

Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento

Danylo Bezerra Mendes¹

Juan Carlos Valdés Serra²

Resumo

Devido ao aumento na produção de biodiesel, um excedente de glicerina será lançado ao mercado. Sabe-se que em torno de 10% do volume de matéria-prima inicial do processo de transesterificação será convertido em glicerina e essa necessita de tratamento para alcançar o seu valor no mercado. Dessa forma, a busca por alternativas de tratamento da glicerina gerada no processo de produção de biodiesel é de extrema importância, uma vez que garante o fluxo de produção do biocombustível e ainda oferece suporte, destinando um subproduto da produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Glicerina. Subproduto.

Abstract

Due to an increase in the production of biodiesel, a glycerine surplus will be released to the market. It is known that around 10% of the initial raw material volume of transesterification process will be converted into glycerine and this requires treatment in order to achieve its market value. That way, the search for the glycerine treatment alternatives generated in biodiesel production process is extremely important because it ensures the flow of biofuel production and still supports, allocating a by-product of biodiesel product.

Keywords: Biofuels. Glycerine. By-product.

1 Mestrando em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, Tocantins, Brasil e técnico de laboratório da Companhia Produtora de Biodiesel do Tocantins - Biotins Energia, Paraíso do Tocantins, TO. E-mail: danylobiologo@yahoo.com.br

2 Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil e professor no Curso de Pós-graduação em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, TO, Brasil. E-mail: juancs@uft.edu.br

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, à medida que a humanidade se utiliza de novas tecnologias (MARÇON, 2010).

O crescimento da produção de biodiesel tem gerado um grande excedente de glicerina, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico não glicérol, o que lhe confere um baixo valor comercial (CUBAS *et al.*, 2010).

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

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

Diversas aplicações industriais estão disponíveis para o uso e comércio da glicerina, quando em concentrações adequadas. Apesar dessas inúmeras aplicações industriais, outra possibilidade viável e que deve ser considerada é a utilização da glicerina como uma alternativa para o óleo combustível. A queima em caldeiras, visando o aproveitamento do seu poder calorífico, é uma das finalidades

mais empregadas ultimamente, porém, a liberação de compostos tóxicos, como a acroleína, durante a queima da glicerina, é um problema ambiental que pode inviabilizar esse processo (DE BONI, 2008). Como a rentabilidade de vários processos químicos depende, em parte, da venda dos subprodutos, a purificação do glicérol ou o seu reaproveitamento direto, sem tratamento, pode proporcionar a viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que esse se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis.

O objetivo deste trabalho é fazer uma breve revisão, através de artigos que tratam do tema sobre o tratamento dado à glicerina bruta, produzida a partir da transesterificação de óleos e gorduras, ou seja, do biodiesel.

2 Glicerina

A glicerina é um composto cujos derivados são de grande aplicação para diversas indústrias, sendo a maior parte de seu consumo associada à cosmética e fármacos. A introdução do biodiesel na indústria do petróleo trouxe para o mercado internacional uma considerável queda no preço desse composto. A figura 1 mostra o mercado mundial para esse coproduto, oriundo da produção do biodiesel.

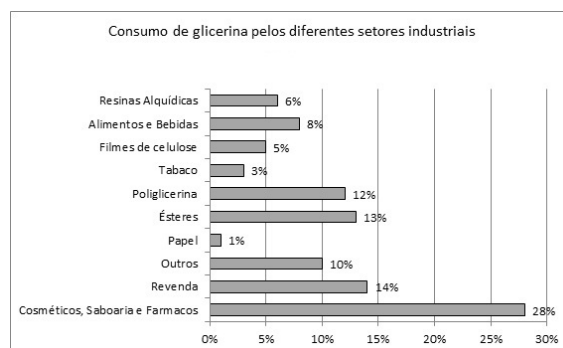


Figura 1 - Consumo de glicerina pelos diferentes setores industriais

Fonte: Adaptado de Mota (2006, p. 28).

