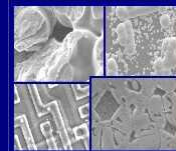




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO GLICEROL ORIUNDO DA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEUS PROCESSOS DE
PURIFICAÇÃO**

WAGNER MENEZES DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Outubro, 2012

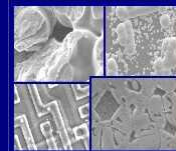


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEUS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

WAGNER MENEZES DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCUS SEFERIN

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dra. SANDRA EINLOFT

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Glicerol: PUCRS-PETROBRAS

**Porto Alegre
Outubro, 2012**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODISEL E SEUS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

CANDIDATO: WAGNER MENEZES DA SILVA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARCUS SEFERIN - ORIENTADOR

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. DIMITRIOS SAMIOS - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DR. MARCIO DE FIGUEIREDO PORTILHO - DO CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO AMÉRICO MIGUÊZ DE MELLO

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@puhrs.br

www.puhrs.br/feng

“Every living being is connected intimately, and from this intimacy follows the capacity of identification and as its natural consequences, practice of non-violence... Now is the time to share with all life on our maltreated earth through the deepening identification with life forms and the greater units, the ecosystems, and Gaia, the fabulous, old planet of ours.”

(Arne Naess)

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela paciência e apoio, que sempre me incentivou a seguir em frente e buscar sempre o meu máximo.

Aos orientadores deste trabalho, Marcus Seferin e Sandra Einloft, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Químico de Petróleo da Petrobras Dr. Márcio Portillo que possibilitou a execução deste trabalho fornecendo dados dos sistemas de purificação da glicerina e integrar a banca examinadora deste trabalho.

Ao professor Marçal Pires por contribuir com o trabalho e integrar a banca examinadora deste trabalho.

Ao professor Dimitrios Samios por integrar a banca examinadora deste trabalho.

À Petrobras pelo fomento ao Projeto Glicerol.

Aos colegas do Laboratório de Química Industrial, pela amizade e proveitosa convivência.

À estagiária Martina Fernandes Paim (química Industrial) que integrou o Projeto Glicerol e colaborou no mapeamento e aplicações da glicerina.

Ao estagiário Rafael Brum (graduando em ciências econômicas) que integrou o Projeto Glicerol e colaborou com o balanço comercial da glicerina.

Ao aluno de iniciação científica e técnico agrícola da Secretaria Estadual de Agricultura, Vinicius Maciel Gonçalves (graduando em química Industrial) que integra o Projeto Glicerol e colabora com o sistema de produção da soja.

Ao engenheiro agrícola Jairton Dezordi – Cotrirosa – Santa Rosa/RS, técnico agrícola Claudemir Armes – EMATER Santa Rosa, técnico em agropecuária - Fabio Mendes da Silva Junior – Secretaria da Agricultura Pecuária e Agronegócio RS, engenheiro agrônomo Lucas M. Limberger Secretaria Municipal de Agropecuária - Santa Rosa. Pelas valiosas informações sobre o cultivo da soja.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE QUADROS.....	10
LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES	11
LISTA DE SÍGLAS E ABREVIATURAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Balanço de produção e comercial da Glicerina.....	21
3.2. Aplicações do glicerol	25
3.3. Cultivo da soja	28
3.4. Metodologia de avaliação do ciclo de vida	30
3.4.1. Definição dos Objetivos e do Escopo	33
3.4.2. Análise do inventário.....	33
3.4.2.1. Alocação	34
3.4.3. Avaliação do Impacto Ambiental.....	35
3.4.4. Interpretação dos Resultados	37
3.5. Estudos de ACV para o biodiesel	37
3.6. Purificação da glicerina	39
3.6.1. Purificação por destilação	39
3.6.2. Purificação por troca iônica.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Considerações gerais para o estudo	43
4.1.1. Fronteiras do sistema	43

4.1.2. Matriz energética	45
4.1.3. Seleção da Alocação	45
4.1.4. Transporte	46
4.1.5. Categorias de impacto	46
4.1.5.1. Potencial de aquecimento global (Global Warming).....	46
4.1.5.2. Potencial de Acidificação	47
4.1.5.3. Potencial de Eutrofização	47
4.2. Purificação da glicerina loira viacetal	48
4.3. Inventário de Processos para purificação <i>viacetal</i>.....	49
4.4. Inventário - Purificação da glicerina loira por Destilação	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Avaliação dos impactos do ciclo de vida - purificações <i>viacetal</i>	58
5.1.1. <i>Global Warming</i>	58
5.1.2. Potencial de Acidificação	60
5.1.3. Eutrofização aquática (N) e (P).....	61
5.2. Avaliação dos impactos do ciclo de vida – Purificação por destilação.....	62
5.3. Impacto do processo de purificação.....	62
5.4. Glicerol como combustível para o processo de purificação.....	64
5.5. Impactos da produção da soja.....	69
6. CONCLUSÃO	70
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxos mássicos, entradas e saídas de um processo genérico de produção de biodiesel.	17
Figura 1.2 Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	17
Figura 3.1 Indústria tradicional na utilização de glicerina no Brasil.	25
Figura 3.2 Estágios do ciclo de vida de um produto ou serviço.	32
Figura 3.3 Etapas da Avaliação do ciclo de vida.....	32
Figura 3.4 Procedimentos simplificados para análise de inventário.....	34
Figura 3.5 Fluxograma da destilação e clareamento da glicerina	40
Figura 3.6 Purificação por troca iônica.....	41
Figura 4.1 – Limites do sistema	44
Figura 4.2 Grid energético brasileiro em 2011	45
Figura 4.3 Formação do cetal glicerol/acetona	48
Figura 4.4 Hidrólise ácida do cetal glicerol/acetona	48
Figura 4.5 Fluxograma Esquema 1	50
Figura 4.6 Fluxograma Esquema 2	52
Figura 4.7 Fluxograma Esquema 3	54
Figura 5.1 Distribuições de impacto para aquecimento global.....	59
Figura 5.2 – Representação dos fluxos energéticos nos cenários.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Composição glicerina loira.	18
Tabela 3.1 Produção de biodiesel no Brasil.....	21
Tabela 3.2 Estimativa da geração de glicerina loira, co-produto do biodiesel no Brasil.	22
Tabela 3.3 Dados de exportação da glicerina loira.	23
Tabela 3.4 - Dados de importação da glicerina loira.....	23
Tabela 3.5 - Dados de exportação do glicerol.....	23
Tabela 3.6 Dados de importação do glicerol.....	24
Tabela 3.7 Parceiros econômicos na exportação da glicerina loira em 2010.	24
Tabela 3.8 Histórico de exportações para a China.	25
Tabela 3.9 Cenário das Oleaginosas no Brasil.	29
Tabela 3.10 Custos do Plantio da Soja.....	30
Tabela 4.1 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 1	51
Tabela 4.2 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 2	53
Tabela 4.3 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0	55
Tabela 4.4 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0.20	55
Tabela 4.5 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0.29	56
Tabela 4.6 Fluxos mássicos e energéticos Destilação.....	57
Tabela 5.1 Resultados <i>Global Warming</i>	58
Tabela 5.2 Resultados para Potencial de Acidificação	60
Tabela 5.3 Resultados para Eutrofização Aquática (N)	61

Tabela 5.4 Resultados para Eutrofização Aquática (P)	61
Tabela 5.5 Resultados para o processo de Destilação	62
Tabela 5.6 Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida para o Esquema 3.0.2063	
Tabela 5.7 Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida para o sistema de Destilação	63
Tabela 5.8 Impactos por contribuinte da etapa de purificação, Esquema 3.020	64
Tabela 5.9 Avaliação de impacto para 1,0 t de glicerol purificado pelo Esquema 3.0.20.	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 Métodos de AICV e sua lista de impactos.....	36
Quadro 3.2 Estudos de ACV já publicados para o biodiesel brasileiro.	38

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

kg	Massa; Quilograma
m ³	Volume; Metro cúbico
t	Massa; Tonelada
US\$	Moeda; Dólar Americano
MJ	Energia; Megajoule
ha	Área; hectare
R\$	Moeda; Reais
kg CO ₂ -Eqv.	Impacto ambiental; Quilograma de CO ₂ equivalente
m ²	Área; Metro quadrado
t.km	Transporte, tonelada transportada vezes quilômetro percorrido
kcal	Energia; Quilocaloria
Nm ³	Volume; Metro cúbico em condição padrão
kWh	Energia; Quilowatt-hora
Mcal	Energia; Megacaloria

LISTA DE SÍGLAS E ABREVIATURAS

ACV – Avaliação do Ciclo de Vida

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo

SISCOMEX – Sistema Integrado de Comércio Exterior

FOB – *Free on board*

SPD – Sistema de Plantio Direto

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

REPA – *Resource and Environmental Profile Analysis*

EPA – *Environmental Protection Agency*

UF – Unidade Funcional

ICV – Inventário do Ciclo De Vida

AICV – Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

EPD – *Environmental Product Declarations*

EDIP - *Environmental Design of Industrial Products*

USP - *United States Pharmacopeial Convention*

IPEA - Instituto de Pesquisas Econômica Aplicada

RESUMO

MENEZES, Wagner. **Avaliação do ciclo de vida do glicerol oriundo da produção de biodiesel e seus processos de purificação**. Porto Alegre. 2012. Anteprojeto. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A glicerina loira, co-produto da produção do biodiesel, tornou-se um problema para os produtores devido ao baixo valor de comercialização. Além disso, não encontra espaço no setor industrial para aplicação, pois apresenta elevado percentual de NaCl (~7%) impedindo a sua absorção pela indústria devido a dificuldades tecnológicas. Neste trabalho utilizamos a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida para avaliar o desempenho ambiental de dois processos de purificação da glicerina loira, o processo de destilação e o processo viacetal que esta sendo desenvolvido pela Petrobras. As fronteiras do sistema avaliado são do berço ao portão, ou seja, avaliamos a glicerina desde o cultivo da soja para a produção do biodiesel, extração do óleo, transesterificação e purificação. Os resultados para Gases de Efeito Estufa apontam a fase agrícola como a etapa crítica no ciclo de vida do glicerol, representando 49% de 4167 kg CO₂-Eqv por 1,0 tonelada de glicerol purificado pelo processo de destilação, o processo de purificação representa 10% desta categoria de impacto.

Palavras-Chaves: Avaliação do ciclo de vida, Glicerina, Biodiesel.

ABSTRACT

MENEZES, Wagner. **Life cycle assessment of glycerol derived from biodiesel production and purification process**. Porto Alegre. 2012. Master Thesis Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The Crude Glycerin, by-product of biodiesel manufacturing, became a problem for producers due to its low value of commercialization; besides, it does not have a real application on the industrial sector because of its high level of NaCl (~7%). These technical difficulties impede its absorption by the industry. On this paper we use the life cycle assessment methodology to evaluate the environmental performance of two processes of purification of Crude Glycerin, the distillation process and the viacetal process which is being developed by Petrobras. The system boundaries are assessed from cradle to gate, that is, we evaluate the glycerin from soybean cultivation to biodiesel production, oil extraction, transesterification and purification. The results on Greenhouse Gas point to the agricultural phase as the critical step in the life cycle of glycerol, representing 49% of 4167 kg CO₂-Eqv per ton of Glycerol purified by distillation process while the purification process represents only 10% of this category of impact.

Key-words: Life Cycle Assessment, Glycerin, Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Na crise do petróleo na década de 1970, os países importadores de petróleo dos membros da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) foram afetados, principalmente as nações que não possuíam reservas de petróleo para atender a sua demanda. Europa, Japão e países em desenvolvimento como o Brasil sofreram muito com a crise. Isso causou a necessidade em se obter fontes alternativas de energia. (Sebrae, 2007; Fares, 2007)

Com este cenário o Brasil criou o Programa Nacional do Álcool ou Proálcool em 14 de novembro de 1975 através do decreto nº 76.593 adicionando uma nova fonte de energia em sua matriz energética com o objetivo de substituir os combustíveis de origem do petróleo. Surgem também no mesmo período, mas de forma tímida, algumas experiências voltadas à produção de biodiesel que acabaram não evoluindo na ocasião. Os estudos e experiências da década de 1980 foram realizados com as matérias-primas provenientes das culturas de mamona e de soja. A Europa, e em particular a Alemanha, intensificou as pesquisas e instituiu o biocombustível com a mistura no diesel de óleo à base de colza (canola), denominado biodiesel. Os Estados Unidos, por sua vez, estimularam a produção de álcool baseado na produção de milho. (Fares, 2007; Suarez, 2007)

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 1920, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que nasceu na época da primeira crise do petróleo. Em 1980, passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Novamente aqui, a estabilização dos

preços do petróleo e a entrada do Proálcool, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa. (Suarez, 2007)

A Lei nº 11.097/05, de 13 de janeiro de 2005, introduz o biodiesel na matriz energética brasileira. Complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral. O biodiesel é definido na Lei como:

“... biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” Norma Regulamentadora. (Brasil, 2005)

A Lei autorizava a mistura de 2% de biodiesel no diesel a partir de 2005-2007, tornando obrigatória a mistura de 2008-2012 e aumentando o percentual para 5% em 2013. Isto foi abreviado devido ao ótimo desempenho da cadeia produtiva do bicomcombustível no país. A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008 a mistura aumentou foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi para 3% e entre julho e dezembro de 2009 aumentou para 4%. A partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume. (Brasil, 2009)

O biodiesel pode ser formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila e etila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Comumente a partir de reação química de lipídios, óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal, com um álcool (etílico ou metílico) na presença de um catalisador, esta reação é conhecida como transesterificação, Figura 1.1. Pode ser obtido também por processos de craqueamento e esterificação.

A rota de transesterificação é o meio utilizado pelas usinas em funcionamento no Brasil para obter o biodiesel, Figura 1.2, mesmo apresentando problemas tecnológicos a superar, principalmente, para a rota etílica.



Figura 1.1 - Fluxos mássicos, entradas e saídas de um processo genérico de produção de biodiesel. (Fonte: adaptado de Sebrae, 2007)

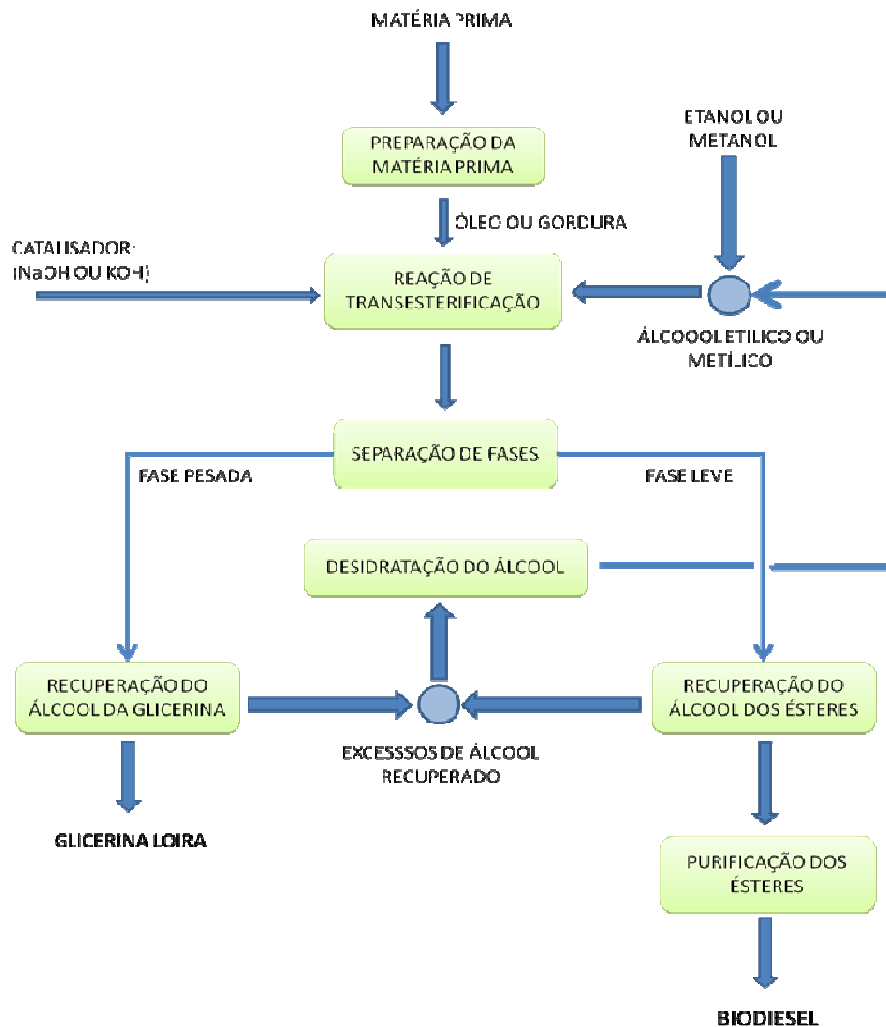


Figura 1.2 Fluxograma do processo de produção de biodiesel. (Fonte: adaptado de Sebrae, 2007).

