

GLICEROL RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS POR VIAS QUÍMICAS E BIOTECNOLÓGICAS

Keissy Vanderley de Santana (*), Maria Cleudenôra Cássia Mororó, Layla Carvalho Manhke, José Henrique Edmilson Souza Freitas, Aline Elesbão do Nascimento

* Universidade Católica de Pernambuco. vkeissy@gmail.com

RESUMO

Após a inserção do biodiesel na matriz energética mundial, com o objetivo de reduzir a poluição do ar e os efeitos causados pelos gases poluentes, foi ocasionado o aumento da produção do glicerol. O subproduto da reação de transesterificação, em que triglicerídeos reagem com álcoois de um ou dois carbonos na presença de catalisadores ácidos, básicos ou bioquímicos, utilizada para obter o biocombustível em questão, tem várias aplicações industriais, tanto em sua forma bruta quanto purificada. A glicerina pode ser utilizada em indústrias farmacêuticas, têxtil, alimentícia, química e, além disso, apresenta aplicações terapêuticas e em diagnósticos. Adicionalmente, é usada para produzir substância de alto valor agregado e relevância, como ácido cítrico, polipropileno, ácido succínico. Este processo pode ser tanto por via biotecnológica, ou seja, através do cultivo de micro-organismo em meio sólido ou líquido em que o glicerol bruto residual é a fonte de carbono, pois é uma molécula de fácil assimilação, quanto por via química. Os métodos de reaproveitamento da glicerina apresentam impacto ambiental positivo, tendo em vista a reutilização de um subproduto que estaria passando pelo processo de acumulação no meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina, Resíduo, Micro-organismos

INTRODUÇÃO

A partir da década de 90, o biodiesel passa a ser visto como alternativa para reduzir os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis. Diversos estudos apontam que o uso deste biocombustível diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa e chuva ácida, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Este biocombustível é, industrialmente, produzido a partir da reação de transesterificação química entre triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) e álcool (metanol ou etanol), sendo catalisada por um reagente ácido ou básico. Além do biodiesel, são obtidos subprodutos, como a glicerina, lecitina e outros (APOLINÁRIO et al., 2012, BIAGE, 2014, MATTEI, 2015). Neste processo, para cada 90 m³ de biodiesel produzido, haverá, aproximadamente, 10m³ de glicerina como resíduo.

Devido ao avanço do programa nacional do biodiesel, a produção estimada de glicerina para 2020 é de 14,3 bilhões de litros. Assim, o excesso de glicerina produzida, a qual provoca um elevado nível de poluição, poderia ser descartada de maneira inadequada no meio ambiente (YANG et al., 2012, UMPERRE; MACHADO, 2013). Daí surge uma crescente preocupação com a problemática da assimilação da grande quantidade de glicerina pelo mercado mundial, que em excesso necessita ser queimado, sendo que sua queima parcial gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno (UMPERRE; MACHADO, 2013).

Com o intuito de prevenir futuros problemas provenientes da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessário à busca por alternativas para o uso do glicerol bruto. Este subproduto, em sua forma pura, possui inúmeras aplicações industriais, como aditivos para a indústria de alimentos, química e farmacêutica (YANG et al., 2012, UMPERRE; MACHADO, 2013). Além disso, constitui uma fonte de matéria-prima para produtos de alto valor agregado, como polímeros, obtidos através da conversão química ou bioquímica, aditivos para combustíveis, ácidos orgânicos, lipídeos, antibióticos e analgésicos (ANDREA et al., 2010, YANG et al., 2012, UMPERRE; MACHADO, 2013).

A bioconversão de glicerol bruto por processos biotecnológicos em produtos de maior valor agregado, como biomassa e biomoléculas, é uma alternativa relevante para a maior valorização da produção de biodiesel. Isso se torna possível em razão de o glicerol ser considerado uma fonte de carbono altamente assimilável (ANDREA et al., 2010, BARBOSA et al., 2005, KAMZOLOVA et al., 2011, WEST, 2013). Assim, há um grande interesse no seu reaproveitamento direto, sem tratamento, proporcionando a viabilização do processo de produção do biodiesel.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar através da literatura as diversas possibilidades de aplicações do glicerol, assim como, através de vias químicas e biotecnológicas, a obtenção de produtos derivados da glicerina que apresentem interesse industrial.

