

Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel

Fagner Dimas Barreto Apolinário*
Gilliaster de Freitas Pereira**
Jonathan Pedro Ferreira***

Resumo

A crescente demanda por combustíveis fósseis aumenta a preocupação com o aquecimento global incentivando as discussões sobre novas fontes de energia. E uma alternativa para minimizar a poluição e consequentemente o aquecimento global é a utilização de combustíveis renováveis, pois no balanço total diminuem as emissões de CO₂, um dos principais vilões do efeito estufa. Dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais envolvendo uma reação de transesterificação sob ação de um catalisador e na presença de etanol ou metanol, formando três moléculas de ésteres dos ácidos graxos, e liberando a glicerina.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Glicerina.

Introdução

Atualmente, a principal forma de obtenção de energia se dá por meio da combustão de derivados do petróleo, do carvão e do gás natural. A utilização de combustíveis advindos do petróleo se estende desde o início do século XX, em substituição à madeira, aos metais, e até mesmo ao concreto, iniciando, assim, a era da petroquímica (FERREIRA, 2010 apud MOTA, 2006). Cabe destacar que a utilização dessa fonte não renovável de energia é bastante abrangente, com possibilidade de uso desde os combustíveis automotivos, produtos químicos, até o plástico.

No entanto, com a crescente demanda mundial por fontes de energia é recorrente a utilização de biodiesel como combustível, visto que ele tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Fato confirmado pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, reduzindo qualitativa e quantitativamente os níveis de poluição ambiental, bem como sua utilização como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos

poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (PETERSON e HUSTRULID, 1998; SHAY, 1993).

Destarte, destacamos a relevância de tal tema e a tentativa de produzir novos subsídios que permitam uma prévia observação das perspectivas e limites da utilização do biodiesel, um biocombustível renovável, que se apresenta como uma possível solução para os atuais malefícios provocados pelo petróleo e seus derivados, reduzindo significativamente a emissão dos gases causadores do aquecimento global, bem como as alternativas para a utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel.

O Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável obtido a partir de mistura de óleos vegetais extraídos de culturas oleaginosas ou gordura de animais. A principal qualidade do biocombustível é a possibilidade de substituição do diesel, sendo este um derivado do petróleo que vem se tornando escasso por se tratar de uma fonte não renovável.

Segundo definição fornecida na legislação brasileira, o biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos domésticos, renováveis. O biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Além disso, por ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, pode ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações.

Devido à facilidade de ser usado, à sua biodegradabilidade, além de não ser tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Até porque, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados.

* Técnico em Química IF Fluminense, campus Campos-Centro.

** Técnico em Química IF Fluminense, campus Campos-Centro.

*** Técnico em Química IF Fluminense, campus Campos-Centro.

Diversas são as possibilidades de uso do biodiesel, podendo atender a diferentes demandas de mercado, o que significa afirmar que o biodiesel é uma opção singular para diversas características regionais existentes ao longo do território nacional. Portanto, o biodiesel pode sim ser um substituto para o diesel de origem fóssil em qualquer das suas aplicações.

Cabe destacar, que a fabricação do biodiesel é feita por meio de um processo químico chamado transesterificação (Figura 1), que ocorre entre qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras animais ou vegetais) e álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). É denominado transesterificação o processo de separação entre a glicerina contida no óleo, e sua posterior substituição pelo álcool na cadeia. Tal processo gera dois produtos, ésteres (o nome químico do biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões).

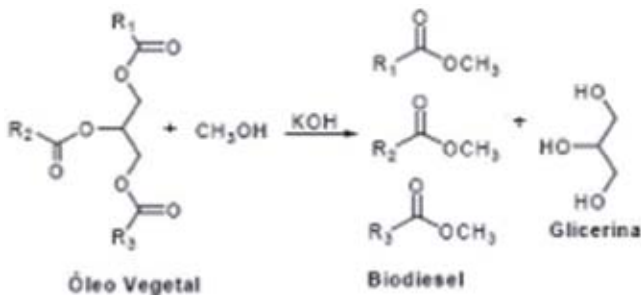


Figura 1 - Reação de transesterificação do óleo vegetal
Fonte: Ferreira, 2010 apud Mota, 2006

Vale salientar que deste processo resulta um óleo mais fino e menos viscoso, capaz de ser utilizado como combustível. O processo só ocorre na presença de um catalisador, que é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado é o hidróxido de sódio. É importante destacar que as reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos (LIMA, 2005, p.14).