De acordo com Larsen (2009), a glicerina tem uma gama de aplicações. É utilizada na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos e antissépticos. É aplicada como emoliente e umectante em cremes dentais, hidratantes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis. É empregada no processamento de tabaco, na composição dos filtros de cigarro e como veículo de aromas. É utilizada também, como lubrificantes de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de tintas e resinas, na fabricação de dinamites, etc.

O glicerol, após sair de seu processo produtivo, apresenta-se como um líquido

oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool, e insolúvel em hidrocarbonetos, é pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, segundo Ferreira (2009) e Arruda, Rodrigues e Felipe (2007). É, ainda, inodoro, higroscópico e apresenta risco de explosão, quando em contato com agentes oxidantes (FERREIRA, 2009).

Os termos glicerina ou glicerol tem como nome oficial pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) propano – 1, 2, 3 – triol. Segundo Larsen (2009), a molécula de glicerina cuja representação pode ser verificada abaixo, na figura 2, tem três grupos hidroxílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água. Seu ponto de fusão é 17,8°C e evapora com decomposição a 290°C.

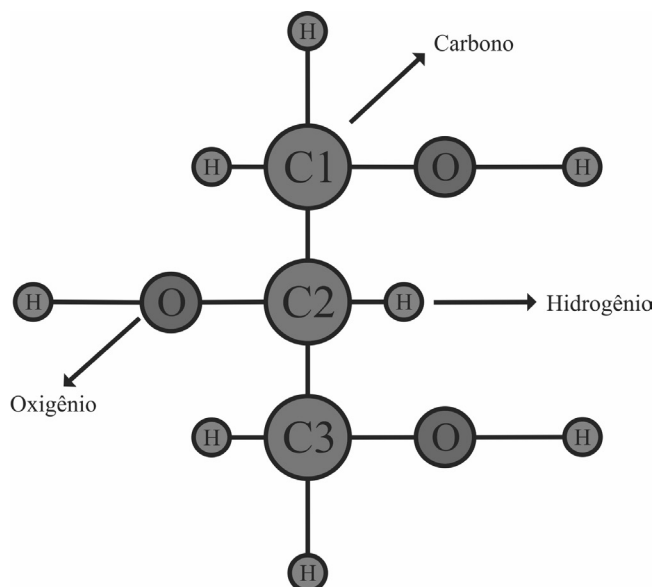


Figura 2 – Representação da molécula de glicerina

Fonte: Adaptado de Arruda, Rodrigues e Felipe (2007 apud LARSEN, 2009).

No entanto, para que a glicerina possa ter essa gama de aplicações, a mesma necessita de um tratamento prévio, onde todo o álcool utilizado na transesterificação, metanol ou etanol é retirado através de destilação da glicerina e a mesma, ainda, é submetida a um tratamento ácido para retirada dos sais de catalisador também oriundo da produção do biodiesel.

Purificação (2008) reforça, com sua colocação, que a necessidade do aumento na investigação científico/tecnológica, referindo-se à utilização da glicerina, oriunda de processos de produção de biodiesel, faz-se necessária, podendo essa se tornar uma importante matéria-prima para a indústria química, ocupando parcela considerável da nafta petroquímica na

produção de plásticos e outros derivados químicos de maior valor agregado.

Nesse contexto, a busca por formas de tratamento da glicerina gerada no processo de produção de biodiesel é de extrema importância, uma vez que garante o fluxo de produção de biocombustível e, ainda, oferece suporte destinando um subproduto ou coproduto da produção de biocombustíveis.

3 Produção da glicerina

A implantação da nova Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, obriga, a partir de 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum, o chamado B2, aumentando para 3% e podendo chegar a 20% em 2020 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP).

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

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

A figura 3 mostra o fluxograma do processo de produção de biodiesel e o tratamento inicial dado à glicerina, oriunda desse tipo de processo.

