

AVALIAÇÃO TÉCNICA DE DIFERENTES PROCESSOS DE SEPARAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DO GLICEROL COMO SUBPRODUTO – REVISÃO¹

AMANDA DE PAULA ALVES², GERALDO MARTINS RODRIGUES FILHO³, MARISA
FERNANDES MENDES⁴

¹Aceito para Publicação no 4º Trimestre de 2017.

²Mestranda, Instituto de Tecnologia/ Departamento de Engenharia Química/ Curso de Pós Graduação em Engenharia Química. amandadepaula_3@hotmail.com.

³Bolsista do Programa Nacional de Pós-Doutorado-PNPD-CAPES, Instituto de Tecnologia/ Departamento de Engenharia Química/ Curso de Pós Graduação em Engenharia Química. gmrlq2003@yahoo.com.br.

⁴Professor Associado, Instituto de Tecnologia/ Departamento de Engenharia Química/ Curso de Pós Graduação em Engenharia Química. marisamendes@globo.com.

Resumo

O excedente de glicerol produzido nas últimas décadas, devido ao aumento global na produção de biodiesel, vem criando uma demanda por novas tecnologias de purificação ou transformação do glicerol bruto em produtos de alto valor agregado, levando à viabilização do custo final do biodiesel. A glicerina bruta obtida como subproduto no processo de transesterificação contém, além de glicerol (45-85%), álcool, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, mono-, di-, triglicerídeos, outras matérias orgânicas e resíduos em diferentes quantidades. É de extrema importância a purificação do glicerol para sua reutilização, a fim de reduzir problemas ambientais devido ao seu acúmulo e tornar o biodiesel mais rentável. O

glicerol oferece uma ampla gama de oportunidades em muitas aplicações devido às suas propriedades únicas e disponibilidade no mercado. Este artigo analisa os avanços recentes nas tecnologias de purificação da glicerina bruta para utilização em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos, como purificação por membranas, troca iônica, destilação e adsorção; transformações biológicas e químicas para o processamento do glicerol em produtos químicos de alto valor agregado, como produção de gás hidrogênio, acroleína, éster, acetais, entre outros; e fornece estratégias para enfrentar os desafios de produção.

Palavras-chave: biodiesel, adsorção, reaproveitamento.

ALTERNATIVES FOR UTILIZATION AND PURIFICATION OF GLYCEROL AS BYPRODUCT FROM THE BIODIESEL PRODUCTION – REVIEW

Abstract

Glycerol surplus produced in recent decades, due to the overall increase in biodiesel production, is creating a demand for new technologies for the purification or valorization of crude glycerol, leading to viability the final cost of biodiesel. The crude glycerin obtained as a byproduct in the transesterification process contains, in addition to glycerol (45-85%), alcohol, water, inorganic salts, free fatty acids, mono-, di-, triglycerides, other organic materials and residue in different amounts. The purification of glycerol is extremely important to reduce environmental problems due to their accumulation, making the cost of biodiesel more competitive. Glycerol offers a wide range of opportunities in many applications due to its unique properties and availability in the market. Due to that, this article reviews the recent advances in crude glycerin purification technologies for the use in foods, cosmetics and pharmaceutical products, such as membrane purification, ion exchange, distillation and adsorption; biological and chemical transformations for the processing of glycerol in high added value chemical products, such as the production of hydrogen gas, acrolein, ester, acetals, among others; and provides strategies to address production challenges.

Keyword: glycerol, purification, valorization.

Introdução

As mudanças climáticas, o constante aumento na demanda por fontes de energias, a insustentabilidade e os desafios ambientais associados à produção e utilização de combustíveis fósseis, vem alertando o planeta para utilização de matérias-primas renováveis como fontes alternativas energéticas aos petroquímicos, para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico e ataque ao meio ambiente (MING *et al.*, 2014).

A queima de combustíveis fósseis emite grandes quantidades de CO₂ e outros gases do efeito estufa, que são ditos causadores das alterações climáticas e aquecimento global, impactando bruscamente o meio ambiente. Diante disso, torna-se imprescindível direcionar esforços tecnológicos para diminuir a queima ou torná-la menos prejudicial (BOLAJI e HUAN, 2013; FLORIDES, CHRISTODOULIDES e MESSARITIS, 2013).

Neste contexto, o biodiesel é considerado como potencial alternativo e promissor para substituição dos combustíveis fósseis e sua produção vem crescendo no mundo (TAKASE *et al.*, 2015). Até o ano 2000, a produção total mundial de biodiesel foi de 0,8 bilhões de galões, mas aumentou para 4 e 16 bilhões de galões em 2005 e 2010, respectivamente, com aumento contínuo previsto para o futuro até 2050 (HERVÉ, YVES, e AGNETA, 2011). De acordo com os dados do Anuário Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, durante o ano de 2015, a capacidade nominal para produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 7,4 milhões de m³ (20,4 mil m³/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 3,9 milhões de m³, o que correspondeu a 53,3% da capacidade total. Em comparação a 2014, a produção de biodiesel (B100) foi 15,1% maior. Como consequência dessa alta produção de biodiesel, foram gerados 346,8 mil m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 11,2% a mais que em 2014 (ANP, 2015).

Este cenário deve-se ao fato do biodiesel ser proveniente de matérias-primas renováveis, ser biodegradável e atóxico, livre de componentes sulfurados e aromáticos, além de praticamente não produzir efeitos prejudiciais ao meio ambiente, já que seu uso contribui para a redução dos gases responsáveis pelo aquecimento global (D'AGOSTO *et al.*, 2015).

A produção do biodiesel se dá pela reação de transesterificação de diferentes óleos vegetais ou gordura animal, que reagem quimicamente com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisador, para produzir ésteres (biodiesel) e glicerol, o principal subproduto proveniente da produção (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007). O aumento projetado na produção de biodiesel envia inevitavelmente um

sinal sobre o aumento, simultâneo, na produção associada de glicerol. Há projeções de que em 2018, o mercado de biodiesel atingirá 37 bilhões de galões, dando origem a uma taxa de crescimento médio de 42% ao ano. De acordo com essas estatísticas, a produção de glicerol pode atingir 6 bilhões de galões nesse período (D'AGOSTO *et al.*, 2015).

Aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido corresponde a glicerol e este subproduto apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que reduzem sua qualidade e lhe conferem um baixo custo (DASARI *et al.*, 2005).

Esse subproduto, na forma pura, possui aplicações industriais em diversas áreas, como na medicina, farmacêutica, alimentícia, artigos de higiene, cosméticos, lubrificantes, entre outros e deve ser visto como uma oportunidade e promissora estratégia de reaproveitamento (SINGHABHANDHU e TEZUKA, 2010).

Muitos processos tem sido desenvolvidos para purificação e refino do glicerol bruto, como destilação, filtração por membrana, troca iônica, extração química, adsorção, entre outros. Porém, considera-se inviável a aplicação desses processos em pequenas e médias produções devido às restrições financeiras e a alta demanda energética (SHEN *et al.*, 2009). Esse subproduto torna-se então, passível de descarte inadequado e sem tratamento no meio ambiente, aumentando os problemas e riscos ambientais.

Nos últimos anos, devido ao elevado custo do processo de purificação, os pesquisadores têm focado na valorização/transformação do glicerol em outros produtos químicos através de reações como oxidação seletiva, desidratação, acetilação, transesterificação, modificação de vapor, hidrogenólise e eterificação (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015).

Diante disso, é importante destacar a necessidade de realização de pesquisas para definir possíveis usos alternativos, meios de purificação e transformação da glicerina, com o intuito de evitar futuros problemas derivados de sua acumulação e obter avanços nas técnicas de produção de biodiesel para torná-la mais competitiva e viável (OOI *et al.*, 2004).

