

APLICAÇÕES ALTERNATIVAS DA GLICERINA ORIUNDA DO BIODIESEL

Brunela Bonatto Milli¹, Danielly Cristina Gripa², George Simonelli³

1. Graduada em Engenharia Química pela Faculdade de Aracruz (brunelabonatto@hotmail.com), Aracruz – Brasil.
2. Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal Espírito Santo (daniellycristinagripa@yahoo.com.br), Vitória – Brasil.
3. Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal Espírito Santo (ggsimonelli@gmail.com), Vitória – Brasil.

Data de recebimento: 02/05/2011 - Data de aprovação: 31/05/2011

RESUMO

Este trabalho é voltado para análise de alternativas de beneficiamento da glicerina oriunda do biodiesel. O mesmo tem como objetivo investigar formas de aproveitamento desse subproduto, a fim de que seja possível obter produtos com um maior valor agregado para destinação ao mercado. Uma das alternativas propostas, mais recentemente estudada, é a conversão da glicerina em etanol e propeno. Além disso, também são abordados neste trabalho outros processos de transformação da glicerina em produtos como éteres, acetais, acroleína, ácido acrílico, bem como o uso da mesma em células a combustível.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina, Biodiesel, Produção de etanol, Propeno.

ALTERNATIVE APPLICATIONS OF GLYCERINE FROM BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

This work is devoted to analysis of alternative processing of glycerine from biodiesel production. This also aims to investigate ways of taking advantage of this by-product, so it is possible to obtain products with greater added value to the destination market. One alternative proposed more recently studied is the conversion of glycerin into ethanol and propylene. Also, are also addressed in this study other processes of change in products such as glycerine ethers, acetals, acrolein, acrylic acid, and the use thereof in fuel cells.

KEYWORDS: Glycerin, Biodiesel, Ethanol production, Propylene.

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é um dos temas que vem preocupando a comunidade científica há muito tempo. A elevação da temperatura da terra, as catástrofes climáticas, e as mudanças radicais no clima se intensificam com o passar dos anos. Um dos motivos para o aparecimento destas mudanças ambientais é o consumo de energias não renováveis, como por exemplo, o uso exagerado de combustíveis fósseis. A utilização deste tipo de energia tem gerado gases como dióxido de

carbono, metano e outros, que ocasionam o efeito estufa, provocando dessa forma a retenção da radiação solar na atmosfera (KNOTHE, 2006)

Motivados em resolver os problemas causados pela utilização dos combustíveis não renováveis, cientistas do mundo inteiro buscam meios de desenvolver energias renováveis que possam diminuir estes impactos na atmosfera terrestre. Grande parte das energias renováveis faz parte de um ciclo, onde a poluição emitida através da queima do combustível é absorvida naturalmente em uma etapa do ciclo. É o caso do biodiesel, um dos combustíveis renováveis de maior destaque no mercado. Seu ciclo de funcionamento começa pela absorção pelas plantas de CO_2 e energia oriunda do sol. Desta forma, as plantas que são as matérias-primas para a produção de biodiesel, absorvem a energia solar juntamente com o CO_2 para realizar o processo de fotossíntese. Posteriormente essas plantas são levadas para extração de óleo, e em seguida a produção do biodiesel. Quando este combustível é queimado, novamente acontece a emissão de CO_2 , que com a radiação solar, é absorvido pelas plantas no processo, fechando desta forma o ciclo.

O ciclo do biodiesel pode ser observado na Figura 1, deve-se ressaltar que a produção do biodiesel pode acontecer diretamente com o óleo novo ou através do beneficiamento do óleo usado. É válido lembrar, que este ciclo só funciona quando o biodiesel é feito com etanol, isto porque, este também é feito de vegetais que realizam a fotossíntese (cana de açúcar)(LIMA, et al., 2001).

