

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

ALTERNATIVAS PARA UTILIZAÇÃO DA GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

FERNANDA SALLES BARRETO

**Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Maria Saran
Coorientador: Prof. Me. Claudenir Facincani Franco**

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

**Jaboticabal-SP
2º Semestre/2012**

BARRETO, Fernanda Salles

B273a Alternativas da utilização da glicerina gerada na produção de biodiesel/
Fernanda Salles Barreto.— Jaboticabal : Fatec, 2012.
57f.

Orientador: Dr. Luciana Maria Saran

Coorientador: Me. Claudenir Facincani Franco

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em
Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2012.

1.biodiesel. 2. transesterificação. 3. glicerol. 4.aplicações. I. SARAN,
Luciana Maria. II. FRANCO, Claudenir Facincani. III Título

CDU 662.6

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADODEAPROVAÇÃO

TÍTULO: ALTERNATIVAS PARA UTILIZAÇÃO DA GLICERINA GERADA
NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

AUTOR: FERNANDA SALLES BARRETO

ORIENTADORA: Profa. Dra. Luciana Maria Saran

CO-ORIENTADOR: Prof. Me. Claudenir Facincani Franco

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à FATEC-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

Profa. Dra. Luciana Maria Saran

Prof. Me. João Roberto da Silva

Profa. Dra. Rose Maria Duda

Data da apresentação: 20 de dezembro de 2012.

Profa. Dra. Luciana Maria Saran

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo amor, afeto e dedicação a mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, supremo formador e criador de todas as coisas, por conceder a mim o privilégio de chamá-lo de pai, pela sua presença constante em minha vida.

Aos meus pais pelo amor, carinho, afeto. Pela educação que me ofereceram, pelo incentivo e apoio aos meus estudos.

Ao meu namorado Maicon por todo amor, carinho, amizade e companheirismo. Pelo apoio incondicional aos meus estudos, impreterivelmente durante a realização deste trabalho.

A minha querida avó Geny, por todo apoio e companheirismo.

A minha orientadora Profa. Dra. Luciana Maria Saran, por toda ajuda oferecida durante este trabalho, pela disponibilidade em me ajudar, pela paciência e por compartilhar seus conhecimentos comigo, meus sinceros agradecimentos.

Ao meu co-orientador Prof. Me. Claudenir Facincani Franco, pela confiança.

A FCAV-UNESP Jaboticabal pela infra- estrutura oferecida.

Aos professores da Fatec por compartilharem seus conhecimentos.

A minha amiga Jackeline Garcia Delafiori pelo incentivo. As minhas amigas de graduação, Mariana Matinato, pela amizade, companheirismo e motivação; Ana Helena, Ana Paula, Jenifer e ao meu amigo Bruno, pelos momentos de descontração durante a graduação, pelo companheirismo e ajuda que me ofereceram neste trabalho.

“Não há transição que não implique um ponto de partida, um processo e um ponto de chegada. Todo amanhã se cria num ontem, através de um hoje. De modo que o nosso futuro baseia-se no passado e se corporifica no presente. Temos de saber o que fomos e o que somos para sabermos o que seremos.”

Paulo Freire

RESUMO

ALTERNATIVAS PARA UTILIZAÇÃO DA GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Atualmente, alguns dos principais problemas ambientais de abrangência global são decorrentes da emissão de poluentes, provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis, tais como, derivados do petróleo e carvão mineral. A crescente demanda de energia, aliada a necessidade de minimização dos impactos ambientais negativos, associados ao uso dos combustíveis fósseis, tem impulsionado a busca por fontes alternativas de energia. Dentro deste contexto, destacam-se os biocombustíveis, tais como, o etanol e o biodiesel, que em seus processos produtivos geram coprodutos, como vinhaça e glicerol, respectivamente, ambos com diferentes possibilidades de utilização. O biodiesel pode ser sintetizado a partir de ésteres de ácidos graxos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal, quando os mesmos são submetidos a processo de transesterificação, que gera glicerol como principal coproduto do biodiesel. O glicerol, conhecido também como propano-1,2,3-triol, é um composto químico tradicionalmente utilizado por indústrias do ramo farmacêutico. A produção crescente de biodiesel e conseqüentemente, de glicerol, tem impulsionado o desenvolvimento de estudos e o investimento em pesquisas científicas, que visem à busca por alternativas para utilização desse composto. No presente trabalho, redigido a partir de informações obtidas junto à literatura, são apresentadas e discutidas as diferentes alternativas para utilização do glicerol, gerado na crescente produção de biodiesel, com enfoque para o seu aproveitamento na produção de etanol, hidrogênio e biogás; síntese de diferentes compostos orgânicos; síntese de polímeros, de interesse para a fabricação de plástico e na composição de ração animal.

Palavras Chave: biodiesel, transesterificação, glicerol, aplicações.

ABSTRACT

ALTERNATIVES TO THE USE GLYCERINE GENERATED IN PRODUCTION OF BIODIESEL

Summary today, some of the main environmental problems on a global scale, are caused by the emission of pollutants, mainly from burning fossil fuels, such as those derived from oil and coal. The growing demand for energy, combined with the need to minimize the negative environmental impacts associated with the use of fossil fuels, has driven the search for alternative sources of energy. Within this context, we highlight the biofuels such as ethanol and biodiesel, which in its production processes generate co-products, such as stillage and glycerol, respectively, both with different possibilities of use. Biodiesel can be synthesized from esters of fatty acids in vegetable oil or animal fat, when they are submitted to process of transesterification, which generates glycerol as the main cactus of biodiesel. The glycerol, also known as propane-1,2,3-triol, is a chemical compound traditionally used by industries in the pharmaceutical industry. The growing production of biodiesel and consequently, glycerol, has driven the development of studies and investment in scientific research, aimed at the search for alternatives to the use of glycerol. In this work, written from information obtained from the literature, are presented and discussed the various alternatives for the use of glycerol, generated in the growing biodiesel production, with a focus for their use in ethanol production, hydrogen and biogas; synthesis of different organic compounds; synthesis of polymers, of interest to the manufacture of plastic and in the composition of animal feed.

Key Words: biodiesel, transesterification, glycerol, applications.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Principais fontes de alquilésteres, usadas na obtenção do biodiesel, no período de 2006 a 2011 e a crescente utilização das mesmas..... 14
- FIGURA 2. Reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos 20
- FIGURA 3. Esquema do processo de produção do biodiesel por reação de transesterificação..... 21
- FIGURA 4. Fórmula estrutural do propano-1,2,3-triol 23
- FIGURA 5. Principais usos da glicerina 29
- FIGURA 6 . Esquema do processo de obtenção do biogás.....37

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL - Ácidos Graxos Livres

m/m - Grau alimentício ou de uso farmacêutico

3-HPA - 3-hidroxipropionaldeído

AG- Ácidos Graxos

ANP- Associação Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B3 - Mistura de 3% de biodiesel no diesel

B5- Mistura de 5% de biodiesel no diesel

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

COV - Carga Orgânica Volumétrica

DHA - Dihidroxiacetona

DHAK - Dihidroxiacetona kinase

DQO- Demanda Química de Oxigênio

GDH - Dehidrogenase

GDHt - Glicerol desidratase

GRAS - Geralmente reconhecido como seguro

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

NBB - National Biodiesel Board

PAF - Fator de agregação plaquetária

PDOR - Propanodiol oxidoreductase

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

UFBA - Universidade Federal da Bahia

FDA - Food and Drug Administration

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Contextualização.....	14
3 BIODIESEL	16
3.1 Evolução e atual situação de produção no Brasil.....	16
3.2 Matérias-primas.....	17
3.3 Processos de produção	19
3.4 Coprodutos	22
4 GLICERINA	25
4.1 Propriedades e produção.....	25
4.2 Usos alternativos	28
4.3 Fabricação de plásticos ou polímeros.....	31
4.5 Síntese de compostos orgânicos	33
4.6 Produção de etanol.....	34
4.7 Geração de biogás.....	36
4.8 Produção de hidrogênio	36
4.9 Rações animal.....	41
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
6 REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Atualmente uma das preocupações ambientais vem sendo em relação ao reaproveitamento dos resíduos gerados em processos industriais fazendo com que estes se tornem matéria-prima para geração de outros produtos. Muitos estudos indicam que este reaproveitamento além de gerar um aumento na economia também contribui para a diminuição dos impactos ambientais que estes resíduos causariam caso fossem descartados incorretamente. Em alguns processos industriais a quantidade final de resíduo produzido acaba sendo maior que a quantidade de produto gerado e em muitos casos o seu descarte, quando não há alternativas de reuso, acaba onerando o processo, fazendo com que o produto final chegue mais caro para o consumidor.

O diesel, produto obtido a partir do refino do petróleo, pode ser utilizado como exemplo, pois é apenas uma fração de toda a matéria gerada no processo de refinamento. As demais frações obtidas (querosene, gasolina, óleo combustível e lubrificante, gás de cozinha e parafina, entre outras) não são tratadas como resíduo, devido a suas aplicações em diversos setores industriais, pois servem como matérias primas para outros processos.

Entretanto, o diesel, um dos combustíveis mais utilizados atualmente não é uma fonte energética renovável e a combustão do mesmo, emana grande quantidade de gases que contribuem para a intensificação do efeito estufa. Em contrapartida, o biodiesel, produto resultante da reação de transesterificação de óleos de origem vegetal e de gorduras de origem animal, com álcool comum ou metanol, é um combustível renovável e biodegradável com características semelhantes ao diesel a partir do petróleo.

Através da reação de transesterificação além do biodiesel é obtido o glicerol. O glicerol aplica-se somente ao componente químico puro propano-1,2,3-triol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo > 95% de glicerol. Cerca de 5 a 10% do volume final da produção de biodiesel é composto por glicerol. No passado, o glicerol era tratado como um resíduo e descartado incorretamente, acarretando diversos problemas ambientais. Porém com o passar do tempo começou a ser utilizado em diversos setores industriais, como por exemplo, em indústrias químicas, de fármacos e cosméticos, entre outras. Comparado com outras matérias primas o seu custo é pouco elevado, além de que a demanda necessária para atender todo o mercado ainda é baixa.

Perspectivas demonstram que em alguns anos se não forem criadas novas tecnologias

utilizando o glicerol como matéria prima, grande parte dele não será absorvida pelo mercado, devido à produção de biodiesel estar em crescente ascensão gerando cada vez mais este subproduto. Sendo assim, estudos que possibilitem maiores aplicações para o glicerol são de grande importância para ajudar a reduzir o custo final da produção de biodiesel e aumentar a renda deste setor.

Tendo em vista o exposto, no presente trabalho, redigido a partir de informações obtidas junto à literatura, são apresentadas e discutidas as diferentes alternativas para utilização do glicerol, gerado na crescente produção de biodiesel, com enfoque para o seu aproveitamento na produção de etanol, hidrogênio e biogás; síntese de diferentes compostos orgânicos; síntese de polímeros, de interesse para a fabricação de plástico e na composição de ração animal.

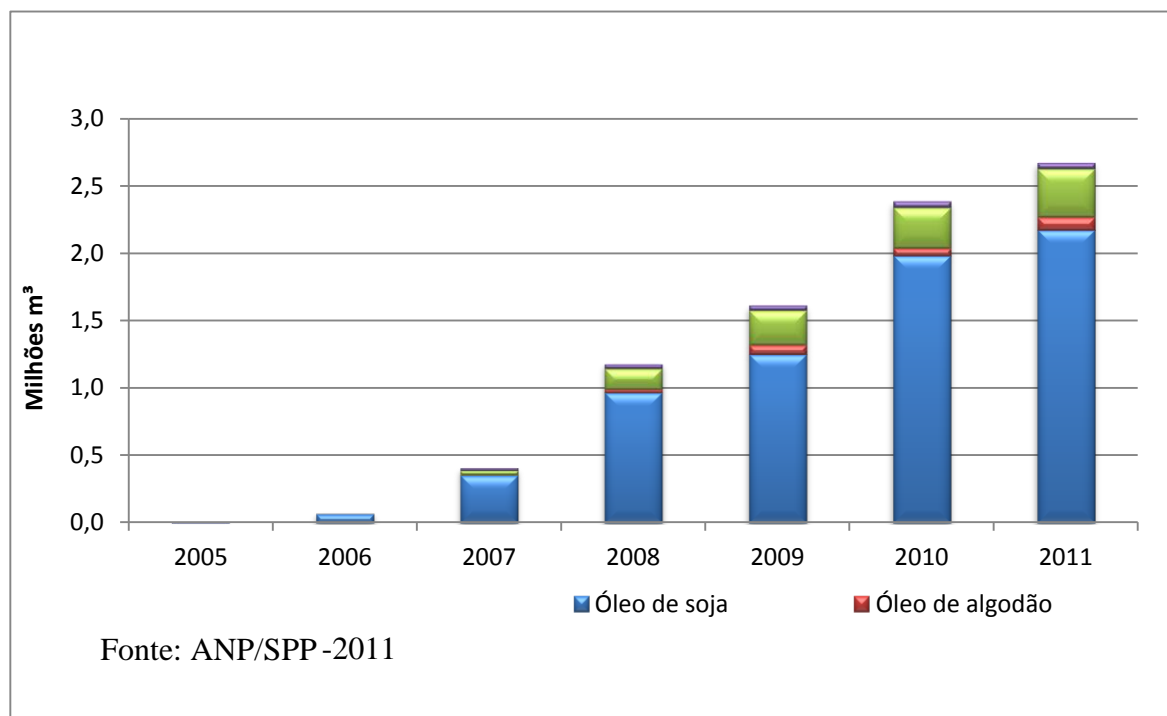
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Contextualização

Em busca de combustíveis alternativos visando substituir os derivados de petróleo, inúmeras pesquisas foram realizadas e como resultado destas pesquisas obteve-se o biodiesel, que é um combustível proveniente de fontes renováveis. O biodiesel pode ser produzido através de várias fontes, tais como, óleos vegetais (óleos de soja, caroço de algodão, amendoim, girassol e canola entre outros) e gordurade origem animal (usualmente sebo ou gorduras residuais). A definição de biodiesel adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel é a seguinte: “combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e alquilésteres de óleos vegetais ou gorduras animais”(PINTO *et al.*, 2005).