Segundo Lima (2005, p. 15), “somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, têm sido usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade)”. Contudo, o autor supracitado, afirma que o etanol vem sendo utilizado com maior regularidade, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol.

Outra vantagem é que o etanol apresenta a característica de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis. E de acordo com Lima (2005, p.17), “o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar”.

É importante destacar que o tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue. Na transesterificação com catalisadores básicos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação. Assim, são necessários triglicerídeos e álcool desidratados para minimizar a produção de sabão. A produção de sabão diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre o glicerol e os ésteres (LIMA, 2005).

Dessa forma, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel. Por outro lado, para ser utilizado como combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, com ausência total de ácidos graxos e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (NETO et al., 2011).

Em relação aos benefícios ambientais, é de suma importância pontuar que o consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente, contribuindo para a poluição do ar, nas mudanças climáticas, nos derramamentos de óleo, assim como na geração de resíduos tóxicos derivados do uso e da produção desses combustíveis.

Segundo Rathmann et al. (2005), que discute sobre a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira (Figura 2), uma das vantagens na utilização deste biocombustível está na ausência de óxidos de enxofre na emissão de gases da combustão dos motores, que é o principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. Até porque a produção agrícola que origina as matérias-primas para o biodiesel capta CO₂ da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte desse CO₂ é liberado durante o processo de combustão nos motores, o que permite controlar o “feito estufa”, causador do aquecimento global do planeta.

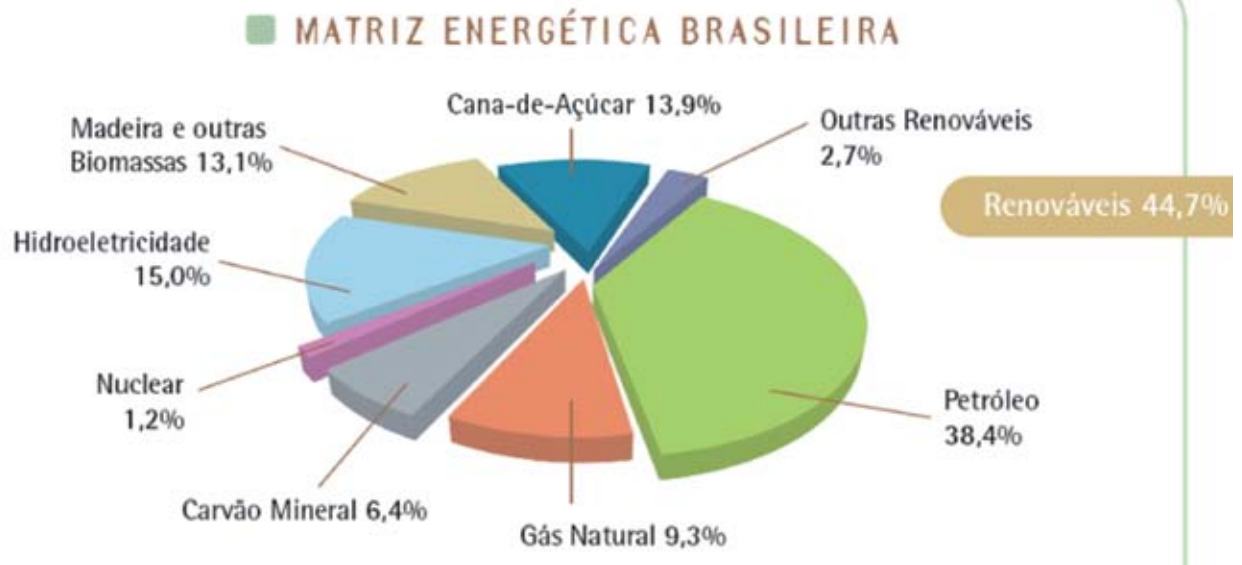


Figura 2 - Matriz Energética Brasileira
Fonte: Ministério de Minas e Energia

Para tanto, o Brasil apresenta condições naturais favoráveis para se tornar um importante produtor internacional de biodiesel, em função de possuir grandes áreas disponíveis para a agricultura, com condições de solo e clima adequados ao plantio de oleaginosas, utilizadas em sua produção. Em geral as matérias-primas mais comuns para a produção de biodiesel são plantas oleaginosas, tais como soja, girassol, amendoim, algodão, dendê, coco, babaçu, mamona, colza, etc. (PRESTES, 2011).