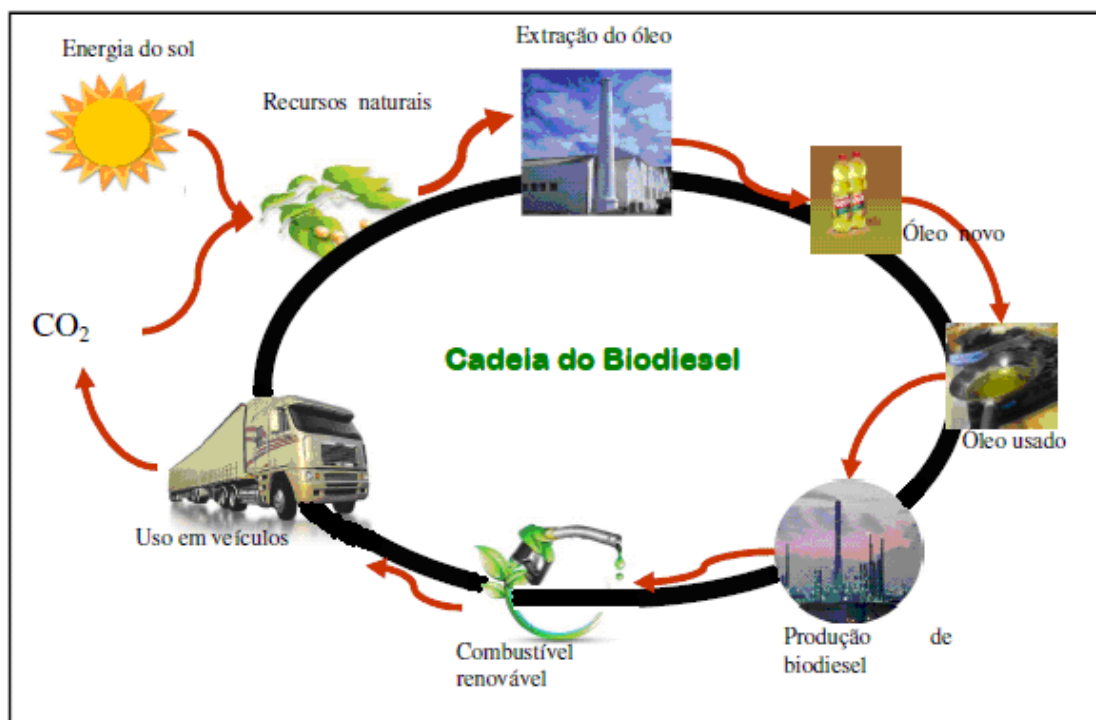


FIGURA 1: Detalhamento do processo de obtenção de biodiesel. Retirado do site: <http://cibera.eu/2008/Melanie/ciclo.html> e adaptado pelos autores.

A crescente demanda de biodiesel tem ocasionado uma elevação na produção dos co-produtos, sendo a glicerina um dos principais. Atualmente, a glicerina é empregada em quase todos os tipos de indústrias. Sua maior aplicação é

em indústrias de medicamentos, produtos de higiene bucal e indústria de cosméticos. De maneira geral, a glicerina é um álcool trihidroxilado, um líquido incolor, viscoso e de gosto doce. Pode ser extraída de óleos e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos, e principalmente da produção de biodiesel (MOTA et al, 2009)

O Brasil ao produzir biodiesel para adição de 5% no óleo diesel (aproximadamente 2,6 milhões de toneladas do biocombustível por ano) gera quase 300 mil toneladas de glicerina por ano em média. No entanto, esta quantidade não é totalmente absorvida e o excedente de glicerina vem saturando o mercado, sendo sua oferta maior que a procura, levando assim a queda do preço desse subproduto e a estocada do mesmo sem um destino certo (SANTOS, 2011).

No processo de produção de biodiesel (transesterificação de óleos e gorduras) a glicerina obtida é separada dos demais ésteres através de uma lavagem com água, e passa por um processo de acidificação (HCl) e remoção de álcool residual, produzindo uma glicerina bruta (KNOTHE, 2006).

Com o intuito de buscar alternativas para aproveitar esse excedente e ao mesmo tempo agregar valor a glicerina, neste trabalho serão abordadas algumas possíveis destinações para a mesma.