Nesse sentido, este artigo tem como objetivo promover uma revisão sobre o progresso recente da conversão de glicerol em produtos químicos de alto valor agregado e as técnicas de purificação e refino mais empregadas. A busca por melhores técnicas de reaproveitamento deste subproduto visa à diminuição dos custos de produção do biodiesel, além de maximizar a utilidade e benefícios do glicerol.

Glicerol

O glicerol, nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl William Scheele, durante o aquecimento para separação de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Carl nomeou essa substância de “o doce princípio das gorduras” (ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2007). Recebeu esse nome por Michel Eugene Chevreul em 1811, originado da palavra grega “glycos”, que significa doce. Nenhuma referência antiga pode ser encontrada com os nomes “glicerina” ou “glicerol”, pois esses nomes datam do século XX unicamente. Os seus sinônimos são trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e 1,2,3-trihidroxipropano. Em 1866 teve seu primeiro uso técnico na produção de dinamite (nitroglicerina) (BEHR *et al.*, 2008). Além disso, ocorre naturalmente em formas combinadas com ácidos graxos, em todos os óleos vegetais e animais (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Como subproduto natural do processamento de óleos e gorduras, o glicerol pode ser obtido através da reação de saponificação de ácidos graxos, em meio alcalino; a partir de fermentação biológica com fontes renováveis (TAHERZADEH, ADLER e LIDÉN, 2002); por síntese química a partir de petroquímicos; por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob altas condições de pressão e temperatura (LÓPES, REVILLA e MUNILLA, 1999); durante a produção de bioetanol (ALDIGUIER *et al.*, 2004); como coproduto da transesterificação de óleos vegetais e animais no processo de síntese de biodiesel (a cada 3 mols de biodiesel produzido, 1 mol corresponde ao subproduto glicerol) (SILVA *et al.*, 2009); dentre outros.

O aumento da produtividade de biodiesel, conseqüentemente da glicerina, fez com que o preço deste coproduto caísse consideravelmente, tendo em vista que sua demanda no mercado é relativamente menor que a produção (DASARI *et al.*, 2005).

A glicerina bruta oriunda da transesterificação de triglicerídeos com álcool é chamada de glicerol bruto contendo, aproximadamente, 45-85% de pureza e apresenta impurezas como: material oleoso, álcool não reagido (entre 23,4% e 37,5%), água, sais inorgânicos (oriundo do catalisador não reagido), ácidos graxos livres que não reagiram, mono-, di-, e triglicerídeos, ésteres e impurezas inerentes à matéria prima, que a torna inapta para o uso em certas indústrias, mas que podem ser purificadas atingindo os valores exigidos pela USP (United States Pharmacopeia) ou transformadas em matéria prima para obtenção de produtos de alto valor

agregado na indústria química (BOURNAY *et al.*, 2005; THOMPSON e HE, 2006; CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015).

O glicerol possui três grupos hidroxilas hidrofílicos, como mostrado na Figura 1, que são responsáveis pela sua solubilidade em água e a sua natureza higroscópica. A molécula apresenta grande flexibilidade por apresentar ligações químicas entre átomos de carbono com hibridização sp^3 (PAGLIARO e ROSSI, 2008; SOLOMONS e RYHLE, 2009).

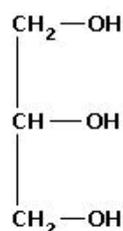


Figura 1. Estrutura molecular do glicerol

Fonte: RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010.

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3 propanotriol e ao conteúdo anidro em um produto de glicerina ou em uma formulação. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos 95% de glicerol (APPLEBY, 2005).

Em condições normais de armazenamento, este poli álcool apresenta boa estabilidade, é facilmente compatível com muitos compostos químicos, praticamente não é tóxico em seus vários usos para a saúde humana e não apresenta efeitos ambientais negativos (BERTOZZO, LUCAS JUNIOR e LARA *et al.*, 2009).

Dentre as características físico-químicas do glicerol, destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPEZ, REVILLA e MUNILLA, 1999).

Aplicações da glicerina purificada

O glicerol pode ser convertido em produtos químicos de alto valor agregado devido à combinação de suas propriedades físico-químicas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Assim, os produtores de biodiesel em larga escala podem refinar o glicerol bruto com purezas de até 99,5% e 99,9% para ser usado nas indústrias farmacêuticas, de alimentos ou cosméticos (WEN,

2012). No entanto, os pequenos produtores estão procurando alternativas para permitir o uso do glicerol bruto, sem a necessidade de passar por um processo de purificação, para aplicações benéficas e rentáveis, assim como transformações em produtos para química fina (ANITHA, KAMRUDIN e KOFLI, 2016).

O glicerol comum purificado disponível no mercado é fabricado para atender aos requisitos da United States Pharmacopeia (USP) e a Food Chemicals Codex (FCC). No entanto, as qualidades técnicas da glicerina que não são certificadas pela USP ou FCC também estão disponíveis no mercado. Portanto, a qualidade da glicerina purificada pode ser identificada pelo seu grau em porcentagem. Este tipo de glicerol pode ser dividido em três graus de base, de acordo com a pureza e utilização final, como mostrado na Tabela 1. A pureza do glicerol produzido a partir da síntese de biodiesel é de crucial importância, uma vez que aumenta o valor agregado do produto.

Tabela 1. Especificações do glicerol quanto à sua pureza

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

Fonte: KENKEL e HOLCOMB, 2008.

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. De acordo com a porcentagem purificada, pode ser aplicada em diferentes setores de indústria.

Na indústria farmacêutica e cosméticos, por ser atóxica, não-irritante, sem cheiro e sabor, pode ser usada como ingrediente de tinturas e loções para manter ou recuperar a maciez da pele, loções pós-barba, desodorantes, medicamentos contra a tosse, anestésicos e

composição de cápsulas. Seus derivados como a nitroglicerina, são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle de pressão. É amplamente utilizada em cremes dentais para dar viscosidade adequada e brilho à pasta (JUNGERMANN e SONNTAG, 1991; KIRK-OTHMER, 2007).

Na indústria química, é importante na fabricação de tintas, explosivos, resinas, uretanas, adesivos, polióis, poliésteres, poliglicerois, detergentes, fluidos hidráulicos, solventes, produção de clorohidrinas, lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, entre outros. No ramo de materiais, o glicerol é importante, devido à sua flexibilidade e resistência dada ao material (PAGLIARO e ROSSI, 2008).

O glicerol pode ser usado com lubrificante devido à sua viscosidade elevada e capacidade de permanecer fluido a baixas temperaturas sem qualquer modificação química. Sua viscosidade pode ser acentuadamente diminuída com acréscimo de pequenas quantidades de água, álcool ou glicóis ou aumentada pela polimerização ou mistura com amido (KNOTHE *et al.*, 2006).

A glicerina torna as fibras do fumo, na indústria do tabaco, mais resistentes e evita o ressecamento das folhas, da mesma forma que é usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis. É empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículos de aromas (APOLINÁRIO, PEREIRA e FERREIRA, 2012).

Dentre outros usos, pode também ser incorporado em embalagens de carne e tipos especiais de papel como o laminado e papel impermeável. Na indústria de papel, é utilizado para conferir maleabilidade aos papéis especiais que necessitam de agentes plastificantes (KIRK-OTHMER, 2007).

Na indústria alimentícia, o glicerol com pureza acima de 96%, pode ser aplicado como umectante, anti-oxidante e estabilizante em refrigerantes, bolos, carnes, ração animal, como solvente e agregador de consistência em flavorizantes e corantes (MORRISON, 1994).

