^o de Mestrado em Agroenergia, UFT, Palmas - TO. 2010. Dispon^{vel} em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp153130.pdf>>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

MCNEIL, J.; DAY, P.; SIROVSKI, F. Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 90, p. 180-188, 2012.

MDIC. Minist^orio do Desenvolvimento, Ind^ustria e Com^orcio Exterior. Acesso aos Dados estatsticos das exporta^oes e importa^oes brasileiras. Dispon^{vel} em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 30 de setembro de 2016

MENEZES, A. O.; RODRIGUES, M. T.; ZIMMARO, A.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides. *Renewable Energy* v. 36, p. 595-599, 2011.

METZGER, B. Glycerol combustion. Disserta^o de Mestrado em Engenharia Mec^onica. Programa de P^ost-Gradua^o da Universidade da Carolina do Norte - EUA, 2007. Dispon^{vel} em: <<https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/1057/etd.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 18 de junho de 2016.

MILCHAREK, Caroline Debastiane. Aperfei^oamento da t^ocnica de purifica^o do biodiesel visando a redu^o de volume de res^oduos gerados e seu posterior aproveitamento na forma de produto. Disserta^o de Gradua^o em Qu^omica. UFRGS, Porto Alegre - RS, 2006.

MME. Minist^orio de Minas e Energia. Boletim mensal dos combust^oveis renov^oveis. 2015. Dispon^{vel} em: <<http://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html/>>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

MOAT, A. G.; FOSTER, J. W.; SPECTOR, M. P. Central pathways of carbohydrate metabolism. Em: *Microbial physiology*, Moat AG, Foster JW and Spector MP, New York - EUA. Wiley-Liss, p. 363, 2002.

MOTA, J. A. C.; SILVA, X. A. C.; GONÇALVES, L. C. V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova* v. 32, nº3, p. 639-648, 2009.

MULTICHEMIE. Ficha de informações de segurança do produto químico metilato de sódio 30%. Disponível em: <<http://www.multichemie.com.br/images/pdf/062ba963af68b4303294171200da10b0.pdf>>. Acesso em: 19 de abril de 2017.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; GALLO, A.; DAL SANTO, V.; CRUCIANI, G.; CERRATO, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: design of Ni supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, p. 225-232, 2012.

NIELSEN, P. M.; BRASK, J.; FJERBAEK, L. Enzymatic biodiesel production: technical and economical considerations. *European Journal Science Technology* v. 110, nº 8, p. 692. 2008.

OECD SIDS. Glycerol. CAS nº 56-81-5. SIDS Initial Assessment Report. UNEP Publications, Paris - FR, 2002.

OH, Baek Rock. The production of 1,3-propanediol from mixtures of glycerol and glucose by a *Klebsiella pneumoniae* mutant deficient in carbon catabolite repression. *Bioresource technology* v. 130, p. 19-24, 2013.

OHNISHI, T.; OHNISHI, K.; WANG, X.; TAKAHASHI, A.; OKAICHI, K. Restoration of mutant TP53 to normal TP53 function by glycerol as a chemical chaperone. *Radiation Research* v. 151, p. 498-500, 1999.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. *Quim. Nova* v. 8, p. 3-8, 2008.

ZG- R, D. A.; UYSAL, B. Z. Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine. *Biomass and Bioenergy* v. 35, p. 822-826, 2011.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, D. C. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition* 46, nº 24, p. 4434-4440, 2007.

PAIROJPIRIYAKUL, T.; KIATKITTIPONG, W.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CROISET, E. Hydrogen production from catalytic supercritical water reforming of glycerol with cobalt based catalysts. 2012. Disponível em: <http://conf.ti.kviv.be/iscre22/programme/10-ABSTRACT-378-HYDROGEN_PRODUCTION_FROM_CATALYTIC_SUPERCRITICAL_WATER_REFORMING_OF_GLYCEROL_WITH_COBALT_BASED_CATALYSTS_updated.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2016.