Neste sentido é importante destacar a necessidade de realização de pesquisas para definir possíveis usos alternativos para o subproduto advindo do processo de produção do biodiesel, visto que a produção de biodiesel vem crescendo, bem como o volume de glicerina decorrente desta produção. Este excedente deve ser visto como uma oportunidade e uma promissora estratégia energética.

Denominações dadas às misturas de biodiesel ao óleo diesel

Para a mistura de 2%, a denominação é B2 (2% biodiesel e 98% de óleo diesel); a mistura de 25% chama-se B25 (25% de biodiesel e 75% de óleo diesel); a mistura de 36% tem o nome de B36 (36% de biodiesel e 64% de óleo diesel); e assim por diante, inclusive o B100 (100% de biodiesel). Desde janeiro de 2005 e até o término de 2007, o país produziu aproximadamente 840 milhões de litros de biodiesel.

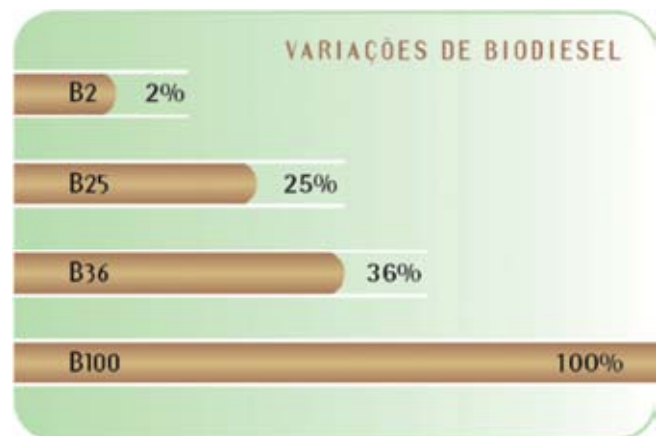


Figura 3 - Variações de biodiesel
Fonte: Banco de Imagens da Petrobras, 2007

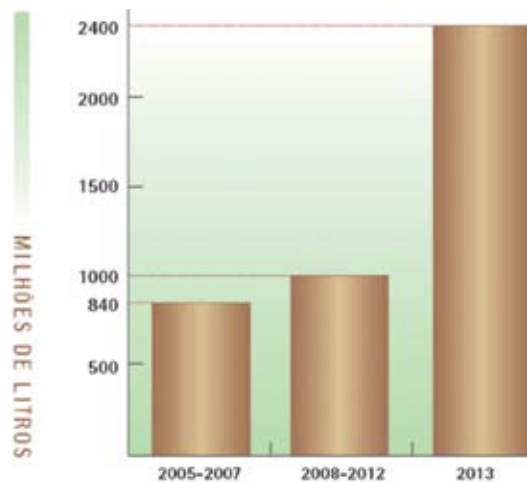


Figura 4 - Expectativa de produção
Fonte: Banco de Imagens da Petrobras, 2007

A glicerina

Como já exposto acima, a produção de biodiesel, dentre as fontes renováveis, tem recebido grande atenção. Porém, o aumento da sua produção (para cada 90 m³ de biodiesel produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais são gerados 10 m³ de glicerina) poderá ser adequadamente viabilizado se forem encontradas novas aplicações para o subproduto gerado, o glicerol bruto, ou glicerina.

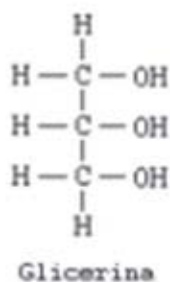


Figura 5 - Fórmula molecular da glicerina

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. Este subproduto, na forma pura, possui inúmeras aplicações industriais (aditivos para a indústria de alimentos, química e farmacêutica).

O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. Devido às suas características físicas e químicas e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos. Apesar de o glicerol apresentar estas aplicações na forma pura, poucos estudos estão sendo direcionados para a utilização de glicerol bruto na forma direta.

Visto que na forma bruta, o glicerol apresenta-se na forma de líquido viscoso pardo escuro, que contém quantidades variáveis de sabão, álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (FIORILLO et al. apud OOI et al., 2004).