A Figura 2 relaciona as aplicações do glicerol com os respectivos percentuais de consumo.

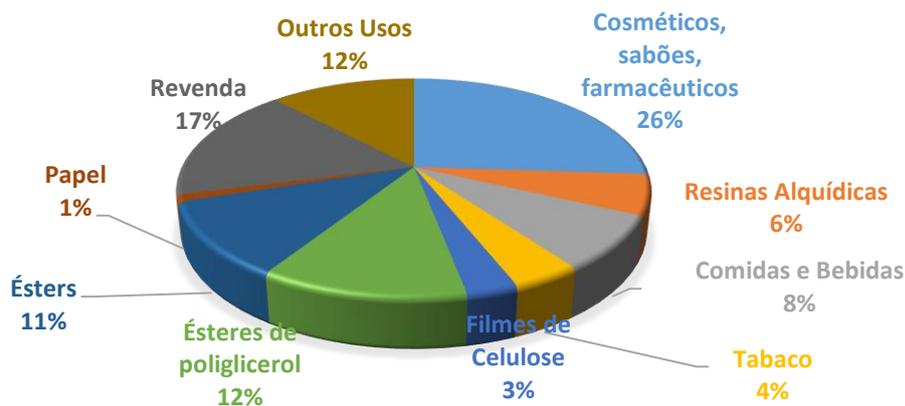


Figura 2. Distribuição do consumo de glicerol em diferentes produtos e indústrias.
Fonte: Adaptado de ARDI, AROUA e HASHIM et al. (2015).

Métodos de purificação da glicerina

Uma vez que o glicerol bruto obtido como subproduto no processo de transesterificação é composto por impurezas inerentes à produção, somente depois de purificado é que ele passa a ter valor comercial e pode ser utilizado na área de química fina e no setor alimentício.

Como a composição pode ser diferente dependendo da técnica utilizada na produção de biodiesel, o processo de purificação da glicerina é altamente dependente do destino final do glicerol e dependente dos efeitos das impurezas sobre o processo. A aplicação do glicerol em alimentos e indústria farmacêutica exige um alto grau de pureza; já para aplicações técnicas, a presença de alguns contaminantes é aceitável (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015).

De acordo com a literatura, os principais métodos capazes de purificar a glicerina bruta são a hidrólise ácida, emprego de resinas de troca iônica (catiônica ou aniônica), utilização de materiais adsorventes e a destilação (CHUN-HUI *et al.*, 2008).

O processo convencional de purificação da glicerina consiste inicialmente de um pré-tratamento para a separação das gorduras, sabão e outras impurezas orgânicas, seguido da remoção por filtração e/ou centrifugação. A purificação é finalizada utilizando a destilação a vácuo, descoloração e uma separação por adsorção utilizando carvão ou troca iônica seguida por evaporação e remoção de impurezas remanescentes (SDRULA, 2010).

As principais tecnologias utilizadas como etapa final de purificação do glicerol serão discutidas nos tópicos a seguir.

Neutralização e Remoção do metanol

O método mais comum utilizado como pré-tratamento no processo de purificação da glicerina é a neutralização, usualmente com ácido clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, que promove a remoção dos catalisadores usados na reação química e sabão proveniente da produção. O aspecto do glicerol bruto está intensamente relacionado à presença de sabão, que proporciona uma aparência viscosa e escura. A reação do ácido com o sabão produz ácidos graxos livres e a reação com o catalisador produz sal e água. Os ácidos graxos livres insolúveis e alguns sais podem ascender ao topo, sendo facilmente separados. Esse processo de acidificação separa o glicerol bruto em três camadas: ácidos graxos livres no topo, glicerol na camada intermediária e na parte inferior, sais inorgânicos (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015).

Com a neutralização, a pureza da glicerina pode aumentar para 99,5% se a destilação a vácuo ou a adsorção for aplicada em seguida (MARÇON, 2010).

Esta etapa deve ser efetuada para obter uma máxima separação de ácidos graxos; caso contrário, os ácidos graxos serão difíceis de separar durante as próximas etapas, além dos monoglicerídeos, os quais têm ponto de ebulição próximo ao glicerol. A presença de ácido butírico, valérico e caprótico conferem um cheiro desagradável à glicerina. Caso os mesmos sejam hidrolisados, formam ácidos graxos livres. Além disso, a presença de trimetileno glicol é difícil de separar da glicerina em virtude de apresentarem pressão de vapor similar.

Kongjao, Damronglerd e Hunson (2010) realizaram a acidificação do glicerol bruto derivado de um planta de éster metílico, usando H_2SO_4 variando o pH de 1 a 6 e concluíram que a acidificação aumenta o rendimento da camada rica em glicerol. Uma elevada pureza do glicerol (93,34%) foi obtida mantendo o pH igual a 1, com níveis relativamente baixos de contaminantes, após uma série de tratamentos químicos, como a neutralização com NaOH a $12,5 \text{ mol L}^{-1}$ e por tratamento físico. O alto conteúdo original de cinzas, água e, especialmente, matéria orgânica não glicerizada (MONG) foi removida com sucesso. Os ácidos graxos principais removidos foram o hexadecanóico, ácido dodecanóico e o tetradecanoato de metila.

Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) experimentaram a acidificação do glicerol com três ácidos diferentes: sulfúrico, fosfórico e acético, variando o pH na faixa de 1 a 6. Foi concluído que o tipo de ácido e o pH têm efeito significativo na composição do glicerol. O melhor resultado para o teor de glicerol, redução do teor de água e matéria orgânica não glicerizada, foi obtido com ácido fosfórico em pH 2,5. Neste estágio, o glicerol passou a possuir pureza de 82,9%, com 7% de cinzas, 8,5% de água e 1,6% de matéria orgânica não glicerizada.

Com uma proposta diferente, Javani e colaboradores (2012) submeteram o glicerol à saponificação e produziram fosfato de potássio como subproduto utilizando acidificação repetida. Isso fez parte de uma estratégia para economizar na produção de biodiesel, produzindo ácidos graxos livres de alta qualidade e glicerol, devido ao elevado preço dos produtos.

Tianfenget e colaboradores (2013) propuseram a acidificação do glicerol obtido através da produção do biodiesel por transesterificação, utilizando 5,85% de H_3PO_4 e obtiveram um aumento de volume de 40% a 70% na fase de glicerol puro a um pH de 5 ou 6. O tratamento adicional do glicerol usando destilação a vácuo resultou em um elevado grau de pureza de, aproximadamente, 98,10%.

O segundo passo no processo comum de purificação do glicerol é a evaporação para remoção do metanol. Na produção de biodiesel, metanol em excesso é utilizado para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos e aumentar o rendimento. No entanto, a toxicidade do metanol pode causar graves efeitos ao meio ambiente e à saúde pública, por isso, o excesso de metanol deve ser removido do glicerol e reciclado de volta ao processo (DHAR e KIRTANIA, 2009). O metanol é facilmente removido por evaporação a vácuo, operando geralmente de 50 a 90 °C. Evaporadores de filme descendentes são os mais indicados por promoverem um menor tempo de contato (XIAO, XIAO e VARMA, 2013).

A evaporação é efetuada em evaporadores de simples ou múltiplos efeitos, utilizando baixas pressões (46,7 mmHg no 1° efeito e 18,67 mmHg no 2° efeito). Este processo consome uma grande quantidade de energia que depende da capacidade da planta e dos custos de energia. A pureza do glicerol após a remoção do metanol é de, aproximadamente, 85% (ALVES *et al.*, 2013).

Purificação e Refino

Destilação

Após a neutralização e remoção do álcool, a glicerina com, aproximadamente, 85% de pureza é submetida a outros processos como destilação, purificação por troca iônica, por membranas e adsorção, a fim de aumentar sua pureza e refino.