No gráfico a seguir, são apresentadas as principais fontes de alquilésteres, usadas na obtenção do biodiesel, no período de 2006 a 2011 e a crescente utilização das mesmas.

FIGURA 1 - Principais fontes de alquilésteres, usadas na obtenção do biodiesel, no período de 2006 a 2011 e a crescente utilização das mesmas.



O biodiesel é fabricado a partir de um processo químico denominado transesterificação, que envolve a reação de um álcool e um triglicerídeo na presença de um catalisador, empregado para acelerar a reação, na qual são gerados ésteres e glicerina, sendo a glicerina atualmente considerada um importante coproduto. É importante salientarmos que os tipos de catalisadores, as condições reacionais e a concentração de impurezas, podem influenciar na quantidade total de glicerina gerada (APOLINÁRIO et al., 2012; RINALD et al., 2007).

A partir da reação de transesterificação é gerado, além do biodiesel, um produto secundário, denominado glicerol (quando na forma bruta) ou glicerina, que é o nome comercial atribuído ao produto quando o mesmo apresenta pureza superior a 95% (KNOTHE et al., 2006; TACONI, 2007apud LOPES et al., 2011).

Atualmente, o biodiesel não é capaz de substituir sozinho o diesel proveniente do petróleo, que é considerado uma fonte finita e não renovável. Porém pode suprir parte do mercado consumidor evitando assim uso do diesel. Quando comparado ao diesel, apresenta inúmeras vantagens como a de ser um combustível ecologicamente correto, apresentar altas concentrações de cetano, não conter compostos sulfurados e por ser biodegradável. Além dessas vantagens também contribui para a diminuição da emissão de gases que acarretam a intensificação do efeito estufa, pois sua combustão gera menos CO₂ do que a do diesel comum (SANTOS e PINTO, 2009).

O glicerol apresenta diversas aplicações em diferentes áreas principalmente na indústria cosmética e farmacêutica. Está presente na fabricação de resinas, umectantes, emulsificantes, hidratantes, maquiagens, loções, produção de etanol, biogás, ração animal e é empregado como oxidante na indústria alimentícia por suas propriedades estabilizantes, além de outras aplicações (KNOTHE *et al.*, 2006).

Diversos estudos vêm sendo realizados para a implantação do uso do biodiesel, visando à substituição de combustíveis não renováveis por combustíveis renováveis, gerando menos impactos negativos ao ambiente.

3 Biodiesel

3.1 Evolução e atual situação de produção no Brasil

Em 1900 foram realizados os primeiros ensaios, com uma máquina a vapor movida a petróleo e óleo de amendoim. Com o passar dos anos buscou-se novas alternativas, menos custosas, as quais incentivaram a substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis de fontes renováveis (SUAREZ e MENEGUETTHI, 2007).

Nas décadas de 70 e 80, após a criação do Pró-álcool, criou-se também o Pró-óleo, no qual se previa uma mistura de 30% de óleos vegetais no diesel de petróleo, com perspectivas futuras de substituir totalmente este combustível fóssil (SUAREZ e MENEGUETTHI, 2007).

Desde então foram implantados diversos programas para avaliar a viabilidade da produção do biodiesel no Brasil e no mundo, sendo o principal objetivo a minimização dos impactos negativos causados ao ambiente. Paralelamente, criaram-se leis que contribuíram para o aumento da produção de biodiesel. Neste contexto, é importante citar o Protocolo de Kyoto, um acordo internacional criado em 1997, visando à redução das emissões de gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa (SALLET e ALVIM, 2011).

Em 2005 o governo federal implantou o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), para incentivar a produção e o uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social, desenvolvimento e geração de renda (NINNI, 2010). Desde então, segundo dados da ANP (Associação Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) houve um grande crescimento da produção de biodiesel.

Em janeiro de 2010, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu um aumento de 4 para 5% no teor de biodiesel que deve ser adicionado diesel de petróleo.

Comparado a outros países, o Brasil apresenta características climáticas e sócio-econômicas viáveis à produção do biodiesel. Podemos afirmar, segundo dados fornecidos pela Agência Nacional de Petróleo, que o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores dessa biomassa. No ano de 2010, o Brasil produziu cerca de 2,4 bilhões de biodiesel, com capacidade para 5,8 bilhões de litros no mesmo ano (ANP, 2010). Segundo dados fornecidos pelo NBB (National Biodiesel Board), nos Estados Unidos, assim como no Brasil, a produção de biodiesel também aumentou.

Atualmente no Brasil há 64 unidades produtoras de biodiesel já autorizadas, 19 delas em fase de aceitação e 13 em reforma, isto é, em processo de ampliação (TAVORA, 2011). Os Ministérios do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e o Ministério da Integração Nacional e das Cidades mostram em um estudo que, a cada 1% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, é possível gerar, aproximadamente, 45 mil empregos no campo, com uma renda anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego. Dessa forma, o Brasil pode assegurar sua participação no mercado de bicomustíveis e conciliar a oportunidade para gerar impactos sociais positivos contribuindo para geração de emprego e renda. Também seria possível gerar 1 milhão de empregos na área energética, se houvesse um investimento de 6% da participação da agricultura familiar na produção discutida (HOLANDA, 2004).

Não só o Brasil como os demais países estão investindo em melhorias e avanços para a produção de biodiesel, devido aos benefícios gerados para o meio ambiente e também a possibilidade de gerar novos empregos e descobertas para o avanço de pesquisas, possibilitando assim melhorias no setor.

3.2 Matérias-primas

As principais matérias-primas para produção de biodiesel são os triglicerídeos, naturalmente presentes na composição de óleos vegetais, gorduras de origem animal e óleos residuais de frituras, além dos álcoois de cadeia curta, geralmente metanol e etanol.

Segundo dados fornecidos pela EMBRAPA, as fontes de triglicerídeos empregadas na produção do biodiesel devem possuir alto teor de óleo, qualidade no farelo e na torta, condições climáticas favoráveis ao seu cultivo e atender vários sistemas produtivos, sendo esses fatores denominados agronômicos (EMBRAPA, 2003).

O Brasil destaca-se por possuir clima, extensão e condições climáticas favoráveis para a produção de inúmeras oleaginosas cultivadas no país com grande potencial para a produção de biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Os óleos vegetais são misturas de ácidos graxos e ésteres de glicerina ou triglicerídeos, esteróis, tocoferol, contendo resíduos minerais, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São considerados óleos vegetais os óleos extraídos do dendê, palma, amendoim, semente de girassol, amêndoa de coco, linhaça e soja, entre outros (FREITAS e PENTEADO, 2009).

Os triglicerídeos de origem animal podem ser obtidos a partir de sebo bovino, vísceras de animais e banha de porco, entre outras fontes (FREITAS e PENTEADO, 2009). Também são fontes de triglicerídeos para a produção do biodiesel, os óleos residuais, resultantes da fritura de alimentos em ambientes domésticos, lanchonetes, cozinhas industriais, entre outros estabelecimentos (SILVA et al., 2005).

A EMBRAPA divulgou dados de que o óleo de soja ocupa o segundo lugar na produção mundial de óleos vegetais. Os EUA, principal produtor de óleo de soja, produziram 68,7 toneladas na safra 2009/2010, ocupando uma extensão de 23,6 milhões de hectares. Entretanto, de acordo com estudos realizados, o teor de óleo extraído da soja ainda é menor do que o obtido a partir do dendê, babaçu, algodão, amendoim e girassol. Entretanto, a soja ainda é a principal fonte de triglicerídeos para a produção do biodiesel, ou seja, 80% do biodiesel mundialmente produzido têm a soja como principal fonte de matérias-primas (EMBRAPA, 2003).

Os óleos citados acima são considerados voláteis e são compostos por misturas de terpenos, fenóis e substâncias aromáticas, podendo ser utilizados em motores a diesel, misturados com biodiesel e óleo mineral, além de seu uso in natura. Tais matérias-primas estão sendo exploradas para desenvolver técnicas onde seus derivados possam chegar às condições próximas do óleo diesel fóssil (FREITAS e PENTEADO, 2009), de forma economicamente e ambientalmente viável e disponível no nosso território para uma produção mais limpa. Podendo apresentar ainda vantagens para sua utilização como combustível, por possuir elevado poder calorífico (GERPEN, 2005; KNOTHE, 2005 e MEHER, 2006)

O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo mundo para a produção de ésteres de ácidos graxos para o uso como biodiesel. Ésteres metílicos de ácidos graxos são empregados como biodiesel na maioria dos laboratórios, aplicado em testes de motores estacionários e em demonstrações práticas. Nos Estados Unidos o metanol é 50% mais barato que o etanol seu competidor mais próximo. Entretanto, no Brasil a disponibilidade de matérias-primas e tecnologia permite a produção economicamente viável do etanol por

processos fermentativos, resultando em um produto que é mais barato que o metanol (KNOTHE et al., 2006).

3.3 Processos de produção

Existem vários métodos que têm sido estudados para produção do Biodiesel, para que estes possam ser utilizados em motores a diesel sem que haja problemas como incrustações, depósito e corrosões. Dentre os métodos estudados os mais citados são os processos de pirólise, microemulsificação e transesterificação (KNOTHE et al., 2006).

O processo de pirólise conhecido também como craqueamento consiste na conversão de uma substância em outra através do aquecimento em temperaturas superiores a 450°C. A partir destas condições o triglicerídeo é decomposto em ácidos carboxílicos, acroleína e cetanos, que por serem menos estáveis que os ácidos carboxílicos, desencadeiam a formação de ésteres, hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos, logo após a decomposição dos ácidos carboxílicos que ocorre por descarboxilação (CHAN e VAN, 1947; SUAREZ et al., 2007).

Na pirólise de triglicerídeos são produzidos ácidos carboxílicos, cetanos, acroléina e hidrocarbonetos, com ou sem insaturações terminais. Apesar de o processo ser simples, a principal desvantagem do mesmo é a acidez do produto final, que adicionalmente, apresenta níveis inaceitáveis de cinzas, depósitos de carbono e alto ponto de névoa. O equipamento para pirólise possui elevado custo e a remoção de oxigênio diminui seus benefícios ambientais produzindo um combustível mais próximo ao da gasolina do que diesel (SUAREZ et al., 2007 apud GOMES, 2009).

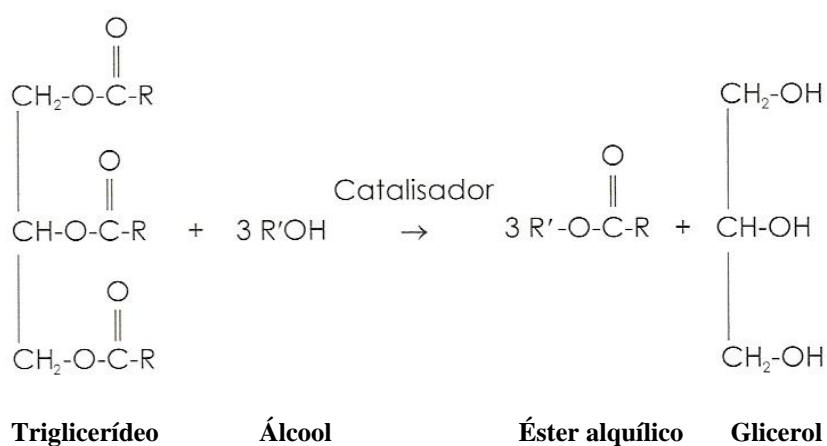
Microemulsificações podem ser definidas como dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, que são formadas por óleos, água, surfactantes e normalmente uma molécula pequena, chamada co-surfactante. Elas apresentam inconveniências, tais como, formação de coque e combustão incompleta, o que dificulta seu uso em larga escala (SCHWAB et al., 1987; FERRARI et al., 2005 apud GOMES, 2009).