Os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção principalmente de K⁺ e Na⁺ utilizados como catalisadores (FIORILLO et al. apud YONG et al. 2001). No entanto, os tratamentos de purificação são de custo excessivamente elevados para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel.

Devido a este fato, uma maior quantidade de efluentes contendo glicerol poderá ser descartada no meio ambiente sem nenhum tratamento, aumentando conseqüentemente os problemas e riscos ambientais, o que é muito preocupante.

Usos da glicerina

No Brasil, a mais recente novidade é o uso da glicerina que sobra como subproduto, da elaboração do biodiesel para produzir o propeno, resina obtida até aqui de derivados de petróleo e utilizada para fazer polipropileno. Esse plástico é amplamente utilizado em automóveis, eletrodomésticos, seringas descartáveis, fraldas, embalagens para alimentos e produtos de limpeza.

A glicerina é o nome comercial do glicerol, que como já mencionado, pode ser produzido tanto de óleos vegetais como de derivados de petróleo como o próprio propeno. A produção de plástico com essa substância vem se somar a uma série de outros usos industriais. Ela é utilizada em cosméticos, está presente na indústria farmacêutica, na composição de cápsulas, xaropes e pomadas; na química, em tintas, vernizes e detergentes; na alimentícia, para conservar bebidas e alimentos, como refrigerantes, balas, bolos, carnes e rações, além de embalagens. Na indústria do tabaco, a glicerina torna as fibras do fumo mais resistentes e evita o ressecamento das folhas, da mesma forma que é usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis.

O uso da glicerina proveniente do biodiesel tem outro aspecto que fortalece os estudos e a necessidade de aumentar os seus usos industriais. É a possibilidade de descarte como lixo ou efluente caso não exista o que fazer com ela. Essa glicerina é um pouco diferente da produzida via derivado de petróleo. Em vez de transparente, ela é amarelada e possui 9% de resíduos. Pela cor é chamada de glicerina loira e não tem um mercado definido, por isso está passível de um descarte inadequado. Estudando o uso dessa glicerina e da comercial como plastificante aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos, demonstrara-se que ela teria um bom uso para plastificar polímeros produzidos com amido, uma substância chamada de polissacarídeo presente em muitos vegetais. Porém, o uso da glicerina loira apresentou melhores propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento do que a comercial.

A plastificação do amido é uma alternativa no caminho de produzir plásticos biodegradáveis e mais favoráveis ao ambiente contando para isso com o uso da glicerina do biodiesel. Alternativas para a glicerina, fora o plástico, são a queima para produção de energia elétrica na própria fabricação

do biocombustível, além de usá-la na substituição e alternativa menos tóxica que o etilenoglicol em produtos anticongelantes e para entrar como uma espécie de adoçante e umedecedor em alimentos.

Dentre as diversas formas de utilização da glicerina acima citadas, podemos salientar que esta pode ser usada como um energético para a indústria embora seja uma fonte que contribua para o efeito estufa e tenha um poder calorífico mais baixo do que o diesel. O uso da glicerina para a queima requer cuidado quanto à faixa de temperatura (emissão de gases tóxicos), mistura com outros combustíveis, forma apropriada para queima e possibilidade de geração de resíduos sólidos.

Outra possibilidade segundo Barbosa et al., é adicionar glicerina como aditivo em solução com a água para compor um fluido térmico, aplicado em processos industriais como fluido primário (sistema de arrefecimento) e fluido secundário (sistemas de refrigeração e transmissão de calor em processos). A adição da glicerina realiza a modificação das propriedades coligativas da água pura, cujo maior objetivo é alterar os pontos de fusão e ebulição.

A glicerina utilizada para a indústria tem qualidade diferenciada, a saber, na de petróleo, na de cimento, na química, na petroquímica e na farmacêutica. No uso da glicerina, faz-se necessário analisar a qualidade para cada fim, ou seja, deve haver diferentes processos de purificação a serem usados.

Outra utilização recente é em rações animais, visto que a glicerina é aparentemente o único coproduto associado à cadeia produtiva do biodiesel que tem maior valor energético, podendo contribuir favoravelmente em dietas para animais. Por seu sabor adocicado é aceito naturalmente e é facilmente miscível com outros elementos da ração (farelos, grãos moídos, etc.) (HENN et al., 2009).