2. DESENVOLVIMENTO: DIVERSAS APLICAÇÕES DA GLICERINA

A glicerina consegue ser empregada em vários tipos de indústrias devido as suas propriedades físico-químicas. Sua maior aplicação é em indústrias de medicamentos, produtos de higiene bucal e indústrias de cosméticos.

Em indústrias de cosméticos a glicerina é aplicada como emoliente e umectante em cremes hidratantes, pastas de dente, desodorantes, e maquiagens. Nas industriais farmacêuticas destaca-se aplicação em xaropes, pomadas, composições de cápsulas, antibióticos entre outros. No ramo alimentício também é empregada como umectante na fabricação de balas, refrigerantes, e doces (SANTOS, 2011).

2.1 Recentes estudos de aproveitamento de glicerina

Atualmente, muito se tem discutido sobre a alta produção de glicerina, e o destino que pode ser encontrado para a mesma. Com este intuito pesquisadores estudam a geração de novos produtos de forma a obter um maior valor agregado para este subproduto do biodiesel. Neste trabalho destacam-se duas pesquisas para este fim, a produção de etanol e propeno para produção de polímeros biodegradáveis.

2.1.1 PRODUÇÃO DE ETANOL

O interesse de obter etanol a partir da glicerina surgiu após uma análise da produção de biodiesel. Para a produção de biodiesel é necessário a adição de um álcool (etanol ou metanol) para dissolver o catalisador (KOH ou NaOH). Se o processo utilizar etanol, pode-se obter um ciclo relacionando o biodiesel e a glicerina. A Figura 2 demonstra este ciclo, no qual se inicia com a transesterificação de óleos e gorduras, produzindo biodiesel e glicerina, e finaliza com a fermentação

de glicerina produzindo etanol que é novamente usado na produção de uma nova remeça de biodiesel.

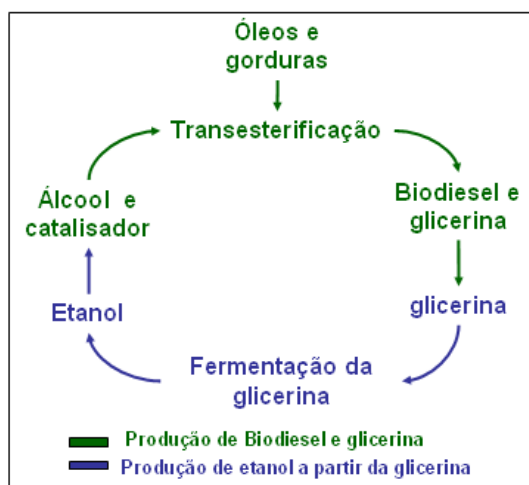


FIGURA 2: Esquema geral da produção de etanol a partir da glicerina, gerando um ciclo. Fonte: autores.

Entretanto, a importância de se investigar a produção de etanol a partir da glicerina, possui diversos fatores. Entre eles, destaca-se o aumento no preço da gasolina, provocado em grande parte pelo aumento do etanol, e a diminuição da dependência da cana-de-açúcar, no Brasil, para esta produção.

O processo de produção de etanol se baseia na fermentação da glicerina com a adição de várias bactérias, sendo a principal, a bactéria *Escherichia Coli* não patogênica. A *Escherichia Coli* não patogênica é um dos poucos seres vivos capaz de produzir todos os componentes de que é feita, a partir de compostos básicos e fontes de energia suficientes. Ela é capaz de fermentar o glicerol quando mantida em condições adequadas. Tais condições constituem na determinação de uma temperatura, pressão, pH ideal, e ausência ou não de oxigênio para a fermentação. (LIMA, et al, 2001)

Sabe-se que o processo fermentativo é utilizado há muitos anos, e consiste em um conjunto de reações químicas controladas enzimaticamente, em que uma molécula orgânica é degradada em compostos mais simples, liberando energia. Este processo tem grande importância econômica, sendo utilizado na fabricação de bebidas alcoólicas, pão e outros alimentos. Para se iniciar o processo fermentativo deve-se determinar a levedura que melhor se adapta ao sistema proposto (LIMA, et al, 2001).