O método comumente mais utilizado na produção do biodiesel é a transesterificação, pois possui inúmeras vantagens sobre os demais métodos (KNOTHE et al., 2006). Segundo Delatorre (2011) nesta reação são utilizados os ácidos graxos geralmente encontrados em

óleos e gorduras de forma não associada, chamados ácidos graxos livres (AGL), e de forma associada, formando a classe química dos fosfatídeos. É importante destacarmos que os ácidos graxos estão presentes na natureza como triacilglicerídeos, que são formados a partir da condensação de um tri-álcool e ácidos graxos.

A Figura 2 a seguir mostra a equação química genérica que representa a reação de transesterificação.

FIGURA 2 - Reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos.



Fonte: KNOTHE et al., 2006

No processo de transesterificação são utilizados geralmente óleos que possuem acidez menor ou igual a 1% por apresentarem maior quantidade de triacilglicerídeos. Nos Estados Unidos, o metanol é o álcool mais utilizado devido ao seu baixo custo comercial. Entretanto, no Brasil utiliza-se comumente o etanol por ser este mais barato do que o metanol.

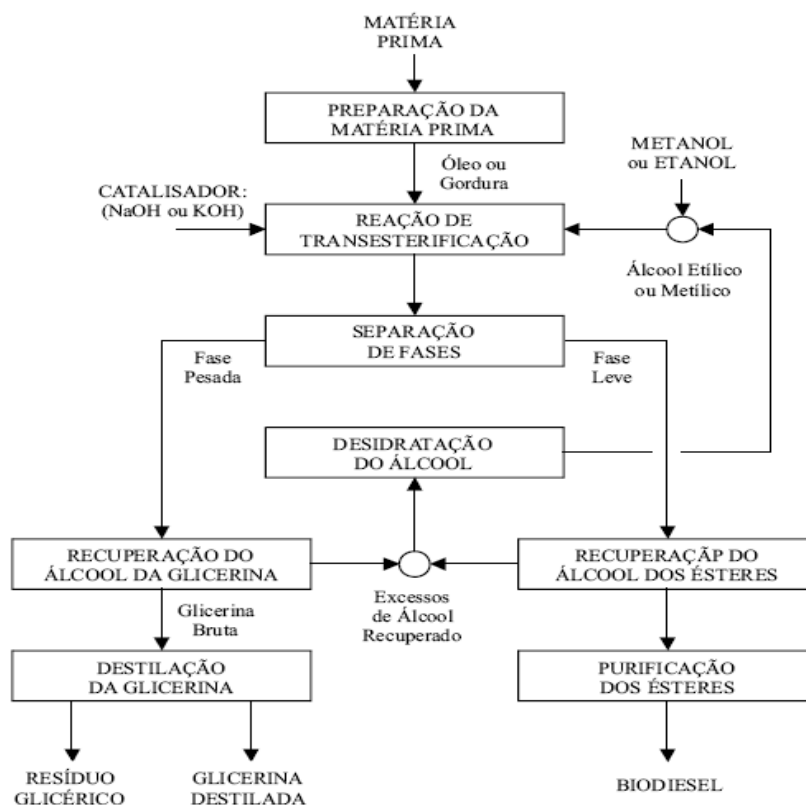
O rendimento da reação de transesterificação é afetado pelos seguintes fatores: tempo de reação, temperatura, grau de refino do óleo, presença de umidade e presença de ácidos graxos livres. De acordo com KNOTHE et al. (2006), para que a transesterificação resulte em máximo rendimento, o álcool empregado deve estar isento de umidade e o conteúdo de AGL do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. O álcool deve ser isento de umidade por que na presença de umidade pode ocorrer hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados à AGL.

Os catalisadores podem ser ácidos, tais como, HCl, H₂SO₄, HSO₃-R ou lipases (enzimas) e também podem ser bases, tais como, NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos

(GOMES, 2007). Catalisadores como o hidróxido de sódio ou potássio, favorecem processos com maior rapidez quando comparados aos catalisadores ácidos e são os mais utilizados comercialmente (KNOTHE et al., 2006; GOMES, 2007). A transesterificação quando catalisada por um ácido, possuiu um grande rendimento em alquíéster, porém a reação é lenta, requerendo temperaturas acima de 100°C e com duração maior que 3 horas. Além disso poderá ocasionar a contaminação do biodiesel com ácidos residuais que poderão causar danos nos motores (CANAKCI e VAN GERPEN 1999).

Na Figura 3 a seguir é apresentado um esquema que ilustra o processo de produção do biodiesel por reação de transesterificação.

FIGURA 3 - Esquema do processo de produção do biodiesel por reação de transesterificação.



Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2002.

Ainda falando de catalisadores não podemos deixar de citar as enzimas lipases, isoladas e imobilizadas, que vêm sendo estudadas como uma nova alternativa. Estas enzimas apresentam menor sensibilidade na presença de água, pois, diferentemente dos catalisadores

básicos, as enzimas não proporcionam a formação de sabões e são ambientalmente atrativas pela minimização dos resíduos gerados no processo (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Os métodos de imobilização enzimática podem ser agrupados em duas categorias, baseadas em adsorção, ligações covalentes ou iônicas, ou na retenção física (trapeamento e encapsulação). Essas técnicas de imobilização das enzimas e a técnica de imobilização híbrida têm sido muito utilizadas em catalisadores heterogêneos, visando à produção do biodiesel a partir delas. A atividade catalítica e as características das enzimas podem ser modificadas. Essa mudança depende do tipo de retenção (química ou física), da forma de interação entre as enzimas e do suporte usado, que pode em alguns casos causar distorções estruturais na proteína. Diversas fontes de lipases têm sido imobilizadas e já estão sendo utilizadas na produção de biodiesel, a produção do biodiesel (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Após a reação de transesterificação é realizada a separação das fases presentes na massa reacional final. Estas podem ser separadas por decantação, sendo a fase mais pesada constituída de glicerina bruta e a mais leve constituída por ésteres etílicos e metílicos gerados na reação (PARENTE, 2003). Esta etapa de separação é uma etapa de suma importância, pois o processo de refino poderá elevar oscustos de produção do biodiesel, cuja pureza deve ser superior 96,5% (DORADO, 2004; HANNA, 1999).

Se a reação for incompleta ou a purificação não for suficiente, o biodiesel ficará contaminado e a presença de contaminantes poderá ocasionar problemas nos motores a diesel e também para o meio ambiente. O biodiesel deverá submetidoa processos de centrifugação e desumidificação, o que resultará então no biodiesel, que deverá estar enquadrado nas normas já estabelecidas para seu uso em motores a diesel (SCHUCHARDT, 1998).

É necessária a utilização adequada do glicerol resultante do processo de produção do biodiesel, visando evitar problemas futuros resultantes do acúmulo do glicerol, que representa cerca de 10% da produção desse biocombustível (OOI et al. ,2004; DASARI et al. ,2005).

3.4. Coprodutos

A constante e intensa busca por fontes renováveis visando à obtenção de energia limpa a partir de processos sustentáveis estimulou a produção dos biocombustíveis. Conforme mencionado anteriormente, uma das principais alternativas que vem ganhando destaque é o

biodiesel, cuja produção cresceu consideravelmente ao longo dos anos. Como consequência do aumento na produção deste biocombustível, uma grande quantidade de subprodutos é gerada. Entretanto, estes ainda requerem estudos relacionados às suas possíveis aplicações, evitando assim seu uso incorreto (COSTA, 2010).

Os principais coprodutos gerados na produção do biodiesel são a torta e o farelo, resultantes do esmagamento dos grãos das oleaginosas, além do glicerol, resultante do processo de transesterificação.

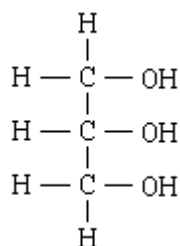
Diversos estudos vêm sendo realizados para a busca de novas utilidades para o glicerol, obtido em grandes quantidades no processo da produção do biodiesel. É importante destacar que para a produção de 1.000 litros de biodiesel são gerados cerca de 100 litros de glicerol, sendo que este valor representa 10% do volume total produzido (DASARI 2005; CRISTINO, 2011).

O glicerol foi descoberto por Scheele em 1779, quando foi extraído de uma mistura de litargírio e azeite de oliva aquecido (ARRUDA et al., 2007).

O termo glicerol é utilizado para o componente químico puro propano-1,2,3-triol (Figura 4), que é um poliálcool presente em diversas espécies protistas unicelulares e mamíferos, porém é difícil a sua obtenção na forma “livre”, mas se pode obtê-lo na forma de triglicerídeo combinado com ácidos graxos, ácidos palmítico, oleico e esteárico. O termo glicerina é aplicado em produtos comerciais já purificados prontos para serem comercializados, com 95% (m/m) (grau alimentício ou de uso farmacêutico) de glicerol em sua composição (KNOTHE et al., 2006; TACONI, 2007; ARRUDA et al., 2006).

Existe um grande interesse para a purificação do glicerol para que se torne cada vez mais competitivo no mercado de biocombustíveis. Esta purificação consiste em processos de filtração e destilação a vácuo, e troca de íons K^+ e Na^+ como catalisadores e descoloração.

FIGURA 4 - Fórmula estrutural do propano-1,2,3-triol.



Disponível em : <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/glicerina/>

O glicerol têm excelentes características físico-químicas por não apresentar toxicidade e não possuir cor e odor (ARRUDA et al., 2006). É considerado um líquido viscoso, higroscópico, inodoro, incolor, com sabor levemente doce, solúvel em água e etanol. Por ser pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos, o glicerol possibilita inúmeras utilidades e aplicações, na produção de cosméticos, detergentes, fabricação de resinas, poliésteres, lubrificantes, na indústria têxtil e na indústria alimentícia (RIVALDI et al., 2007; ARRUDA et al., 2006).

O glicerol em sua forma pura é muito utilizado em formulações farmacêuticas, em xaropes, medicamentos para infecções de ouvido, anestésicos, antibióticos, anticépticos e pastilhas. Pode ser encontrado também em cosméticos e produtos de hidratação, loções, tônicos e maquiagens. Possui um papel de destaque na produção de tabaco agindo como substância umectante, evitando ressecamento destes produtos e como solvente, em diversos compostos, podendo ser aplicado em diagnósticos de desordem do metabolismo de carboidratos e como indicador de doenças renais (GOMES et al., 2006; PAGLIARO et al., 2007; SINGHABHANDHU, 2010).

Além das aplicações supracitadas também é possível o uso do glicerol para produção de etanol, hidrogênio, geração de biogás e ração animal, sendo esta obtida através da torta gerada no processo de produção do biodiesel.

Outro coproduto obtido na produção do biodiesel é a torta gerada na prensagem de grãos, a qual também é obtida quando o óleo é retirado dos grãos por processo de extração com solventes. A torta apresenta alto valor proteico que pode variar de acordo com a cultura das oleaginosas. O amendoim tem aproximadamente 36% de proteínas, já a mamona pode chegar ter até 40%. Além de proteínas a torta também apresenta fibras. Pode ser utilizada como alimentação animal e adubo orgânico, devido ao seu alto teor de nitrogênio (MOTA e PESTANA, 2011).

Diversos estudos vêm sendo realizados para investigar a qualidade da torta proveniente do processo de biodiesel e estes apontaram grande potencial para a utilização deste coproduto como ração animal. O maior desafio na utilização da torta como alimentação animal, é a infestação da mesma, após a sua coleta, por um fungo chamado *Aspergillus flavus*, que é uma espécie cosmopolita que se desenvolve em vários tipos substratos, dentre os quais alimentos como grãos de amendoim, soja, castanha do Brasil e outros, produzindo aflatoxinas, que são micotoxinas (metabólitos secundários), responsáveis por grandes perdas

econômicas. Nesta condição, caso a mesma seja utilizada como ração, poderá acarretar a morte do animal (MOTA e PESTANA, 2011).

Também é gerado no processo de produção do biodiesel, o farelo, que possui elevado teor proteico, 14 a 60%. O farelo é recomendado como fonte de proteína na alimentação animal e devido a seu alto teor de gordura também pode beneficiar animais ruminantes. Outra utilização do farelo é para a geração de energia elétrica. Estudos que utilizam a casca da mamona, a partir do processo de gaseificação, vêm demonstrando inúmeros benefícios e bons resultados (ABDALLA et al., 2008).