O uso do glicerol, subproduto formado em grandes quantidades na produção de biodiesel a partir de triglicerídeos naturais, na síntese de produtos de alto valor agregado, é sem dúvida um tema de grande interesse industrial, pois este

representa um resíduo que deve ser utilizado ou eliminado. A produção de biodiesel influencia muito o mercado do glicerol. Cada tonelada de biodiesel produz cerca de 112 kg de glicerol. (Singhabhandhu, 2010)

O desenvolvimento comercial de processos alternativos para a utilização do glicerol era limitado, pois o preço praticado para o glicerol até pouco tempo atrás, o tornava não atrativo como matéria prima para a produção de produtos químicos. Entretanto, principalmente devido ao crescimento da produção de biodiesel, resultando na queda do preço mundial do glicerol, este aparece como um importante produto de partida para a obtenção de produtos químicos.

Para possibilitar a produção de biodiesel é realmente necessário avançar no desenvolvimento e comercialização de tecnologias inovadoras para o uso do glicerol. Existem atualmente várias aplicações comuns para o glicerol, em fármacos, cosméticos (cuidados da pele e cabelo), sabões e dentifrícios, como adoçante em doces e bolos e também como agentes de molhabilidade em tabacos. Também é usado na forma bruta como combustível para aquecimento e suplemento na alimentação animal. O uso na geração de energia produz um volume grande de cinzas. (Mota, 2009)

No entanto as aplicações para o glicerol exigem o mínimo de impurezas. O grau de pureza do glicerol determina a sua aplicação seja como intermediário orgânico ou como combustível para a alimentação de caldeiras. Sendo o sal (NaCl ou KCl, no caso de catálise básica na transesterificação) a prioridade na remoção das impurezas. A composição da glicerina loira é mostrada na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Composição glicerina loira.

Componentes	Percentual (%)
Glicerol	80
NaCl	7
MONG*	2
Água	11

*MONG- matéria orgânica não glicerol

Viu-se então que seria interessante realizar a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de processos de purificação (dessalinização) da glicerina loira. Dois métodos para a purificação foram propostos, a Destilação e uma nova rota desenvolvida pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) apresentada como purificação *viacetal*.

Segundo a ABNT NBR ISO 14040:2009 a ACV pode subsidiar:

- A identificação de oportunidades para a melhoria do desempenho ambiental de produtos em diversos pontos de seus ciclos de vida;
- O nível de informação dos tomadores de decisão na indústria e nas organizações governamentais ou não-governamentais (visando, por exemplo, ao planejamento estratégico, à definição de prioridades ou ao projeto/reprojeto de produtos ou serviços;
- A seleção de indicadores de desempenho ambiental relevantes, incluindo técnicas de medição.

A avaliação do Ciclo de Vida enfoca os aspectos ambientais e os potenciais impactos ambientais (por exemplo, uso de recursos e as conseqüências de liberações de substâncias para o meio ambiente) ao longo de todo ciclo de vida de um produto, desde a aquisição das matérias-primas, produção, uso, tratamento pós uso, reciclagem até a disposição final (isto é, do berço ao túmulo). A ACV é a metodologia adequada para mensurar/comparar o desempenho ambiental dos processos de purificação da glicerina loira que serão abordados a seguir. (ABNT, 2009a, ABNT, 2009b)

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo utilizar a metodologia de Avaliação do ciclo de vida para avaliar o desempenho ambiental de processos de purificação da glicerina loira (purificação por destilação e o sistema de purificação viacetal que a Petrobras está desenvolvendo).

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar os impactos da glicerina, co-produto do biodiesel, do berço ao portão, ou seja, desde o cultivo da oleaginosa (soja) até o processo de purificação;
- Comparar os dados do cultivo da soja no Brasil fornecidos pela ECOINVENT[®] com informações obtidas com cooperativas agrícolas, sindicatos, órgãos públicos e produtores rurais;
- Avaliar o desempenho ambiental de dois processos de purificação da glicerina;
- Investigar os efeitos ambientais ao adicionar a glicerina purificada na matriz energética dos processos de purificação propostos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Balanço de produção e comercial da Glicerina

Para rastrear a quantidade de glicerina que é produzida no Brasil anualmente devido à produção de biodiesel foi utilizado os dados fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) de produção de biodiesel. Os dados abrangem apenas as usinas que possuem autorização da ANP para a comercialização do biodiesel, Tabela 3.1. (Brasil, 2011a)

Tabela 3.1 Produção de biodiesel no Brasil. (Fonte: Brasil, 2011a)

Produção Anual de Biodiesel (m ³)*								
Dados	2005**	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012***
Janeiro	-	1.277	20.316	91.179	107.290	175.074	221.258	229.189
Fevereiro	-	1.239	20.107	91.536	95.264	211.428	209.924	254.839
Março	9	2.048	26.881	75.617	156.735	254.296	277.232	248.062
Abril	16	2.120	22.292	76.413	125.228	219.559	237.946	198.507
Mai	31	3.061	30.880	90.246	123.096	240.733	261.817	223.680
Junho	27	7.707	32.249	122.032	167.598	243.359	274.985	-
Julho	9	3.955	31.727	127.993	183.531	246.320	296.744	-
Agosto	68	6.058	52.200	130.069	198.409	274.494	294.414	-
Setembro	2	7.998	54.639	157.052	190.633	261.228	277.833	-
Outubro	40	10.190	63.658	150.591	186.207	237.369	282.481	-
Novembro	334	19.029	66.974	140.138	197.348	246.836	281.654	-
Dezembro	339	17.255	58.205	133.059	178.640	223.073	257.526	-
Total do Ano	874	81.938	480.127	1.385.926	1.909.979	2.833.769	3.173.813	1.154.276

* Produção de biodiesel por usinas autorizadas pela ANP.

** o início da contabilização da produção de biodiesel iniciou em março de 2005.

A Tabela 3.2 mostra a estimativa da produção de glicerina. Para isto é considerado que a massa específica do biodiesel é 845 kg/m³, que cada tonelada de biodiesel produzido gera 112kg de glicerina e o teor de glicerol na glicerina loira é de 80%. (Thompson, 2006; Singhabhandhu, 2010; Teixeira, 2010)

Neste trabalho, o termo “glicerina” refere-se a glicerina loira (80% de pureza) e o termo “glicerol” para a teores $\geq 99\%$ ou para a molécula desta substância.

Tabela 3.2 Estimativa da geração de glicerina, co-produto do biodiesel no Brasil. (Fonte: adaptado de Brasil, 2011a)

Produção Anual de Glicerina Loira (t)*								
Dados	2005**	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012***
Janeiro	-	121	1.923	8.629	10.154	16.569	20.940	21.690
Fevereiro	-	117	1.903	8.663	9.016	20.010	19.867	24.118
Março	0,9	194	2.544	7.156	14.833	24.067	26.237	23.477
Abril	1,5	201	2.110	7.232	11.852	20.779	22.519	18.787
Mai	2,9	290	2.922	8.541	11.650	22.783	24.778	21.169
Junho	2,6	729	3.052	11.549	15.861	23.032	26.025	-
Julho	0,8	374	3.003	12.113	17.369	23.312	28.084	-
Agosto	6,4	573	4.940	12.310	18.777	25.978	27.863	-
Setembro	0,2	757	5.171	14.863	18.042	24.723	26.294	-
Outubro	3,8	964	6.025	14.252	17.623	22.465	26.734	-
Novembro	31,6	1.801	6.338	13.263	18.677	23.361	26.656	-
Dezembro	32,0	1.633	5.508	12.593	16.906	21.112	24.372	-
Total do Ano	82,7	7.755	45.439	131.164	180.760	268.188	300.370	109.241

* produção da Glicerina por transesterificação para a obtenção do biodiesel por usinas autorizadas pela ANP.

** o início da contabilização da produção de biodiesel iniciou em março de 2005.

*** total parcial.

Observa-se um aumento substancial na geração da glicerina assim como na exportação da mesma, Tabela 3.3. A importação da glicerina, Tabela 3.4, teve queda nos últimos anos, porém a importação do glicerol com maior grau de pureza vem aumentando, Tabela 3.6. Já a exportação do glicerol tem se mantido estável, Tabela 3.5.

Os dados de importação e exportação da glicerina e do glicerol foram obtidos no Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, denominado AliceWeb que retira os dados do SISCOMEX (Sistema Integrado de Comércio Exterior), onde os próprios exportadores-importadores fornecem as informações relativas às operações. (ALICEWEB, 2011)

Free on board (FOB), refere-se ao preço de venda de uma determinada mercadoria sem a inclusão das despesas com o frete. (Sandroni, 1999)

Tabela 3.3 Dados de exportação da glicerina. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

Exportação glicerina 80%			
Ano	t Líquido	US\$ FOB	Preço Médio (US\$/t)
2004	1	4.534	4.534
2005	151	62.507	415
2006	69	25.916	374
2007	5.434	1.647.919	303
2008	33.866	11.873.424	351
2009	101.167	12.073.014	119
2010	141.484	22.811.547	161
2011	155.941	41.900.529	269

Tabela 3.4 - Dados de importação da glicerina. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

Importação glicerina 80%			
Ano	t Líquido	US\$ FOB	Preço Médio (US\$/t)
2004	963	437.423	454
2005	702	306.444	436
2006	102	89.224	877
2007	161	117.110	728
2008	113	159.903	1.411
2009	41	43.190	1.046
2010	1,47	10.303	7.009
2011	3,43	25.654	7.471

Tabela 3.5 - Dados de exportação do glicerol. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

Exportação glicerina >99%			
Ano	t Líquido	US\$ FOB	Preço Médio (US\$/t)
2004	1.391	1.410.703	1.014
2005	123	115.493	940
2006	1.339	592.489	442
2007	1.442	925.582	642
2008	891	1.256.054	1.409
2009	1.826	987.202	541
2010	1.685	874.351	519
2011	1.593	1.023.997	643

Tabela 3.6 Dados de importação do glicerol. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

Importação glicerina >99%			
Ano	t Líquido	US\$ FOB	Preço Médio (US\$/t)
2004	2.005	2.196.506	1.095
2005	4.542	3.984.735	877
2006	3.516	3.171.885	902
2007	5.336	4.239.652	795
2008	6.198	8.624.016	1.391
2009	4.408	4.248.259	964
2010	10.092	6.797.719	674
2011	17.048	14.010.327	822

O principal parceiro econômico na exportação da glicerina em 2011 foi a China, Tabela 3.7, movimentando grandes volumes de glicerina loira. Não há registro de exportações de glicerina loira para a China no período de 1997 a 2006.

Tabela 3.7 Parceiros econômicos na exportação da glicerina em 2010. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

País	t Líquido	US\$ FOB	Preço Médio (US\$/t)
China	136.271	35.777.858,00	262,55
Estados Unidos	4.125	1.583.911,00	383,94
Republica Islâmica Do Irã	1.943	984.861,00	506,94
África Do Sul	3.903	897.524,00	229,97
Hong Kong	2.811	749.165,00	266,47
Malásia	3.060	590.865,00	193,09
Ucrânia	1.153	290.382,00	251,81
Emirados Árabes Unidos	891	286.955,00	322,23
Alemanha	678	222.647,00	328,35
Paraguai	157	173.002,00	1.104,60
Índia	511	137.532,00	269,00
Turquia	211	97.502,00	463,02
Argentina	128	66.819,00	523,92
Peru	96	3.567,00	36,99
Outros	3	1.850,00	598,32
Total	155.941	41.864.440	268

A China vem aumentando a importação da glicerina brasileira desde a sua primeira compra e tornou-se o maior consumidor desde 2008. A Tabela 3.8 mostra o histórico da comercialização da glicerina com a China.

Tabela 3.8 Histórico de exportações para a China. (Fonte: adaptado de ALICEWEB, 2011)

Ano	Glicerina loira (t)
2007	1.962
2008	2.279
2009	88.617
2010	119.244
2011	136.271

3.2. Aplicações do glicerol

A Figura 3.1 mostra os principais setores que utilizam o glicerol, sendo a indústria de Cosméticos/Fármacos o maior consumidor. Hoje a demanda nacional de glicerol é estimada em 23 mil toneladas por ano. (Mota, 2009)

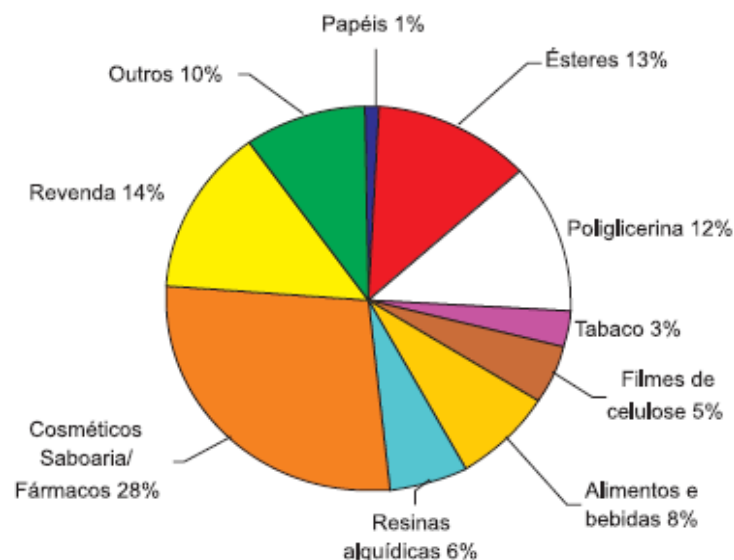


Figura 3.1 Indústria tradicional na utilização de glicerol no Brasil. (fonte: Mota, 2009)

A glicerina possui diversas aplicações. A literatura descreve várias possibilidades, algumas são listadas a seguir:

- a) Queima da glicerina, usada como fonte de energia - O poder calorífico da glicerina pura é cerca de 19,0 MJ/kg já a bruta, em média 25,4 MJ/kg. O maior poder calorífico da glicerina bruta é explicado pela presença de álcool e traços de biodiesel na amostra. (Bohon, 2011)

- b) Transformação da glicerina em acetais - Os acetais são obtidos por ciclo-condensação sob catálise ácida. Estes acetais podem ser usados em combustíveis (quando adicionado no diesel diminui a emissão de particulados), solventes, cosméticos. (Mota, 2008)
- c) Obtenção do carbonato de glicerina - O carbonato da glicerina pode ser obtido através da reação da glicerina com carbonil-di-imidazol, que é um método dispendioso apesar de ter um alto rendimento. Também pode ser produzido pela carbonatação direta com o CO_2 . Até o momento o rendimento obtido por esta rota foi modesto devido a co-geração de água na reação afetando o equilíbrio químico. A carbonatação direta em líquido iônico pode trazer algumas vantagens para esta reação. (Mota, 2009; George, 2009)
- d) Gaseificação do glicerol (Reforma) - Conversão da glicerol em gases, como: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 . Testes iniciais obtiveram na fase gasosa 42% de CH_4 . Dependendo das condições em que ocorre a reforma da glicerina é possível obter uma fração maior de H_2 . (Czernik, 2002)
- e) Produção de metanol - A glicerina é convertida a gás de síntese, CO e H_2 , e após em processo catalítico adequado o gás de síntese é convertido a metanol. (Goetsch, 2008)
- f) Obtenção de alcoóis - A partir da reação de hidrogenação da glicerina é obtido o n-propanol. A ideia é adicionar o n-propanol a corrente de álcool (metanol ou etanol) para a transesterificação na obtenção do biodiesel. (Siqueira, 2008)
- g) Solvente em reações da química fina - O glicerol pode substituir solventes convencionais em reações de acoplamento de Heck, uma classe de reação utilizada para a obtenção de fármacos. (Wolfson, 2009)