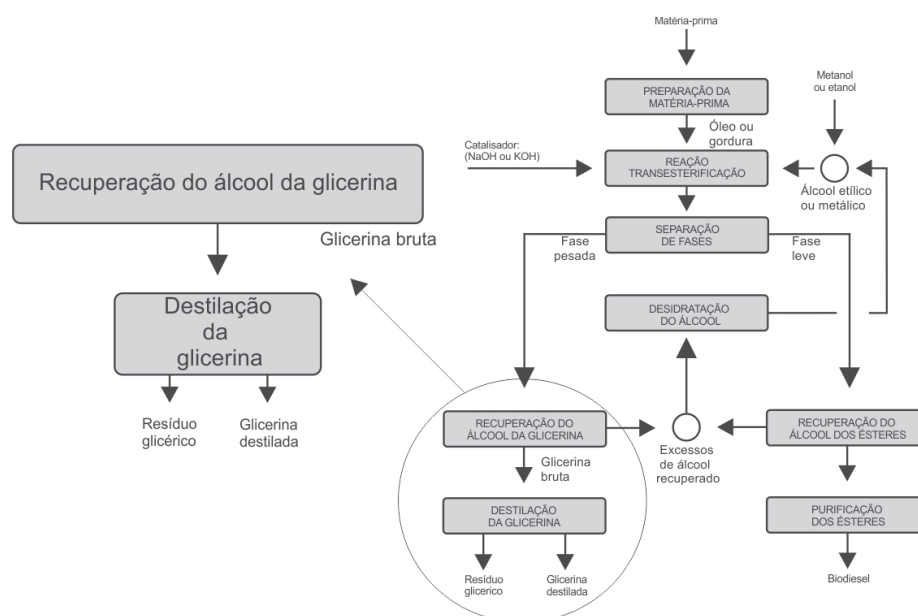


Figura 3 – Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina
Fonte: Adaptado de Parente (2003 apud LARSEN, 2009).

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

4 Tratamento da glicerina

O tratamento da glicerina bruta, resultante do processo de fabricação do biodiesel, é de extrema importância,

uma vez que cerca de 10% do volume de matéria-prima (óleo ou gordura) adicionada, inicialmente, ao processo produtivo é convertida em glicerina.

Atualmente, as técnicas para tratamento da glicerina consistem em:

- queima do produto para o aproveitamento de seu poder calorífico. Esse processo, se não controlado (temperatura acima de 500°C), propicia a liberação de um conjunto de gases poluentes, entre eles a acroleína (tóxica e cancerígena) e, por esse motivo, está em desuso (VAN GERPEN; SHANKS; PRUSZKO, 2002);

- o uso da glicerina bruta para a formação de briquetes (lenha artificial) é também uma forma de combustão da glicerina, porém necessita de um agente aglutinador (MILCHAREK, 2006);

- hidrólise e a destilação da glicerina bruta, procedimento que permite a recuperação do excesso de álcool, utilizado na reação de transesterificação, recuperação da glicerina existente na glicerina bruta e retirada dos sais de catalisador, processo universalmente conhecido.

Algumas novas rotas de purificação e tratamento, usando a glicerina, estão sendo investigadas, para que a entrada do biodiesel no mercado nacional venha a ser efetiva e os preços desse combustível se mantenham estáveis, propiciando, também, o crescimento de uma nova linha de investigação, a chamada gliceroquímica. Todavia, faz-se necessário encontrar rotas mais viáveis e que apresentem alta eficiência na remoção de impurezas (PURIFICAÇÃO, 2008).

Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou centrifugação. Essa decantação pode ocorrer em tanques horizontais, onde a separação das fases ocorre com maior facilidade. A centrifugação também é uma forma eficiente e mais rápida de separar as fases no processo de produção de biodiesel.

A figura 4 demonstra o equipamento utilizado por muitas empresas para realizar a referida separação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A glicerina oriunda do processamento do biodiesel, cuja concentração é em torno de 58%, é denominada comercialmente glicerina loira.