O farelo de algumas oleaginosas, tais como, algodão, canola, soja e girassol, quando usados como substratos sólidos são capazes de produzir biossurfactantes, pela fermentação com a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (MOTA e PESTANA, 2011).

Conforme exposto os coprodutos gerados na produção do biodiesel têm potencial para diversas aplicações, gerando assim ganhos econômicos para o produtor e redução dos impactos causados ao ambiente.

4 Glicerina

4.1 Propriedades e produção

O glicerol é um tri álcool composto por três carbonos. Seu nome sistemático, atribuído pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), é propano-1,2,3-triol. O termo glicerina é derivado da palavra grega glicks. A glicerina é incolor, viscosa, sem odor e com sabor adocicado (BEATRIZ et al., 2011).

A Tabela 1 a seguir apresenta algumas das propriedades físico-químicas do glicerol.

TABELA 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol.

Propriedades Físico-Químicas	
Massa Molar	92,09 g/mol
Densidade (a 25°C)	1,262 kg/m ³
Índice de Refração (a 20°C)	1,4723
pH (solução aquosa a 10%)	6,5 – 7,5
Ponto de Ebulição (101,3 KPa)	290°C
Ponto de Fusão	18°C
Tensão Superficial (a 20°C)	63,4 x 10 ⁻³ N/m
Calor Específico (glicerol 99,94%)	2,435 J/mol
Calor de Evaporação (a 55°C)	88,12 kJ/mol
Calor de Dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de Formação	667,8 kJ/ mol
Condutividade Térmica	0,28 W/mK

Fonte: ARRUDA et al., 2006.

Estudos afirmam que o glicerol é constituído por três grupos de hidroxila que são os principais responsáveis pela sua solubilidade em água, além de ponto de fusão e ebulição elevados, decorrentes da capacidade do glicerol em estabelecer ligações de hidrogênio (CASTELLÓ, 2009; BEATRIZ et al., 2011). Este álcool é um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos sendo encontrado naturalmente, na forma combinada, como glicerídeos em vegetais e animais (ARRUDA et al., 2006).

O glicerol é capaz de formar ésteres, haletos, aminas, aldeídos e compostos insaturados, como a acroleína. Como um álcool o glicerol também possui capacidade de formar sais como o gliceróxido de sódio (KNOTHE et al., 2006).

Existem diversos tipos de glicerol sendo estes denominados glicerina bruta, que contém uma elevada quantidade de catalisadores, etanol, água, sabões e ácidos graxos; a loira, que é a glicerina após receber um tratamento com ácidos, seguido de um processo de remoção de ácidos, que tem 75 a 85% de glicerol; a glicerina de grau farmacêutico, que consiste na glicerina loira após ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes, essa apresenta mais de

99% de pureza e por fim, a glicerina de grau alimentício que é isenta de qualquer quantidade de etanol e é obtida por processo de hidrólise. (COSTA, 2008).

O glicerol ocorre de forma combinada em gorduras, óleos vegetais e animais. É pouco comum ser encontrado em seu estado livre nestas e está presente na forma de triglicerídeos, combinado com ácidos graxos. A palavra glicerol é aplicada no composto químico considerado puro, já o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais já purificados, que contém >95% de glicerol (KNOTHE et al., 2006).

Devido a diversos fatores que degradam o ambiente, cada vez mais aumenta a crescente demanda em busca por fontes renováveis. Atualmente, entre os biocombustíveis, o biodiesel é considerado uma das alternativas mais permanentes e utilizadas, e com ele há excedente produção da glicerina. A grande preocupação com esse coproduto é a sua utilização, sob o ponto de vista econômico e ambiental. Dados levantados em 2005 apontaram que o mercado conseguiria absorver apenas 50% da glicerina produzida, mesmo com as inúmeras aplicações apresentadas pela mesma (MOTA et al., 2009; MCCOY, 2006).

A grande quantidade de glicerina gerada a partir da produção de biodiesel não pode ser depositada em lugares inadequados como era feito antigamente. Ela deve ser depositada de forma correta, devido à elevada quantidade de demanda química de oxigênio (DQO) necessária para degradá-la. Também não é aconselhável sua incineração, pois gera grandes quantidades de acroleína que é altamente poluente ao ambiente e devido a fatores como esse é necessário buscar a viabilização de novas aplicações, em larga escala, para a glicerina (MOTA, 2009).

Por se tratar de um combustível renovável, o biodiesel tem ganhado grande destaque e importância no mercado de biocombustíveis. O Governo Federal em 2004 instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, que estipulou a adição de 3% de biodiesel no diesel fóssil (B3) e prevê um aumento em 2013 para 5% (B5).

Segundo Mota et al. (2009), estima-se que para uma produção de biodiesel de 90 m³, são gerados 10 m³ de glicerina, resultante do processo de transesterificação.

Com a introdução do B3 aumentou ainda mais a produção de biodiesel e conseqüentemente da glicerina. Estima-se uma produção de 250 mil toneladas de glicerina em 2013 com a entrada do B5. Tendo em vista tais perspectivas, faz-se necessário encontrar aplicações comerciais para este subproduto. Portanto além do consumo do biodiesel é necessária uma preocupação com o uso adequado da glicerina buscando aplicações e valor

agregado a esta produção, já que os preços estão sofrendo uma queda devido a elevada oferta, principalmente no mercado americano e europeu que não considera seu processo de refino economicamente viável (MOTA et al., 2009; JANZING, 2004, apud ROBRA,2006).

A glicerina produzida pelo processo de saponificação apresenta melhor qualidade do que a glicerina oriunda da produção de biodiesel. A diferença está na quantidade de impurezas que a glicerina resultante da produção de biodiesel apresenta. Em 2004, devido à introdução da produção do biodiesel, o preço da glicerina caiu de R\$ 4,00 para R\$ 0,80 por kg. Em 2008 o preço da glicerina teve um aumento para R\$ 1,80/ kg, pois o reconhecimento da diferença entre as gliceras ganhou reconhecimento por parte dos clientes (COSTA, 2008).

Há estimativas de que a produção mundial de glicerol é de aproximadamente 700 mil toneladas/ano, uma quantidade considerada excedente no mercado (COSTA, 2008).

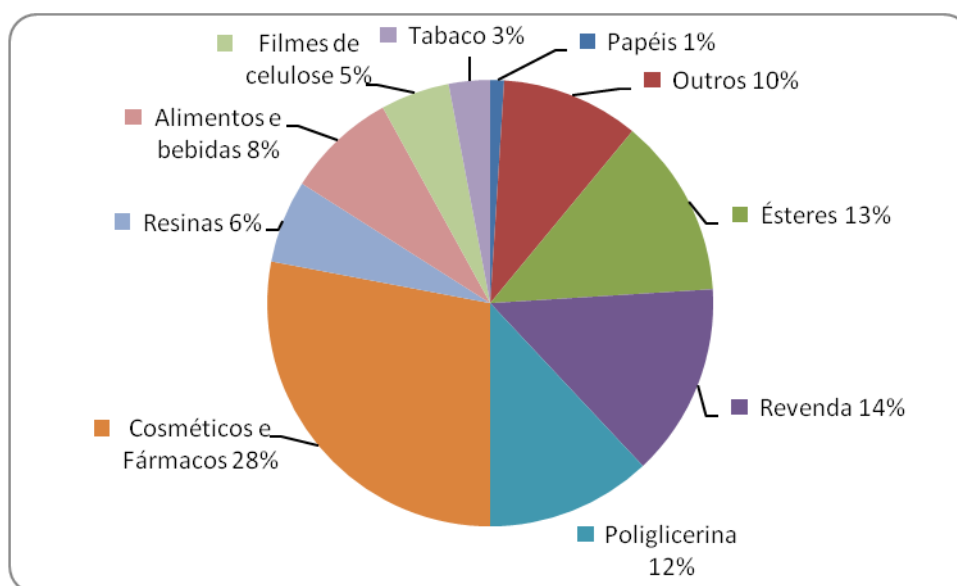
4.2 Usos Alternativos

As propriedades físico-químicas apresentadas pela glicerina favorecem a sua utilização em diversas aplicações.

A glicerina pode ser empregada em indústrias farmacêuticas, na composição de xaropes, devido a sua elevada viscosidade que possibilita. Por ser osmorreguladora pode ser usada em agentes purgativos, pois possui uma característica de aumento da pressão osmótica que contribui na manutenção da estabilidade celular (ARRUDA et al., 2006).

É aplicada em grande escala na elaboração de cápsulas, antibióticos, xaropes, pomadas, entre outros. Na fabricação de cosméticos é empregada como substância emoliente e umectante, em cremes dentais, maquiagens, hidratante, além de possuir grande importância nos tratamentos de dores gastrointestinais, pois auxilia na absorção da água pelo intestino. É um importante indicador de doenças renais, pois os rins são capazes de absorver o glicerol e possível diagnosticar sua perda em exames de urina, detectando desta forma a doença (ARRUDA et al., 2006, 2007; SANTOS, 2011).

FIGURA 5 - Principais usos da glicerina.



Na indústria alimentícia a glicerina vem ganhando grande destaque e utilização, devido as suas características estabilizantes, umectantes, emulsificantes, na fabricação de refrigerantes, balas, entre outros (SANTOS, 2011).

Estudos apontam muitas novidades na utilização da glicerina, como a ingestão de glicerol por atletas, possibilitando maior resistência em suas atividades físicas. Segundo Arruda et al. (2006), atletas que ingerem o glicerol possuem cerca de 24% a mais de resistência em suas atividades físicas em relação aos atletas que não ingerem glicerol, pois esta aumenta a quantidade de água no organismo, conservando maior hidratação.

Fala-se também da produção de etanol a partir da glicerina. Esse processo inicia-se na transesterificação, que irá produzir a glicerina e é seguido da fermentação da glicerina com várias bactérias dentre elas a *Escherichia Coli*, considerada uma das principais neste processo (ARRUDA et al., 2006).

A glicerina também pode ser usada para a fabricação de plásticos e síntese de compostos orgânicos.

Vallyappan et al. (2008) apontaram a glicerina como uma excelente fonte para a produção de hidrogênio. Estudos mostram que 1 mol de glicerol é capaz de produzir 4 mols de hidrogênio, que é utilizado em operações de hidrotreatamento capazes de produzir amônia e em células combustíveis (CRISTINO, 2011; ARRUDA et al., 2006).

Apesar dos obstáculos no uso da glicerina na produção de hidrogênio, devido sua complexa purificação, pesquisadores preveem a inclusão da glicerina na alimentação animal (CRISTINO, 2011).

De acordo com ROBRA (2006) é possível a produção de biogás, visando a geração de energia, a partir da glicerina.

Foi desenvolvido nos EUA uma técnica para a utilização da glicerina bruta, no cultivo de microalgas, produtoras de ácidos graxos-Ômega 3. O objetivo principal desta tecnologia é otimizar o processo de cultivo das microalgas, reduzindo os custos do mesmo, com a utilização da glicerina, por se tratar de uma fonte de carbono de custo menor, quando comparada a outras fontes de carbono, tais como, a glicose. É importante ressaltar que para a aplicação dessa técnica não é necessária a glicerina de grau USP (glicerina purificada). Entretanto a glicerina é submetida a processos de remoção de resíduos como metanol e sabões, que favorece o crescimento das microalgas. Após o crescimento das microalgas é feita uma esterilização em temperaturas de 120°C e o ácido gerado à partir deste processo poderá ser utilizado como fonte de alimentação animal (VOEGELE, 2010).

Outro mercado que teve um grande avanço na produção da glicerina, é o de síntese de moléculas orgânicas, podendo atribuir alto valor agregado com a fabricação a partir de propanodiol e polímeros (COSTA, 2008).

A partir da produção da glicerina gera-se uma grande quantidade de substâncias, tais como acetais, que apresentam seu uso alternativo em aditivos de combustíveis. A produção de acetais é realizada pela reação entre alcoóis e aldeídos ou cetonas, na presença de catalisadores ácidos. Os acetais possuem diversas aplicações e podem ser usados com tensoativos, lubrificantes, flavorizantes e como solventes na medicina (RIBEIRO, 2007).

A partir da glicerina também podem ser obtidos os seguintes produtos químicos, acroleína ou propen-2-al e gás de síntese. A acroleína é obtida pela desidratação da glicerina e é empregada na produção de ácido acrílico, um monômero muito importante, utilizado na fabricação de polímeros, usados em tintas, adesivos, vernizes e fraldas descartáveis, entre outros (RIBEIRO et al., 2007, apud MILLI et al., 2011).

O gás de síntese também pode ser obtido a partir da glicerina e é empregado na síntese de metanol e na produção de hidrocarbonetos (MOTA et al., 2009).