REVISÃO DE LITERATURA

O glicerol foi descoberto, em 1783, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele ao tratar óleos naturais com materiais alcalinos. O cientista percebeu a formação de um líquido que tinha um sabor muito doce. Contudo, na época, a descoberta desta substância não gerou grande impacto na área científica ou industrial. Em 1811, o químico Michel Eugene Chevreul nomeou esta substância por glicerol, cuja origem é da palavra grega “glykos” que significa doce. Em 1866, a primeira utilização industrial da substância foi na produção de trinitrato de glicerol, que é utilizado na fabricação de dinamite. No final do século XIX, a produção de glicerol aumentou continuamente (BEHR et al., 2007, SILVA, 2010).

Glicerol é um triálcool com 3 carbonos, seu nome oficial (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol. Geralmente é encontrado como um triglicerídeo combinado com, por exemplo, ácidos graxos, como os ácidos oléico, palmítico e esteárico. Na forma pura é encontrado, nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (Cntp), no estado físico líquido, com coloração incolor, gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, proveniente de fontes naturais ou petroquímica. Na sua forma bruta, apresenta-se na forma de líquido viscoso pardo escuro, contendo de 20 a 30% de impurezas, sendo elas sabão, álcool (metanol ou etanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (RIVALDI et al., 2007, SILVA, 2010, BEATRIZ et al., 2011, APOLINÁRIO et al., 2012, LOPES et al., 2014).

Aplica-se o termo glicerol somente ao composto puro. Comercialmente, é conhecido como glicerina, em que apresenta quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (ARRUDA et al., 2006). O processo de purificação do subproduto da transesterificação do biodiesel inicia com a acidulação por meio de ácido concentrado, podendo ser utilizados os ácidos: clorídrico, sulfúrico ou fosfórico, para a separação de glicerol e ácidos graxos do sabão. Durante a acidulação, forma-se certa quantidade de sal que se deposita na fase inferior de um líquido de três fases, estando a fase superior constituída pelos ácidos graxos livres, e a fase intermediária composta principalmente por glicerol e álcool. O glicerol recuperado alcança concentrações superiores a 80% (p/p), com quantidades variáveis de água, corantes e álcool. Posteriormente, o glicerol com excesso de ácido é neutralizado com solução de NaOH e submetido a tratamento térmico (70°C) para eliminar os componentes voláteis (recuperação de álcool). Para obter grau de pureza superior a 95% (p/p) (grau alimentício ou farmacêutico), o glicerol deve ser submetido a destilação sob baixa pressão. Alternativamente, uma

solução econômica para a purificação do coproduto do biodiesel combina eletrodialise (membranas) e nanofiltros, fornecendo um líquido transparente com baixo teor de sais. Esta glicerina parcialmente purificada, por sua vez, pode ser tornada ainda mais pura através de resinas de troca iônica para se obter glicerina com mais de 99,5% de pureza (RIVALDI et al., 2007, PAGLIARO; ROSSI, 2008, BEATRIZ et al., 2011).

Devido às propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor do glicerol, esta substância pode ser considerada como de grande variedade de aplicações (Figura 1). As principais indústrias consumidoras de glicerol no Brasil são as de cosméticos, sabão e fármacos, onde o glicerol é usado na forma bruta, principalmente como umectante (BEATRIZ et al., 2011).

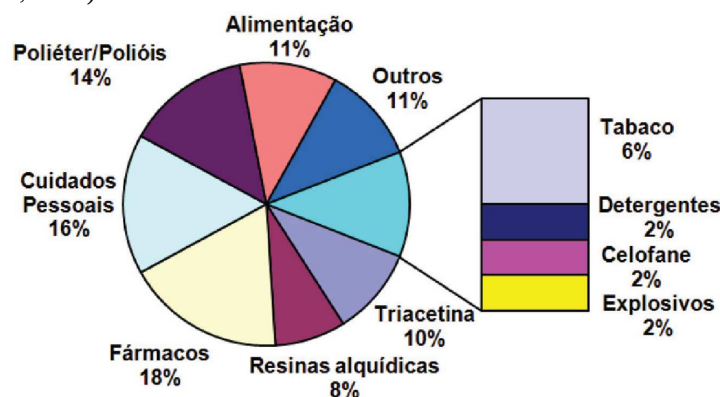


Figura 1. Mercado do glicerol. Fonte: BEATRIZ et al., 2011

A mais recente novidade de uso da glicerina que sobra da reação de transesterificação do biodiesel, no Brasil, é na produção do propeno, resina obtida a partir 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. Além disso, o glicerol pode ser aplicado na produção de cosméticos, 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. 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 (ARRUDA et al., 2006, BEATRIZ et al., 2011, APOLINÁRIO et al., 2012). A figura 5 demonstra de forma esquemática as diversas aplicações da glicerina no mercado mundial.