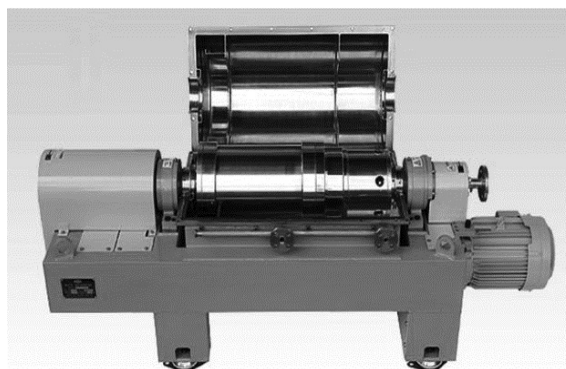


Figura 4 – Centrífuga super decanter para separação de fases

Fonte: Saito Separator Limited (2011).

Para a glicerina atender as exigências das indústrias, necessita-se atingir um elevado grau de pureza. O grau de pureza da glicerina bruta proveniente do biodiesel só pode ser alcançado através de processos complexos e caros como a destilação e, especialmente, no caso da glicerina, procedente da transesterificação de óleos e gorduras residuais. O processo é tecnicamente complexo e sua viabilidade econômica precisa ser muito bem avaliada (ROBRA, 2006).

A glicerina loira é destilada sob condição de alto vácuo (600-1330 Pa absoluto), numa temperatura superior a 190°C e inferior a 200°C, através da injeção de vapor vivo, pois, acima dessa temperatura, o glicerol pode polimerizar-se e até decompor-se. A separação do glicerol da água é feita através da condensação com temperatura controlada, possibilitando a separação destes dois componentes miscíveis.

O glicerol obtido, nesse processo de condensação, apresenta até 99% de pureza. Para eliminação dos odores, a glicerina passa por um processo de desodorização em um vaso de alto vácuo (*flash*) com arraste de vapor, seguindo para o processo de clarificação com carvão ativado e filtração

para sua eliminação. Nesse processo, obtém-se ainda um glicerol impuro de menor valor comercial, o qual é empregado com a denominação de glicerina técnica ou industrial. Na figura 5, visualiza-se o fluxograma simplificado do processo (SHREVE, 1986 *apud* MARÇON, 2010).