4.3 Fabricação de plásticos ou polímeros

As principais matérias primas usadas na fabricação dos plásticos são provenientes do petróleo, que é composto por diferentes moléculas orgânicas, pertencentes principalmente, a classe dos hidrocarbonetos. A partir da destilação fracionada do petróleo são obtidas frações que apresentam composições distintas entre si. Entre essas frações tem-se gasolina, querosene, nafta, gás liquefeito, óleos lubrificantes, piche, diesel e graxas parafínicas.

A obtenção, por exemplo, do propeno a partir do petróleo ocorre por meio de um processo que envolve várias etapas. A nafta obtida na destilação fracionada do petróleo é encaminhada às indústrias petroquímicas e por processo de craqueamento é convertida em buteno, eteno, propeno, butadieno e isobutadieno, que são compostos denominados petroquímicos básicos, os quais podem ser usados como monômeros para a síntese de diferentes polímeros, tais como, polietileno e polipropileno, entre outros, os quais são usados na confecção de plásticos (EDUFAL, 2005; CARDOSO, 2005).

Considerando que o petróleo é uma fonte não renovável de matérias primas, um dos principais focos na atualidade é buscar alternativas viáveis e sustentáveis, que possam substituir o petróleo. Neste contexto, tem-se a glicerina, que vem sendo apontada como um importante recurso à produção de plásticos.

Pesquisas realizadas na UFBA (Universidade Federal da Bahia) apontaram que o plástico derivado do petróleo demora cerca de 400 anos para a sua degradação já o plástico produzido a partir da glicerina leva cerca de dois meses, portanto visa-se uma grande busca por essa alternativa e grande interesse por esta produção a partir deste resíduo gerado na produção de Biodiesel (ASCOM, 2012).

Estima-se que no ano de 2009 foram geradas 105 mil toneladas de glicerina resultante da produção do biodiesel e esta deveria ser incinerada, causando aumento da poluição atmosférica. Com a possibilidade da utilização deste resíduo na fabricação de plásticos tem-se um uso mais adequado para o mesmo e, adicionalmente, há possibilidade de obtenção de lucro. A empresa que adotar essa produção deverá acumular créditos de carbono, que poderão ser comercializados (OLIVEIRA, 2008).

Devido à diversidade de aplicações apresentada pelo polipropileno, buscam-se alternativas para obtenção de plásticos a base de polipropileno, que sejam biodegradáveis (MILLI *et al.*, 2011). É possível obter-se propeno, a partir da glicerina.

O processo de obtenção inicia-se com a glicerina purificada (ou glicerina bidestilada), submetida à adição de hidrogênio. A hidrogenação da glicerina ocorre em duas etapas, a hidrogenólise para obtenção do propano-1,3-diol e a segunda etapa que consiste na conversão do diol obtido em propeno e água. Nesta segunda etapa, também são produzidos metano e etano, em pequena escala (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2009, apud MILLI *et al* 2011).

Além da utilização do propeno ou propileno (C_3H_6) na síntese do polipropileno, um polímero que é facilmente moldado com aquecimento, podendo ser empregado tanto na confecção de brinquedos como também de peças automotivas, seringas descartáveis, embalagens de alimentos e eletrodomésticos, entre outros, o mesmo também pode ser usado para outras aplicações (OLIVEIRA, 2008; SALOMONS, 2001)

Tendo em vista a possibilidade de obtenção de polímeros a partir da glicerina, a empresa A Nova Petroquímica iniciou em 2009, a produção de resinas utilizando matérias primas provenientes de fontes renováveis. Engajados nesta produção firmou patente com a Bios, importante empresa produtora de polipropileno (NOVA PETROQUÍMICA, 2008).

Empresas como, Braskem, Dow Química e Oxiteno, que possuem projetos para adotar a produção de polímeros a partir de óleos vegetais deverão investir principalmente na cana-de-açúcar como matéria prima. A Nova Petroquímica está bastante otimista com a produção e informou que a fábrica de resina verde deverá ficar localizada nos grandes centros como São Paulo e Rio de Janeiro, ou seja, na região sudeste do país onde está localizada a maior parte das usinas que produzem biocombustíveis. Parte da produção será destinada aos grandes centros e o restante será destinado à exportação das embalagens que serão produzidas pela empresa, de forma sustentável, para o Japão e para países europeus. A ideia é exportar produtos já embalados com o plástico verde. A empresa ainda não sabe o custo definitivo da glicerina, que deverá ser comprada pela Petrobrás e usinas privadas, para a fabricação de plástico, porém aponta uma competitividade em relação as resinas de álcool (NOVA PETROQUÍMICA, 2008).

Apesar de a glicerina apresentar aplicações na fabricação de fármacos, cosméticos, na indústria alimentícia, de produção de tabaco, entre outras, esses mercados não seriam

suficientes para o uso da grande quantidade de glicerina gerada. Tendo em vista o exposto, a possibilidade de utilização da glicerina na fabricação de plásticos e polímeros apresenta-se como uma alternativa viável de aplicação da glicerina (OLIVEIRA, 2008).

4.5 Síntese de compostos orgânicos

Derivados do glicerol opticamente ativos são considerados materiais de partida para a síntese de outros compostos orgânicos, tais como, glicerofosfolipídeos, beta-bloqueadores, prostaglandinas PAF (fator de agregação plaquetária) dentre muitos outros. A diferenciação entre os dois grupos enantiotópicos da molécula pró-quiral do glicerol pode de fato levar à obtenção de moléculas quirais, as quais essas moléculas podem ser transformadas em ambos os enantiômeros de derivados do glicerol por manipulação seletiva de um grupo funcional. Métodos de dessimetrização têm sido muito explorados, tanto na catálise química como na biocatálise, e oferecem uma tática valiosa para indução assimétrica. Em processos biocatalíticos é frequente o uso de enzimas isoladas ou de células integrais de micro-organismos. A resolução cinética de um racemato constitui-se também um método largamente usado para obter compostos enantiomericamente enriquecidos (BEATRIZ et al., 2011).

Outros compostos podem ser gerados a partir da glicerina, a eterificação da glicerina, produz compostos de menor polaridade e viscosidade, sendo também de maior volatilidade quando comparados com a glicerina pura. A adição direta da glicerina não é recomendada em combustíveis, porém éteres de glicerina tem grande potencial para sua utilização como aditivos, tais como gasolina e diesel misturado ao biodiesel. Existe uma variedade de metodologias utilizadas para a obtenção de éteres de glicerina, dentre elas, destacam-se métodos como a síntese de Williamson, que é muito utilizada para obtenção em larga escala industrial de éteres alquilárilicos, eterificação de alcoóis e alcenos (MUSGUEIRA, 2006 apud MENDONÇA, 2010).

A eterificação da glicerina a partir de alcenos, é uma reação catalisada por ácidos, sendo os principais produtos obtidos, mono-, di- e tri-alkil éteres de glicerina. Os dois últimos compostos citados são os mais indicados como aditivos para combustíveis em motores movidos a diesel (KLEPÁVOVA et al., 2007).

A eterificação com alcoóis pode ser feita a partir de alcoóis primários e secundários, sendo que o emprego de resinas para a realização desta reação é o método mais utilizado (ARREDONDO et al., 2007; KLÉPÁVOVA et al., 2007).

Os éteres de glicerina possuem diversas aplicações, como por exemplo, na fabricação de aditivos de combustíveis. Sua adição no óleo diesel melhora a eficiência da combustão, reduz a emissão de gases poluentes, fuligens, óxidos de carbono e compostos carbonílicos, sendo que éter terc-butílico proveniente da glicerina pode ser adicionado ao diesel, a fim de diminuir o ponto de nuvem do diesel (PAGLIARO, 2008).

Os éteres de glicerina terc-butílicos são produzidos a partir de um conjunto complexo de reações consecutivas reversíveis, catalisadas por ácidos. Estas reações formam mono-terc-butilgliceróis (MTBG), di-terc-butilgliceróis (DTBG) e tri-terc-butilglicerol (TTBG).

A eterificação a partir da glicerina utilizando o álcool terc-butílico apresenta à seguinte sequência: a glicerina (G) reage com o álcool terc-butílico (TBA), e forma MTBG como produto, que por sua vez reage com o excesso de álcool obtendo o DTBG e finalmente, o di-éter reage com o álcool excedente até a formação do TTBG (CAVALCANTE, 2011).

Os éteres possuem grande potencial no uso como aditivos para o diesel e o biodiesel, devido a sua solubilidade em combustíveis não polares e por estarem enquadrados nos padrões das normas de combustíveis. Eles contêm apenas de 30 a 40% de compostos aromáticos, porém, produzem elevada quantidade de octanos nos combustíveis, causando a queda no índice de cetano (PAGLIARO, 2008).

4.6 Produção de etanol

A quantidade excedente de glicerina, devida ao aumento na produção de biodiesel, ao aumento do preço de etanol e da gasolina, motivou o interesse pela utilização da glicerina para obtenção de etanol (MILLI et al., 2011).

Há relatos na literatura de estudos realizados sobre a produção de butanol, etanol e demais compostos que podem ser obtidos durante a fermentação do glicerol (DABROCK, BAHL, GOTTSCHALK, 1992).

O processo de fermentação é um processo utilizado há muitos anos para produção de diversos produtos. Neste processo, que ocorre em condições controladas, ocorrem inúmeras reações químicas, nas quais a matéria orgânica é degradada em compostos mais simples, liberando energia. A levedura empregada deve ser escolhida de acordo com a necessidade e o objetivo da fermentação (LIMA et al., 2001).

A produção de etanol a partir da glicerina é realizada por processo fermentativo, empregando-se bactérias como a *Escherichia Coli*, que é citada na literatura como sendo a mais utilizada neste processo. A *Escherichia Coli* é considerada uma bactéria capaz de fermentar o glicerol, em condições adequadas de temperatura, pH, na presença ou ausência de oxigênio (LIMA et al., 2001). Pesquisas realizadas por ITO et al. (2005) apontam que além de etanol, pode ser produzido hidrogênio a partir de bactérias *Enterobacter aerogenes* HU-101, que utilizam efluentes de indústrias produtoras de biodiesel com até 41%(m/m) de glicerol.

Há relato na literatura sobre a realização de testes com efluentes de indústrias de biodiesel, nos quais se empregou a bactéria *Enterobacter aerogenes* HU-101. Foram realizados testes com 7,3 g/L de efluente de indústria de biodiesel, fermentado de modo descontínuo e de modo contínuo em reatores com coluna empacotada, em frascos sob condições anaeróbias. No processo de fermentação contínuafoi obtido o seguinte resultado: 10 g/L de etanol utilizando cerâmica porosa como suporte de microorganismos. Na fermentação descontínua os rendimentos obtidos foram 0,89 mol de etanol /mol de glicerol e 1 mol de hidrogênio /mol de glicerol. Neste mesmo estudo, comparou-se glicerol comercial e efluente de biodiesel, obtendo-se maior quantidade de hidrogênio, aproximadamente 60 mmol/Lh no meio em que foi empregado o glicerol comercial, que foi parcialmente purificado. No teste em que foi utilizado efluente de biodiesel, foram obtidos cerca de 30 mmol/h. Esse estudo apontou que há grande quantidade de impurezas nos efluentes, as quais podem causar maior fragilidade nos microorganismos, implicando no desgaste das células dos reatores (RIVALDI et al., 2007).

Até o momento, pouco se sabe sobre as condições ideais para a fermentação da glicerina visando a produção de etanol. Entretanto, sabe-se que a bactéria *Escherichia Coli*, possui excelente capacidade para fermentação da glicerina. No momento da fermentação é

importante que ela esteja em um ambiente onde não haja presença de oxigênio e em condições ácida. Outro fator relevante é que deve ser evitado o acúmulo de hidrogênio, além da importância de manter a composição média apropriada dos nutrientes necessários (GONZALEZ, 2009).

Após o processo de fermentação, é necessária a destilação do produto obtido visando a separação do etanol, que é o produto esperado, das demais impurezas contidas no mesmo (MILLI et al., 2011).

4.7 Geração de biogás

Uma alternativa interessante para o glicerol, a fim de atribuir valor agregado para este coproduto, é utilizá-lo como substrato em reatores do tipo anaeróbico para a produção de biogás, uma fonte renovável de energia (LEITÃO et al., 2011).