PATZER R.; NORRIS, M.; DOERING, A.; JORGENSON, R.; NEECE, C. Emissions evaluation: combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler. Agricultural Utilization Research Institute, 2007.

PRAMANIK, Krishna. Properties and use of Jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. Renewable Energy, Schenectady, v. 28, p. 239-248, 2003.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. International Journal of Hydrogen Energy v. 34, p. 5049-5060, 2009.

QUÍMICA E DERIVADOS. Crescimento do biodiesel provoca inundações no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. Revista Química e Derivados número 487, 2009. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br/quimicaederivados.htm>>. Acesso em: 3 de julho de 2016.

QUIMIDROL. Ficha de informações de segurança do produto químico glicerina bidestilada USP. 2014. Disponível em: <http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Glicerina_Bidestilada_USP_3.pdf>. Acesso em: 15 de abril de 2017.

QUINTELLA, C. Cadeia do biodiesel da bancada industrial: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para PD&I. Quím. Nova v. 32, número 3, p.793-808, 2010.

QUINTELLA, C.M., CASTRO, M. Glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel: transformando este subproduto em coproduto com alto valor agregado e baixo custo preparativo, uma oportunidade de negócio. Bahia Análise e Dados, Salvador - BA, v. 18, número 4, p. 635-646, 2009

QUËPE, C.A. G.; CORONADO C. J. R.; CARVALHO JUNIOR. A. J. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Reviews p. 475-493, 2013.

RAGSDALE, S. R.; ASHFIELD, C. B. Direct-glycerin fuel cell for mobile applications. ECS Transactions v. 16, p. 184-1854, 2008.

SÉNCHÉZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. International Journal of Hydrogen Energy v. 30, p. 1-7, 2012.

SÉNCHÉZ, E. A.; D'ANGELO, M. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. International Journal of Hydrogen Energy v. 35, p. 5902-5907, 2010.

SANTOS, Alexandre Fernandes. Novas perspectivas da glicerina-síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica. UFPB, João Pessoa - PB, 2009. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Alexsandro_Fernandes_Santos.pdf>. Acesso em: 14 de julho de 2016.

SILVA, Aline Lima; M-LLER, Iduvirges Lourdes. Operation of solid oxide fuel cells on glycerol fuel: A thermodynamic analysis using the Gibbs free energy minimization approach. *Journal of power sources* v. 195, p. 5637-5644, 2010.

SILVA, Carolina X. A.; GONÇALVES, Valter L. C.; MOTA, Claudio J. A. Produção de acetais do glicerol para uso em mistura com gasolina. UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2009. Disponível em: <<http://docslide.com.br/documents/175571f8c749795991698e11f1.html#>>. Acesso em: 19 de janeiro de 2017.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 110, p. 40-49, 2011.

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. Kyoto - J.P. Energy*, v. 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. 45, número 24, p. 3982-3985, 2006.

SOUZA, Antonio Carlos Caetano; SILVEIRA, José Luiz. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks-The case of Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.15, p. 1835-1850, 2011.

SPITZ, P.; FRIES, J. The hierarchy of patient outcomes. In: B. Spilker. *Quality of life assessments in clinical trials*. p. 25-35. New York - EUA: Raven Press, 1990.

STEINMETZ, S., HERRINGTON, J. Crude glycerol combustion: particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. *Proceedings of the Combustion Institute* v. 34, p. 2749-2757, 2013.

STRIUGAS, N.; SLANCIUSKAS, A.; MAKAREVICIENE, V.; GUMBYTE, M.; JANULIS, P. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation. *Energetika* v. 54, p. 5-12, 2008.

SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani.; MENEGHETTI, Simone M. Plentz; MENEGHETTI, Mario R.; WOLF, Carlos R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quím. Nova* v. 30, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani.; SANTOS, André L. F.; RODRIGUES, Juliana P.; ALVES, M.B. 2009. Biocombustíveis a partir de Açúcares e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quím. Nova* v. 32, número 3, p. 768-775.

SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani. Contribuições do L MC-UnB para a pesquisa em biocombustíveis 2: Desenvolvimento de processos termo-catalíticos para o craqueamento de Açúcares e gorduras. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília - DF, 2006. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/LMC-UnB29.pdf>. Acesso em: 20 janeiro de 2017.

SWAMI, S. M.; ABRAHAM, M. A. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. *Energy & Fuels* v. 20, p. 2616-2622, 2006.

TAQUEDA, Maria Elena Santos; OPPE, Evelyn Edith Gutierrez; SALVAGNINI, Wilson Miguel. Desidratação da Glicerina obtida a partir do Biodiesel por Destilação Azeotrópica com Tolueno. In: 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Varginha - MG. CD do Congresso, 2007.

THAMSIRIROJ, T.; MURPHY, J. D. Can rape seed biodiesel meet the European union sustainability criteria for biofuels?. *Energy Fuels* v. 24, p. 1720-1730, 2010.

THOMPSON, J.; HE, B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture* v. 22, p.261-265, 2006.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Quim. Nova*, v. 28, nº 4, p. 664- 669, 2005.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSI, N. N.; DALAI, A. K. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. *Topics in Catalysis* v. 49, p. 59-67, 2008.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B. Biodiesel production technology august 2002 - January 2004. Report nº NREL/SR-510-36244, US DOE, National Renewable Energy Laboratory. Colorado - EUA, 2004.

VASCONCELOS Yuri. Glicerina. *Revista Fapesp* ed. 196, 2012. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>>. Acesso em: 20 de setembro de 2016.

VAZ, Vitor Hugo da Silva; CARVALHO, João Bosco Ribeiro; SANT'ANNA, Mikele Cândida Souza; SILVA, Gabriel Francisco; LOPES, Danilo Francisco Corrêa. Viabilidade de usina de briquete de casca de coco e glicerol em Sergipe. *Revista Scientia Plena*, v.8, n.5, p. 1-6, 2012. Disponível em: <<https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/556>> Acesso em: 05 de março de 2017.

VECCHIO, Ernesto. Implantação de usinas de biodiesel: necessidades de investimento. Seminário de investimento em Biodiesel BNDES. Dedini S/A Industrias de Base. 2006. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/publicacoes/catalogo/s_biodiesel.asp>. Acesso em: 7 de setembro de 2016.

VIANA, Michael Barbosa. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento. USP, São Carlos - SP, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-01092011-162845/pt-br.php>>. Acesso em: 10 de junho de 2016.

VIANNA, Fernanda Cristina. Análise de eficiência: avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel. Dissertação de Mestrado de Engenharia Química, USP. São Paulo - SP, 2006. Disponível em: < http://www.espacoeco.org.br/media/1067/mestrado_fernanda-cristina-vianna.pdf>. Acesso em: 13 de maio de 2016.

VILLULLAS, H. Mercedes; TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. Quím. Nova v.15, p.28-34. 2002.

VOEGELE, Erin. Glycerin: Research turns p new uses. 2010. Disponível em: <<http://biodieselmagazine.com/articles/3237/glycerin-research-turns-up-new-uses>>. Acesso em: 18 de dezembro de 2016.

WAGNER, D. R. Hyperhydrating with glycerol: implications for athletic performance. Journal of American Dietary Association v. 99, p. 207-212, 1999.

WANG, Z-X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. Biotechnology Advances v. 19, p. 201-223, 2001.

WENDLANDT, M. Thermal analysis. 3 ed., cap. 1 e 2, New York - EUA, 1985.

YANG, X. J.; KOW, L.M.; FUNABASHI, T.; MOBBS, C.V. Hypothalamic glucose sensor. Similarities to and differences from pancreatic b-cell mechanisms. Diabetes, v. 48, p. 1763-1772, 1999.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. Engineering Escherichia coli for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. Metabolic Engineering v. 10, p. 340-351, 2008.