- h) Preparação de ácidos carboxílicos - Preparação de ácidos carboxílicos de cadeias longas para serem utilizados como surfactantes. (Bevinakatti, 2009)
- i) Alimentação de animais - A glicerina é adicionada de 10 a 15% na água dos bebedouros. Avaliações mostram que os porcos ganham peso mais rapidamente. Também pode ser adicionada a dieta de bovinos. (Della Casa, 2009)
- j) Ácido acrílico - O ácido acrílico é produzido em uma etapa e em fase gasosa através da oxi-dehidrogenação da glicerina, a reação é catalisada por uma mistura de óxidos (W-V-Nb-O). Está é uma aplicação muito interessante, pois o Brasil não possui plantas de produção de ácido acrílico, insumo que tem grande aplicabilidade industrial. (Dubois, 2006)
- k) Obtenção de glicerol terciário butil éter (GTBE) - A obtenção do éter é realizada pela reação da glicerina com o isobuteno. O GTBE é adicionado aos combustíveis visando o melhor desempenho. (Voirol, 2008)
- l) Produção de Acroleína - A acroleína é um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado na produção de polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. A acroleína é também usada na produção da metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia. A acroleína é obtida pela desidratação da glicerina. (Tsukuda, 2007)
- m) O 1,2 e 1,3-propanodiol podem ser obtidos pela hidrogenólise da glicerina na presença de catalisadores de Cu, Pd, Ru, Pt. O propilenoglicol tem diversas aplicações na indústria farmacêutica. (Mota, 2009)

- n) Éteres da glicerina - A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes. Poliglicerol e poliglicerol de ésters estão ganhando destaque em produtos como surfactantes, lubrificantes, cosméticos e aditivos alimentícios. (Mota, 2009; Zheng, 2008)
- o) Uma das rotas para obter o glicerol é a partir da epicloridrina, como a produção de biodiesel saturou o mercado com a glicerina esta tornando o processo inviável. Então, foi desenvolvido o processo contrário, a cloração do glicerol com ácido clorídrico gasoso para obter a epicloridrina. Esta tem inúmeras aplicações sendo a principal substância de partida para obter resinas epóxi. (Santacesaria, 2010)

3.3. Cultivo da soja

O óleo soja é a principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel. Segundo dados do MME (Ministério de Minas e Energia), em outubro de 2011, óleo de soja correspondeu a 78,5% da matéria prima utilizada, gordura bovina 13,0%, algodão 5,0% e o restante esta distribuído em girassol, palma, pinhão manso, babaçu, palma, mamona entre outras. (Brasil, 2011b)

Na Tabela 3.9 foi analisado o cenário brasileiro de produção de oleaginosas. A soja seguida pelo algodão e a palma representam as espécies mais cultivadas para a produção do óleo. (Brasil, 2011c; Takahachi, 2010)

Tabela 3.9 Cenário das Oleaginosas no Brasil, adaptado de Takahachi, 2010.

Espécies	Teor de óleo (%)	Produtividade em óleo (t.ha⁻¹)	Produção da oleaginosa no Brasil 2009/10 (10³ t)
Soja	17	0,2-0,4	68.688,20
Algodão*	15	0,1-0,2	1.843,10
Girassol	38-48	0,5-1,9	80,60
Palma	20	3,0-6,0	750,00
Mamona	43-45	0,5-0,9	100,60
Amendoim	40-43	0,6-0,8	226,00

*Caroço de algodão; material despojado (parcialmente ou totalmente) das fibras, por ação do beneficiamento.

O Sistema de Plantio Direto (SPD) refere-se à técnica de cultivo, onde as sementes são depositadas no solo sem ser previamente preparado e também requer a mínima movimentação do solo, limitando-se à colocação das sementes e fertilizantes no sulco, manutenção do solo coberto permanentemente com palha e a adoção da rotação de culturas com adubação verde. (Bolliger, 2006)

A soja pode ser cultivada pelo SPD, porém em regiões em que o clima e as características do solo não são favoráveis ocorre o plantio convencional. Na região Norte do Brasil, devido ao clima não é possível o cultivo de no mínimo duas culturas ao ano. Então ocorre o plantio convencional, pois não existe palhada para a forração do solo que garante o cultivo da cultura seguinte pelo SPD.

Em questionários respondidos por 158 agricultores do Rio Grande do Sul no ano de 2007 à equipe *Rally da Safra*, todos afirmaram adotar o Sistema de Plantio Direto. A conservação do solo e o aumento da produtividade são os motivos da escolha deste sistema de plantio adotado por estes agricultores que participaram da pesquisa. (Bastos, 2007)

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) prevê que as despesas de custeio da lavoura, Tabela 3.10, para a cidade de Santa Rosa/RS em 2011/2012 será R\$ 750,63 por hectare de soja cultivada e para a cidade baiana de Barreiras que tem o sistema de plantio convencional, esta previsto R\$ 772,19 por hectare de soja cultivada. A produtividade média informada pela CONAB para Santa Rosa é

2.400kg por hectare e para a Cidade de Barreiros 2.880kg. Obviamente as condições do clima afetam muito a produtividade. A região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, onde se localiza Santa Rosa, sofre com a escassez de chuvas durante o verão, período de cultivo da soja. (Conab, 2011)

Tabela 3.10 Custos do Plantio da Soja, adaptado de Conab, 2011.

Discriminação de custo	Custo/ha Barreiras BA	Custo/ha Santa Rosa RS
Operação de máquinas	R\$ 148,31	R\$ 99,27
Aluguel de máquinas	R\$ 0,00	R\$ 152,42
Mão de obra temporária	R\$ 5,40	R\$ 12,42
Mão de obra Fixa	R\$ 27,24	R\$ 38,16
Sementes	R\$ 54,00	R\$ 66,00
Royalties	R\$ 0,00	R\$ 30,48
Fertilizantes	R\$ 387,59	R\$ 184,68
Agrotóxicos	R\$ 149,65	R\$ 167,20
Total das despesas de custeio da lavoura	R\$ 772,19	R\$ 750,63

Devido à produtividade informada, as despesas de custeio da lavoura em Santa rosa são R\$ 18,84 por saca e em Barreiros R\$ 16,09. Analisando as despesas totais da lavoura, nota-se que o fertilizante representa 50,2% dos custos para a cidade baiana e para a cidade gaúcha 24,6%. (Conab, 2011)

3.4. Metodologia de avaliação do ciclo de vida

A avaliação do ciclo de vida surgiu como uma ferramenta abrangente para a avaliação do perfil ambiental de um produto. ACV refere-se às técnicas utilizadas na identificação, avaliação e redução dos efeitos ambientais adversos associados com um sistema de produto. (Keoleian, 1993)

A primeira ACV foi iniciada em 1969, o estudo foi patrocinado pela *The Coca-Cola*® e realizado pelo *Midwest Research Institute* (MRI). Neste estudo foram comparados diferentes tipos de embalagens para refrigerantes com o objetivo de determinar qual causa menor efeito sobre os recursos naturais e o meio ambiente. O método para a quantificação do consumo de recursos naturais e dos índices de emissão tornou-se conhecido como *Resource and Environmental Profile Analysis* (REPA). (Chehebe, 2002; Hunt, 1992)

Entre 1970 e 1975 vários estudos foram conduzidos no MRI com base no REPA. Durante este período, o protocolo de pesquisa passou por revisões conceituais e metodológicas por parte dos grandes fabricantes de materiais, *Environmental Protection Agency* (EPA) americana, grupos ambientalistas, pesquisadores da área e muitas outras pessoas. Um consenso geral sugeriu o REPA como a metodologia a ser utilizada para uma abordagem justa e equitativa para análise do ciclo de vida. (Hunt, 1992)

Depois de 1975, o interesse em estudos ambientais em geral diminuiu por causa do custo e sua complexidade. A energia tornou-se a questão predominante, e a parte das questões referentes a energia da metodologia REPA foi utilizada. No entanto, em 1988, com a crise dos resíduos sólidos, bem como muitas outras preocupações ambientais, REPA ressurgiu nos Estados Unidos como uma possível ferramenta importante na tomada de decisões. A partir da década de 1970 surgiram estudos utilizando a REPA ao redor do mundo principalmente na Europa. Atualmente estes estudos são conhecidos como Análise do Ciclo de Vida, e a NBR ISO a chama de Avaliação do Ciclo de Vida. (Hunt, 1992; Alter, 1991)

O desenvolvimento de um sistema de produto pode ser realizado de maneira lógica com uma série de decisões e escolhas feitas por indivíduos participantes da concepção do projeto. Estas escolhas incluem a seleção de materiais, processos de fabricação, definições relativas à forma e a função do produto. Cada decisão ou escolha feita pelos membros da equipe durante o desenvolvimento e implementação irá moldar o perfil ambiental global do sistema de produto.

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é a compilação e avaliação dos fluxos mássicos e energéticos de um produto, processo ou serviço ao longo de todo o ciclo de vida. Estes fluxos podem estar relacionados a potenciais impactos ambientais. O termo “ciclo de vida” refere-se às etapas ao longo do ciclo da vida do produto desde a sua fabricação, utilização, manutenção, e deposição final incluindo extração da matéria-prima necessária para a fabricação do produto conforme mostrado na Figura 3.2. (EPA, 2006)

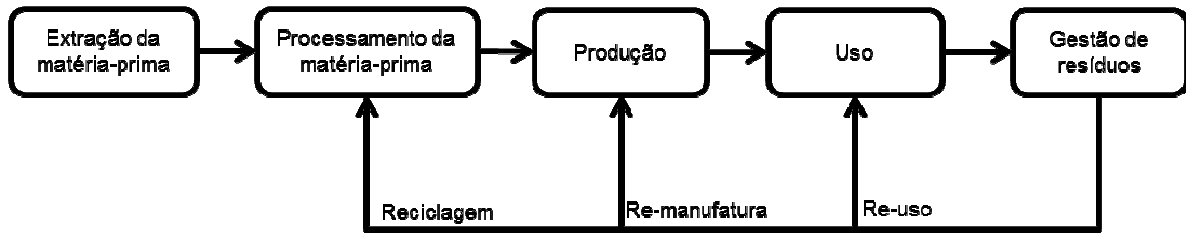


Figura 3.2 Estágios do ciclo de vida de um produto ou serviço.

Um estudo de ACV é composto por quatro etapas:

- Definição de objetivo e escopo,
- Análise do inventário,
- Avaliação dos impactos e
- Interpretação.

A Figura 3.3 ilustra o caráter interativo da ACV, isto é, ao longo da execução do estudo pode ser necessária a reformulação das etapas anteriores do trabalho para adequação.

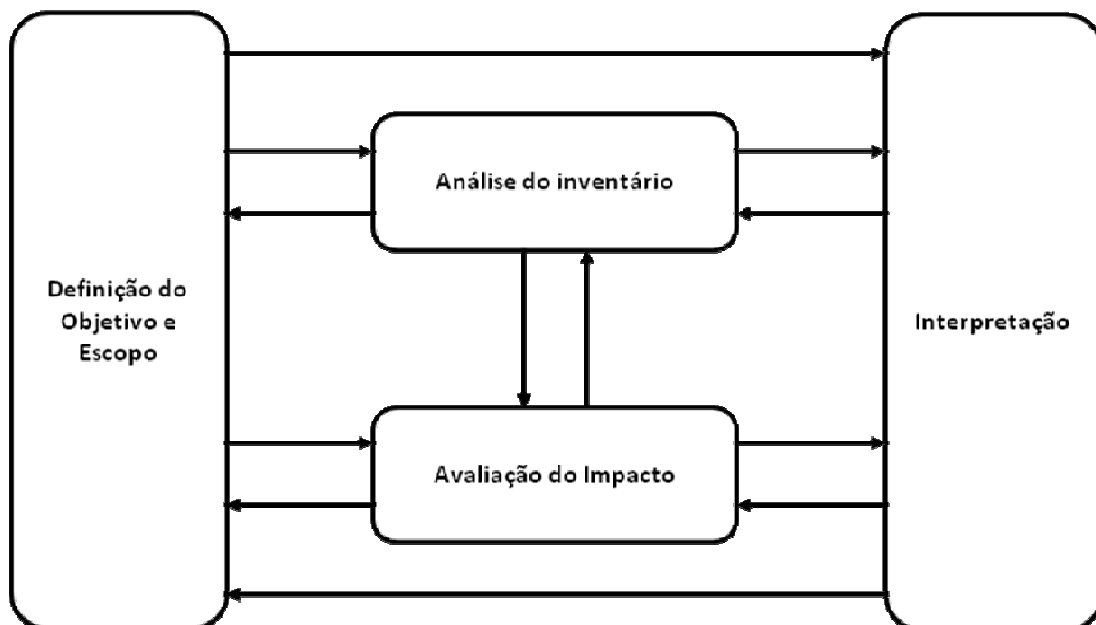


Figura 3.3 Etapas da Avaliação do ciclo de vida. (O Autor, 2012)

3.4.1. Definição dos Objetivos e do Escopo

A definição dos objetivos e do escopo é a primeira fase de uma ACV, nesta etapa deve ser claramente justificado a motivação, objetivo e a extensão do estudo. Também devem ser definidos a Unidade Funcional (UF). Como ilustrado Figura 3.3, no decorrer do estudo talvez seja necessário que o escopo seja ajustado. (Dodbiba, 2008)

Durante esta etapa os práticos de uma ACV definem como os dados devem ser organizados em termos de UF que descreve apropriadamente a função do produto ou processo que está sendo estudado. A UF é o desempenho quantificado de um sistema de produto para a utilização como uma unidade de referência. Assim todos os dados do estudo da ACV são relacionados à UF, ou seja, deve ser mensurável e que represente da melhor maneira possível a função do sistema de produto avaliado. (Chehebe, 2002)

Quando a ACV é utilizada para comparar o desempenho ambiental de dois ou mais sistemas de produto, a base de comparação deve ser de uso equivalente, ou seja, as comparações devem ser feitas com base nas mesmas funções, quantificadas pelas mesmas unidades funcionais na forma de seus fluxos de referência. (Coltro, 2007)

3.4.2. Análise do inventário

A análise do Inventário do ciclo de vida (ICV) é a uma etapa da ACV que consiste na coleta de dados para a construção do inventário de fluxos mássicos e energéticos das entradas e saídas para o sistema de produto em estudo. Todos os fluxos de entrada devem corresponder a um fluxo de saída quantificado como produto, resíduo ou emissão. Além disto, o inventário auxilia na determinação da poluição associada a uma unidade do sistema a fim de identificar pontos críticos de desperdício de matéria prima, energia e produção de resíduos. (Ribeiro, 2009)

Os procedimentos necessários para a confecção do inventário do ciclo de vida, esta ilustrada na Figura 3.4.