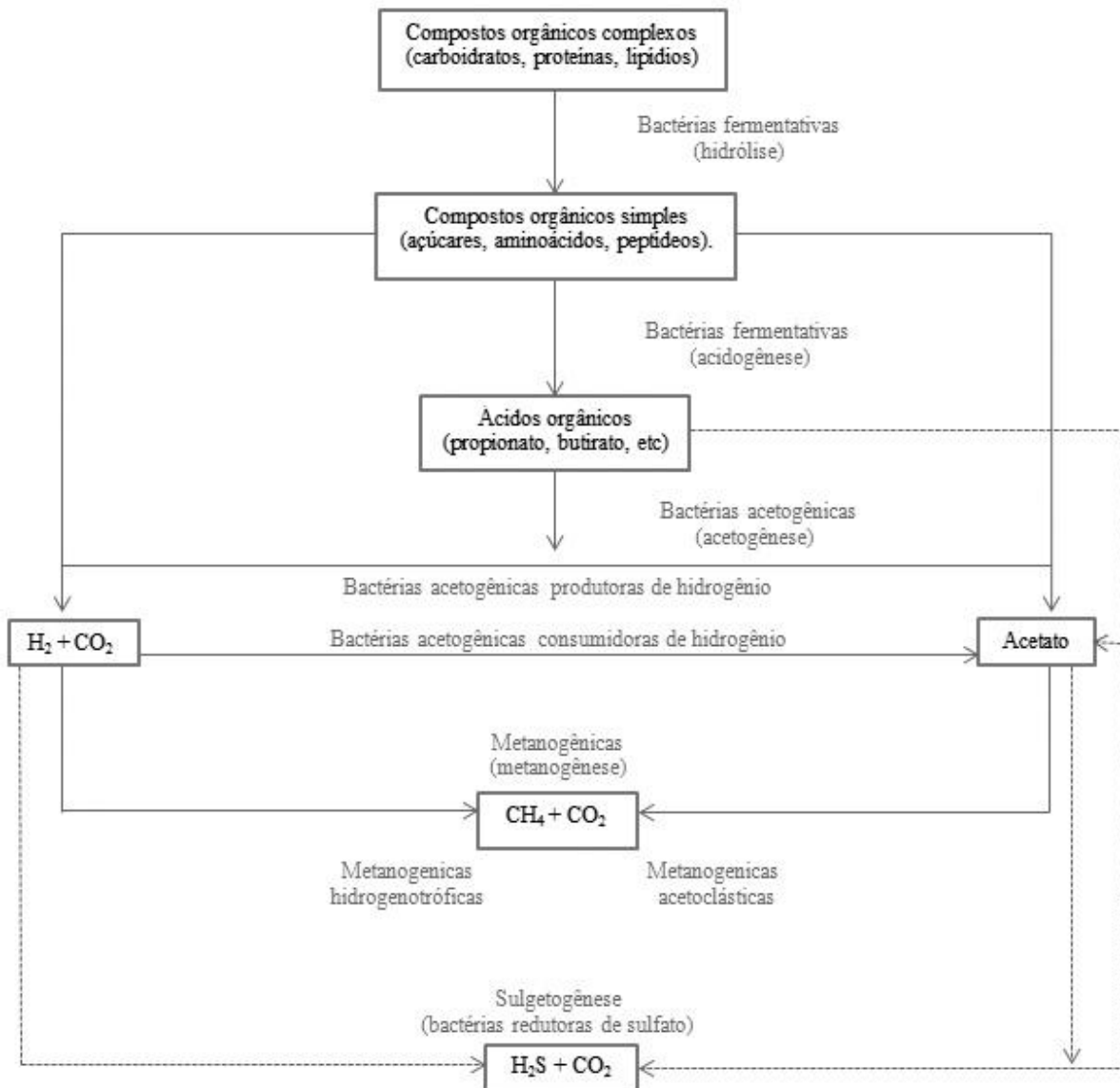
O tratamento de resíduos orgânicos, para a produção de biogás tem ganhado grande destaque em países desenvolvidos e também nos países ainda em desenvolvimento, devido a grande busca por alternativas sustentáveis para a produção de energia (WEILAND, 2000).

O biogás é gerado por processo denominado biodigestão. A utilização da glicerina para essa produção substitui fontes não-renováveis por novas fontes renováveis, contribuindo para a diminuição do efeito estufa. A glicerina possui características favoráveis para degradação em biodigestores anaeróbios, pois possui teor de carbono de fácil degradação, na presença de resíduos orgânicos que apresentam alto teor de nitrogênio (AMON et al., 2004).

O potencial estimado para a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia da glicerina é de 0,426 m³ de metano, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP). No entanto, na prática, esses valores diminuem, devido a fatores como acúmulo de metabólitos, de matéria orgânica e impurezas originadas no processo, tais como, ácidos graxos cloretos, sulfatos e sulfetos (AMON et al., 2004).

O esquema a seguir (Figura 6) apresenta as possíveis rotas de obtenção do biogás e seus respectivos produtos.

FIGURA 6 - Esquema do processo de obtenção do biogás.



Fonte: CHERNICHARO, 2005.

Num estudo realizado por Leitão et al. (2011), foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente, do tipo Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), de 1,82 m de altura e 14,85 L de volume útil, tendo em vista produzir metano, visando a geração de energia, que operou durante 400 dias com carga orgânica volumétrica (COV) de 10 kg de DQO reator⁻¹, com uma mistura de lodo de cervejaria, lodo doméstico e lodo de efluente sintético (nutrientes e glicose), que passou pelo processo de inoculação no qual o volume de glicerol foi aumentado gradualmente. O reator foi alimentado com glicerol residual,

produzido em uma usina de biodiesel da Petrobrás localizada em Quixadá no estado do Ceará. A glicerina produzida foi decantada para remoção de borra e impurezas, resultando mais que 80% de pureza. Os resultados deste estudo foram positivos, pois o processo se manteve estável, sem muito acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV). A remoção de matéria orgânica chegou a superar 90%. O reator produziu aproximadamente 61,5 L de biogás/ dia.

Segundo LEITÃO et al. (2011), durante a alimentação do reator é importante a adição de nutrientes, como bicarbonato de sódio que é alcalinizante, na razão de 0,1 g de bicarbonato de sódio de DQO aplicada.

4.8 Produção de hidrogênio

O hidrogênio, H_2 , é considerado um excelente combustível com alta capacidade de produção de energia 122 kJ/g. Trata-se de uma importante fonte de energia, pois não produz nenhum gás que colabora para o efeito estufa, a água é o único produto resultante da combustão do mesmo. Atualmente 95% do hidrogênio produzido são obtidos a partir de gás de síntese, o qual é obtido de combustíveis fósseis, tais como, gás natural, óleo e carvão.

Além da utilização do hidrogênio como fonte renovável de energia, ele também possui outras aplicações. Metade de todo o hidrogênio produzido é usado para a produção de amônia, que é empregada na fabricação de fertilizantes. Cerca de 37% do hidrogênio produzido são empregados em refinarias de óleo, na remoção de impurezas ou para conversão de óleos pesados em óleos mais leves de maior valor.

Um dos maiores obstáculos para que o hidrogênio possa ser utilizado é a sua indisponibilidade na natureza e o seu alto custo de produção, pois ainda há desafios a serem vencidos referentes ao armazenamento, produção e distribuição do mesmo. De acordo com estimativas do programa americano de hidrogênio, no ano de 2025 o hidrogênio terá participação de 8% a 10% no mercado global de energia e em 2040 haverá carros movidos a hidrogênio em todos os estados americanos (LAY *et al.*, 1999; CHEONG e HANSEN; DUN, 2002 apud COSTA, 2010).

Tendo em vista o exposto, visa-se a produção de hidrogênio por via biológica. Existem dois tipos de processos para a produção biológica do hidrogênio, o processo fermentativo e o processo fotossintético.

O processo fermentativo é considerado tecnicamente mais simples quando comparado ao fotossintético e apresenta bons rendimentos, tendo como vantagens em relação ao fotossintético, a alta velocidade de produção de hidrogênio, taxa constante de produção e a possibilidade de utilização, como matérias-primas, de diversas fontes de carbono. Além disso, o crescimento dos microorganismos é rápido e a quantidade de energia requerida é baixa. A maior dificuldade do processo fermentativo é encontrar culturas de microorganismos que não tenham bactérias consumidoras de hidrogênio, como as metanogênicas ou sulforedutoras (GONÇALVEZ et al., 2009; SAKAI, 2007; ITO et al., 2005).

O hidrogênio também pode ser produzido a partir de biomassa ou frações biodegradáveis de resíduos, sendo chamado de bio-hidrogênio. A produção de bio-hidrogênio de forma combinada com o tratamento de resíduos orgânicos integra as chamadas “tecnologias verdes”, baseadas em princípios de desenvolvimento sustentável. Diversos critérios, tais como, custo, conteúdo de hidratos de carbono, disponibilidade e também a biodegradabilidade, são usados para a produção de bio-hidrogênio a partir de biomassa. Apesar de apresentarem alto custo os açúcares biodegradáveis, sacarose, glicose e lactose, são considerados substratos preferenciais para a produção de hidrogênio (HAWKES, 2002; VARDAR-SCHARA, 2008, apud COSTA, 2010).

ITO e colaboradores (2005) desenvolveram e relataram estudo sobre a produção de hidrogênio e etanol a partir do glicerol, utilizando *Enterobacter aerogeneses* HU-101. Embora a *Enterobacter aerogeneses* HU-101 seja capaz de produzir etanol, butano-2,3-diol, propano-1,3-diol, lactato e succinato partir de vários carboidratos, tais como, açúcares, a mesma produz predominantemente H₂, CO₂ e etanol a partir do glicerol. O hidrogênio produzido pode ser aplicado em células a combustível, para a geração de eletricidade e aquecimento, enquanto o etanol pode ser utilizado diretamente como combustível ou também como suplemento para a gasolina e ainda como importante reagente para a produção do biodiesel, podendo substituir o metanol.

O Brasil está investindo na produção biológica de hidrogênio. Pesquisas desenvolvidas pela Embrapa, resultaram numa nova espécie de mandioca, na qual o amido foi substituído

por glicose. A partir desta nova espécie, visa -se além da produção de hidrogênio, a produção de biopolímeros e etanol (COSTA, 2010).

Conforme exposto, parte do glicerol gerada na produção do biodiesel pode ser usada como fonte de carbono para microorganismos com capacidade de fermentação. Bactérias dos gêneros *Clostridium* e *Enterobacter* são capazes de converter resíduos considerados fermentescíveis, em hidrogênio, com bom rendimento, decorrente da capacidade dessas bactérias para esporular em condições consideradas extremas (COSTA, 2010).

Estudos realizados por Fang e Li (2006) com resíduo de biodiesel contendo glicerol e usando *Klebsiella pneumoniae* DSM 2026.34, para fermentação, baseados na otimização dos meios de cultivo dos microorganismos, resultaram (após 24 horas de fermentação contínua) no aumento da produção de hidrogênio em cinco vezes, quando comparada a produção de hidrogênio em meio de cultivo padrão.

O sucesso do processo de fermentação, visando a produção de hidrogênio depende da escolha adequada dos microorganismos e do meio de cultura, da condução do processo fermentativo e da recuperação do produto. Esses fatores interagem de forma complexa e conjunta para um bom resultado na fermentação. Para a produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia, devem-se levar em conta diversas condições e parâmetros físico-químicos, tais como, o tipo de inóculo ou substrato que será utilizado, temperatura, presença e concentração de nitrogênio, fosfatos, íons metálicos e pH que influenciarão totalmente o processo (COSTA, 2010).

O inóculo é o substrato adicionado à fermentação, sendo o principal responsável por produzir determinado composto. Segundo Kawagoshi et al. (2005), a influência do inóculo no resultado da fermentação, é bastante considerável.

Outro fator relevante é a cultura pura, ou seja, a cultura composta por um único tipo de microorganismo. Os microorganismos mais utilizados para a produção de hidrogênio são as bactérias do gênero *Clostridium*, que são gram-positivas e estritamente anaeróbias; as bactérias do gênero *Enterobacter*, que são gram-negativas e anaeróbias facultativas e as bactérias *Escherichia* e *Klebsiella pneumoniae*. Existem também as culturas mistas que são capazes de metabolizar maior quantidade de substratos, quando comparada às culturas puras, e são mais simples de serem controladas e manuseadas. Entretanto nas culturas mistas há uma desvantagem, por se tratar de vários tipos de bactérias que são capazes de produzir o hidrogênio, podem existir no meio de cultura bactérias consumidoras de hidrogênio que

ocasionarão diminuição no rendimento. Há uma forma de controlar essas bactérias para que elas não consumam hidrogênio, baseada num pré-tratamento, por choque térmico ou adição de compostos químicos (2-bromoetanosulfato e isopropano), que tem a capacidade de suprimir as bactérias consumidoras de hidrogênio e preservar as produtoras de hidrogênio (LI; FANG, 2007; BARBIRATO, 1996 e AHRENS, 1998 apud COSTA, 2010).