YOMANO, L. P.; YORK, S. W.; INGRAM, L. O. Isolation and characterization of ethanol-tolerant mutants of Escherichia coli KO11 for fuel ethanol production. J. Ind. Microbiol. Biotechnol v. 20, p. 132-138, 1998.

ZHANG, X.; JANTAMA, K.; MOORE, J. C.; SHANMUGAM, K. T.; INGRAM, L. O. Production of L-alanine by metabolically engineered Escherichia coli. Appl. Microbiol. Biotechnol v. 77, p. 355-366, 2007.

ANEXOS

ANEXO 1: FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO GLICERINA BIDEUTILADA USP (QUIMIDROL, 2014)

1. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Classificação da mistura: Produto químico não classificado como perigoso de acordo com ABNT¹⁵ NBR 14725-2.

Elementos de rotulagem do GHS¹⁶, incluindo as frases de precaução: Produto químico não classificado como perigoso de acordo com ABNT NBR 14725-2.

Outros perigos que não resultam em uma classificação: Não ingerir. Evitar contato com os olhos.

2. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

Substância: Este produto é uma substância pura.

Nome químico comum ou nome técnico: 1,2,3-propanotriol; 1,2,3-triidroxipropano.

Sinônimo: Glicerina; glicerina branca; glicerol; propano-triol; Alcool doce; Alcool glicélico.

Número de registro CAS¹⁷: 56-81-5

Impurezas que contribuam para o perigo: Esta substância não contém impurezas que contribuam para o perigo.

3. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

Inalação: Não se espera efeitos prejudiciais à saúde, mas se houver intoxicação envolvendo este produto, procurar ar fresco no caso de inalação acidental de vapores ou produtos de decomposição. Se não houver respiração, aplicar respiração artificial. Se necessário, consultar o médico.

Contato com a pele: Remover roupa e os sapatos contaminados. Lavar com água e sabão.

Contato com os olhos: Lavar com água corrente até que não percebam mais a sensação de irritação. Remova lentes de contato, se tiver. Caso a irritação persistir, consultar um médico oftalmologista.

Ingestão: Não provoque vômito. Se a vítima estiver consciente, lavar a sua boca com água limpa em abundância. Procurar orientação médica imediatamente.

¹⁵ Associação Brasileira de Normas Técnicas.

¹⁶ Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals que em português significa Sistema Global Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Substâncias Químicas.

¹⁷ Chemical Abstract Service que em português significa Serviço Químico Abstrato.

Atitudes que devem ser evitadas: Não administrar nada oralmente ou provocar o vômito em vítima inconsciente ou com convulsão. Não limpar partes do corpo com solventes.

Proteção para o prestador de socorros: Evite contato com o produto ao socorrer a vítima. Usar os EPI¹⁸s indicados na seção 7.

Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios: Pode causar irritação ocular e dermatica após contato repetido e prolongado. O contato repetido e prolongado pode causar dermatite em pessoas sensíveis.

Notas para o médico: Tratamento sintomático.

4. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção apropriados: Nebulina de água, espuma, dióxido de carbono (CO₂) e pó químico.

Meios de extinção não recomendados: Jatos d'água.

Perigos específicos da substância ou mistura: O produto não é inflamável, porém deve-se evitar contato com chamas ou fonte de calor.

Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio: Utilizar aparelhos de proteção respiratória independente do ar e roupas de aproximação/proteção a temperaturas elevadas.

Produtos perigosos da decomposição: Na queima são produzidos produtos normais de combustão, incluindo dióxido de carbono, monóxido de carbono e água. Sendo que a fumaça pode conter também materiais parcialmente queimados, que podem ser irritantes e/ou tóxicos.

5. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Para o pessoal que não faz parte dos serviços de emergência: Afaste-se do local, somente pessoas treinadas devem participar do atendimento da emergência.