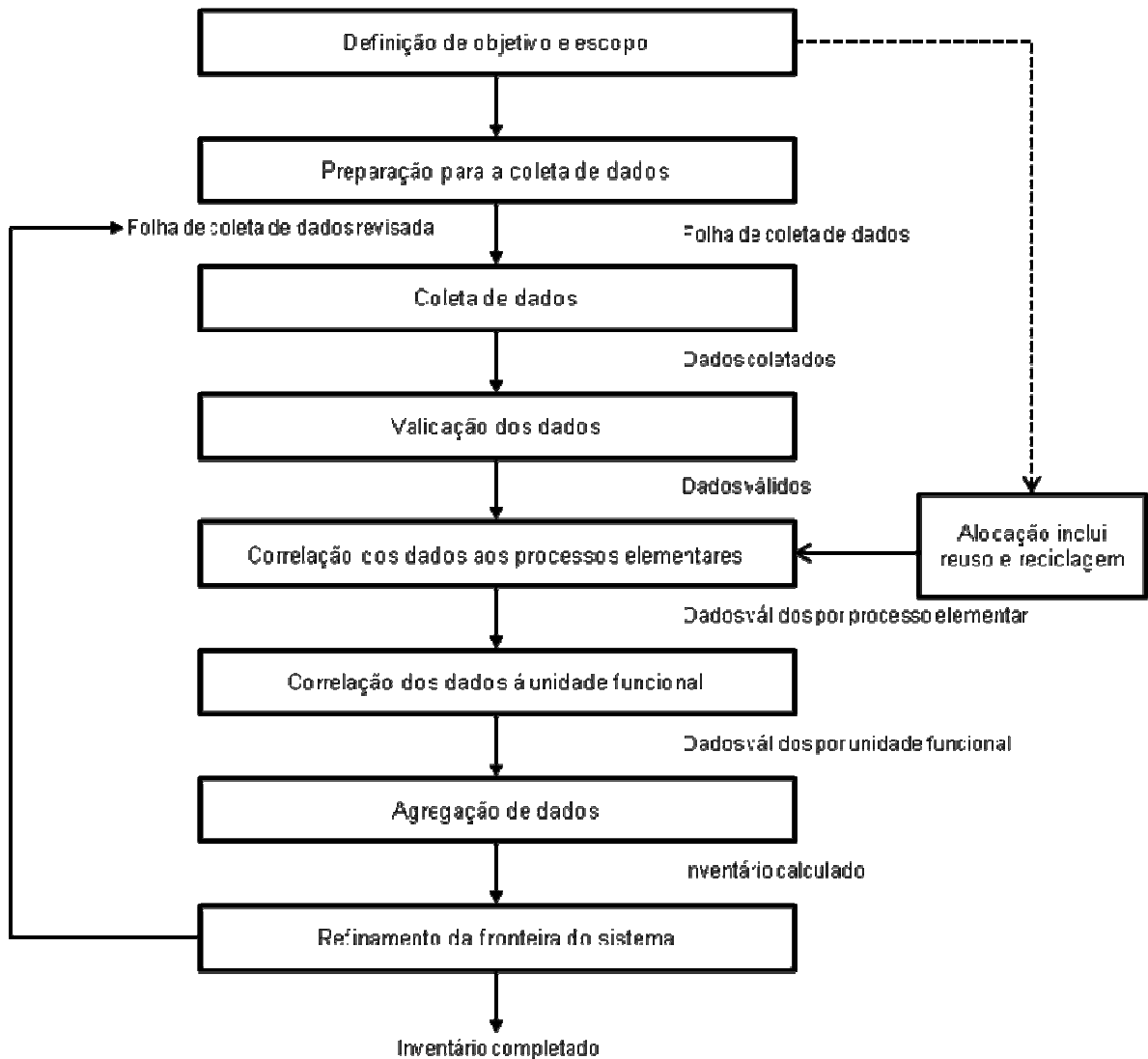


Figura 3.4 Procedimentos simplificados para análise de inventário (Fonte: ABNT, 2009)

3.4.2.1. Alocação

Difícilmente um sistema de produto existe isolado. Alguns processos podem gerar mais do que um produto. O co-produto que segue a linha de investigação da avaliação do ciclo de vida ou é o próprio objeto do estudo é chamado Produto Principal. O co-produto utilizado para outros fins é chamado de Subproduto. O objetivo da ACV irá determinar quem é o Produto e o Subproduto. (Chehebe, 2002)

A alocação atribui a responsabilidade ambiental entre os co-produtos, isto é, determina qual a contribuição do co-produto aos impactos ambientais no processo em que ele é gerado e em etapas anteriores no ciclo de vida. Sendo que o produto

principal não é o único responsável por estes efeitos ao meio ambiente. (Chehebe, 2002; ABNT, 2009b)

As maneiras mais comuns de alocação são em função de:

- Percentual mássico,
- Valor econômico,
- Poder Calorífico e
- Volume.

3.4.3. Avaliação do Impacto Ambiental

A fase de Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV) é a análise dos potenciais impactos à saúde humana e ao ambiente por parte das emissões identificadas no Inventário. A Avaliação de impacto visa efeitos ao meio ambiente e à saúde humana, visa também o esgotamento de recursos. A avaliação de impacto do ciclo de vida estabelece uma união entre o produto ou processo e seus potenciais impactos ambientais, ou seja, transforma os dados do inventário em categorias de impacto que podem representar a depleção dos recursos naturais, danos sobre a saúde humana e meio ambiente. (Chehebe, 2002)

Na transformação dos dados do inventário para categorias de impacto são utilizados métodos de conversão com embasamento científico. Estes métodos utilizam fatores de equivalência (caracterização). Existem inúmeros métodos de caracterização, eles diferem numericamente em suas equivalências e ou nas substâncias abordadas em uma determinada categoria de impacto, devido aos argumentos científicos que são base para a construção do método ou para qual localização geográfica ele foi elaborado, sendo que as propriedades físico-químicas e climáticas são diferentes para cada região. (Chehebe, 2002; ABNT, 2009b)

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para calcular os impactos. O Quadro 3.2 resume alguns métodos.

Quadro 3.1 Métodos de AICV e sua lista de impactos

	Método AICV			
	CML 2000	Eco indicator	EDIP	Ecopoints
Desenvolvedor	<i>Centre of Environmental Studies (CML), University of Leiden, The Netherlands</i>	<i>Pré Consultants, Amersfoort, The Netherlands</i>	<i>Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark</i>	<i>Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Bern, Switzerland</i>
Impactos	Aquecimento global	Mudança climática	Aquecimento global	CO ₂ , SO _x
	Eutrofização	Acidificação	Eutrofização	Energia
	Acidificação	Eutrofização	Acidificação	Poeira
	Depleção abiótica	Combustíveis fósseis, minerais, e uso do solo	Recursos	DQO, N, NH ₃ , P
	Depleção da camada de ozônio	Camada de ozônio	Depleção da camada de ozônio	Radiação (alta, baixa/média)
	Oxidação fotoquímica	Carcinogênicos	smog fotoquímico	Metais (solo)
	Toxicidade humana	Radiação	Eco toxicidade humana (ar, solo, água)	Nitrato (solo)
	Eco toxicidade terrestre	Eco toxicidade	Water ecotoxicity (acute and chronic)	Pesticida (solo)
	Eco toxicidade água (potável)	Inorgânicos respiratórios	Ecotoxicidade do solo	Resíduos
	Eco toxicidade marinha	Orgânicos respiratórios	Resíduos (perigoso, radioativo)	Resíduos especiais
Escórias/cinzas			(Cd, Hg, Pb, Zn) (água e ar) (Cr, Cu, Ni) (água) Nitrato (solo)	

Os métodos CML e EDIP são orientados pela participação de cada fluxo de um processo/serviço/produto a um efeito ambiental (tal como aquecimento global eutrofização, etc). Os outros dois métodos, *Eco Indicator* e *Ecopoint*, são métodos baseados em danos, o que significa que o dano para a saúde humana ou no ecossistema é causado por efeitos ambientais. (RENOU, 2008)

Os resultados do AICV mostram as diferenças relativas em impactos potenciais no ambiente para cada opção. Por exemplo, um AICV pode determinar qual produto/processo possui maior potencial em causar o aquecimento global. Estes resultados podem ser úteis para avaliar as oportunidades de melhoramento do sistema produtivo, facilitar tomadas de decisão.

3.4.4. Interpretação dos Resultados

De acordo com a ISO 14043, a interpretação do ciclo de vida é um procedimento iterativo e sistemático que tem como objetivo: identificar, qualificar, verificar, analisar os resultados, esclarecer limitações, sugerir recomendações baseadas nas descobertas das fases precedentes do estudo ACV ou ICV e relatar os resultados da interpretação do ciclo de vida de um modo transparente com intuito de encontrar os requisitos da aplicação como descrito nos objetivos e escopo do estudo. (ABNT, 2009b)

3.5. Estudos de ACV para o biodiesel

Em busca realizada no mês de agosto de 2012 na plataforma ScienceDirect com as palavras “*life cycle assessment*” em “*Abstract, title, keywords*” obtivemos como resposta mil novecentos e quatorze artigos e ao refinar a pesquisa com a palavra “biodiesel” encontramos duzentos e cinquenta e sete. Isto representa 13% do material publicado, desta forma fica clara a importância da ferramenta para avaliar os aspectos ambientais do bicomcombustível. No Quadro 3.2 mostramos alguns trabalhos para o biodiesel brasileiro que utilizam a metodologia de ACV para determinar os efeitos ambientais e estudar o balanço energético da cadeia produtiva.

Quadro 3.2 Estudos de ACV já publicados para o biodiesel brasileiro.

Trabalho	Oleaginosa	Rota	Alocação glicerina	Método	Emissão de gases de efeito estufa (kg CO ₂ -Eqv./ ton de biodiesel)	Balço Energético (sai./ent.)
Souza, 2010	Palma	Metilica	7,9% _{Mássica}	IPCC	475,3Total	5
					359,1Alocado	
Angarita, 2009	Palma	Metilica	9,3% _{Mássica}	EPD	n.i*	4,6
Queiroz, 2012	Palma	Etílica	11,2% _{Massa}	n.i*	n.i*	10,6**
Vianna, 2006	Palma	Metilica	10% _{Mássica}	Ecoeficiência da Basf	-1565	n.i*
Miraglia, 2007	Soja	Metilica	9% _{Mássica}	n.i*	- 69,0Rota metilica	n.i*
		Etílica			- 67,0Rota etílica	
Mourad, 2008	Soja	Metilica	10% _{Mássica}	n.i*	n.i*	1,9
Sallaberry, 2009	Girassol	Metilica	n.i*	IMPACT 2002	5,74	n.i*

*n.i – não informado.

**Valor médio.

Analisando o Quadro 3.2, percebe-se a diferença de resultados das emissões de gases de efeito estufa e do balanço energético dos estudos para o biodiesel de uma mesma oleaginosa. Dentre as razões para que isto ocorra estão: extensão do estudo, fonte dos dados, tecnologias de operação, época em que o estudo foi realizado, produtividade da oleaginosa, matriz energética utilizada. Este quadro representa a importância da qualidade dos dados utilizados na ACV, mostra também o motivo das normas preocuparem-se com a questão da transparência dos estudos.

A seleção do método de cálculo aplicado nos estudos deve ser extremamente criteriosa, pois é necessário que ele esteja de acordo com a forma que é construída o ICV. Por exemplo, se for aplicado para um mesmo inventário dois tipos de métodos para avaliar as emissões de gases de efeito estufa, teremos dois resultados diferentes, pois cada método possui uma lista de substâncias e um fator de contribuição para cada, esses valores são diferentes.

O método da *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) 2007 considera que a emissão de 1,0 kg metano de origem fóssil equivale a 25,0 kg de

dióxido de carbono enquanto a *Environmental Product Declarations* (EPD) 2008 23,0kg, este é o exemplo para uma das substâncias de uma lista com dezenas. Portanto, o método de cálculo também pode contribuir para a diferença de resultados para um mesmo estudo. Nota-se que são muitos fatores que podem causar discrepâncias entre os trabalhos, tornando impossível a comparação entre eles se não houver transparência no estudo de forma que as informações possam ser rastreadas.

3.6. Purificação da glicerina

A patente de Ruymbeke (1896) foi a primeira a propor um sistema de destilação para a glicerina bruta oriunda de lixívia da indústria de sabão e obter neste processo glicerol em grau USP. O processo de Ruymbeke (1896) consiste em um primeiro momento a remoção da água da lixívia, e após a destilação em duas etapas sob condições de vácuo. Onde na primeira destilação os sais (potássio ou sódio) contidos inicialmente na lixívia são removidos pelo fundo do destilador e a segunda destilação serve para a obtenção do glicerol com maior grau de pureza.

Como já citado anteriormente a glicerina loira contém elevado teor de sais, a patente de Ruymbeke (1896) não seria adequada para esta matéria prima, atualmente existem dois principais métodos para a purificação da glicerina: purificação por destilação e um sistema híbrido entre as tecnologias de troca iônica e destilação.

3.6.1. Purificação por destilação

O método convencional de destilação da glicerina é conduzido sob alto vácuo de 600-1.330 Pa absoluto. Injeta-se vapor vivo durante a destilação para manter a temperatura abaixo dos 200°C. Isto é feito para prevenir a polimerização e a decomposição do glicerol, que se inicia a 204°C. Uma condensação controlada do vapor separa o glicerol do vapor d'água. A glicerol condensado, com até 99% de pureza, sofre desodorização por sopro de vapor, em um vaso sob alto vácuo. O glicerol é finalmente clareado com carvão ativado e filtrado para se obter glicerol acima de 99% de pureza. Obtém-se também com o processo uma glicerina de

menor valor, que é vendida como glicerina técnica ou industrial, Figura 3.5. (Gervajio, 2005)

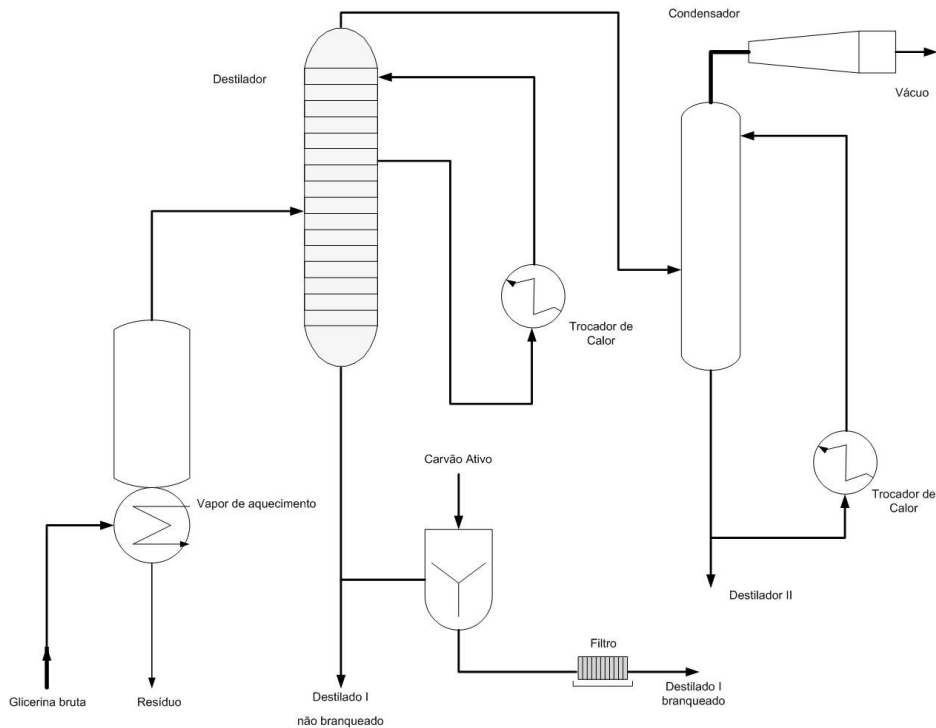


Figura 3.5 Fluxograma da destilação e clareamento da glicerina. (fonte: Gervajio, 2005)

3.6.2. Purificação por troca iônica

O método de purificação de troca iônica é atraente devido a simplicidade das operações e do baixo consumo de energia. A purificação de troca iônica requer que a glicerina loira receba um pré-tratamento, onde parte dos sais são removidos por filtração para que dessa maneira possa passar pelos sucessivos leitos de troca iônica, Figura 3.6. (Gervajio, 2005; Rezkallah, 2006)

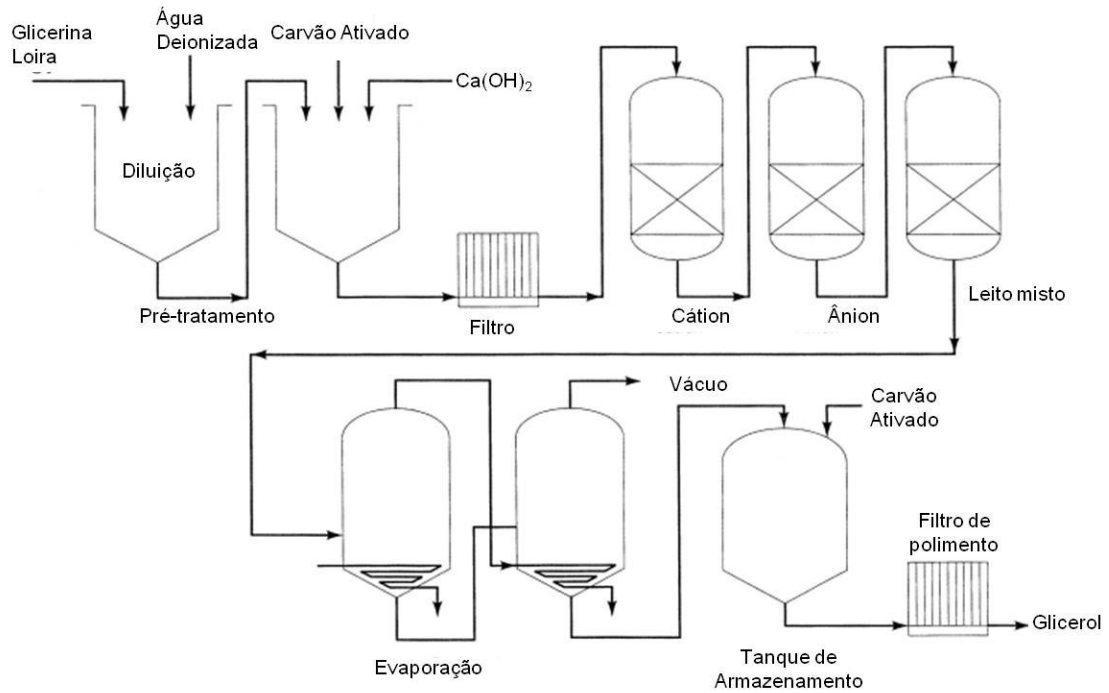


Figura 3.6 Purificação por troca iônica (fonte: Gervajio, 2005)

Com a passagem do material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, cor, odor e outras impurezas minerais presentes. Após o material percolar o leito de resinas, o glicerol é concentrado através da evaporação da água. Em seguida, ocorre a destilação da glicerina para então obter o glicerol com cerca de 99% de pureza. (Gervajio, 2005)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação do ciclo de vida foi conduzida conforme a série ISO 14040-14044. O objetivo desta ACV é realizar a avaliação do ciclo de vida de processos de purificação da glicerina loira e comparar o desempenho ambiental de cada sistema proposto.