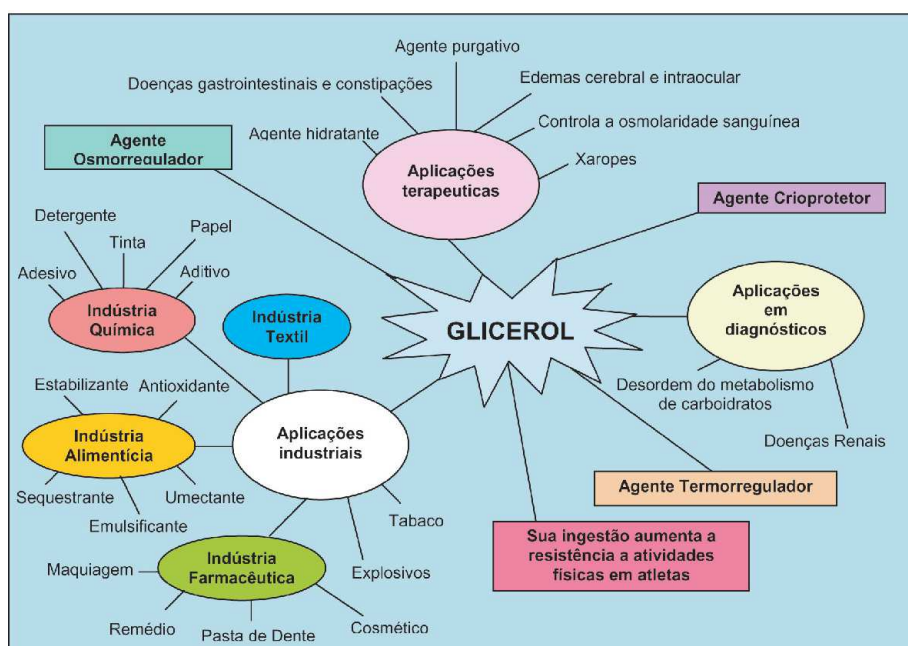


Figura 5. Aplicações da glicerina. Fonte: ARRUDA et al., 2006

Além das aplicações já citadas, podem-se destacar pesquisas em que o glicerol bruto é utilizado como fonte de carbono para o crescimento de micro-organismos em processos fermentativos, pois contém elementos nutricionais, como, fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, nitrogênio e sódio (APOLINÁRIO et al., 2012). Por possuir um elevado grau de redução, o glicerol oferece a oportunidade dos micro-organismos obterem compostos reduzidos como o succinato,

etanol, xilitol, propionato, hidrogênio em rendimentos altos quando comparados aos açúcares como fonte de carbono (SILVA, 2010).

Logo, é considerado uma fonte de carbono de fácil assimilação por bactérias e fungos filamentosos e leveduriformes sob condições aeróbicas e anaeróbicas. A partir deste procedimento pode ser possível obter 1,3-propanodiol (composto intermediário para a síntese de compostos cíclicos e monômeros para poliésteres, poliuretanos e polipropileno tereftalato), etanol, ácidos orgânicos, polihidroxialcanoatos, ácido graxo poliinsaturado ômega-3 (APOLINÁRIO et al., 2012). A tabela 1 demonstra alguns produtos que podem ser obtidos por vias químicas ou biotecnológicas e suas aplicações industriais.

Diversos micro-organismos são capazes de utilizar o glicerol como fonte de carbono. Na literatura aparecem leveduras como *Candida lipolytica*, *Candida tropicalis* e *Rhodotorula* spp, que são capazes de produzir ácido cítrico quando cultivadas em fontes de carbono como açúcares, alcanos, álcoois, óleos, amido hidrolisado e glicerol (NÉMETH et al., 2003, VENTER et al., 2004).

Tabela 1. Produtos obtidos a partir do glicerol por via química e biotecnológica e suas aplicações