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

temperatura e pressão são controladas a fim de evitar a degradação ou polimerização da glicerina, que ocorre acima de 240 °C (XIAO, XIAO e VARMA, 2013).

Durante a evaporação da água ocorre a concentração do glicerol e do sal e, para evitar incrustações, o sal cristalizado deve ser removido continuamente do equipamento pelo fundo do evaporador por uma centrífuga. A glicerina sobrenadante é armazenada e pode ser vendida como glicerina de grau técnico (OPPE, SALVAGNINI e TAQUEDA, 2007).

Este processo é usado para separar substâncias de alto ponto de ebulição e alto calor sensível, solúveis tanto na água quanto na glicerina e retira os resíduos de água, sais, matéria orgânica não glicerinada e outras impurezas. A glicerina precisa ser aquecida previamente até uma temperatura e uma pressão de vapor superiores à pressão parcial dos vapores de glicerol no destilador. Os processos de desodorização e descoloração com carvão ativado são realizados, seguidos de filtração e armazenagem do produto (GERVAJIO, 2007).

Ruymbeke (1896) desenvolveu uma patente que foi a primeira a propor um sistema de destilação para a glicerina bruta oriunda da indústria de sabão e obteve neste processo glicerol em grau estabelecido pela Farmacopéia Americana (acima de 96%). O processo consiste, primeiramente, na remoção da água do resíduo de glicerol e, em seguida, na destilação em duas etapas sob condições de vácuo. Na primeira destilação, os sais contidos inicialmente no resíduo são removidos pelo fundo do destilador e para a obtenção do glicerol com maior grau de pureza, é realizada a segunda destilação.

OOI e colaboradores (2004) apresentaram um trabalho de recuperação da glicerina originada de uma planta de produção de ésteres metílicos de óleo de palma. O processo de recuperação consistiu de tratamentos químicos e físicos seguidos de refino subsequente por destilação. As amostras de glicerol bruto foram submetidas inicialmente à acidificação com solução de ácido sulfúrico a 6%, seguida de filtração. As amostras foram então decantadas para recuperar os ácidos graxos brutos e as soluções aquosas de glicerina resultantes foram neutralizadas com solução de hidróxido de sódio a 50%. Subsequentemente, foram evaporadas para concentrar as soluções de glicerina. O sal cristalizado foi removido por decantação. Posteriormente, as soluções foram submetidas à extração por solvente e novamente filtradas para remover o sal residual. Finalmente, as soluções de glicerina foram evaporadas para obter a glicerina concentrada. Os autores concluíram que a glicerina recuperada apresentou teor mais alto de glicerol (51,4% vs. 17,7%), maior teor de água (8,9% vs. 5,9%), maior teor de MONG (matéria orgânica não glicerinada) (25,9% vs. 17,7%), porém menor percentual de cinzas

(13,8% vs. 58,7%) que as amostras iniciais de glicerina. Os autores também concluíram que esse processo de recuperação é particularmente adequado para recuperar glicerina bruta de fontes diluídas (com 10% a 20% de glicerol) com alto percentual de NaCl (60% - 70%), tais como rejeitos de glicerina.

Yong e colaboradores (2001) recuperaram o glicerol oriundo de uma planta de éster metílico de óleo de palma de amêndoa. Em média, 141,8 g (14,2%) de glicerina destilada (97% de pureza) foram recuperados a partir de 1 kg de resíduo de glicerol por destilação a vácuo simples a 120 °C -126 °C e pressão de $4,0 \times 10^{-1} - 4,0 \times 10^{-2}$ mbar. O pH para a destilação foi mantido menor que 5, a fim de evitar a formação de espuma. As características da glicerina destilada foram: 96,6% de glicerol, 0,03% de cinzas, 1% de água, 2,4% de matéria orgânica não glicerinada e pH 3,5.

Uma rota alternativa para a desidratação da glicerina é a destilação azeotrópica heterogênea usando tolueno como solvente. Esta destilação é feita a baixas temperaturas e à pressão atmosférica, reduzindo o gasto de energia para a geração do vácuo (LIMA, 2010).

Purificação por troca iônica

O processo de troca iônica representa o melhor avanço na produção de glicerina de alta qualidade e é largamente utilizado para purificação da glicerina bruta, devido a sua simplicidade e baixo consumo de energia, pois consiste na passagem da glicerina por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátions e ânions fortes. Esses leitos de troca iônica funcionam com eficiências de 90% de remoção para soluções aquosas diluídas de glicerol, contendo de 20 a 40% de material glicérico. Várias resinas estão disponíveis no mercado para esse fim (MARÇON, 2010). Com a passagem do subproduto por esses sucessivos leitos de resinas, há a eliminação de traços de ácidos graxos livres, cor, odor e outras impurezas minerais presentes (MENDES e VALDÉS, 2012).

Carmona e colaboradores (2009) utilizaram a resina comercial Amberlite 252 e obtiveram o parâmetro de equilíbrio do sistema Na^+/H^+ e K^+/H^+ , evidenciando a possibilidade de remoção de íons de sódio e potássio presentes na glicerina ao utilizar o processo de troca iônica. Devido ao alto teor de sal, esse processo não é dispendioso e, para que a purificação seja viável, as questões relativas ao método de troca iônica, como fixação de ácidos graxos, óleos e sabões, e a grande quantidade de água residual produzida devem ser aperfeiçoadas (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Lopes e colaboradores (2014) apresentaram uma rota de purificação de glicerina obtida em processo de transesterificação alcalina metálica de óleos residuais de soja, submetendo a glicerina a processos de pré-purificação através de lavagem com solvente, acidificação e neutralização, seguida de purificação com carvão ativo e resinas catiônicas e aniônicas. Após a purificação, as amostras de glicerina foram caracterizadas pelo teor de glicerol, alcalinidade, teor de cinzas, cloretos, umidade e cor, obtendo-se como melhor resultado um teor de glicerol de $94,19 \pm 1,46$ na glicerina proveniente de óleo de soja usado. Os processos de troca iônica foram eficientes na remoção de sais e de pigmentos que não foram removidos na pré-purificação. Houve uma excelente redução de cor das amostras e um grande aumento na quantidade de glicerol, comparando-se as amostras de glicerina bruta com as amostras de glicerina purificadas com as resinas de troca iônica.

Tecnologia de separação por membrana

Outro caminho muito simples que pode ser aplicado ao biodiesel, geralmente usado para a extração de componentes líquidos orgânicos solúveis em água, é a separação por membranas. É uma tecnologia emergente, identificada como uma solução viável, que proporciona uma alternativa para a purificação do glicerol. Nesta tecnologia, membranas porosas hidrofóbicas são usadas como barreiras que separam as duas fases, limitam o transporte de várias espécies químicas de uma forma seletiva e facilitam o contato e a transferência de massa entre as duas fases (DUBÉ, TREMBLAY e LIU, 2007).

A ampla gama de aplicações e vantagens das membranas tem atraído pesquisadores a desenvolver novos métodos de purificação do glicerol. No entanto, a aplicação dessa tecnologia ainda é falha pois, apesar da vantagem do baixo consumo de energia, algumas desvantagens não foram estudadas extensivamente como, por exemplo, a fixação da membrana, durabilidade e disponibilidade das membranas adequadas para operações específicas (SONI *et al.*, 2009).