O glicerol pode ser assim considerado uma fonte adequada de energia, pois quando as gorduras são digeridas, normalmente são obtidas duas moléculas de ácidos graxos e uma molécula de monoglicerídeo. Quando a digestão é total, são obtidas três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Esta última molécula, por seu baixo peso molecular, é facilmente absorvida por difusão e convertido em glicose (HENN et al., 2009).

De acordo com Arruda et al. (2007), o glicerol pode também ser usado no tratamento de dores gastrointestinais e constipações por facilitar a absorção intestinal de água. Além disso, pode ser aplicado em diagnósticos de desordem do metabolismo de carboidrato, bem como indicador de doenças renais, já que os rins são capazes de reabsorverem o glicerol, indicando assim esse tipo de doença.

Diante de tudo que aqui foi exposto, pode-se afirmar que o glicerol possui uma infinidade de possibilidades de uso, sendo assim um subproduto que merece visibilidade e maiores estudos que permitam sua utilização com maior eficácia e eficiência, já que o Brasil possui condições favoráveis e vantajosas para ampliar o emprego do glicerol no mercado nacional e mundial.

Conclusões

Com a problemática de produção energética mundial, o mundo está cada vez mais preocupado em pesquisar e colocar em prática as fontes renováveis de energia.

O Brasil insere-se neste cenário por possuir uma grande vantagem comparativa em relação aos países que já produzem biodiesel, que é a biodiversidade. Assim, é possível notar a crescente produção nacional de biodiesel.

Outro ponto favorável é que no mundo a reação com metanol é a mais utilizada por ser mais vantajosa que a de etanol nos aspectos econômico e técnico, entretanto no Brasil, a extensiva oferta e facilidade logística desse álcool (etílico), permitem seu uso, até porque o metanol ainda é produzido em grande proporção da oferta de derivados de petróleo, já o etanol não é tóxico, é biodegradável e é produzido a partir de fontes renováveis.

Porém, faz-se necessário transformar o aumento de volume do glicerol derivado da produção de biodiesel em promissora estratégia energética.

Referências

ARRUDA, Priscila Vaz de et al. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n.26, 2007. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/26/art04.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2011.

BARBOSA, Cleiton Rubens Formiga et al. Alterações nas propriedades coligativas da adição de glicerina em solução com água aplicada como fluido térmico. Disponível em: <<http://www.sbpcnet.org.br/livro/62ra/resumos/resumos/1163.htm>>. Acesso em: 10 fev. 2011.

FERREIRA, Hilder Caldas. Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não-convencional. Fortaleza, 2010. 71p. Tese (Graduação em Engenharia Química). Disponível em: <http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_Ferreira.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2011.

FIORILO, Rodolfo, et al. Glicerol de biodiesel: estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel.

Biociência & Desenvolvimento, n. 37. Disponível em: <<http://www.biociencia.com.br/revista/bio37/glicerol.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

HENN, João Dionísio et al. O Agronegócio do Biodiesel: potencialidades e limitações da utilização da glicerina (co-produto) na alimentação de suínos e aves. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 47., 2009, Porto Alegre. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/13/788.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2011.

LIMA, Paulo César Ribeiro. Biodiesel: um novo combustível para o Brasil. Caderno de Altos Estudos. Câmara dos Deputados. Brasília, 2005. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1141/biodiesel_combustivel_lima.pdf?sequence=3>. Acesso em: 15 dez. 2010.

NETO, Pedro R. Costa et al. Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes. Disponível em: <<http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/estudos/biocombustivel%20alternativo.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

OLIVEIRA, Angela Maria D. R. de. Matriz energética e impacto ambiental. 2009. Disponível em: <http://amdoro.blogspot.com/2009_02_01_archive.html>. Acesso em: 10 jan. 2011.

PORTAL SÃO FRANCISCO. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/biodiesel/biodiesel-biodiesel-3.php>>. Acesso em: 25 jan. 2011.

PRESTES, Isabele Augusta Ferreira. Introdução do biodiesel na matriz energética do Ceará. Disponível em: <http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/vii_en/mesa5/resumos/introducao_do_biodiesel_na_matriz.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista Biociência & Desenvolvimento, v. 31, p.28-37, 2003.

RATHMANN, R. et al. Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2010.