Produto	Aplicação
1,3-propanodiol(*)	Produção de cosméticos, base em soluções para refrigeração de motores, fabricação de resinas baseadas em poliésteres e croos linker na química do uretano, em áreas como automotiva, engenharia de polímeros, fibras e revestimentos. Além disso, é utilizado na produção do polipropileno tereftalato (PPT).
Hidrogênio(*)(**)	Obtenção de produtos químicos e no refino de petróleo. Além de ser utilizado na fabricação de amônia, metanol, combustível de foguetes, fertilizantes.
Ácido succínico(*)	Preparação de solventes, vernizes, perfumes. Na fabricação de tintas e corantes, plastificantes, poliésteres. Na indústria alimentícia é utilizado na produção de bebidas como aromatizante e neutralizante. É empregado na preparação de remédios contra úlcera e como suplemento nutricional. Além disso, é usado na produção de um bioplástico, o polibuteno de succinato (PBS).
1,2-propanodiol(**)	Utilizado como agente anticongelante na produção de polímeros.
Dihidroxietona(*)(**)	Aparece em produtos para tratamento de vitiligo ou em autobronzeadores, dando coloração marrom a pele.
Poliésteres(*)(**)	Aplicada na construção civil e nas indústrias automobilísticas. Na produção de fibras têxteis e de recipientes para bebidas. Na fabricação de filmes para fotografia, de embalagens.
Ácido cítrico(*)	Apresenta aplicações, principalmente, nas indústrias de alimentos e bebidas, assim como na produção de lácteos, fármacos e na agricultura.
Ácido docosahexaenóico(*)	Nas indústrias de alimentos incorporados a massas, doces, petiscos ou bebidas. Além disso, é comercializado pelas indústrias farmacêuticas na forma de pó, tablete, cápsula ou extrato com a função de suplemento alimentar.
Polihidroxialcanoatos(*)	É o principal substituto dos plásticos convencionais, na sua grande maioria, de peças feitas por termoformagem e injeção em moldes, filmes extrudados, fios. Na área médica é utilizado em fios de sutura, moldes para engenharia de tecidos e matrizes para a liberação controlada de fármacos.

(*)Obtenção por via biotecnológica

(**)Obtenção por via química

CONCLUSÃO

Portanto, o glicerol residual da produção do biodiesel pode ser reutilizado através de métodos químicos, ao sofrer uma reação gerando produtos com aplicação industrial, e biotecnológicos, passa por processos fermentativos obtendo moléculas de interesse comercial, pois, além de ser uma fonte de carbono de fácil assimilação, é rico em elementos nutricionais para o micro-organismo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREA, A.; DIAMANTOPOULOU P.; PHILIPPOUSSIS A.; SARRIS D.; KOMAITISA, M. Biotechnological conversions of bio-diesel derived waste glycerol into added-value compounds by higher fungi: productions of biomass, single cell oil and oxalic acid. *Industrial Crops and Products*. v. 31, p. 407-416, 2010;

2. APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, Jonathan Pedro. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante. Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, n. 1, p.141-146. 2012;
3. ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. Revista Analytica, n. 26, p.56-62, 2006;
4. BARBOSA, M. R. V.; CASTRO, R.; ARAÚJO, F.S. de; RODAL, M. J. N. Estratégias para a conservação da biodiversidade e prioridades para a pesquisa científica no bioma Caatinga. In: ARAÚJO, F. et al., (Orgs.) Análise das variações da biodiversidade do bioma Caatinga: suporte a estratégias regionais de conservação. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005, p. 415-429;
5. BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. Química Nova, v. 34, n. 2, p.306-319, 2011;
6. BEHR, ARNO.; EILTING, JENS.; IRAWADI, KEN.; LESCHINSKI, JULIA.; LINDNER, FALK. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. Green Chemistry, v. 10, n. 1, p.1-140, 2007;
7. KAMZOLOVA, S. V.; FATYKHOVA, A. R.; DEDYUKHINA, E. G.; ANASTASSIADIS, S.G.; GOLOVCHENKO, N. P.; MORGUNOV, I. G. Citric Acid Production by Yeast Grown on Glycerol-Containing Waste from Biodiesel Industry. Food Technology and Biotechnology, v. 49, n. 1, p. 65-74, 2011;
8. LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 6, p.1564-1582, 2014;
9. PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material. Cambridge: Rsc Publishing, 2008. 127 p;
10. RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. da. Glicerol de biodiesel. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, n. 37, p.44-51. 2007;
11. SILVA, L. V. da. Produção de ácido cítrico por *Yarrowia lipolytica* utilizando glicerol como fonte de carbono. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010;
12. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. Química Nova, v. 30, n. 8, p.2068-2071, 2007;
13. UMPERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. Revista Virtual de Química, v. 5, p. 106-116, 2013;
14. WEST, T. P. Citric acid production by Candida Species grown on a soy-based crude glycerol. Preparative Biochemistry and Biotechnology. v. 43, n. 6, p. 601-611, 2013;
15. YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol a byproduct of biodiesel production. Biotechnology for Biofuels. v. 5, p. 13-22, 2012.