Mah e colaboradores (2012) investigaram as condições para remoção de ácido oleico e óleo de palma de soluções de glicerol através do processo de membrana de ultrafiltração. Foi utilizada nos experimentos, uma membrana comercial GEPVDF, de diâmetro de poro de 30 kDa. Foram investigadas as concentrações de ácidos e óleo de palma, pH sobre o fluxo de membrana e capacidade de rejeição. Os resultados indicaram que a membrana é capaz de remover o óleo de palma e o ácido oleico da solução de glicerol.

Medeiros e colaboradores (2015) estudaram a purificação da glicerina industrial, utilizando processos com membranas de ultrafiltração com diâmetros de poros de 5 kDa, 20 kDa e 0,05 μm , em pressões de 1, 2 e 3 bar à temperatura de 60 °C. Os resultados mostraram que, nas condições em que os ensaios foram conduzidos, a membrana de 5 kDa a 3 bar apresentou o maior teor de glicerol purificado. Porém, os resultados não se mostraram conclusivos para a purificação da glicerina com as membranas utilizadas. A purificação do glicerol por meio da ultrafiltração não atingiu valores de concentração próxima da glicerina pura.

Purificação por adsorção

A adsorção desponta como uma técnica promissora e reconhecida para a remoção dos contaminantes presentes na glicerina, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, por ser eficiente e econômica para operar à temperatura e pressão ambiente, bem como regenerar o adsorvente gasto, além de possuir ampla disponibilidade e seletividade de alguns adsorventes (WANG, 2001). Assim, há grande interesse na utilização de processos alternativos como a adsorção e, para remover os compostos oleaginosos, diferentes adsorventes podem ser aplicados como quitosana modificada ou não modificada, bentonita, argilas minerais, óxidos de metal e carvão ativado (OKIEL *et al.*, 2011).

A adsorção, geralmente, é o passo final para refinar o glicerol, sendo utilizado na remoção da coloração e de odores existentes, bem como alguns componentes de ácidos graxos (SALVADOR, MACHADO e SANTOS, 2006).

Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) realizaram um pré-tratamento com acidificação e extração com solvente polar e posteriormente, adsorção em carvão ativado em escala laboratorial e temperatura ambiente, para purificação de glicerol bruto derivado do processo de produção do biodiesel de óleo residual. Na fase de adsorção, carvão ativado foi misturado com glicerol bruto em diferentes proporções (40-200 g/L de glicerol), agitados a 200 rpm durante 3 h. Em seguida, a mistura foi submetida a filtração a vácuo para remoção do carvão ativado. Foi obtido, através dos experimentos realizados, glicerol com uma pureza relativamente elevada (~ 96,2%), de cor clara, usando as três fases sequenciais de purificação. O carvão ativado removeu 99,7% da cor do glicerol.

Mota e colaboradores (2012) avaliaram três tipos de adsorventes nas mesmas condições de concentração e temperatura para selecionar o melhor na purificação da glicerina.

Os adsorventes foram carvão ativado, sílica gel e alumina. Os testes de comparação foram realizados em condições padrão (1% p/p adsorvente, 40 °C, 750 rpm). Amostras líquidas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min e, em seguida, foram submetidas à filtração a vácuo para remoção do adsorvente. Foi verificado também o efeito da temperatura de adsorção (faixa de 40 a 80 °C). Com a análise dos resultados, notou-se que a alumina, a sílica gel 60 e o carvão ativado, conseguiram remover as impurezas presentes na glicerina bruta, tais como matéria orgânica e polímeros do glicerol. O teor de glicerol teve um aumento significativo com o uso do carvão ativado (cerca de 10%). Observou-se que houve um decréscimo da quantidade de remoção das impurezas da glicerina com o aumento de temperatura de 40 para 80 °C. O melhor resultado encontrado foi para carvão ativado a 2% e 60 min de contato, a 40 °C, obtendo 96,2% de pureza e remoção total da cor.

Dhabhai e colaboradores (2016) exploraram um procedimento sequencial para purificação do glicerol bruto que incluiu saponificação, acidificação, neutralização, filtração por membrana, extração com solvente e, por fim, adsorção com carvão ativado. Após a realização dos procedimentos de pré-purificação, as amostras de glicerina bruta sofreram tratamento com carvão ativado para remoção total da cor e outras impurezas. Obteve-se após os experimentos, uma glicerina com pureza de 97,5% e remoção da água, metanol, sal e cor, além de possível remoção dos ácidos graxos tais como ácido láurico e mirístico.

Comparação das Tecnologias de Purificação do Glicerol

De forma resumida, a Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens das tecnologias usadas na purificação do glicerol.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens das tecnologias usadas na purificação do glicerol.

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Referências
Destilação a vácuo	<ul style="list-style-type: none"> - Método estabelecido - Produção de glicerol de alta qualidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Exigência de alta energia - Inviável para pequenas e médias empresas - Alta manutenção - Sensível para variações na alimentação 	<p>Gerpen, 2005 Javani <i>et al.</i>, 2012 Kong <i>et al.</i>, 2016</p>
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo inerente - Facilidade de ampliação da unidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Lavagem com água requer tratamento - Inviável para glicerol com alto teor de sal 	<p>Carmona <i>et al.</i>, 2009 Ortega <i>et al.</i>, 2016</p>
Filtração com membrana	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa exigência energética - Simplicidade de operação - Facilidade de ampliação e controle da unidade - Compatível com meio ambiente - Grande flexibilidade de operação 	<ul style="list-style-type: none"> - Não totalmente otimizado para escala industrial - Pouco explorada - Desvantagens ainda não foram estudadas 	<p>Jeromin <i>et al.</i>, 1996 Ardi <i>et al.</i>, 2015 Zeynep <i>et al.</i>, 2016</p>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> - Redução da cor - Remoção de matéria orgânica e polímeros - Simplicidade de projeto e operação 	<ul style="list-style-type: none"> - Ineficiente para remover outras impurezas 	<p>Humson <i>et al.</i>, 2013 Largitte e Pasquier, 2016 Uddin, 2017</p>
Tratamento Químico	<ul style="list-style-type: none"> - Usado como um pré-tratamento (neutralização) - Produz subproduto de alta qualidade (ácidos graxos) - Remoção de sabões 	<ul style="list-style-type: none"> - Acidificação repetida resultaria em baixo rendimento de glicerol - Requer mais purificação para produzir glicerol alta qualidade 	<p>Cai <i>et al.</i>, 2013 Dhabhai <i>et al.</i>, 2016</p>

A Tabela 3 compara as propriedades purificadas do glicerol bruto utilizando os diferentes métodos de purificação.

Tabela 3. Comparação das propriedades do glicerol bruto purificado por diferentes tecnologias.

Técnica	% Glicerol	Referências
Destilação a vácuo	51,4	Ooi <i>et al.</i> , 2004
	96,6	Yong <i>et al.</i> , 2001
Troca iônica	94,19	Lopes <i>et al.</i> , 2014
Filtração com membrana	89,6	Medeiros <i>et al.</i> , 2015
Tratamento Químico	93,3	Kongjao <i>et al.</i> , 2010
Adsorção	96,2	Mota <i>et al.</i> , 2012
	96,2	Manosak <i>et al.</i> , 2011
Tratamento Químico e Adsorção	97,5	Dhabhai <i>et al.</i> , 2016

Conversão química e biológica do glicerol bruto para produtos de alto valor agregado

Uma alternativa promissora para a utilização do excesso de glicerol, oriundo da produção de biodiesel, é sua transformação em produtos de alto valor agregado e economicamente viáveis com diversas aplicações industriais, incluindo plásticos, produtos químicos, combustíveis, geração de calor, entre outros. Essa transformação do glicerol bruto se dá por reações como oxidação, desidratação, acetilação, transesterificação, modificação de vapor, hidrogenólise e eterificação (PAGLIARO e ROSSI, 2008; TALEBIAN, 2014; BAGHERI, JULKAPLIN e YEHYE 2015).