A presença de fosfatos no meio de cultura é muito importante, pois estes possuem elevado valor nutricional e efeito tampão, que podem aumentar a viabilidade das bactérias produtoras, estimulando a produção de hidrogênio e conseqüentemente, aumentando o rendimento. Entretanto, concentrações muito elevadas de fosfato, podem causar uma diminuição no rendimento no hidrogênio. O íon metálico mais utilizado nos meios de cultura, é o Fe(II), que deverá estar presente em quantidades traço, pois caso contrário, inibe a atividade das bactérias que tem capacidade de produzir hidrogênio (LI; FANG, 2007; BISAILON; TURCOT, 2006; LAY et al., 2006; WANG; WAN, 2008 apud COSTA, 2010).

A temperatura é um fator muito importante, considerado um dos parâmetros que mais influenciam na produção de hidrogênio. O aumento da temperatura pode aumentar a quantidade de hidrogênio. Porém, o aumento excessivo pode diminuir a viabilidade das bactérias produtoras. A temperatura de 37°C é considerada uma temperatura ótima para as bactérias mesófilas e 55°C para as termófilas (WANG; WAN, 2008; LI; FANG, 2007 apud COSTA, 2010).

O pH, assim como os outros fatores já citados, também é importante, pois é capaz de alterar a atividade da enzima hidrogenase e as rotas metabólicas das bactérias produtoras de hidrogênio, podendo ocasionar uma diminuição na concentração de H₂. Estudos realizados apresentaram demonstraram que pH entre 6 e 7, possibilita maiores rendimentos na produção de hidrogênio (WANG; WAN, 2008).

4.9 Ração animal

Conforme mencionado, a produção de biodiesel teve um grande aumento e conseqüentemente houve uma excessiva quantidade de glicerina gerada. Dentre as várias aplicações da glicerina podemos destacar a sua utilização em rações animal. Estudos neste sentido foram iniciados em países europeus e vem sendo realizados há bastante tempo (MENTEN et al., 2008).

Há alguns fatores que podem interferir no uso da glicerina bruta como ração animal. Entre estes fatores destaca-se o excesso de metanol, que é o álcool empregado no processo de transesterificação. Entretanto, parte do metanol utilizado no processo de transesterificação pode ser recuperado através de destilação e reciclagem. A indústria estabelece que haja apenas 0,5% de metanol em toda a glicerina produzida (MENTEN et al., 2008).

Um estudo realizado por Tyson et al. (2004), demonstrou que o sal e as impurezas encontradas nos óleos reciclados e nos demais reagentes empregados no processo de transesterificação, poderão acarretar limitações no consumo da glicerina como ração animal. A legislação norte-americana atribuiu o status GRAS, geralmente reconhecido como seguro, à glicerina, para seu uso como fonte de alimentação animal. A FDA (Food and Drug Administration), indica que o nível de metanol utilizado no processo de produção de biodiesel não deve passar de 150 ppm, pois podem ser considerado de grande risco, na utilização em dietas de animais (RETORE, 2010). Entretanto, apesar de algumas limitações é viável a aplicação da glicerina como ingrediente na composição de ração animal.

Um fator relevante para a aplicação da glicerina na dieta dos animais é que parte dessa matéria-prima retorna à cadeia alimentar, gerando produtos com excelentes fontes de energia e que apresenta elevado valor nutricional para os animais. Além de possuir excelente fonte de energia, a glicerina tem capacidade de reter aminoácidos e nitrogênio, que podem inibir a atividade de determinadas enzimas, resultando na economia de aminoácidos (CERRATE et al., 2006).

Segundo Menten et al. (2008) há grande interesse no uso da glicerina bruta na composição de rações de aves e suínos, devido a grande quantidade de energia fornecida pela mesma, cerca de 4.320 kcal por kg de glicerol puro.

Estudos realizados por Ooi et al. (2004), apontaram que a quantidade do glicerol na glicerina bruta está entre 65 e 70%. A maior parte das impurezas presentes na glicerina são oriundas do processo de obtenção do biodiesel. Este é o caso do sabão, formado pela reação entre ácidos graxos livres e catalisadores. A formação de sabão pode ser minimizada com utilização de triglicerídeos com baixo conteúdo de ácidos graxos livres, água e também, empregando-se menor quantidade de catalisador. Além do sabão, a glicerina bruta pode conter outras impurezas, tais como, metanol, cloreto de sódio e potássio.

A utilização de apenas 1% da glicerina bruta resultante da produção do biodiesel, na composição de rações de suínos e aves, apresentaria um consumo de 480 mil toneladas de glicerina (HEN; ZANIN, 2009 apud GUERRA, 2010).

Menten et al. (2008) e Berenchtein (2008) relataram que a glicerina pode ser utilizada como ingrediente na composição de rações de frangos e suínos, desde a fase de crescimento dos animais até a terminação, por se tratar de um ingrediente que apresenta alto valor energético.

O glicerol, por se tratar de um componente presente no metabolismo dos animais, encontrado nas células e na circulação dos mesmos, é facilmente absorvido quando incorporado à dieta dos animais.

Lin (1977), afirmou em seus estudos que o glicerol pode ser absorvido de forma fácil pelo intestino de ratos, porém com velocidade menor que a glicose. O glicerol pode ser absorvido pelo estômago de ratos, porém de forma mais lenta que no intestino, pois quando o glicerol é metabolizado no organismo do animal, ele é transformado em *glicerol 3-fosfato* e intermediários da glicólise *dihidroxiacetonafofato* e *gliceraldeído-3-fosfato*.

Waldroup (2007), utilizou a glicerina bruta como fonte de energia na alimentação de frangos. Esta favoreceu o crescimento da ave e não propiciou qualquer modificação em relação a quantidade da carne.

Simon et al. (1996), avaliaram, na dieta de frangos de corte, a adição de 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de glicerina e concluiu que até 10% de glicerina adicionada não afetam o desempenho das aves.

Simon et al. (1997) analisaram frangos que foram alimentados com 10% de glicerol e constaram um aumento na quantidade de ração consumida pelas aves, porém não houve ganho de peso das aves. Concluiu-se que a utilização de 10% de glicerol na alimentação dessas aves pode substituir o milho, sem causar prejuízos as mesmas.

Cerrate et al. (2006) avaliaram a inclusão de 5 a 10% de glicerina, com alto nível residual de potássio e baixo nível de sódio, em rações fornecidas à frangos de corte e concluíram que a adição de 10% da glicerina afetou de forma negativa o consumo da ração utilizada, diminuindo o peso relativo da carcaça das aves e a conversão alimentar. Já em outro experimento realizado por esses mesmos autores, com adição de 2,5 e 5% de glicerina bruta, não foi constatada diferenças relacionadas ao desempenho dos animais, mas houve aumento no peito dos frangos de corte.

De acordo com Simon et al. (1996) e Cerrate et al. (2006) observaram em seus estudos que a adição de 10% de glicerina bruta na alimentação de aves de corte influencia de forma negativa o crescimento das aves e o rendimento da carne.

Menten et al. (2008) avaliaram que a adição de 10% de glicerina (constituída por 81,47% de glicerol, 153 ppm de metanol e 2,4 de sódio) ao farelo de soja, pode ser utilizada durante toda a criação de frangos de corte sem que haja interferência no desempenho das aves, desde que sejam feitos ajustes nutricionais com aminoácidos, sódio e energia.

Lemmers et al. (2008) em estudos realizados com suínos alimentados por 138 dias com 5 e 10% de glicerina bruta, contendo 3.200 ppm metanol, observaram que apesar do elevado nível de metanol, não houve nenhuma toxicidade aos animais e nem o surgimento de lesões.

Groesbeck et al. (2008) testaram a inclusão de 3 a 6% de glicerina bruta, 90,7% de glicerol e 136 ppm de metanol, e a inclusão de 6 a 12 % de glicerina bruta em óleo de soja, na alimentação leitões e observaram um ganho de peso desses animais sem aumentar o consumo da quantidade de ração.

Embora haja uma diversidade de estudos baseados na alimentação de suínos e aves, há poucos estudos relacionados à utilização da glicerina como componente de rações para alimentação de coelhos (RETORE, 2010).

Recente pesquisa feita por uma zootecnista da FCAV-UNESP-Jaboticabal, demonstrou que também possível é a utilização da glicerina bruta em animais ruminantes, podendo esta até substituir o milho que é considerado um ingrediente que possui grande quantidade de energia. No experimento cordeiros confinados foram alimentados com ração acrescida de 6% de glicerina. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, pois houve aumento da quantidade de ração consumida pelos animais e ganho de peso por parte dos mesmos. No trabalho, também sugere-se a utilização da glicerina na composição da alimentação para bovinos de carne e leite, suínos e aves. Numa outra pesquisa realizada na Faculdade Federal de Viçosa, em parceria com a EMBRAPA, aponta-se que o uso da glicerina na dieta desses animais pode diminuir as oscilações de preços de outros alimentos que são utilizados na alimentação destes animais, já que a glicerina permite que os fluxos desses custos se mantenham estável durante todo ano (CRISTINO, 2011).

Os resultados apontados pelas pesquisas feitas com aves e suínos com até 10% de glicerina bruta, não interferem na saúde, desempenho e qualidade da carcaça desses animais.

Em aves e suínos, dependendo do valor energético fornecido pela glicerina, o qual está relacionado ao teor de glicerol no produto, este poderá ser alternado com milho e farelo de soja, tornando glicerina parte da composição dessas rações animal. Em rações onde há redução da quantidade de milho e adição de glicerina, deve-se aumentar o farelo de soja em sua composição, para que haja uma compensação à perda de aminoácidos e proteínas. As rações destinadas a frangos deverão ser complementadas com óleo e deverão apresentar menos quantidade de glicerina do que as rações para suínos (MENTEN et al., 2008).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente produção de biodiesel e conseqüentemente de glicerina, principal coproduto do biodiesel, requer que as alternativas de uso deste coproduto sejam ampliadas, visando aumento da demanda pelo mesmo. Estimativas realizadas em escala mundial informam que são produzidas cerca de 700 mil toneladas de glicerina/ano. Esta deverá ter destinação adequada, pois caso venha a ser simplesmente descartada no ambiente, poderá acarretar impactos ambientais negativos.

A glicerina é comumente usada por indústrias do ramo farmacêutico, incorporada em diversos cosméticos e também como matéria prima para a síntese de fármacos. Entretanto, foram verificados junto à literatura, diversos estudos relatando outras aplicações possíveis para a glicerina, que pode ser usada na produção de etanol, de hidrogênio e de biogás; na síntese de polímeros, destinados à produção dos chamados “plásticos verdes” e como componente de ração animal.

Acredita-se, que o investimento em pesquisas que visem à busca e o estudo de novas alternativas para utilização da glicerina, contribuirão para a destinação sustentável deste composto, que na atualidade, é o principal coproduto do biodiesel.

6 REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 37, 2008.

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRADA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Relatório do SDI: Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas**. São Paulo, 2008.

AHRENS, L. et al. Kinetic, dynamic and pathway studies of glycerol metabolism by *kebsiella penumoniae* in a anaerobic continuous culture: III Enzymes and fluxes of glycerol dissimilation and 1,3-propanediol formation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 59, n. 5, p.544-552,1998.

AMON, T. et AL. **Untersuchungen zur Wirkung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes: Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomais, Körnermais, Rapspresskuchen und Schweinegülle**. (Relatório final). SEEG: Mureck, Austria, 2004.

APOLINÁRIO, B. D. F.; PEREIRA, F. G.; FERREIRA, A. P. J. Biodiesel e Alternativas para Utilização da Glicerina Resultante do Processo de Produção de Biodiesel. **Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

ARAÚJO, C. V. C.; SANTOS, H. I. **Análise do método da transesterificação no processo de fabricação do biodiesel de soja**. Disponível em: <<http://www.pucgoias.edu.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/Continua/AN%C3%81LISE%20DO%20M%C3%89TODO%20DE%20TRANSESTERIFICA%C3%87%C3%83O%20NO%20PROCESSO%20DE%20FABRICA%C3%87%C3%83O%20DO%20BIODIESEL%20DE%20SOJA.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

ARREDONDO, V. M. et al. **Processes for converting glycerol to glycerol ethers**. Patente WO 113776, 2007.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólico. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 26, p. 56-62, 2006.

ASCOM. **Pesquisa sobre composto biodegradável vence concurso Ideias Inovadoras.** Disponível em: <<http://www.secti.ba.gov.br/parque/noticias/pesquisa-sobre-composto-biodegradavel-vence-concurso-ideias-inovadoras-2/>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BARBIRATO, F.; SOUCAILLE, P.; BORIES, A. Physiologic mechanisms involved in accumulation of 3-hydroxypropionaldehyde during fermentation of glycerol by *Enterobacter agglomerans*. **Appl Env Microbiol**, v. 62, p. 4405–4409, 1996.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, 2011.