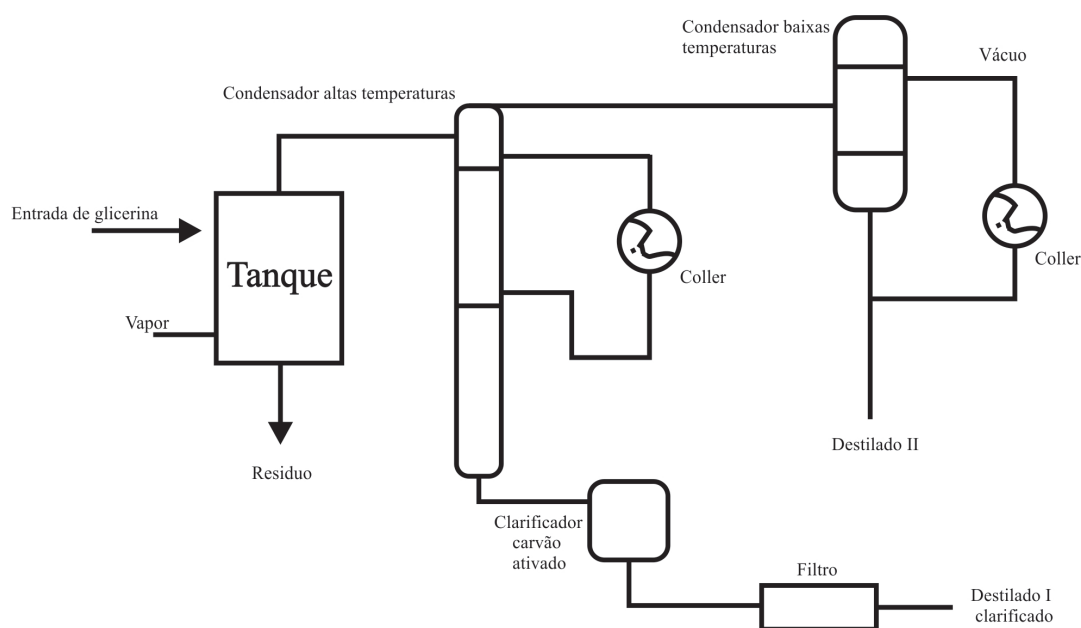


Figura 5 - Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo de destilação Wurster e Sanger
 Fonte: Adaptado de Shreve (1986 *apud* MARÇON, 2010).

A purificação por troca iônica consiste na passagem da glicerina loira por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátion e ânion 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.

Para esse tipo e aplicação, várias resinas estão disponíveis no mercado como: resina aniônica Amberlite 1R 120 ou IRA 900 ou Duolite C20 e as resinas catiônicas fortes; IRA 93SP ou Duolite A 378 e as resinas aniônicas fracas da mesma linha; além das resinas de leito misto para tratamento final como C20 MB e A 101D todas da Rohm & Haas. A Bayer fornece as resinas Lewatit S100, MP 64 e MP 500, para purificação de glicerina nos mesmos

moldes apresentados acima (MARÇON, 2010).

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. Na etapa seguinte, a solução purificada de glicerina passa por evaporadores de múltiplo estágio a vácuo, de tal forma a se obter, no final, uma glicerina com pureza de mais de 99%. Para se conseguir uma aparência melhor do glicerol obtido, o mesmo pode ser descolorido, pela sua passagem em um leito de carvão ativado, seguido por filtração em um filtro prensa. O produto final é denominado por glicerina CP, de grau farmacêutico. A figura 6 mostra o fluxograma esquemático que representa o processo.

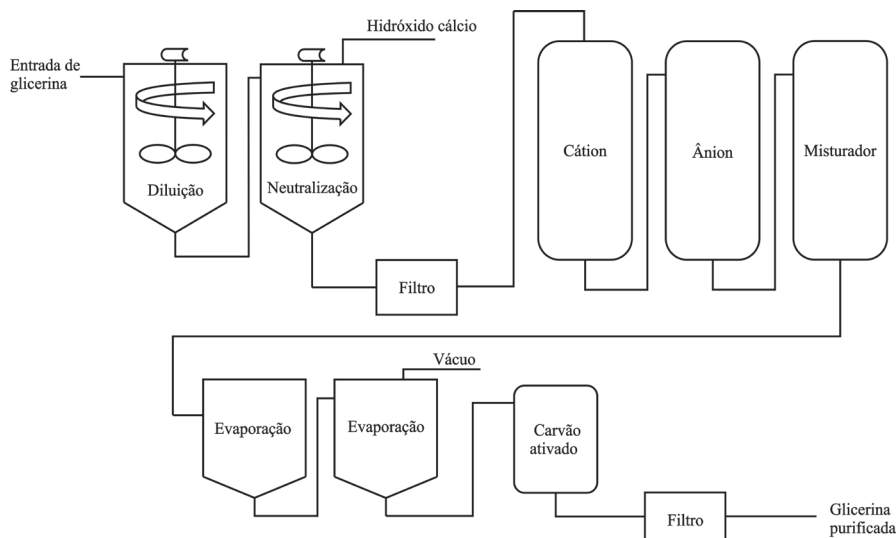


Figura 6: Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo por troca iônica
 Fonte: Adaptado de Sheve (1986 apud MARÇON, 2010).

Uma das maiores empresas produtoras de biodiesel do Brasil, a Brasil Ecodiesel Indústria e Comércio de Biocombustíveis, faz uso de um método de tratamento, usando ácido forte, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) para tratamento da glicerina, gerada em sua planta produtora de biodiesel.