Um consórcio europeu iniciou um projeto denominado GRAIL, "Abordagem de Biorefinaria de Glicerol para a Produção de Produtos de Alta Qualidade de Valor Industrial", com 15 parceiros de 9 países diferentes em 2013, com o objetivo de encontrar soluções e tecnologias para utilizar o glicerol e transformá-lo em produtos benéficos usando técnicas de biorrefinaria (GRAIL, 2013)

Recentemente, muita pesquisa se concentrou na utilização de glicerol na geração de vários compostos químicos, na síntese de hidrogênio, como aditivos de combustível, como substrato para fermentação, como ração animal, para geração de metanol, em tratamentos de

águas residuais e muitos outros (ANITHA, 2016). As seções a seguir discutem as valorizações do glicerol que estão atualmente em uso ou estão sob consideração.

Existe uma grande variedade de produtos químicos que podem ser preparados utilizando glicerol como matéria-prima, tais como 1,2- propanodiol, 1,3-propanodiol, ácido succínico, poliésteres, ácido láctico, poligliceróis, entre outros (LEONETI, ARAGÃO-LEONETI e OLIVEIRA, 2012).

A reação de hidrogenólise catalítica do glicerol produz o composto conhecido comercialmente como propilenoglicol (1,2 e 1,3 propanodiol) que possui as mais variadas aplicações, onde se destaca sua ação como anticongelante para combustíveis e como monômero na produção de polímeros (MARÇON, 2010).

O glicerol pode ser utilizado ainda como matéria prima para produção de etano e propano, compostos oxigenados valiosos, ácido glicérico e dihidroxiacetona. Estes são utilizados como compostos intermediários para a síntese de produtos químicos finos e de polímeros e constitui o principal ingrediente ativo em preparações de protetor solar para a pele (HU et al., 2010).

Os éteres preparados com o próprio glicerol têm muitas das propriedades do glicerol, como solubilidade em água, álcool e outros solventes polares. O processo de eterificação produz compostos menos viscosos e polares. O principal método de eterificação do glicerol é a reação com alcenos, catalisada por ácidos. Pode ser realizado também por meio da síntese de Williamson (que envolve uso de alcóxidos e agentes alquilantes) e eterificação com álcoois (MOTA *et al.*, 2012).

O DHA (1,3-di-hidroxiacetona), principal ingrediente ativo nas preparações de bronzeamento artificial da pele e um precursor importante para a síntese de diversos produtos químicos finos, atualmente tem sido produzido por fermentação microbiana de glicerol sob ação de gluconobactérias (WANG *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, a demanda por hidrogênio tem aumentado rapidamente devido ao seu potencial de crescimento como combustível, devido ao seu excelente desempenho na queima e também por causa dos avanços em aplicações na célula de combustível. Reforma de fase aquosa e de vapor são os métodos mais utilizados para converter o glicerol em hidrogênio (LIN, 2013; DOU *et al.*, 2014).

A partir da oxidação catalítica do glicerol, pode-se produzir ácido fórmico, um produto químico amplamente utilizado nas indústrias químicas, agrícolas, têxteis, couro, farmacêuticos, e borracha (XU *et al.*, 2014).

O aldeído acrílico (acroleína) pode ser obtido da desidratação da glicerina e empregado na síntese de ácido acrílico e seus ésteres, polímeros superabsorventes e detergentes. Essa nova rota potencializa a sustentação de produção e comercialização da acroleína (CHAI *et al.*, 2016; GINJUPALLI *et al.*, 2014).

Processos como fermentação, hidrogenólise ou desidroxilação do glicerol, produzem o composto 1,3-propanodiol, matéria-prima muito utilizada para produção de lubrificantes, polímeros, bem como na fabricação de solventes e adesivos (GONG *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2010; DURGAPAL *et al.*, 2014).

Vários sistemas catalíticos viáveis tem sido desenvolvidos para realizar a acetalização do glicerol para obtenção de acetais. É feita através da reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, sob ação de catalisadores ácidos (PAWAR *et al.*, 2014). Quando esta mesma reação é realizada com acetona forma-se como único produto o solketal, que adicionado à gasolina é capaz de diminuir a formação de goma e aumentar a octanagem (TORRES *et al.*, 2012).

A esterificação, reação da glicerina com ácido acético em presença de catalisadores ácidos, é uma das mais promissoras abordagens para utilização do glicerol e resulta na produção de mono, di e triacetatos de glicerol. Os monoésteres de glicerol podem ser usados como emulsificantes nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. A diacetina é utilizada como plastificante, agente de amaciamento, solvente para as resinas e derivados de celulose, como a nitrocelulose. A triacetina é usada como solvente, antimicrobiano e agente emulsionante (HU *et al.*, 2015).

Diversos compostos podem ser produzidos a partir da oxidação do glicerol, como por exemplo: ácido glicérico e tartrônico, di-hidroxiacetona, hidróxi-pirúvico e ácido mesoxálico. Além disso, novos produtos como ácido oxálico, hidroxietanóico e fórmico, podem ser formados com a quebra da ligação carbono-carbono (OLMOS *et al.*, 2016).

Novas tecnologias tem sido desenvolvidas e a bioconversão de glicerol bruto a espumas de poliuretano, biopolióis, poliglicerol e pigmentos expõe uma abordagem mais sustentável em relação à conversão (GARLAPATI, SHANKAR e BUDHIRAJA, 2016).

Há um grande interesse na utilização da glicerina bruta na alimentação animal devido seu alto valor energético e tem surgido como uma fonte alimentar alternativa para substituição,

em partes, dos concentrados energéticos da ração, principalmente o milho (MENTEN *et al.*, 2008; FÁVARO, 2010). A glicerina comumente utilizada é de média pureza, contendo aproximadamente 812 g de glicerol, 47,6 g de cinzas, 0,3 g de metanol, 0,1 g de proteína bruta, 3,3 g de extrato etéreo, 232 g de água, 11634,4 mg/kg de sódio, 79,1 mg/kg de potássio, 35,8 mg/kg de cálcio, 16,3 mg/kg de magnésio, 239,8 mg/kg de fósforo e 3656 cal/g de energia (ALMEIDA, 2014).

Muitos são os estudos da transformação química do glicerol puro, mas poucos mostram o uso do glicerol bruto, oriundo do processo de produção de biodiesel. Embora potencialmente sustentado por novas aplicações, a transformação do glicerol bruto por vias químicas ainda é um objeto de estudo que necessita de uma investigação adicional e seus custos ainda não podem ser comparados com os custos de purificação do glicerol (SKRZYNSKA *et al.*, 2014).

Conclusões

Os principais avanços na busca por fontes energéticas renováveis têm feito crescer rapidamente a indústria de biodiesel, produzindo também o subproduto glicerol em grandes quantidades. Os baixos preços do glicerol têm afetado adversamente a economia do biodiesel e gerado um acúmulo desse subproduto que não tem um destino.

A tecnologia de purificação do glicerol oferece oportunidades promissoras para utilização do glicerol em produtos alimentícios, farmacêuticos e de cosméticos. Numerosas pesquisas estão sendo desenvolvidas nesse sentido, no entanto, os esforços ainda constituem uma solução a longo prazo para sustentar a capacidade de produção de biodiesel e o consequente acúmulo de glicerol.

Atualmente, a destilação a vácuo é um processo de alto custo financeiro com intensiva demanda energética, mas ainda permanece como o método principal de purificação do glicerol. Os métodos alternativos mais econômicos como a tecnologia de separação por membranas, são vistos como tecnologias emergentes que tem dado resultado positivo, todavia foram pouco explorados e exigem um desenvolvimento contínuo para torná-los economicamente e operacionalmente viáveis. A adsorção com carvão ativado é uma técnica promissora e extremamente favorável, devido ao baixo custo, simplicidade de projeto e operação.