Para o pessoal do serviço de emergência: Vestir equipamento de proteção pessoal. Colocar as pessoas em segurança. Evitar contato do produto com os olhos e pele. Afastar os curiosos.

Precauções ao meio ambiente: Conter o vazamento. Impedir que o produto atinja as canalizações ou nos cursos de água. Evitar que o produto entre no sistema de esgotos.

Métodos e materiais para a contenção e limpeza: Recolher o máximo possível o material derramado e colocar em recipientes apropriados para posterior reutilização ou descarte. Tomar todas as precauções necessárias. Contenha o vazamento, absorva com substância absorvente não combustível (por exemplo, areia, terra, terra diatomácea, vermiculita) e transfira para um recipiente para descarte de acordo com os regulamentos locais/nacionais (consulte a seção 12).

¹⁸ Equipamento de Proteção Individual.

6. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Medidas técnicas apropriadas: Providenciar ventilação exaustora onde os processos assim o exigirem. O produto deve ser manuseado obedecendo às normas e procedimentos de higiene industrial e segurança do trabalho de acordo com a legislação em vigor. Elimine fontes quentes e de ignição. Todos os equipamentos elétricos usados devem ser blindados e à prova de explosão. As instalações e equipamentos devem ser aterrados para evitar a eletricidade estática. Chuveiros de emergência e lavador de olhos devem ser instalados nos locais de uso e estocagem. Não usar instrumentos que produzam faíscas. Não fumar.

Precauções e orientações para manuseio seguro: Evite o contato com a pele, olhos e roupas. Evite respirar vapores/névoas do produto. Utilize equipamento de proteção individual ao manusear o produto, descritos na seção 7.

Medidas técnicas: O local de armazenamento deve ter piso impermeável, isento de materiais combustíveis e com bacia de contenção para reter o produto em caso de vazamento. Especificações de engenharia devem atender regulamentações locais.

Condições adequadas: Mantenha o produto em local fresco, seco e bem ventilado, distante de fontes de calor e ignição. Mantenha os recipientes bem fechados e devidamente identificados.

Condições que devem ser evitadas: Exposição das embalagens contendo o produto sob o sol, chuva, temperaturas elevadas e fontes de ignição. Evitar contato com agentes oxidantes, ácidos e bases fortes.

7. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Limites de exposição ocupacional: O local deve estar protegido da incidência de raios solares, possuir baixa umidade e ter ventilação.

Indicadores biológicos: Não disponível

Outros limites e valores: Não disponível.

Medidas de controle de engenharia: Manter o local de trabalho ventilado. Em ambientes abertos e manobras posicionar-se a favor do vento. Se necessário use ventilação local exaustora ou geral diluidora (com renovação de ar). Devem ser observadas medidas de higiene compatíveis com os componentes deste produto. Outros equipamentos de proteção individual e coletiva poderão ser indicados em função do local e condições de aplicação. Manter chuveiros e lava-olhos de emergência nos locais onde haja manipulação do produto.

Proteção dos olhos/face: Nas operações onde possam ocorrer projeções ou respingos, recomenda-se o uso de óculos de segurança ou protetor facial.

Proteção da pele e do corpo: Avental, calça e sapatos. Os tipos de auxílios para proteção do corpo devem ser escolhidos especialmente segundo o posto de trabalho em função da concentração e quantidade de substância.

Proteção das mãos: Luvas impermeáveis resistentes ao produto. As luvas devem ser inspecionadas antes da utilização.

Proteção respiratória: Normalmente, não é necessária proteção respiratória.

Perigos térmicos: Proteger da incidência de raios solares e fontes de calor.

8. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto (estado físico, forma, cor etc.): Líquido xaroposo, incolor ou leve amarelado claro, transparente.

Odor: Inodoro a leve odor característico.

Límite de odor: Não disponível.

pH: 5,0 a 8,5 (25°C solução a 10 % (p/v)).

Ponto de fusão/ponto de congelamento: -16 a -18°C.

Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição: Aprox. 290°C.

Ponto de fulgor: > 160°C (320°F).

Taxa de evaporação: Não disponível.

Inflamabilidade (sólido; gás): Não disponível.

Límite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: Não disponível.

Pressão de vapor: Aprox. 42,5 atm.

Densidade de vapor: Aprox. 3,17 (Ar=1).

Densidade relativa: 1,250 a 1,270 g/cm³ (a 20°C).

Solubilidade(s): Solúvel em água e em álcool; insolúvel em cloroformo, éter, ácidos fixos e voláteis.

Coefficiente de partição n-octanol/água: Não disponível.

Temperatura de autoignição: Aprox. 400°C.

Temperatura de decomposição: Não disponível.

Viscosidade: > 1000 cp.

9. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Reatividade: Evitar contato com agentes oxidantes fortes.

Estabilidade química: Estável em condições normais de uso.

Possibilidade de reações perigosas: Evitar contato com agentes oxidantes fortes.

Condições a serem evitadas: Evitar incidência direta de calor.

Materiais incompatíveis: Ácidos fortes, bases fortes, agentes oxidantes, hipoclorito de sódio, produtos base de cloro e peróxidos.

Produtos perigosos da decomposição: Na queima são produzidos produtos normais de combustão, incluindo dióxido de carbono, monóxido de carbono e água. Sendo que a fumaça pode conter também materiais parcialmente queimados, que podem ser irritantes e/ou tóxicos. A glicerina se decompõe acima de 290°C, formando gás corrosivo (acroleína).

10. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Toxicidade aguda: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

LD₅₀¹⁹ (oral, rato): > 4.316,0 ml/kg.

Corrosivo/irritação da pele: A Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS. Pode causar irritação dérmica após contato repetido e prolongado.

Lesões oculares graves/irritação ocular: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS. Pode causar irritação ocular após contato repetido e prolongado.

Sensibilização respiratória ou pele: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Mutagenicidade em células germinativas: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Carcinogenicidade: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Toxicidade reprodutiva: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Toxicidade para organismos - alvo específicos - exposição única: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Toxicidade para organismos - alvo específicos - exposição repetida: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Perigo por inalação: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS. Contato prolongado pode causar irritação.

Outras informações: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS. Pode causar irritação ao trato digestivo.

11. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Ecotoxicidade: Não é classificado para este perigo segundo critérios do GHS.

Persistência e degradabilidade: Produto biodegradável no solo.

Potencial bioacumulativo: Não disponível.

Mobilidade no solo: Produto biodegradável no solo.

¹⁹ Lethal Dose (50%) que significa Dose Letal para 50% da população testada.

Outros efeitos adversos: Toxicidade aos peixes: LC₅₀²⁰: > 205 mg/L (Peixe-96 Horas).

12. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Produto: Sempre que possível o produto deverá ser recuperado, quando não for possível incinerá-lo ou aterramento de acordo com regulamentação federal ou regional.

Restos de produtos: Não descartar junto com lixo doméstico. Este produto não deve ser descartado diretamente nos esgotos, cursos d'água ou no solo. Incinerá-lo ou aterramento de acordo com regulamentação federal ou regional.

Embalagem usada: Não usar para armazenar água ou produtos para consumo humano. Queimar em incinerador ou colocar em aterro específico, devem ser tomados os cuidados de acordo com os regulamentos locais. Se forem reutilizadas lavar com água e destinar a solução para o tratamento. As embalagens descontaminadas podem ser enviadas para reciclagem por empresa licenciada. As embalagens podem também ser enviadas para recondicionadores credenciados pelas autoridades para executar tais procedimentos.

Outras informações: O usuário deve consultar os órgãos locais sobre regulamentação para disposição.

13. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Regulamentações nacionais e internacionais: Produto não classificado como perigoso para o transporte de produtos perigosos, conforme Resolução N° 420 do Ministério dos Transportes.