O objetivo deste trabalho é realizar a comparação do desempenho ambiental de dois métodos de purificação da glicerina: o processo de destilação (item 3.6.1) e o processo *viacetal* que será discutido no item 4.2.

O método de cálculo utilizado para a avaliação do impacto é o EDIP (*Environmental Design of Industrial Products*) 2003 1.02v e o software para modelagem é o Simapro 7.2.4v.

Dispomos de dados para os processos de purificação da glicerina, os dados complementares foram obtidos na base da ECOINVENT[®] que possui dados da cadeia produtiva do biodiesel para o Brasil.

Em novembro de 2011 foram realizadas visitas na cidade de Ijuí/RS, na usina de biodiesel da empresa Camera e na cidade de Santa Rosa/RS a central de extração e degomagem de óleo da empresa Camera.

Também foram visitados em Santa Rosa os produtores de soja. As visitas tiveram o objetivo de coletar informações sobre a cadeia de produção de biodiesel.

4.1. Considerações gerais para o estudo

A glicerina loira utilizada neste estudo é oriunda do processo de produção de biodiesel a partir de óleo de soja por rota metílica e catalisada por hidróxido de sódio. As plantas de purificação coexistem com uma de biodiesel.

A unidade funcional usada no estudo é 1,0 t de glicerol purificado (obtenção de 1,0 t de glicerol através do processo de purificação avaliado).

4.1.1. Fronteiras do sistema

Foi avaliado o ciclo de vida do glicerol do berço ao portão, isto é, partimos desde a extração de recursos para a produção dos insumos até a glicerina dessalinizada (glicerol). Os impactos ambientais da extração/produção/geração de todos os insumos estão dentro da fronteira dos sistemas de purificação propostos, Figura 4.1.



Figura 4.1 – Limites do sistema

O sistema avaliado aborda as quatro principais fases (etapas) do ciclo de vida do glicerol purificado:

- Cultivo da oleaginosa (soja);
- Extração do óleo;

- Produção da glicerina (transesterificação);
- Sistema de purificação da glicerina.

4.1.2. Matriz energética

A fonte de energia considerada para a geração de vapor para alimentar os processos de purificação da glicerina é 76% de óleo pesado e 24% de gás natural, de acordo com informações fornecidas pela Petrobras. A energia elétrica utilizada é do *grid* energético brasileiro atual (2011), Figura 4.2. (Brasil, 2011d)

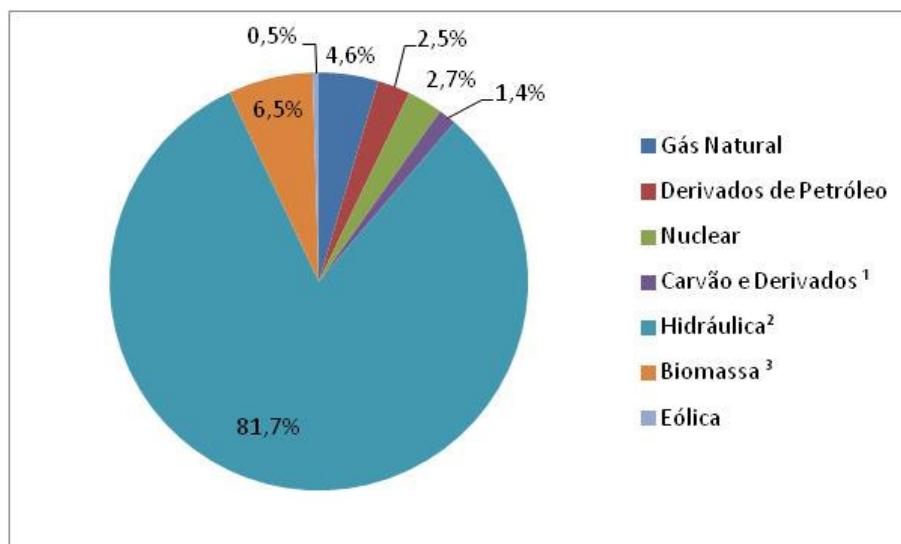


Figura 4.2 Grid elétrico brasileiro em 2011. (Brasil, 2011d)

4.1.3. Seleção da Alocação

A base de dados da ECOINVENT[®] utiliza alocação econômica no processo de produção de biodiesel igual a 91%. Isto significa que a glicerina representa 9% do valor bruto dos co-produtos gerados na transesterificação. Esta atribuindo 9% de todos os fluxos ao longo do ciclo de vida para a glicerina. Porém como vimos na seção 3.1 a cotação da glicerina no mercado se encontra baixo e ainda não encontrou a estabilidade, com isto os usineiros consideram por vezes a glicerina como um resíduo. A alocação econômica não condiz com a realidade que o

mercado brasileiro se encontra. Devido a isto, identificamos que a alocação mássica seria adequada para este estudo, realizamos a adequação das informações da base de dados da ECOINVENT[®]. Desta forma atribuímos 10% da carga ambiental para a glicerina.

4.1.4. Transporte

Consideramos que os insumos para os sistemas de purificação são transportados por caminhão de até 16 toneladas de capacidade pela distância de 300km. Esta escolha foi baseada em informação coletada na Petrobras sobre possíveis localizações para a planta de purificação.

4.1.5. Categorias de impacto

As categorias de impacto, os modelos de caracterização e os indicadores de categorias para o método EDIP baseiam-se em Wenzel et al. (1997). Dentre as categorias indicadas pelo EDIP, às selecionadas para este estudo são:

- Potencial de aquecimento global;
- Potencial de acidificação;
- Potencial de eutrofização medidos em Fósforo e Nitrogênio;

Estas categorias de impacto foram selecionadas devido à grande relevância delas na produção de produtos agrícolas (eutrofização) e na geração de energia (aquecimento global e acidificação). Como a Figura 4.1 ilustra, o glicerol deste estudo tem origem agrícola e demanda por energia em todas as etapas do seu ciclo de vida.

4.1.5.1. Potencial de aquecimento global (Global Warming).

A atmosfera da Terra absorve parte da energia emitida como radiação infravermelha e se esquentam. Tal efeito de aquecimento natural da Terra vem-se

intensificando nos últimos séculos pelas atividades humanas, levando à acumulação demasiada dos gases que aprisionam o calor na Terra. As consequências desse acúmulo ocasionado pelo homem são de efeito global e podem incluir o aumento da temperatura média global e mudanças climáticas regionais repentinas. Para a substância ser considerada como causadora de efeito estufa, ela precisa ser um gás, nas condições normais de temperatura e de pressão, e apresentar, no mínimo, uma destas duas características:

- Ser capaz de absorver radiação infravermelha e ser estável na atmosfera com tempo de residência de anos a séculos;
- Ser de origem fóssil e convertido em CO₂ na degradação para a atmosfera.

O aquecimento global é um impacto considerado global e o resultado do indicador é expresso em quantidade de dióxido de carbono equivalente ou gás carbônico equivalente (CO₂-Eqv.). O resultado, portanto, representa o potencial total de impacto de aquecimento global que essa quantidade de CO₂ causaria. (Wenzel, 1997)

4.1.5.2. *Potencial de Acidificação*

A deposição ácida, resultante da emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre para a atmosfera, para o solo ou para a água pode conduzir a mudanças na acidez da água e do solo, com efeito tanto sobre a fauna quanto sobre a flora. Esta categoria é expressa em m². (Wenzel, 1997)

4.1.5.3. *Potencial de Eutrofização*

Dentre os principais componentes nutricionais e estruturais da biota – carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), oxigênio (O) e enxofre (S) - o P é o menos abundante, e aquele que comumente limita a produtividade biológica dos sistemas aquáticos. (Wenzel, 1997)

O enriquecimento de nutrientes (eutrofização) é um impacto em ecossistemas, a partir de substâncias que contenham nitrogênio (N) ou fósforo (P). O aumento da disponibilidade destes nutrientes no ecossistema colabora com o maior desenvolvimento de plantas e algas. Este maior desenvolvimento no crescimento pode não ser benéfico, em ecossistemas aquáticos a formação de algas em excesso pode acarretar na diminuição do teor de oxigênio dissolvido na água afetando outras formas de vida que dependem deste ecossistema. A avaliação de tal impacto é realizada com base no nitrogênio (kg N) e no Fósforo (kg P). (Wenzel, 1997; Ometto, 2005)

4.2. Purificação da glicerina loira viacetal

Este processo de purificação está sendo desenvolvido pelo CENPES, ainda não existem plantas operando com esta tecnologia.

Basicamente, neste processo a purificação é realizada através de duas reações. A primeira reação é dada entre a acetona e o glicerol para a formação do cetal glicerol/acetona Figura 4.3.

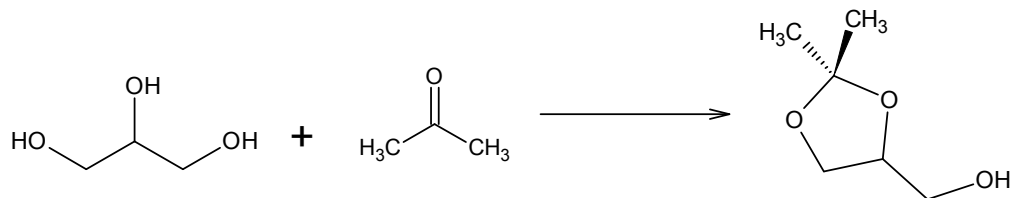


Figura 4.3 Formação do cetal glicerol/acetona

Com a formação do cetal ocorre à precipitação do sal que é removido por filtração (fica retido cerca de ██████ do sal que se encontrava na glicerina loira alimentada no processo de purificação). Após, por reação de hidrólise ácida o cetal glicerol/acetona é convertido a glicerol e acetona, Figura 4.4.

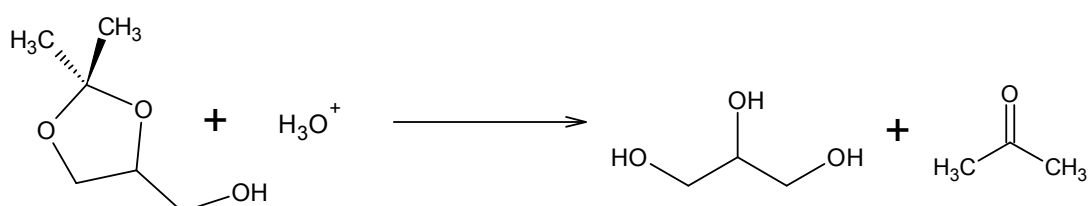


Figura 4.4 Hidrólise ácida do cetal glicerol/acetona

4.3. Inventário de Processos para purificação *viacetal*

Para a purificação da glicerina *viacetal* existem até o momento três propostas de Design de Processo. As informações dos processos foram concedidas diretamente pelo CENPES e modeladas pelo *software* Pro II.

A seguir, estão os fluxogramas dos três Designs propostos nomeados como Esquema 1, 2 e 3 estão representados nas Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7 e seus inventários nas Tabela 4.1, Tabela 4.2, Tabela 4.3, Tabela 4.4 e Tabela 4.5 discriminando os fluxos mássicos e energéticos.

Os Esquemas 1 e 2 contam com o mesmo design, porém, no esquema 2 a corrente de saída do secador tem o percentual de [REDACTED], enquanto o Esquema 1 apresenta [REDACTED]. Estes dois processos diferem nas condições de operação dos destiladores (pressão e temperatura). A informação sobre as condições de operação de cada uma das propostas não foi informado pela Petrobras. Nestes Designs existem três destilações ao longo do processo, onde:

- [REDACTED]
[REDACTED];
- [REDACTED]
[REDACTED];
- [REDACTED]
[REDACTED].