A melhoria dos métodos de purificação do glicerol capazes de produzir uma glicerina de alta pureza, provavelmente será incorporada em usinas de biodiesel como parte de uma

estrutura sustentável e acredita-se que a produção e utilização de novos produtos oriundos da glicerina purificada, possam diminuir e agregar valor na quantidade de glicerina ofertada no mercado.

Contudo, o glicerol bruto não só pode ser refinado para glicerol de alta pureza, que é uma matéria prima versátil para várias aplicações, mas também pode ser convertido diretamente em produtos químicos de alto valor agregado por vias químicas e biológicas.

Referências

ADHIKARI S.; FERNANDO S.; HARYANTO A.; A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. **Energy Fuel**. v. 21(4), p. 2306, 2007.

ALDIGUIER A.S.; ALFENORE S.; CAMELEYRE X.; GOMA G.; URIBELARREA J.L.; GUILLOUET S.E.; MOLINA-JOUVE, C.; Synergistic temperature and ethanol effect on *Saccharomyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. **Bioprocess Biosyst Eng**. v. 26, p. 217-22, 2004.

ALMEIDA, M. T. C., **Glicerina bruta associada a aditivos na alimentação de bovinos de corte**. 63 f. Dissertação – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2014.

ALVES, M. J.; NASCIMENTOS, M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M.; Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**. v.58, p.15–20, 2013.

ANITHA, M.; KAMARUDIN S. K.; KOFLI, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal** v. 295, p. 119–130, 2016.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), **Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2015.

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. DE F.; FERREIRA, J. P.; Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v.2, n.1, p.141-146, 2012.

APPLEBY, D. B.; *Glycerol*. Apud G. Knothe, J. Krahl & J. Van Gerpen (Eds.), *The Biodiesel Handbook* (pp. 264-275). Champaign, Illinois, United States of America: **American Online Chemists Society (AOCS) Press**, 2005.

ARDI, M.S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A.; Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 42, p. 1164–1173, 2015.

BAGHERI, S., JULKAPLIN, N. M.; YEHYE, W. A.; Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.41 p. 113–127, 2015.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDR, F.; Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, **Green Chemistry**, v.10, p. 13–30, 2008.

BERTOZZO, F.; LUCAS JÚNIOR, J.; LARA, A. C. C., Glicerina: Um resíduo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6. Montes Claros **Anais eletrônicos**, 2009. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/316.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2016.

BOLAJI, B.O.; HUAN, Z.; Ozone depletion and global warming: case for the use of natural refrigerant – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18, p. 49–54, 2013.

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

CAI, T.; HUA ZHAO, L. H.; LIAO, K., Purification of crude glycerol from waste cooking oil based biodiesel production by orthogonal test method. **China Pet. Proc. Petrochem. Technol.**, v.15, p.48–53, 2013.

CARMONA M.; VALVERDE J. L.; PEREZ A.; WARCHOL J.; RODRIGUEZ J. F. R.; Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion Exchange: sodium removal Part I. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v.84, p.738-744, 2009.

CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B.; **Sustainable production of acrolein: chemical technology**. 5.ed.. New York: John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em 31 Maio 2016.

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

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

D'AGOSTO, M.D.A.; VIEIRA DA SILVA, M.A.; DE OLIVEIRA, C.M.; FRANCA, L.S.; DA COSTA MARQUES, L.G.; SOARES MURTA, A.L.; *et al.* Evaluating the potential of the use

of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 807–817, 2015.

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

DHABHAI, R., AHMADIFEIJANI, E., DALAI, A. K., REANEY, M., Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology**. v. 168. p.101–106, 2016.

DHAR, B. R.; KIRTANIA, K.; Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a Distillation Column: A Simulation Study. **Chemical Engineering Research Bulletin**, n.13, p.55-60, 2009.

DOU, B.; SONG, Y.; WANG, C.; CHEN H.; XU Y.; Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel by product glycerol: *Issues and challenges*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 30, p.950–960, 2014.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY A. Y.; LIU, J. A.; Novel membrane reactor for the continuous production of biodiesel. **Bioresource Technology**, n.98, p.639–647, 2007.

DURGAPAL, M.; KUMAR, V.; YANG, T. H.; LEE, H. J.; SEUNG, D.; PARK, S., Production of 1,3-propanediol from glycerol using the newly isolated *Klebsiella pneumoniae* J2B, **Bioresour. Technol.** v. 159, p. 223–23, 2014.

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

FLORIDES, G. A.; CHRISTODOULIDES, P.; MESSARITIS V.; Reviewing the effect of CO₂ and the sun on global climate. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.26, p.639–651, 2013.

GARLAPATI, V.K.; SHANKAR, U.; BUDHIRAJA, A.; Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. **Biotechnology Reports** v.9, p 9–14, 2016.

GERPEN, J.V., Biodiesel processing and production. **Fuel Process Technol.** v. 86, p. 1097–107, 2005.

GERVAJIO, G. C.; **Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil**. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, v.5, 5th ed., John Wiley & Sons, N. Y., p. 33-83, 2007.

GINJUPALLI, R.S.; MUGAWAR, S.; RAJAN P. N.; KUMAR BALLA P.; KOMANDUR C.V.R., Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over tungstated zirconia catalysts, **Appl. Surf. Sci.** v. 309, p. 153–159, 2014.

GONG, L.; LU, Y.; DING Y.; LIN R.; LI, J.; DONG, W.; WANG, T.; CHEN, W.; Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, **Appl. Catal. A**. v. 390, p. 119–126, 2010.

GONG, L.; LU, Y.; DING Y.; LIN R.; LI, J.; DONG, W.; WANG, T., CHEN, W., Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst, **Chin. J. Catal.** v. 30, p. 1189–1191, 2009.

GRAIL PROJECT, Glycerol Biorefinery Approach for the Production of High Quality Products of Industrial Value. In: <http://www.grail-project.eu/>. Acesso em: 31 maio 2016.

HERNÁNDEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. J.; LÓPEZ, D., Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines. **Fuel**. v. 92, p. 130–136, 2012.

HERVÉ, G.; YVES, D.; AGNETA F.; Biofuels and world agricultural markets: outlook for 2020 and 2050. **INTECH Open Access Publisher**, 2011.

HU, W.; KNIGHT, D.; LOWRY, B.; VARMA, A.; Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt–Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions, **Ind. Eng. Chem. Res.** v.49, p. 10876–10882, 2010.

HU, W.; ZHANG, Y.; HUANG, Y.; WANG, J.; GAO, J.; XU, J.; Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. **Journal of Energy Chemistry** v. 24 p. 632–636, 2015.

JAVANI A.; HASHEMINEJAD M.; TAHVILDARI K.; TABATABAEI M.; High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: a strategy to economize biodiesel production. **Bioresource Technology** v.104, p. 788-790, 2012.

JEROMIN L.; JOHANNISBAUER W.; BLUM S.; SEDELIES R.; MOORMANN H.; HOLFOTH B.; et al.; Process for the purification of glycerol water. **Google Patents**; 1996.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V.; Glycerine: a key cosmetic ingredient. New York: Marcel Dekker, **Cosmetic science and technology series**, v. 11, p. 460, 1991.

KENKEL, P.; HOLCOMB, R., Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel. English BC, Menard J, Jensen K, editors. **Integration of agricultural and energy systems**. Atlanta, Georgia: Global Bioenergy Partnership; 2008.