A fermentação da glicerina foi realizada com sucesso pelo Professor Ramon Gonzalez (Professor de engenharia química e biomolecular da Universidade de Rice EUA), que descobriu as condições adequadas para que a bactéria *Escherichia Coli* desenvolvesse uma série de compostos que dão origem à formação de etanol. Segundo Gonzalez a bactéria *Escherichia Coli* necessita de uma configuração especial para que inicie a fermentação. O mecanismo adotado pelo professor é demonstrado na Figura 3.

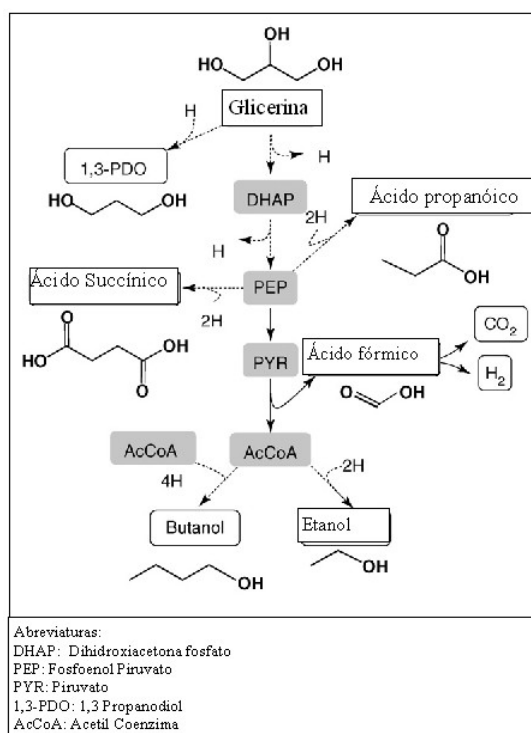


FIGURA 3: Etapas do processo fermentativo. Retirado do site: <http://envsus610.110mb.com/glycerol1.pdf>

Pouco se tem relatado sobre estas condições necessárias para a fermentação. Sabe-se apenas que a *Escherichia Coli* pode fermentar a glicerina se mantida em ambiente com pH ácido, entretanto, é necessário evitar acumulação de gás hidrogênio na fermentação e manter composição média apropriada dos nutrientes necessários. Outro requisito é a formação do complexo 3-PDO 1,3-propanodiol (GONZALEZ, 2009)

Devido as características da bactéria *Escherichia Coli*, a fermentação da glicerina deve ser realizada em um ambiente anaeróbico, ou seja, fermentada na ausência de oxigênio.

A destilação ocorre após o processo fermentativo. É uma operação pela qual o líquido, por aquecimento, passa para a fase gasosa e, em seguida, volta ao estado líquido por meio de resfriamento. Esta etapa é realizada para que haja a separação do líquido requerido (etanol) das demais impurezas (LIMA, et al, 2001)

2.1.2 PROPENO

O propeno (C_3H_6) é um composto orgânico que dá origem a diversos novos compostos, como o polipropileno. O polipropileno (polímero) é um plástico que pode ser moldado apenas com seu aquecimento. Suas aplicações vão desde brinquedos até materiais automotivos. Este composto atualmente é produzido de fontes petroquímicas (SOLOMONS, 2001).

A obtenção do propeno a partir do petróleo inicia-se com a extração do óleo do subsolo, em seguida este é enviado para as refinarias de onde é craqueado, ou

seja, separado em diversas frações, entre estas frações tem-se a nafta. A nafta segue para as indústrias petroquímicas de primeira geração, onde passa por um novo processo de craqueamento e suas frações são separadas. Desta separação retira-se o propeno, que é enviado para indústrias petroquímicas de segunda geração onde é transformado em polipropileno (CARDOSO, 2005).

Devido à grande aplicação do polipropileno, estudos estão sendo realizados para se obter uma forma biodegradável deste composto. Uma destas formas foi encontrada através da glicerina. Este processo além de dar destino à glicerina diminui a problemática da dependência do uso petróleo (nafta) como matéria-prima para a produção de polipropileno e plásticos. Se todo processo de produção atender aos princípios de sustentabilidade preconizada pela Química Verde o propeno obtido pode ser considerado um propeno verde, que é de grande importância ambiental nos dias atuais.