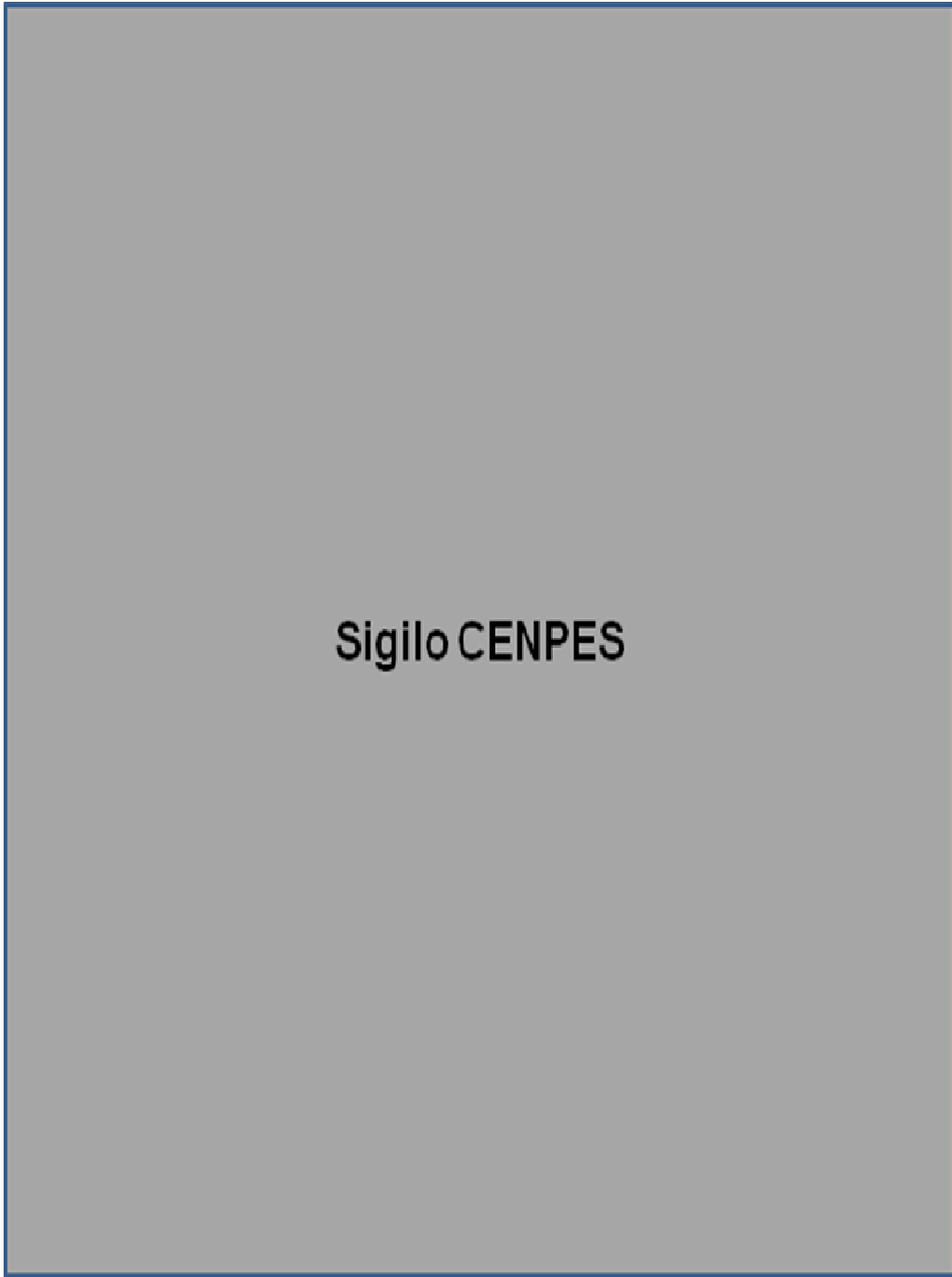
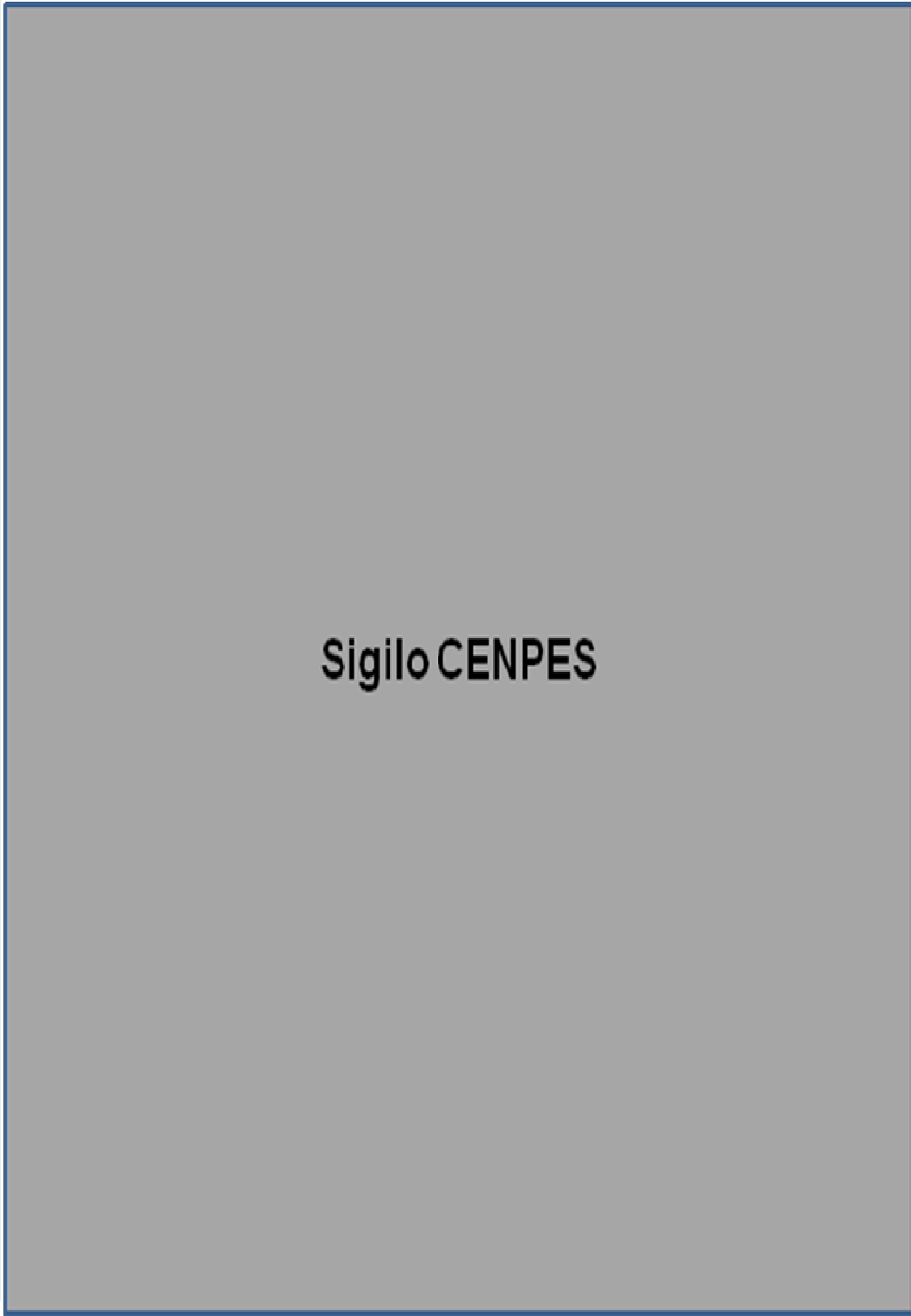


Figura 4.5 Fluxograma Esquema 1

Tabela 4.1 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 1

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Glicerina loira	1,096	t
	Acetona	0,0302	t
	Água Deionizada	0,195	t
	Hidróxido de sódio	0,00219	t
	■	■	■
	Carvão Ativado	0,011	t
	Resina catiônica	0,00219	t
	Transporte	15,24	t.km
	Resina Aniônica	0,00219	t
	Energia elétrica	2809931	kcal
	Calor	2971489	kcal
Produto	Glicerol Purificado	0,871	t
Emissões	Acetona no ar	0,003	t
	Efluentes	0,285	t
	Água Evaporador	0,096	t
	Resíduo sólido. NaCl filtrado	0,0761	t
	Resíduos para incineração	0,0153	t



Sigilo CENPES

Figura 4.6 Fluxograma Esquema 2

Tabela 4.2 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 2

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Glicerina loira	1,119	t
	Acetona	0,0472	t
	Água Deionizada	0,199	t
	Hidróxido de sódio	0,00219	t
	█	█	█
	Carvão Ativado	0,01119	t
	Resina catiônica	0,00224	t
	Transporte	20,47	t.km
	Resina Aniônica	0,00224	t
	Energia elétrica	10161965	kcal
	Calor	11508586	kcal
Produto	Glicerol Purificado	0,889	t
Emissões	Acetona no ar	0,00306	t
	Efluentes	0,265	t
	Água Evaporador	0,119	t
	Resíduo sólido. NaCl filtrado	0,0777	t
	Resíduos para incineração	0,0157	t

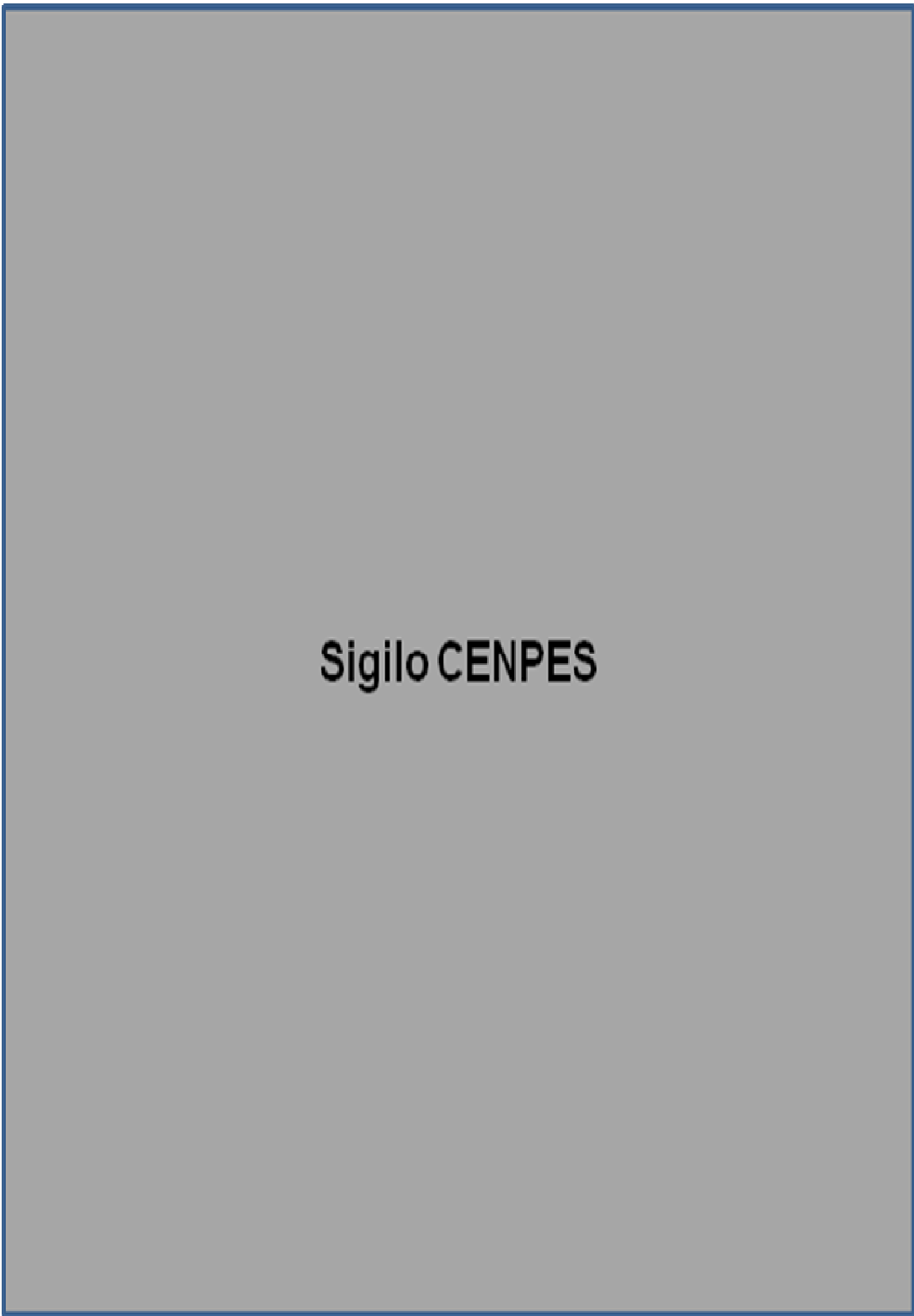
█

█

█:

- █.
- █
█.

A diferença nos fluxos energéticos nas versões do Esquema 3, são devido as condições de operação dos destiladores e mudança da fonte de energia para o processo, energia elétrica ou calor fornecido pelo vapor.



Sigilo CENPES

Figura 4.7 Fluxograma Esquema 3

Tabela 4.3 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Glicerina loira	1,119	t
	Acetona	0,0314	t
	Água Deionizada	0,178	t
	Hidróxido de sódio	0,00219	t
	█	█	█
	Carvão Ativado	0,01119	t
	Resina catiônica	0,00224	t
	Transporte	15,7	t.km
	Resina Aniônica	0,00224	t
	Energia elétrica	13419226	kcal
	Calor	12886640	kcal
Produto	Glicerol Purificado	0,889	t
Emissões	Acetona no ar	0,00306	t
	Efluentes	0,227	t
	Água Evaporador	0,119	t
	Resíduo sólido. NaCl filtrado	0,0777	t
	Resíduos para incineração	0,0157	t

Tabela 4.4 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0.20

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Glicerina loira	1,119	t
	Acetona	0,0314	t
	Água Deionizada	0,178	t
	Hidróxido de sódio	0,00219	t
	█	█	█
	Carvão Ativado	0,01119	t
	Resina catiônica	0,00224	t
	Transporte	15,7	t.km
	Resina Aniônica	0,00224	t
	Energia elétrica	627198	kcal
	Calor	589186	kcal
Produto	Glicerol Purificado	0,889	t
Emissões	Acetona no ar	0,00306	t
	Efluentes	0,227	t
	Água Evaporador	0,119	t
	Resíduo sólido. NaCl filtrado	0,0777	t
	Resíduos para incineração	0,0157	t

Tabela 4.5 Fluxos mássicos e energéticos Esquema 3- v3.0.29

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Glicerina loira	1,119	t
	Acetona	0,0314	t
	Água Deionizada	0,178	t
	Hidróxido de sódio	0,00219	t
	█	█	█
	Carvão Ativado	0,01119	t
	Resina catiônica	0,00224	t
	Transporte	15,7	t.km
	Resina Aniônica	0,00224	t
	Energia elétrica	673036	kcal
	Calor	657384	kcal
Produto	Glicerol Purificado	0,889	t
Emissões	Acetona no ar	0,00306	t
	Efluentes	0,227	t
	Água Evaporador	0,119	t
	Resíduo sólido. NaCl filtrado	0,0777	t
	Resíduos para incineração	0,0157	t

4.4. Inventário - Purificação da glicerina loira por Destilação

A Tabela 4.6 mostra os fluxos mássicos e energéticos do processo. As informações para a construção deste inventário são do SRI fornecido pelo CENPES. Não foi necessária adaptação de dados para este processo de purificação.

Tabela 4.6 Fluxos mássicos e energéticos Destilação

#	Fluxos	Quantidade	Unidade
Entradas	Água de resfriamento	0,0521	m ³
	Glicerina loira	1,3	t
	Energia elétrica	20	kWh
	Vapor	1580	kg
	Hidróxido de sódio	1,3	kg
	Transporte	0,84	t.km
	Carvão ativado	1,5	kg
	Ar comprimido	2	Nm ³
Produtos	Glicerina Destilação I, 99,5%	1,0	t
	Glicerina Destilação II, 91%	0,03	t
Saídas	Perda de calor	90	MJ
	DQO, Demanda química de oxigênio	5170	g
	Cloreto de sódio	0,653	kg
	Glicerol +MONG	2,2	kg
	Substâncias Orgânicas, não especificadas	1,33	kg
	Metanol	2,33	kg
	Efluente	648	L
	Resíduos sólidos	161	kg

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cálculos do impactos do ciclo de vida foram realizados utilizando a metodologia apresentada anteriormente. Os resultados apresentados nas tabelas dos itens 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 são em função de 1,0t de glicerol purificado.

5.1. Avaliação dos impactos do ciclo de vida - purificações *viacetal*

5.1.1. *Global Warming*

Neste item, são apresentados os resultados das emissões de gases estufa em todo o ciclo de vida do glicerol purificado.

A Tabela 5.1 mostra que o Esquema 3.0 apresenta a maior emissão de gases de efeito estufa, dentre os processos de purificação propostos, devido à alta demanda energética que é culpada por 30% do impacto (14.496Mcal de calor e 15.094Mcal de energia elétrica por tonelada de glicerina purificada), Figura 5.1. A formação da glicerina loira (consequência da produção do biodiesel) contribui com 29% desta categoria de impacto ao longo do ciclo de vida do glicerol purificado pelo Esquema 3.0.

Tabela 5.1 Resultados *Global Warming*

Designs	<i>Global Warming</i> (kg CO ₂ -Eqv./t de glicerol)
Esquema 1	5.856
Esquema 2	11.272
Esquema 3.0	12.709
Esquema 3.0.20	4.263
Esquema 3.0.29	4.303

O Esquema 3.020 apresenta a menor emissão de gases de efeito estufa, dentre os processos *viacetal* propostos, a geração da glicerina loira responde por 87% deste impacto, 53% da emissão de CO₂-Eqv. é oriunda da fase agrícola do ciclo de vida do glicerol. As contribuições dos processos para o impacto para os designs restantes estão na Figura 5.1.

No Esquema 1 a formação da glicerina loira é responsável por 64% do impacto no ciclo de vida do glicerol purificado, onde 43% do CO₂ –Eqv. é emitido na etapa de produção da soja. Cerca de 326kg (16%) do dióxido de carbono de origem fóssil emitido em todo o ciclo de vida do glicerol é oriundo da queima do óleo pesado para este sistema de purificação.