BERENCHTEIN, B. **Utilização de glicerol na dieta de suínos em crescimento e terminação.** 2008. 45 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal e Pastagens, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASABE**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CARDOSO, L. C. **Petróleo do poço ao posto.** Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

CASTELLÓ, E. et al. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: Links between microbiol community and reactor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 5674-5682, 2009.

CAVALCANTE, K. S. B. **Produção de éteres de glicerina com aquecimento por micro-ondas.** João Pessoa: UFPB, 2011. 106 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. J. **Síntese de um processo de conversão de glicerol em propileno glicol utilizando o software Hysys®.** 2010. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Fortaleza, 2010.

CERRATE, S. et al. Evaluation of glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers. **International Journal of Poultry Science**, Faisalabad, v. 5, n.11, p. 1001-1007, 2006.

CHANG, C.C.; WAN, S.W. China's motor fuels from tung oil. **Ind. Eng.Chem**, v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHEONG, D. Y.; HANSEN, C. L. Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 635-643, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 5, 359 p., 2005.

COSTA, J.B. **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação do biodiesel**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. **BiodieselBr**, Curitiba, v. 1, n. 3, 2008.

CRISTINO, L. G. Glicerina para dar e vender. **Unesp Ciência**, São Paulo, n. 21, p. 43, 2011. Disponível em: <
http://www.unesp.br/aci_ses/revista_unesp-ciencia/acervo/21/quem-diria>. Acesso em: 20 nov. 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776, 2009.

DABROCK, B.; BAHL, H.; GOTTSCHALK, G. Parameters Affecting Solvent Production by *Clostridium pasteurianum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, n.4, p. 1233-1239, 1992.

DASARI, M.A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n.1, p. 225-231, 2005.

DELATORRE, B. A. et al. Produção de Biodiesel: Considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Rio de Janeiro, v.1, n.1, p.21-47, 2011.

DORADO, M. P., Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 77-83, 2004.

DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 3, p. 235-264, 2002.

EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja – Região Central do Brasil: 2003.

FANG, H.H.P.; LI, C.; ZHANG, T. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 683-692, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D.; OSCABIO, A. Biodieselk de soja-Texa de conversao em esteres etilicos, caracterizacao fisico-quimica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FREITAS, C; PENTEADO, M. **Biodiesel: energia do futuro**. São Paulo: Letra Boreal, 2006. 146 p.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097, 2005.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. 74f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

GONÇALVEZ, B.R.L.; PEREZ, A. D. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 2009.

GONZALEZ, R.; SHAMS, S. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry**. Disponível em: <<http://envsus610.110mb.com/glycerol1.pdf>>. Acesso em: 17 ago. de 2012.

GUERRA, R. L. H. **Glicerina bruta na alimentação de frangos de corte**. Maringá: UEM, 2010. 69 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

GROESBECK, C. N. et al. Effect of crude glycerol on pellet mill production and nursery pig growth performance. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.85, suppl. 1, p. 201-202, 2008.

HA, S.H. et al. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 41, n.4, p. 480–483, 2007.

HAWKES, F.R. Sustainable Fermentative Hydrogen Production: Challenges for process Optimisation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, p.1339-1347, 2002.

HENN, J. D. ; ZANIN, A. O Agronegócio do Biodiesel: Potencialidades e limitações da utilização da glicerina (co-produto) na alimentação de suínos e de aves. In: CONGRESSO DA SOBER - Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 47., 2009, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre : UFRGS, 2009.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.

ITO, T. et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.100, n.3, p.260-265, 2005.

JANZING, B. Wärme aus Mist: Spiegel Special: Neue Energien, Wege aus der Klimakatastrophe, Hamburg. In: JOLLY, L. **Sugar Crops and Biofuels: towards Sustainability?**. Global Sugar: spot light on Key Drivers: London, 2004.

KLEPÁCOVÁ, K. et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, v.328, n.1, 2007.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Ed. Blücher, 2006.

LAMMERS, P. et al. Growth and performance of nursery pigs fed crude glycerol. **Ames: Iowa State University Animal Industry Report**, sup. 1, 2007.

LAMMERS, P. et al. Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.86, p. 602-608, 2008a.

LAMMERS, P. et al. Nitrogen-corrected apparent metabolizable energy value of crude glycerol for laying hens. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.87, n. 1, p. 104-107, 2008b.

LAMMERS, P. et al. Growth performance, carcass characteristics, meat quality, and tissue histology of growing pigs fed crude Glycerin: supplemented diets. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.88, 2008c.

LAY, C. H. et al. Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.24, p.13445-13451, 2010.

LEITAO, R. C. et al. **Produção de biogás a partir do glicerol oriundo do biodiesel**. Comunicado técnico INFOTECAE: Embrapa Agroindústria Tropical. Fortaleza, 2011, 4 p.

LIMA, U. A. et al. **Biotecnologia industrial**: v.2. São Paulo: Ed. Blücher, 2001.

LIMA, U. A. et al. **Biotecnologia industrial**: v.3. São Paulo: Ed. Blücher, 2001.

LIN, M.H.; ROMSOS, D.R.; LEVEILLE, G.A. Effect of glycerol on lipogenic enzyme activities and on fatty acid synthesis in the rat and chicken. **Journal of Nutrition**, v.106, p. 1668-1677, 1976.

LIN, E.C.C. Glycerol utilization and its regulation in mammals. **Annual Review of Biochemistry**, Palo Alto, v. 46, p. 765-795, 1977.

LOPES, N. A.; CECHINEL, A. C.; WENTZ, A. P. Co- Produto do Biodiesel: Novas Aplicações para Glicerina. **Ciência & Desenvolvimento**, Rio Grande do Sul, v.9, n.27, p.1-14, 2011.

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

MALHEIRO, A. I. R.; SANCHES, I. M. R. B; MANRIQUE, Y. J. A. **Acroleína**. 2009. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. 2009. Disponível em: <http://formacaoambt.wikispaces.com/file/view/Trab6_GrupoxI.docx>. Acesso em: 15 set. 2012.

MCCOY, M. Glycerin Surplus: plants are closing and new uses for the chemical are being found. **Chemical & Engineering News**, v. 84, n.6, p.7, 2006.

MEHER, L.C. et al. Optimization of Alkali-catalyzed Transesterification of Pongamia Pinnata Oil for Production of Biodiesel. **Bioresource Technology**, v.97, 2006.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MENDONÇA, S. J. Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.7, n.12, 2011. Disponível em: <http://www.tedebc.ufma.br//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=499>. Acesso em: 17 fev. 2011.

MENDONÇA, S. J. R. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

MENTEN, J. F. M.; MIYADA, W. S.; BERENCHTEIN, B. **Glicerol na alimentação animal**. Disponível em: <http://www.agrolink.com.br/downloads/glicerol_2009-03-13.pdf>. Acesso em 20 out. 2012.

MENTEN, J. F. M.; PEREIRA, P. W. Z.; RACANICCI, A. M. C. Avaliação da glicerina proveniente do biodiesel como ingrediente para rações de frangos de corte. In: CONFERÊNCIA APINCO 2008 DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AVÍCOLAS, 2008, Santos. **Anais...** Campinas: Fundação APINCO de Ciência e Tecnologia Avícolas, 2008.

MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G. Aplicações alternativas da glicerina oriunda do biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.7, n.12, 2011.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v.3, n.5, p.416-425, 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/197/189>>. Acesso em: 20 out. 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**, São Paulo, v.32, n.3, p. 639-648, 2009.

NINNI, A. Policies to support biofuels in Europe: The changing landscape of instruments. **AgBioForum**, v.13, n.2, p.131–141, 2010.

NOVA Petroquímica vai fabricar plástico com glicerina de soja. 2008. Disponível em: <http://www.yousol.com/j>. Acesso em 16 nov. 2012.

OLIVEIRA, D. **Síntese de compostos orgânicos derivados do glicerol com potencial de aplicação industrial**. 2009. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Santa Cruz do Sul, 2009.

OLIVEIRA, P.T.J. **Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas**. 44 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Superior de Tec. e de Gestão de Bragança, Inst. Politécnico de Bragança, Bragança Paulista, 2008.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH A. H. Glycerol Residue: a Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acid. **Journal of Oleo Science**.v.53, n.1, p.29-33, 2004.

PAGLIARO, M.; Rossi, M. **The Future of Glycerol: new usages for a versatile raw material**. RSC Publishing: Cambridge, 2008.

PALOMINO-ROMERO; J.A. et al. Tratamento dos efluentes gerados na produção do biodiesel. **Química Nova**, v.35, n.2, p.367-378, 2012.

PARENTE E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió: EdUFAL, 2005.

PINHEIRO, R. S.; CESAR, A. S.; BATALHA, M. O. Levantamento tecnológico sobre o estado da arte da glicerina: um co-produto do biodiesel. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 30., São Carlos. **Anais...**São Carlos: UFSCAR, 2010.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v.16, n.6, 2005.

RETORE, M. **Glicerina de biodiesel na alimentação de coelhos em crescimento**. 2010. 61 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. **Glicerina: Subproduto do biodiesel procura usos alternativos**. n. 487, 2009. Disponível em:
<<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm>>. Acesso em: 15 jan.2012.

RIBEIRO, P. H. S.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Produção de acetais de glicerina para uso como lubrificantes e tensoativos. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/16.pdf>> Acesso em: 18 jul. 2012.

RINALD, R. et al. A.Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, Campinas, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.

RIVALDI, J. D. et al. Glicerol de Biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. v.37, n.5, p. 44-51, 2008.

ROBRA, S. et al. Avaliação da glicerina resultante da produção de biodiesel como suplemento na geração de biogás. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia: SBQ, 2006. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1084-2.pdf> >. Acesso em: 25 out. 2012.

ROBRA, S. et al. Usos Alternativos Para a Glicerina Proveniente da Produção de Biodiesel: Parte 2 - Geração de Biogás. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. **Anais eletrônicos...** Disponível em:
<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-produtos/UsosAlternativos12.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2012.

SAKAI, S.; YAGISHITA, T. Microbial production of hydrogen and ethanol from glycerol-containing wastes discharged from a biodiesel fuel production plant in a bioelectrochemical reactor with thionine. **Biotechnology and Bioengineering**,v.98, n.2, p. 340-348, 2007.

SALLET, C. L.; ALVIM, A.M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia e Tecnologia**, v.7, n.25, 2011.

SANTOS, A. F. **Novas perspectivas da glicerina-Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano.** João Pessoa: UFPB, 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. Disponível em: <http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=879>. Acesso em: 12 jul. 2012

SCHMIDELL, W et al. *Biotecnologia industrial*: v.4. São Paulo: Ed. Blucher, 2001.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 9, n.1, 1998.

SCHWAB, A.W.; BAGBY, M.O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v.66, p.1372-1378, 1987.

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

SIMON, A.; BERGNER, H.; SCHWABE, M. Glycerol supplementation in broiler rations with low crude protein content. **Archives of Animal Nutrition**, Berlim, v.50, n.3, p. 271-282, 1997.

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

SOLOMONS, G.; CRAIG F. **Química orgânica**: v.1. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, 2009.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, Brasília, v.30, n.8, p. 2068-2071, 2007.

TACONI, K. A.; JOHNSON, D. T. **The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production.** Intercontinental Biodiesel Group, St. Louis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Alabama. Huntsville. Wiley InterScienc, 2007.

TÁVORA, F. L. **História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil**. Textos para Discussão 89, Senado Federal, Brasília, 2011.

TYSON, K. S. Biodiesel. **Technology and Feedstocks**. Disponível em: <http://www.easternct.edu/depts/sustainenergy/calendar/biodiesel/Tyson%20%20Biodiesel%20Technology%20and%20Feedstocks.pdf>. Acesso em: 27 set. 2012.

VADAR-SCHARA, G.; MAEDA, T.; WOOD, T. K. Metabolic engineered bacteria for producing hydrogen via fermentation. **Microbial Biotechnology**, v.1, n.2, p.107-125, 2008.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A .K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gás. **Bioresource Technology**, v.99, n.10, p. 4476-4483, 2008.

VOEGELE, E. Glycerin: Research Turns Up New Uses. In: United South and Eastern Tribes. **Biodiesel production in Indian Countries**. Nashville: USET, 2010. p.185-188.

WALDROUP, P.W. Glicerine and DDGS: biofuel by-products for broilers. In: ANNUAL ASAIM SOUTHEAST ASIAN FEED TECHNOLOGY AND NUTRITION WORKSHOP, 15. 2007, Indonesia. **Anais...** Indonesia, 2007.

WANG, J.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p. 799-811, 2009.

WEILAND, P. Anaerobic waste digestion in Germany: status and recent developments. **Biodegradation**, v.11, n.6, p.415-421, 2000.

WILKIE, A., SMITH, P.H., BORDEAUX, F.M. An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass. **Bioresource Technology**, v.92, n.1, p.103-109, 2004.