O processo de obtenção do propeno a partir da glicerina baseia-se na inversão da produção de glicerina oriunda de um processo petroquímico. Nesta produção de glicerina, o propeno era a matéria-prima. Assim, se é possível obter glicerina a partir do propeno, pode-se então, realizar uma inversão na reação produzindo propeno. Inverter este processo foi a idéia inicial usada pelos pesquisadores (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2009)

A produção de propeno inicia-se com a glicerina purificada (glicerina bidestilada), a partir da mesma, é iniciado um processo de adição de hidrogênio. Entretanto, o processo de adição de hidrogênio ocorre em duas etapas: a Hidrogenólise para obter 1,3 propanodiol, e uma segunda para conversão em propeno e água. Durante a conversão de propeno, são produzidos outros produtos em pequena escala (metano e etano).

Contudo, no Brasil, a empresa Quattor em parceria com pesquisadores da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) desenvolveram uma rota para esta produção, na qual todo processo pode ser feito em uma etapa única, utilizando catalisadores específicos. Este projeto gerou uma patente para seus pesquisadores e a empresa pretende em 2012 iniciar a comercialização do produto (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2009).

2.3 Outros produtos obtidos da glicerina

Além dos recentes estudos acerca da obtenção de etanol e do propeno a partir da glicerina, diversos outros produtos podem ser obtidos da mesma, como os éteres, a acroleína, os acetais, gás de síntese e ela pode até mesmo ser usada em células a combustível.

O processo de eterificação da glicerina produz compostos com menor viscosidade e polaridade, e consequentemente com maior volatilidade em comparação com a mesma pura. Isto faz com que os éteres formados tenham inúmeras aplicações, principalmente como aditivos para gasolina e diesel misturado ao biodiesel. A obtenção dos éteres pode ser feita por meio da síntese de Williamson (que envolve o uso de alcóxidos e agentes alquilantes, como halogenetos de alquila), da eterificação com alcoóis (primários ou secundários) ou da eterificação com alcenos (com catalisadores ácidos)(MENDONÇA, 2010)

Muitos estudos a respeito desses processos já foram realizados e resultados satisfatórios foram obtidos. É o caso de MOTA E COLABORADORES (2009) que estudaram a metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila e otimizaram a produção do 1,2,3-trimetóxi-propano. Esse procedimento foi feito por meio da reação do glicerol com solução alcalina, para remover os prótons ácidos ligados à hidroxila, e em seguida adicionaram o cloreto ou sulfato de metila, usando-se quantidades molares adequadas, para formação do 1,2,3-trimetóxi-propano. Nesse estudo a glicerina foi usada bruta, vinda diretamente da produção de biodiesel e sem qualquer tratamento prévio em cerca de 20 minutos de reação.

MENDONÇA (2010) obteve êxito na obtenção de éteres ao usar o álcool benzílico e o terc-butílico, com os catalisadores Amberlyst-15 e alumina modificada.

A eterificação com alcenos, por sua vez, que permite a obtenção de mono-, di- e tri-alquil éteres de glicerina, foi também estudada por MOTA E COLABORADORES (2009) com álcool benzílico sobre diferentes catalisadores ácidos. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de resina ácida Amberlyst-35 e zeólita β .

Já a obtenção dos acetais que também podem ser usados como aditivos para combustíveis, é feita através da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas sob ação de catalisadores ácidos. Eles possuem diversas outras aplicações, podendo ser usados como flavorizantes, solventes para a medicina, tensoativos e lubrificantes (RIBEIRO, 2007).

A acroleína ou 2-propenal pode ser obtida da desidratação da glicerina e empregada na produção do ácido acrílico, que é um monômero de grande importância, pois é utilizado na produção de polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. Segundo Malheiro et al. (2009) os catalisadores normalmente utilizados no processo de produção de acroleína a partir da glicerina são zircônios de sulfatos, tungstênio, fosfatos, bem como aluminas fosfatadas ou sílicas.