Toda a glicerina, gerada na planta industrial, é drenada para a unidade de tratamento, onde a mesma passa por uma neutralização com ácido sulfúrico. Um rigoroso controle de qualidade verifica se a batelada, nome dado pela empresa a cada tanque a ser neutralizado, está de acordo com os padrões para ser transferida.

Após essa etapa, a glicerina, já homogeneizada com o ácido, passa por seis evaporadores contínuos com o intuito de evaporar o metanol utilizado em excesso no processo de produção de biodiesel. Depois de evaporado o metanol, a glicerina passa por uma centrífuga, a fim de separar as fases: glicerina, ácido graxo e sais.

A glicerina e o ácido graxo são transferidos para um tanque vertical, onde por diferença de densidade, os mesmos separam-se em duas fases. A glicerina pode ser comercializada, o ácido graxo, um subproduto desse tratamento, pode

ser queimado em caldeiras e os sais podem ser usados para complementar a matéria-prima de olarias.

5 Conclusão

A abordagem do tema proposto traz uma breve discussão sobre como está ocorrendo a produção e o tratamento da glicerina bruta, produzida a partir da transesterificação de óleos e gorduras, ou seja, do biodiesel.

Pode-se concluir que são muitas as contribuições acerca do tratamento da glicerina, no entanto, o elevado custo das tecnologias para esse tratamento ainda é e será foco de estudos futuros. É importante ressaltar que, a partir do tratamento da glicerina, alguns outros produtos são formados (sais e ácido graxo) o que também facilita para agregação de valor aos produtos na busca de viabilizar cada vez mais tal produção.

Dos diversos tratamentos conhecidos, o processo de diluição, seguido de neutralização e evaporação, é o mais usado por diversas empresas, sendo que se faz necessário muitos estudos para viabilizar o custo benefício da implantação desse tipo de tratamento para a glicerina, pois ainda é um processo muito caro.

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 18 abr. 2012.
- ANTUNES, F. A. F. *et al.* Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental *plackett burman*. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, 15., 2011, Lorena. **Anais...** Lorena, SP: Universidade do Vale do Paraíba, 2011. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2011/anais/arquivos/0236_0543_01.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; FELIPE, M. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, Lorena, n. 26, p. 56-62, 2007. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/26/art04.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- CUBAS, J. L. *et al.* Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crambe, cárcamo e soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFLA, 2010.
- DE BONI, L. A. B. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel.** 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), ULBRA, Canoas, 2008. Disponível em: <http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão.** 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesdesimplificado/tde_arquivos/12/TDE-2009-07-13T112847Z-2143/Publico/MarcionilaOF.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia.** 2009. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2009. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp114920.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- MARÇON, R. O. **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal.** 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins – UFT, Palmas, 2010. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp153130.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2012.
- MILCHAREK, C. S. **Aperfeiçoamento da técnica de purificação do biodiesel visando a redução de volume de resíduos gerados e seu posterior aproveitamento na forma de produto.** 2006. 42 f. Monografia (Graduação em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: a petroquímica renovável. **Tchê Química**, v. 3, n. 6, p. 26-31, 2006.
- PURIFICAÇÃO, S. L. C. *et al.* Utilização de agente complexante na purificação da glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA: ENERGIA E RICI-NOQUÍMICA, 3., 2008. **Anais...** Dispo-

nível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/anais_mamona/%C3%93LEO%20E%20CO_PRODUTOS/OCP%2014.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2012.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica:** aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) Universidade Estadual de Santa Cruz– UESC, Ilhéus, 2006. Disponível em: <http://www.uesc.br/cursos/pos_graduacao/mestrado/mdrma/dissertacoes/

sabinerobra.rtf>. Acesso em: 14 abr. 2012.

SAITOSEPARATORLIMITED. 2011. <http://www.saito-separator.co.jp/english/product_sid.html>. Acesso em: 14 abr. 2012.

SHREVE, R. N. **Indústria de processos químicos.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1986.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, J. V.; PRUSZKO, R. **Biodiesel production technology.** U.S. Department of Energy, Ago. 2002.