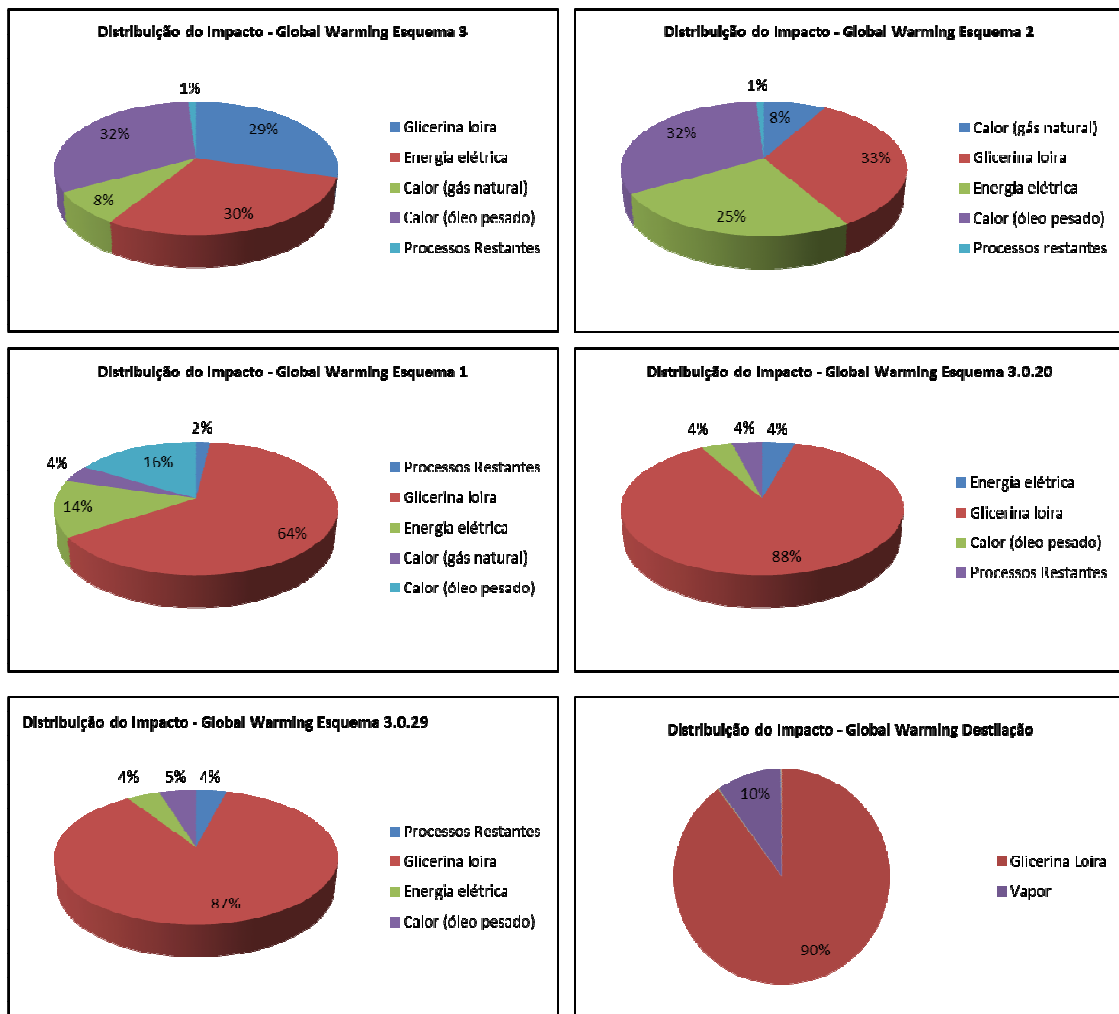


Figura 5.1 Distribuições de impacto para aquecimento global

O Esquema 2 tem alta demanda de calor e eletricidade, pressionando as emissões de gases que contribuem para o efeito estufa na geração de energia para o processo. A queima de gás natural contribui com 9% da emissão total, a queima de óleo 32% e a geração de eletricidade 25%.

A etapa de cultivo da soja do ciclo de vida do glicerol demonstra ser a maior fonte de emissões seguida pela queima de óleo pesado. A diminuição de emissões de gases de efeito estufa depende da adoção de técnicas de manejo adequadas para a soja e de fontes de energia mais eficientes e renováveis ao longo de todo o ciclo de vida do glicerol.

5.1.2. Potencial de Acidificação

A queima de óleo pesado emite dióxido de enxofre. Enquanto o cultivo da soja além do SO₂ emite óxidos de nitrogênio e amônia, estas emissões são responsáveis majoritariamente pelo potencial de acidificação. Para o Esquema 3.0, Tabela 5.2, a emissão de SO₂ na queima do óleo pesado contribui com 59% ao longo de todo o ciclo de vida do glicerol e no cultivo da soja 6% para este impacto.

Tabela 5.2 Resultados para Potencial de Acidificação

Design	Potencial de acidificação (m ² /t de glicerol)
Esquema 1	283
Esquema 2	625
Esquema 3.0	687
Esquema 3.0.20	184
Esquema 3.0.29	187

O Esquema 3.0.20 tem menor demanda energética, desta maneira apresenta o menor impacto entre os sistemas de purificação propostos. A amônia emitida na etapa do plantio da soja é responsável por 41% do impacto para este esquema.

5.1.3. Eutrofização aquática (N) e (P)

A utilização de nutrientes químicos carrega o solo com substâncias ricas em nitrogênio e fósforo, na irrigação do solo essas substâncias são exportadas para os corpos hídricos por drenos e por percolação. Os solos que sofrem com a erosão apresentam uma exportação de N e P maior para os corpos hídricos receptores. Bacias de drenagem com ocupação agrícola, que possuem tubulação de drenagem instalada abaixo da superfície do solo, exportam quantidades excepcionalmente altas de N e P para as águas receptoras. Não existe um consenso do quanto de N e P adicionados ao solo são exportados aos corpos hídricos. A consideração em trabalhos de ciclo de vida é a taxa de 100% de exportação, devido às características do solo brasileiro como a alta precipitação pluviométrica que colabora com a “lixiviação do solo”, levando os nutrientes aos rios, lagos, etc. além dos solos das regiões do centrooeste/sudeste serem suscetíveis a erosão, devido principalmente a técnicas agressivas de cultivo empregadas.

Na Tabela 5.3 e Tabela 5.4, são apresentados os resultados de eutrofização medidos em kg de N e P. Os valores estão muito próximos porque estão relacionados às emissões no plantio da soja, e a demanda de glicerina loira para gerar 1,0 tonelada de glicerol é praticamente a mesma nos Designs.

Tabela 5.3 Resultados para Eutrofização Aquática (N)

Design	Eutrofização Aquática (N) (kg de N/t de glicerol)
Esquema 1	12,8
Esquema 2	13,3
Esquema 3.0	13,5
Esquema 3.0.20	12,6
Esquema 3.0.29	12,6

Tabela 5.4 Resultados para Eutrofização Aquática (P)

Design	Eutrofização Aquática (P) (kg de P/t de glicerol)
Esquema 1	1,05
Esquema 2	1,19
Esquema 3.0	1,23
Esquema 3.0.20	1,01
Esquema 3.0.29	1,01

5.2. Avaliação dos impactos do ciclo de vida – Purificação por destilação.

Todas as considerações e adequações feitas para a rota de purificação *viacetal* valem para a purificação por destilação para que os processos sejam passíveis de comparação. Os resultados de impacto para a purificação de 1,0t de glicerol estão na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Resultados para o processo de Destilação

Categorias de impacto	Total
<i>Global Warming</i>	4.167 kg CO ₂ -Eqv
Potencial de acidificação	195 m ²
Eutrofização Aquática (N)	12,6 kg de N
Eutrofização Aquática (P)	1,0 kg de P

Em *global warming*, 90% dos gases de efeito estufa emitidos são causados pela produção da glicerina loira, sendo a geração de calor para alimentar o sistema responsável por 9,8%.

A amônia, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio contribuem com 1/3 cada para a acidificação. O dióxido de enxofre é emitido na etapa de cultivo da soja, na geração de vapor para a produção de biodiesel e purificação da glicerina. A Amônia e os óxidos de nitrogênio são emitidos quase que exclusivamente na fase agrícola do ciclo de vida do glicerol.

Para a eutrofização (N) o nitrato contribui com 88% do impacto e para eutrofização (P) o fosfato participa com 35% e o fósforo 65%. A origem destas emissões é a etapa de cultivo da soja.

5.3. Impacto do processo de purificação.

Os resultados apontam a produção da soja como a responsável pelo maior dano ambiental ao longo do ciclo de vida do glicerol, independentemente do sistema de purificação empregado. A Tabela 5.6 mostra os impactos acumulados associados a cada etapa do ciclo de vida do glicerol purificado pelo Esquema 3.0.20 e a Tabela 5.7 para o sistema de Destilação. Tomando o Esquema 3.020 como o

processo viacetal ideal, até o momento, devido aos bons resultados apresentados nos itens anteriores perante as demais propostas.

Tabela 5.6 Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida para o Esquema 3.0.20

Categorias de Impacto	Etapas do ciclo de vida			
	Cultivo da soja	Extração do óleo	Produção da glicerina por transesterificação	Processo de purificação
Global Warming (kg CO₂-Eqv)	3.390	3.570	3.744	4.263
Potencial de acidificação (m²)	135	144	156	184
Eutrofização aquática (N) (kg de N)	12,5	12,5	12,6	12,6
Eutrofização aquática (P) (kg de P)	0,90	0,91	0,99	1,01

Tabela 5.7 Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida para o sistema de Destilação

Categorias de Impacto	Etapas do ciclo de vida			
	Cultivo da soja	Extração do óleo	Produção da glicerina por transesterificação	Processo de purificação
Global Warming (kg CO₂-Eqv)	3.400	3.580	3.750	4.167
Potencial de acidificação (m²)	136	145	156	195
Eutrofização aquática (N) (kg de N)	12,5	12,6	12,6	12,6
Eutrofização aquática (P) kg de P	0,90	0,92	0,99	1,00

Analisando a Tabela 5.6 nota-se que a etapa de purificação do glicerol purificado pelo Esquema 3.020 contribui com 12,2% em *global warming*, 15,2% em potencial de acidificação, não contribui com a eutrofização aquática (N) e 2,97% em eutrofização aquática (P).

Conforme a Tabela 5.8, os gases emitidos na combustão do gás natural e do óleo pesado para a geração de calor para o sistema são os responsáveis por 45% do impacto relativo à *global warming*.

O consumo de energia elétrica acarretou a emissão de 175,5 kg CO₂-Eqv, disto 41% ocorre devido à emissão de CO₂ por transformação de vegetação, consequência das áreas inundadas para a construção de hidrelétricas e a produção de biomassa.

O potencial de acidificação para o Esquema 3.020 é estimulado pela queima de combustíveis fósseis, a combustão do óleo pesado acarreta em 74% da emissão

este valor é forçado pela exaustão de SO₂, responsável por 18,52 m² somente na queima do óleo e no total da etapa de purificação 23,10 m².

Tabela 5.8 Impactos por contribuinte da etapa de purificação, Esquema 3.020

Contribuintes	Categorias de impacto	
	Global Warming (kg CO ₂ -Eqv)	Potencial de acidificação (m ²)
Emissão do Processo	6,88	-
Insumos		
Acetona	38,76	1,95
Resina catiônica	3,42	0,31
Resina aniônica	9,59	0,31
Carvão ativado	28,44	1,16
Água deionizada	0,14	0,01
Hidróxido de Sódio	3,44	0,28
Transporte (insumos)	1,88	0,18
Energia elétrica	175,51	2,42
Calor (gás natural)	47,05	0,55
Calor (óleo pesado)	186,06	21,17
Resíduos		
Disposição de resíduos inertes	0,62	0,06
Tratamento de água	0,03	0,01
Resíduos Incinerados	17,43	0,21
Total	519,25	28,62

5.4. Glicerol como combustível para o processo de purificação

Percebe-se que os impactos da geração de calor devem ser diminuídos para melhorar o desempenho ambiental dos processos, desta maneira a Petrobras solicitou a avaliação de cenários onde o próprio glicerol é utilizado como fonte de energia para a geração de calor na expectativa de diminuir os impactos gerados.

Utilizando o Esquema 3.0.20 como processo de purificação *viacetal* mais adequado ambientalmente a ser implementado. Foi adicionado o glicerol a matriz energética para a geração de calor.

Bohom et al. (2011), utilizou o glicerol grau USP (*United States Pharmacopeial convention*) em uma caldeira protótipo, este é o único trabalho encontrado na bibliografia que utiliza o glicerol como 100% do combustível

alimentado na caldeira e elenca os gases de exaustão do mesmo. O trabalho de Bohom et al. (2011) foi utilizado como base para a construção do inventário da queima do glicerol.

Ressaltando que o Esquema 3.0.20 necessita de 589.186 kcal de calor para obter 1,0 tonelada de glicerol purificado, como mostrado anteriormente na Tabela 4.4. Bohom et al. (2011) cita que 1,0kg de glicerol fornece ao sistema 3.733,4 kcal.

Foi realizado a comparação de 6 cenários para o Esquema 3.020 avaliação do impacto em global warming e potencial de acidificação:

- 1º cenário, cenário padrão, sem a utilização do glicerol como combustível.
- 2º cenário, adicionando 50 kg de glicerol a matriz energética do processo. A energia em saldo foi complementada com o grid padrão (24% gás e 76% óleo pesado).
- 3º cenário, adicionando 100 kg de glicerol a matriz energética do processo. A energia em saldo foi complementada com o grid padrão (24% gás e 76% óleo pesado).
- 4º cenário, adicionando 150 kg de glicerol a matriz energética do processo. A energia em saldo foi complementada com o grid padrão (24% gás e 76% óleo pesado).
- 5º cenário, adicionando 175 kg de glicerol a matriz energética do processo. A energia em saldo foi complementada com o grid padrão (24% gás e 76% óleo pesado).
- 6º cenário, atendendo plenamente a requisição de energia do processo com a queima de 215,8kg de glicerol, para encontrar o valor deste fluxo foi utilizado os seguintes cálculos:

$$\frac{Q_{pro}}{Q_{gH}} = 1 \quad (5.1)$$

Onde:

Q_{pro} é a demanda energética do processo de purificação;

Q_{gli} é a energia oferecida pela queima do glicerol purificado ao processo.

Sendo,

$$Q_{pro} = \frac{(UF + M_{gli}) \times FER}{FGR} \quad (5.2)$$

$$Q_{gli} = M_{gli} \times PC_{gli} \quad (5.3)$$

Onde:

UF é a unidade funcional (1000kg de glicerol purificado);

M_{gli} é a massa de glicerina a ser queimada;

FER é o fluxo energético de referência (589186kcal, Tabela 4.4);

FGR é o fluxo de glicerol de referência (889 kg, Tabela 4.4);

PC_{gli} é a energia fornecida pela queima de 1,0 kg de glicerol.

Desta maneira, substituindo as Equações 5.2 e 5.3 na equação 5.1 e isolando M_{gli} , chega-se a equação 5.4.:

$$M_{gli} = \frac{UF \times FER}{-FER + (FGR \times PC_{gli})} \quad (5.4)$$

Substituindo pelos valores informados, chega-se ao valor do fluxo de glicerol purificado que deve ser destinado a queima para atender completamente a demanda de energia do processo de purificação.

$$M_{gli} = \frac{1000kg \times 589186kcal}{-589186kcal + (889kg \times 3733,4 \frac{kcal}{kg})}$$

$$M_{glt} = 215,8kg$$

Os resultados da avaliação dos cenários encontram-se na Tabela 5.9, ressaltando que os impactos pelos demais insumos do processo também estão contemplados.

Tabela 5.9 Avaliação de impacto para 1,0 t de glicerol purificado pelo Esquema 3.0.20.

Cenários	Categorias de Impacto*	
	<i>Global Warming</i> (kg CO ₂ -Eqv.)	Potencial de acidificação (m ²)
1º cenário	519	28,0
2º cenário	571	32,1
3º cenário	629	36,7
4º cenário	694	41,8
5º cenário	729	44,6
6º cenário	783	48,9

* os resultados de impacto são referentes somente à etapa de purificação do glicerol.

Esperava-se uma redução nos impactos listados na Tabela 5.9 ao adicionar o glicerol à matriz energética do processo (mantendo a proporção da geração de energia complementar, óleo/gás). Porém observa-se o aumento nos impactos. Um dos motivos para que isto ocorra é devido ao aumento de consumo de recursos para continuar produzindo 1,0 tonelada de glicerol, como ilustrado na Figura 5.2 para melhor entendimento.

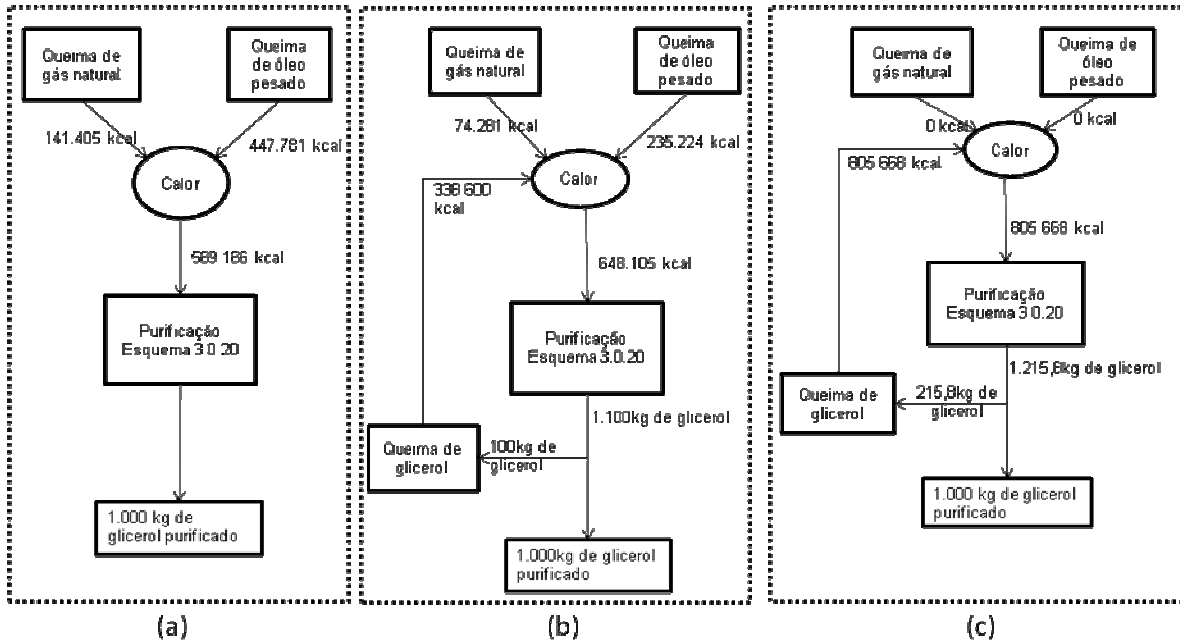


Figura 5.2 – Representação dos fluxos energéticos nos cenários - (a) 1º cenário (padrão); (b) 3º cenário, atendendo parcialmente a demanda energética com o glicerol; (c) 6º cenário, atendendo plenamente a demanda energética com o glicerol.