14. REGULAMENTAÇÕES

FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico) em conformidade com o Decreto 2657 de 03.07.98, contém informações diversas sobre um determinado produto químico, quanto à proteção, segurança, saúde e ao meio ambiente. Em alguns países, essa ficha é chamada de Material Safety Data Sheet - MSDS. A norma brasileira NBR 14725- 4, segunda edição 03/08/2012, válida a partir de 03/09/2012, apresenta informações para a elaboração e o preenchimento de uma FISPQ. Esta norma estabelece que as informações sobre o produto químico devem ser distribuídas, na FISPQ, por 16 seções determinadas, cuja terminologia, numeração e sequência não devem ser alteradas.

Transporte de Produtos Perigosos: Decreto n° 96.044, de 18/maio/1988 (Aprova o regulamento técnico para o transporte rodoviário de produtos perigosos e de outras providências). Resolução do Ministério dos Transportes n° 420 de 12/Fev./2004, (aprova as instruções complementares ao regulamento do transporte terrestre de produtos perigosos).

15. OUTRAS INFORMAÇÕES

²⁰ Lethal Concentration (50%) que significa Concentração Letal para 50% da população testada.

Informações importantes, mas não especificamente descritas nas seções anteriores: As informações e recomendações constantes desta publicação foram pesquisadas e compiladas de fontes idôneas e capacitadas para emití-las. Os dados dessa Ficha referem-se a um produto específico e podem não ser válidos onde esse produto estiver sendo usado em combinação com outros. Estes dados são de caráter complementar, fornecidos de boa-fé, representando o que de melhor se conhece sobre a matéria em questão, não significando que o assunto tenha sido completamente exaurido. A legislação específica, reguladora da matéria integrante do presente FISPQ, prevalece sobre os dados e informações, acima explicitados. Constitui obrigação do usuário determinar que o produto seja sempre manuseado de maneira segura e de forma correta. Referências: FISPQ dos fornecedores.

ANEXO 3: FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUPMICO METILATO DE SÓDIO

1. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Principais perigos: Facilmente inflamável. Tóxico por inalação, em contato com a pele e por ingestão. Perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, em contato com a pele e por ingestão. Provoca queimaduras.

2. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

Contato com a pele: Tire imediatamente a roupa contaminada. Lave bem o local com água e sabão.

Contato com os olhos: Lave imediatamente os olhos com bastante água por no mínimo 15 minutos. Se a irritação se desenvolver, procure orientação médica.

Ingestão: Não induza ao vômito. Se a vítima estiver consciente dar grandes quantidades de água. Procure auxílio médico imediato.

Inalação: Procure ar fresco. Se a vítima não respirar, administre oxigênio e procure orientação médica imediata.

3. MEDIDAS DE PREVENÇÃO E COMBATE A INCENDIO

Meio de extinção apropriados: Dióxido de Carbono (CO₂). Pó seco. Cobrir com terra ou areia secas.

Perigos Específicos: Combustível. Manter afastado de fontes de ignição. Manter seco o local de trabalho. A substância não deve entrar em contato com a água.

Proteção dos Bombeiros: Use roupas especiais com proteção contra o fogo e aparatos de respiração. Retire o material do local se possível, e mantenha o material resfriado com água.

4. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções Pessoais: Evitar o contato com a pele, mucosas, olhos, a inalação e a ingestão.

Métodos de Limpeza: Recuperar e Usar ferramentas limpas, anti-faísca para coletar o material derramado.

Neutralização: Espalhar material absorvente, juntar grande quantidade de terra seca, areia ou outro material não combustível.

Disposição: Usar containers apropriados para eliminação

5. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Manuseio: Use luvas, capacete, Óculos de segurança para produtos químicos e máscara semi-facial com filtro ou máscara de fuga.

Armazenamento: Armazene o material em local seco, bem fechado e protegido. Sempre que for usar novamente o recipiente em que foi armazenado o produto, nunca se esqueça de limpá-lo. Não esqueça de lavar-se após o manuseio do produto.

6. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Controle de Engenharia: Evite todas as fontes de ignição possíveis.

Precauções Pessoais Proteção respiratória: Respirador aprovado (NIOSH/MSHA). Capuz para vapores químicos.

Proteção para as mãos: Luvas de borracha em PVC ou Latex, resistentes a produtos químicos.

Proteção para os olhos: Óculos de proteção para produtos químicos.

Proteção para a pele e corpo: Usar roupa e botas apropriadas.

Medidas de higiene: Lavar a roupa e todo material de proteção após manuseio.

Precauções Pessoais: Nunca comer, beber ou fumar enquanto estiver manuseando o material ou estiver na área de armazenagem.

7. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto: Líquido viscoso.

Cor: Incolor.

Odor: Alcoólico.

Solubilidade: Decompõe-se em água a 20°C.

Ponto de ebulição: 81°C.

Ponto de fulgor: 32°C.

Temperatura de auto-ignição: 240°C.

Pressão de vapor: 32 hPa (20°C).

Limites de explosão (inferior/superior): 5,5/26,5vol.%

8. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Instabilidade: Estável em condições normais de armazenamento e manuseio. Instável em temperaturas elevadas.

Materiais ou Substâncias Incompatíveis: Evitar água, ácidos, oxidantes, vários metais.

Produtos Perigosos da Decomposição: Bases cáusticas. Metanol.

Informação Complementar: Sensível a umidade. A exposição ao ar favorece a decomposição.

9. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Efeitos à saúde: Não se conhecem dados concretos sobre efeitos desta substância por overdose no homem.

Por inalação de vapores: Irritações em mucosas, tosse, dificuldades respiratórias.

Em contato com a pele: queimaduras.

Por contato ocular: queimaduras.

Por ingestão: Irritações em mucosas da boca, garganta, esôfago e trato intestinal.

Não se excluem outras características perigosas. Observar as precauções habituais no manejo de produtos químicos.

10. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos Ambientais: Os produtos da degradação são menos tóxicos do que o produto próprio.

11. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Produto: Não jogar o produto no meio ambiente. Dissolva ou misture o produto com um solvente combustível e queime em incinerador para produtos químicos apropriado.

Restos do produto: Mesma disposição aplicada ao produto.

Embalagem usada: Mesma disposição aplicada ao produto.

12. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

NACIONAIS E INTERNACIONAIS

Terrestre

Nº ONU²¹: 1289.

Nome apropriado para embarque: Metilato de Sódio, Solução alcoólica (30%).

Classe de risco / divisão: 3 / 8.

Número de risco: 38.

Grupo de embalagem: III.

²¹ Organização das Nações Unidas.

13. REGULAMENTAÇÕES

Risco à saúde: 3.

Inflamabilidade: 3.

Riscos específicos: 0.

Reatividade: 2.

Frases de Riscos

R11: Facilmente inflamável.

R23/24/25: Tóxico por inalação, em contato com a pele e por ingestão.

R39/23/24/25: Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, em contato com a pele e por ingestão.

R34: Provoca queimaduras.

S7: Manter o recipiente bem fechado.

S16: Manter afastado de qualquer fonte de ignição - não fumar.

S26: Em caso de contato com os olhos, lavar abundantemente e imediatamente com água e consultar um especialista.

S36/37: Usar roupas e luvas adequadas.

14. OUTRAS INFORMAÇÕES

Esta ficha foi elaborada segundo a normatização legal prevista na NBR 14725 (JUL/2001) da ABNT.

As informações desta FISPQ representam os dados atuais e refletem com exatidão o nosso melhor conhecimento para o manuseio apropriado deste produto sobre condições normais e de acordo com a aplicação específica na embalagem e/ou literatura. Qualquer outro uso do produto que envolva o uso combinado com outro produto ou outros processos é responsabilidade do usuário.