Da glicerina também pode ser obtido o gás de síntese, que é usado na síntese de metanol e na produção de hidrocarbonetos (processo Fischer-Tropsch), por exemplo. Isso pode ser feito por meio do uso de catalisadores de Pt suportada em $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, com altas conversões (MOTA, 2009). Outro processo recentemente estudado por PERES (2010) baseia-se na pirólise da glicerina para obtenção de hidrogênio e do gás de síntese. A conversão de glicerina em produtos gasosos atingida neste estudo foi de 85% v/v em média.

Outra possibilidade de uso da glicerina é em células a combustível. De acordo com GONÇALVES et al. (2009) o uso direto de alcoóis nas células a combustível é uma tecnologia altamente promissora. Através da oxidação catalítica das hidroxilas a glicerina pode ser convertida em energia a baixo custo e em larga escala, se mostrando assim ser uma alternativa bastante promissora.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta revisão, foi apresentada uma visão geral sobre a problemática do aumento da produção de glicerina no mercado, provocado pelo aumento da utilização de biodiesel, abordando formas possíveis de aproveitamento.

A glicerina possui diversos empregos, como aplicação em indústrias farmacêuticas, alimentícia e de cosméticos, porém estas aplicações não são

suficientes para consumir toda glicerina gerada. Desta forma há necessidade de obter novas aplicações.

A produção de etanol e propeno são estudos recentes e de grande importância. Como o etanol é um dos componentes para produção de biodiesel e glicerina, sua produção a partir da glicerina, gera um reciclo tornando esta produção bastante vantajosa. Em relação ao propeno, que atualmente só é produzido pela rota petroquímica, sua produção a partir da glicerina além de gerar uma nova rota de produção para o mesmo, pode acrescentar ao propeno um selo verde que proporciona grande importância ambiental.

Contudo, acredita-se que a produção e a utilização destes novos produtos, além das outras aplicações abordadas, possam diminuir a quantidade de glicerina ofertada no mercado e agregar maior preço para a mesma.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, Luis Cláudio. **Petróleo do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/5a/3/B.%20R.%20L.%20Gon%C3%A7alves%20-%20Resumo%20Exp.pdf>> Acesso em: 16 dez. 2010.

GONZALEZ, R.; SHAMS, S. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry**. Disponível em: <http://envsus610.110mb.com/glycerol1.pdf>. Acesso em: 17 ag. de 2009.

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

LIMA, U. A., SHMIDELL, W. et al. **Biotecnologia industrial**. 2 vol. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

LIMA, U. A., SHMIDELL, W. et al. **Biotecnologia industrial**. 3 vol. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

MALHEIRO, A. I. da R.; SANCHES, I. M. R. B; MANRIQUE, Y. J. A. **Acroleína**. Mestrado Integrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Junho de 2009. Disponível em: <http://formacaoambt.wikispaces.com/file/view/Trab6_GrupoXI.docx> Acesso em: 15 set. 2010.

MENDONÇA, S. J. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel**. Disponível em: <

http://www.tedebc.ufma.br//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=499> Acesso em: 17 fev. 2011

MOTA, C.J. et al. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. 32 vol. São Paulo: Química Nova, 2009. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/07-QN09048.pdf> > Acesso em: 22 ago. 2010

PERES, A. P. G. **Produção de gás de síntese a partir da glicerina**. Dissertação de mestrado. Campinas, 2010. Disponível em: < <http://cutter.unicamp.br/document/?code=000770843> > Acesso em: 24 mar. 2011.

RIBEIRO, Paulo H. S.; Gonçalves, Valter, L. C.; Mota, Cláudio J. A. **Produção de acetais de glicerina para uso como lubrificantes e tensoativos**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/16.pdf>> Acesso em: 18 jan. 2011.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. **Glicerina: Subproduto do biodiesel procura usos alternativos**. Edição nº 487 - Julho de 2009. Disponível em : < <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm> > Acesso em: 15 jan.2010

SANTOS, A. F. **Novas perspectivas da glicerina-Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano**. Disponível em : < http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=879 > Acesso em: 15 jan.2011

SOLOMONS, G.; CRAIG F. **Química orgânica**. 7. ed. vol. 1. Editora LTD, 2001.