KIRK-OTHMER, E. T.; Glycerol. In: American Society of Chemistry. Encyclopedia of chemical technology. 5. ed. New York: John Wiley, 2007. Disponível em: **Wiley.com**. Acesso em: 31 maio 2016.

KNOTHE G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; **Manual do Biodiesel**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2006.

KONG, L.; XU, J.; XU, B.; XU, S.; YANG, B.; ZHOU, Y.; LI, Y.; LIU, D., Vapor–liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation. **Fluid Phase Equilibria**. v. 415, p. 176-183, 2016.

KONGJAO S.; DAMRONGLERD S.; HUNSOM M.; Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl esterplant. **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 27, p. 944-949, 2010.

LARGITTE, L., PASQUIER, R., A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, **Chemical Engineering Research and Design**, v.109, p.495-504, 2016.

LEONETI, A. B.; ARAGAO-LEONETI, V, OLIVEIRA, S. V. W. B.; Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of um refined glycerol. **Renewable Energy**, n.45, p.138–45, 2012.

LIMA, A. A. S.; **Projeto de uma Unidade Piloto para Purificacao de Glicerina Via Destilação**. 57f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceara, Fortaleza, 2010.

LIN, Y.; Catalytic Valorization of Glycerol to Hydrogen and Syngas, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p. 2678, 2013.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L.; Purificação da glicerina residual obtida na produção de Biodiesel a partir de óleos residuais. **Rev. Virtual Química**, v.6, p. 1564-1582, 2014.

LÓPES, F.D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H.; Glicerol. In: **Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

MAH, S. K., LEO, C. P., WU, T. Y. P., CHAIS. S. K., A feasibility investigation on ultrafiltration of palm oil and oleic acid removal from glycerin solutions: Flux decline, fouling pattern, rejection and membrane characterizations, **Journal of Membrane Science**, v.56, p.89-245, 2012.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M.; Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Processing Technology**, n.92, p.92–99, 2011.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F.; Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n.11, p.1300-1311, 2007.

MARÇON, R. O.; **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal**. 122f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins–UFT, Palmas, 2010.

MEDEIROS J. F.; KAJIHARA V. Y.; BERNI J. V.; ALMEIDA F. N.; GOMES M. C. S.; PEREIRA N. C.; Purificação de glicerina utilizando membranas cerâmicas. Congresso Brasileiro de sistemas particulados. **XXXVII ENEMP**. Universidade de São Carlos, 2015.

MENDES, D. B.; VALDÉS, J. C.; Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.13, n.20, p.01-XX, jul./dez. 2012.

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

MING, T.; RICHTER, R.; LIU, W.; CAILLOL, S.; Fighting global warming by climate engineering: is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p. 792–834, 2014.

MORRISON, L. R.; Glycerol. Apud: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Kirk-Othmer: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, Dec. 1994.

MOTA R. M.; ALMEIDA, C. G. R.; AMAZONAS, C. S. A.; RAMOS, A. L. D.; Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de Biodiesel. **5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Salvador-Bahia, 2012.

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

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y., Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egypt. J. Petrol.**, v. 20, p. 9-15, 2011.

OLMOS, C. M.; CHINCHILLA, L. E.; RODRIGUES, E. G.; DELGADO, J. J.; HUNGRIA, A. B.; BLANCO, G.; PEREIRA, M. F. R.; ORFAO, J. J. M.; CALVINO, J. J.; CHEN, X.; Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria- zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol, **Applied Catalysis B, Environmental** Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.050>, Acesso em 04 abr. 2016.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH, A. H.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W. M. Z.; J. Glycerol Residue: A rich source of glycerol and médium chain fatty acids. **Journal of Oleo Science**, v.53, n.1, p.29-33, 2004.

OPPE, E. E. G.; SALVAGNINI, W. M.; TAQUEDA, M. E. S.; Redução da demanda energética na desidratação da glicerina obtida. **8º Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica de Engenharia Química**, São Paulo, 2007.

ORTEGA, M. D. V., PULIDO, J. M. O., FERREZ, A. M., Ion exchange system for the final purification of olive mill wastewater: Performance of model vs. real effluent treatment, **Process Safety and Environmental Protection**, v.103, Part B, p.308-314, 2016.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M.; Future of Glycerol, New Usages for a Versatile Raw Material, **RSC Publishing, (Green Chemistry Book Series)**, Chapter 1. Cambridge, 2008.

PAWAR, R. R.; JADHAV, R. R.; SUMIT, V.; HARI, C. B.; Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 61–66, 2014.

RAHMAT, N; A. Z, ABDULLAH; MOHAMED, A. R.; Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable**, n.14, p.987–1000, 2010.

RUYMBEKE J. V.; Process of purifying candle crude glycerin. **Google Patents**; 1896.

SALVADOR, Á. F.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P.; Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, Brasília, 2006.

SDRULA N. A.; study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination**; v.50, p.1070–2, 2010.

SHEN, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; KISHIDA, H.; Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.48, p.8920–8925, 2009.

SILVA, G. P.; et al. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology advances**, v.27, p.30-39, 2009.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T.; A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plant using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, v.35, n.6, p. 2493–2504, 2010.

SKRZYNSKA, E.; GRABOWSKA, A.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F.; Crude Glycerol as a Raw Material for the Liquid Phase Oxidation Reaction, **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 245-257, 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; RYHLE, B. C.; **Química Orgânica**. 9. ed. p. 372-373, Rio de Janeiro: LTC. v.2; 2009.

SONI, V.; ABILDSKOV J.; JONSSON G.; GANI R.; A general model For membrane-based separation processes. **Computers & Chemical Engineering**, v.33, n°3 p.644–659, 2009.

TAHERZADEH, JM; ADLER, L; LIDÉN, G.; Strategies for enhancing fermentative production of glycerol – a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v.31, p.53-66, 2002.

TAKASE, M.; ZHAO, T.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; YANG, L.; *et al.* An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 495–520, 2015.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; VEH H. H.; Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.40, p. 28-59, 2014.

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

TIANFENG, C.; HUIPENG L.; HUA Z.; KEJIAN, L.; Purification of Crude Glycerol from Waste Cooking Oil Based Biodiesel Production by Orthogonal Test Method. **China Petroleum Processing & Petrochemical Technology**, n.15, p.48–53, 2013.

TORRES, M. D.; JIMÉNEZ-OSÉS, G.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; SANTOS, M. D. L.; Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends. **Fuel** v. 94, p. 614–616, 2012.

UDDIN, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, **Chemical Engineering Journal**, v.308, p.438-462, 2017.

VAN GERPEN, J; SHANKS B; PRUSZKO R; CLEMENTS, D; KNOTHE G.; Subcontractor report. **Biodiesel ProdTechnol**, p.1-52, August 2002 – January 2004.

WANG, J.; ZHANG, M.; ZHENG, Z.; YU, F.; JI, J., The indirect conversion of glycerol into 1,3-dihydroxyacetone over magnetic polystyrene nanosphere immobilized TEMPO catalyst, **Chemical Engineering Journal**. v. 229, p. 234–238, 2013.

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.

WEN, Z.; New Uses for Crude Glycerin From Biodiesel Production, **Lowa State University, Center for Crops Utilization Research**, 2012.

XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A.; A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstock in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study," **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n.52, p.14291-14296, 2013.

XU, J.; ZHAO, Y.; XU, H.; ZHANG, H.; YU, B.; HAO, L.; LIU, Z., Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)₄/r-GO in the presence of FeCl₃. **Applied Catalysis B**. v. 154–155, p. 267–273, 2014.

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

ZEYNEP, S., KESKIN, S., Computational Screening of MOF-Based Mixed Matrix Membranes for CO₂/N₂ Separations, **Journal of Nanomaterials**, v.12, 2016.