Analisando o item (b) da Figura 5.2, nota-se que ocorre a alteração nos fluxos energéticos e mássicos, em comparação com o item (a) da mesma figura, ao utilizar 100kg de glicerol para gerar energia. A unidade funcional das avaliações realizadas neste trabalho são em função de 1,0 tonelada de glicerol purificado, neste caso para que o Esquema 3.0.20 mantenha o fluxo final de 1,0t de glicerol é necessário que o sistema obtenha 1.100kg de glicerol puro, pois 100kg do glicerol é destinado a queima. Isto faz com que o sistema de purificação consuma mais recursos para purificar os 100kg de glicerol adicionais.

O glicerol possui menor entalpia padrão de combustão ($\Delta_c H_{298}^{\circ} = 16,0 \text{ MJ/kg}$) do que o metano ($\Delta_c H_{298}^{\circ} = 50,0 \text{ MJ/kg}$) por exemplo (Yaws, 1997). Para que o glicerol forneça a mesma energia de 1,0kg dos combustíveis fósseis utilizados (gás natural e óleo) é necessário movimentar grandes fluxos mássicos de glicerol e de recursos para a sua produção, desta forma, justifica-se o aumento nos impactos.

O aumento das emissões de óxidos de nitrogênio ao adicionar glicerol como combustível é uma das razões para o aumento do potencial de acidificação, Bohom et al. (2011) atribui o teor de oxigênio no glicerol (52,2%) um dos motivos para a

elevada formação de NO_x , outro motivo explicado pelo autor é que existe grande dificuldade em atomizar o combustível na câmara de combustão o que facilita o mecanismo de formação de NO_x . (Pandey, 2012)

5.5. Impactos da produção da soja

Nas Tabelas 5.6 e 5.7 fica evidente a grande emissão da cultura da soja. A base de dados da ECOINVENT® para a produção da soja (Soybean, at farm/BR U) é referente ao cenário brasileiro. Nota-se algumas diferenças em relação a algumas informações disponibilizadas pela CONAB para o cultivo desta cultura, como por exemplo a produtividade de soja por hectare, a ECOINVENT® considera 2.544kg/ha a CONAB (2011) indica 2.907kg/ha como a média nacional na safra 2009/2010 e dados coletados em visitas a fazendas de soja na cidade de Santa Rosa/RS apontam 3.000kg/ha.

Os dados da ECOINVENT® consideram que 76% da soja brasileira é cultivada pelo plantio convencional e 24% pelo SPD, porém Bastos (2009) indica que 100% dos agricultores entrevistados durante o *Rally da Safra* de 2007 no estado do Rio Grande do Sul utilizam o SPD e todos os produtores rurais visitados em Santa Rosa/RS relatam adotar este sistema há mais de 5 anos (plantio consolidado). Esta informação é muito relevante, pois no SPD a aplicação de macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) é muito inferior do que o sistema de plantio convencional (Fepagro, 2008).

O Instituto de Pesquisas Econômica Aplicada (IPEA) afirma que as novas áreas de cultivo de cultivo de soja ocorrem em regiões onde estava implementada a agropecuária e que foram abandonadas devido a degradação do pasto. A implementação da soja nestas regiões é atraente devido a menor necessidade de correção de fertilidade e preparo do solo (Brandão, 2005). Convergindo com a posição do IPEA a base de dados da ECOINVENT® para a produção da soja atribui 1,03kg CO_2 -Eqv (calculado através do método EDIP 2003) para cada 1,0kg de soja produzida devido à transformação do solo para o cultivo desta cultura.

6. CONCLUSÃO

Dentre os sistemas de purificação propostos até o momento o processo de Destilação apresentou melhor desempenho ambiental. O esquema 3.0.20 e 3.029 não ficaram distantes, tornando o processo de purificação *viacetal* “competitivo” com a Destilação.

A utilização do glicerol purificado como fonte de combustível não melhorou o desempenho ambiental dos processos de purificação da glicerina loira. No entanto é de se considerar a utilização da glicerina loira como combustível, pois não estará carregando a carga ambiental do processo de purificação, gerando a possibilidade de reduzir os impactos dos processos de purificação com a queima de combustíveis fósseis. Porém, para avaliar esta hipótese é necessário que se tornem disponíveis informações a respeito dos gases de exaustão da glicerina loira para a construção de um inventário.

Como foi identificada nos resultados a etapa de cultivo da soja é a grande contribuinte para o impacto ao longo do ciclo de vida do glicerol purificado. É necessário ressaltar que as práticas agrícolas, usualmente adotadas e estimuladas na agricultura brasileira, apontam para uma acelerada modernização do setor, utilizando cada vez mais máquinas e insumos modernos, isto estaria, por um lado apresentando resultados pouco significativos em termos de produtividade e por outro lado, tendo repercussões negativas sobre o meio ambiente.

Os dados da ECOINVENT para cultivo da soja entram em conflito com informações publicadas pela CONAB, desta maneira os dados do impacto podem estar superestimados. Devido a isto o Laboratório de Química Industrial do Grupo de Desenvolvimento de Materiais e Tecnologias Limpas da PUCRS esta em fase de

finalização do inventário da soja produzida na cidade de Santa Rosa/RS gerando uma base de dados mais próxima ao cenário produtivo da região Sul do Brasil.

A metodologia de avaliação do ciclo de vida demonstra grande capacidade em analisar o desempenho ambiental e econômico (através dos fluxos de recursos) de produtos/processos, identificando qual ponto do ciclo de vida necessita ser melhorado para diminuir impactos ou custos, além de apontar para gargalos tecnológicos do sistema de produção em todas as suas fases, como foi demonstrado neste trabalho.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser entendido ao focar em dois principais itens:

- Elaboração do inventário para a produção da soja em cenários regional (no estado do Rio Grande do Sul) e nacional;
- Obtenção de dados experimentais da utilização da glicerina loira como fonte de energia;

Outro processo de purificação está sendo desenvolvido pelo Laboratório de Química Industrial do Grupo de Desenvolvimento de Materiais e Tecnologias Limpas da PUCRS em um projeto fomentado pela Petrobras. Seria muito interessante realizar o estudo do desempenho ambiental destes processos, utilizando a metodologia de avaliação do ciclo de vida.

O processo *viacetal* ainda não alcançou a sua maturação e a Petrobras esta desenvolvendo novas propostas de Designs. É necessário que estas novas propostas também sejam avaliadas pela metodologia de ACV.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTER, H. The future course of solid waste management in the U.S. **Waste Management and Research**, v9, p. 3-20. 1991.

ANGARITA, E. E. Y.; LORA, E. E. S.; COSTA, R., E.; TORRES, E. A. The energy balance in the Palm Oil-Derived Methyl Ester (PME) life cycle for the cases in Brazil and Colombia. **Renewable Energy**. v. 34, p. 2905-2913, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2009). NBR ISO 14040 Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Brasil: ABNT. Agosto. 21p. (a)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2009). NBR ISO 14044 Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações. Brasil: ABNT. Agosto. 46p. (b)

BASTOS, G.; NAKAZONE, D.; BRUGGEMANN, G.; MELO, H. Rally da safra 2007: Uma avaliação do plantio direto no Brasil. **Revista Plantio Direto**, Passo Fundo, setembro/outubro de 2007. Edição 101.

BEVINAKATTI, H.; WAITE, A.; FRANK, J. 2009. Polyglycerol derivatives useful as emulsifiers. WO, Pat. 2009/016375 A2.

BOHON, M.; METZGER, B.; LINAK, W.; KING, C.; ROBERTS, W. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**. v. 33, p. 2717-2724, 2011.

BOLLIGER, A. et al. Taking stock of the Brazilian “Zero-till revolution”: A review of landmark research and farmers’ practice. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 91, p. 47-110, 2006.

BRANDÃO, A. S. P. **Crescimento agrícola no período 1999-2004, explosão da área plantada com soja e meio ambiente no Brasil**. Rio de Janeiro: IPEA, 2005. 21p.

BRASIL. Lei n. 11.097/05, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n^{os} 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário Estatístico da Agroenergia 2010. 2011. 223p. (c)

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Boletim Mensal de Combustíveis Renováveis N°46. 2011. 25p. (b)

BRASIL. Resolução CNPE N° 6, de 16 de setembro de 2009 - DOU 26.10.2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel agosto de 2011. 2011. 9p. (a)

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional Ano Base 2010. Brasília, 2011. 267p. (d)

CHEHEBE, J. R. B. **Análise do Ciclo de Vida de Produtos**. 1ª Reimpressão ed. Qualitymark, 2002. 120p.

COLTRO, L. **Avaliação do Ciclo de Vida de Como Instrumento de Gestão**. Campinas: CETEA/ITAL, 2007. 75p.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Custos de Produção. Disponível < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=545&t=2>>. Acesso em 27 de junho de 2012.

CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C.; CHORNET, E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 41, p. 4209-4215, 2002.

DELLA CASA, G.; BOCHICCHIO, D.; MARCHETTO, G.; POLETTI, E.; ROSSI, A.; GARAVALLI, A.; PANCIROLI, A.; BROGNA, N. Use of pure glycerol in fattening pigs. **Meat Science**. V. 81, p. 238–244, 2009.

DODBIBA, G.; TAKAHASHI, K.; SADAKI, J.; FUJITA, T. The recycling of plastic wastes from discarded TV sets: comparing energy recovery with mechanical recycling in the context of life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p.458-470, 2008.

DUBOIS, J-C.; DUQUENNE, C.; HOELDERICH W. 2006. Catalytic oxidative dehydration method for producing acrylic acid from glycerol. WO, Pat. 2006/114506 A1.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Risk Management Research Laboratory. Life cycle assessment: Principles and practice. Estados Unidos da América, 2006. 80 p.

FARES, S. O Pragmatismo do Petróleo: As relações entre o Brasil e o Iraque. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 50, p. 129-145, 2007.

FEPAGRO. **Indicações Técnicas para a Cultura da Soja no Rio Grande do Sul e em Santa. Catarina 2008/2009**. Porto Alegre: Fepagro, 2008. 144p.

GEORGE, J.; PATEL, Y.; PILLAI, M.; MUNSHI, P. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using ${}^n\text{Bu}_2\text{SnO}$ as a catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 304, p. 1-7, 2009.

GERVAJIO, G. C.; **Fatty acids and derivates from coconut oil**. In: Bayley's Industrial Oil And Fat Products, 6^a ed. Jonh Wiley & Sons, Inc. (2005).

GOETSCH, D.; MACHAY, I.; WHITE, L. 2008. Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel. US, Pat. 7,388,034 B1.

HUNT, H.; SELLERS, J.; FRANKLIN, W. Resource and environmental profile analisys: A life cycle environmental assessment for products and procedures. **Environmental Impact Assessment Review**. v. 12, p. 245-269, 1992.

KEOLEIAN, G. The application of life cycle assessment to design. **Journal of Cleaner Production**. v. 1, p. 143-149, 1993.

MIRAGLIA, S. G. K.; KULAY, L. A. Valoração Ambiental da Emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) no Ciclo de Vida do Biodiesel de Soja: ferramenta para tomada de decisão. In: **IX Encontro Nacional Sobre Gestão Ambiental e Meio Ambiente: 2007**, Curitiba. Anais IX ENGEMA. Curitiba: Editora UNICENP, 2007.

MOTA, C.; GONÇALVES, V. 2008. Processo de obtenção de acetais da glicerina. BR, Pat. 0702282-4 A2

MOTA, C.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639 – 648, 2009.

MOURAD, A. L.; **Avaliação da cadeia produtiva de biodiesel obtida de soja**. Campinas. 2008. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Planejamento de Sistemas Energéticos, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

OMETTO, A. R. **Avaliação do ciclo de vida do álcool etílico hidratado combustível pelos métodos EDIP, Exergia e Emergia**. São Carlos. 2005. 209p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.

PANDEY, K. R.; REHMAN, A.; SARVIYA, R. M. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 1762-1778, 2012.

QUEIROZ, A. G.; FRANÇAS, L.; PONTE, M. X.; The life cycle assessment of biodiesel from palm oil (“dendê”) in the Amazon. **Biomass and Bioenergy**. v. 36, p. 50-59, 2012.

RENOU, S.; THOMAS, S. J.; AOUSTIN, E.; PONS, N. M.; Influence of impact assessment methods in wastewater treatment LCA. **Journal of Cleaner Production**. v. 16, p. 1098-1105, 2008.

REZKALLAH, A.; 2006. Method for purification of glycerol. US, Pat. 7,667,081 B2.

RIBEIRO, F. A. **Avaliação do ciclo de vida na indústria calçadista**. Porto Alegre. 2009. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SALLABERRY, R. R.; **Emprego da avaliação do Ciclo de Vida para levantamento dos desempenhos ambientais do biodiesel e do óleo diesel**. Porto Alegre. 2009. 140p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

SANDRONI, P. **Novíssimo dicionário de economia**. 1ª ed. Best Seller, 1999. 650p.

SANTACESARIA, E.; TESSESR, R.; DI SERIO, M.; VERDE, D. New process for production epichlorohydrin via glycerol chlorination. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 964-970, 2010.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. Cartilha Biodiesel. Brasília. 2007. 68 p.

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

SIQUEIRA, B.; RABELLO, C.; MENEZES, R. Petróleo Brasileiro S/A. 2008. Método para a reciclagem e aproveitamento da glicerina obtida da produção de biodiesel. BR, Pat. 0701993-9 A2.

SISTEMA DE ANÁLISE DAS INFORMAÇÕES DE COMÉRCIO EXTERIOR (ALICEWEB). Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>. Acesso em Junho de 2012.

SOUZA, S. P.; PACCA, S.; ÁVILA, M., T.; BORGES, J. L, B. Greenhouse gas emissions. and energy balance of palm oil biofuel. **Renewable Energy**. V.35, p. 2552-2561, 2010.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, Simoni. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

TAKAHACHI, F.; ORTEGA, E. Assessing the sustainability of Brazilian oleaginous crops – possible raw material to produce biodiesel. **Energy Policy**. v.38, p. 2446-2454, 2010.

TEIXEIRA, L. S. G.; TEIXEIRA J. S.R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. **Biomass and Energy**. V.34, P 438-441, 2010.

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

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**. V. 8, p.1349–1353, 2007.

VIANNA, F. C.; **Análise da ecoeficiência: Avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel**. São Paulo. 205p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Brasil.

VOIROL, A.; DURAND, I.; HILLION, G.; DELFORT, B. Glycerin for new biodiesel formulation. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**. v. 63, p. 395-404, 2008.

WENZEL, H.; HAUSCHILD, M.; ALTING, L. **Environmental Assessment of Products**. Bonton/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publisehrs. v.1 e 2. (1997).

WOLFSON, A.; LITVAK, G.; DLUGY, C.; SHOTLAND, Y.; TAVOR, D. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. **Industrial Crops and Products**. V. 30, p. 78–81, 2009.

YAWS, C. L. **Handbook of chemical compound data for process safety — Comprehensive safety and health-related data for hydrocarbons and organic chemicals selected data for Inorganic chemicals**. Gulf Professional Publishing, Houston. 1997, 226p.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**. v. 108, p. 5253–527, 2008.