

## Co-produtos da Produção de Biodiesel

Mota, C. J. A.;\* Pestana, C. F. M.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (5), 416-425. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

### Co-products from Biodiesel Production

**Abstract:** The increasing demand of biodiesel for blending with fossil-derived diesel leads to a great production of residues and co-products. Adding value to these byproducts is of great economical and environmental importance. The residues generated in the vegetable oil production are mainly used in animal feeding, manure production and thermal energy generation. On the other hand, the focus on glycerin, the main co-product of biodiesel production, is the chemical transformation into products that can be used in the production of plastics and as fuel additives.

**Keywords:** glycerin, biodiesel, rejects.

### Resumo

A maior demanda de biodiesel para a utilização em misturas com diesel fóssil promove um aumento na produção de resíduos e de co-produtos. O aproveitamento desses resíduos e desses co-produtos é de grande importância econômica e ambiental. As principais propostas para a utilização da torta gerada no processo de extração do óleo vegetal das sementes de oleaginosas são para a alimentação animal, como adubo orgânico e também para a produção de energia térmica. A glicerina, principal co-produto da reação de transesterificação dos óleos vegetais, vem sendo alvo de estudos para a sua transformação química em produtos de maior valor agregado, sobretudo para a produção de aditivos para combustíveis, e de intermediários, por exemplo, para a produção de plásticos.

**Palavras-chave:** glicerina; torta; biodiesel; rejeitos.



\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A. Rio de Janeiro, 21941-909, Brasil e INCT Energia e Ambiente, UFRJ, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

✉ [cmota@ufrj.br](mailto:cmota@ufrj.br)

## Co-produtos da Produção de Biodiesel

Claudio J. A. Mota,\* Carolina F. M. Pestana

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A. Rio de Janeiro, 21941-909, Brasil e INCT Energia e Ambiente, UFRJ, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

\*[cmota@ufrj.br](mailto:cmota@ufrj.br)

*Recebido em 29 de agosto de 2011. Aceito para publicação em 10 de outubro de 2011*

### 1. Introdução

### 2. Torta

### 3. Glicerina

#### 3.1. Hidrogenólise

#### 3.2. Eterificação

#### 3.3. Esterificação

#### 3.4. Oxidação

#### 3.5. Desidratação

#### 3.6. Acetalização/Cetalização

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

---

A crescente preocupação com o aquecimento global é uma das questões que motivam a discussão sobre novas fontes de energia, sobretudo renováveis, que produzam menor impacto ao clima do planeta devido à emissão de CO<sub>2</sub>, um dos gases responsável pelo efeito estufa.

O biodiesel é um dos combustíveis renováveis mais importantes atualmente, sendo produzido principalmente pela transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com alcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, na presença de catalisador básico, tal como o hidróxido de sódio.<sup>1</sup> Por ter origem vegetal, as emissões de CO<sub>2</sub> produzidas na queima do biodiesel contribuem para o ciclo de carbono na natureza, já que as plantas que o produziram consomem CO<sub>2</sub> no processo de fotossíntese. Outra vantagem do biodiesel é o fato de não possuir enxofre em sua composição, produzindo uma queima virtualmente isenta de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, óxidos

causadores do fenômeno da chuva ácida.

Na produção do biodiesel são gerados resíduos e co-produtos que devem ser aproveitados, de forma que toda a cadeia de produção do biodiesel seja sustentável e economicamente viável. Os principais resíduos sólidos são a torta ou farelo gerados pelo processo de prensagem dos grãos para a extração do óleo vegetal, e a glicerina ou glicerol, produzida no processo de fabricação do biodiesel por transesterificação. Diversas formas de aproveitamento desses resíduos têm sido utilizadas para diminuir o impacto ambiental que eles poderiam causar caso fossem descartados diretamente no meio ambiente, além de agregar valor econômico à cadeia de produção do biodiesel.

## 2. Torta

---

A torta ou farelo é o resíduo sólido proveniente do processo de extração do óleo vegetal dos grãos de oleaginosas, que em geral pode ser por prensagem ou

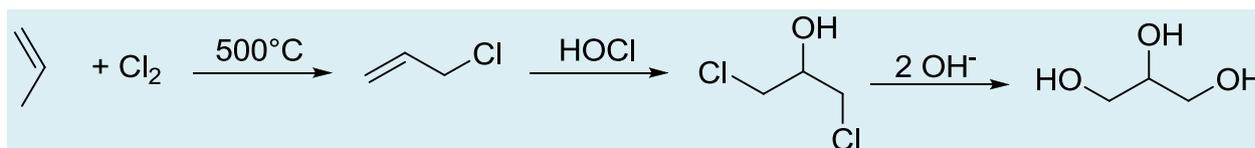
extração com solvente. A torta apresenta alto valor proteico. O teor de proteínas pode chegar a 36% nas tortas de amendoim e quase a 40% nas provenientes de mamona. Ela também contém fibras e diferentes teores de óleo residual, refletindo diferentes técnicas de extração.<sup>2</sup> O destino mais comum para as tortas de oleaginosas é a utilização em alimentação animal e como adubo orgânico.

Devido a sua toxicidade, o aproveitamento dos resíduos de torta de mamona é, em sua maioria, feita pela sua incorporação ao solo como adubo orgânico, já que possui alto teor de nitrogênio.<sup>3</sup> A utilização da torta de mamona em alimentação animal, apesar de altamente proteica, necessita de um processo de destoxicação, já que ela possui altos teores de ricina, que é um poderoso veneno.<sup>4</sup>

Outros resíduos de oleaginosas, como o farelo de babaçu, de algodão, de dendê e de soja podem ser utilizados na alimentação animal sem a necessidade de processamento prévio.<sup>5</sup>

A torta de mamona também pode ser utilizada na geração de energia elétrica a partir da gaseificação das cascas da mamona, o que poderia reduzir o impacto ambiental em unidades de beneficiamento de biodiesel.<sup>6</sup> Essa alternativa é corroborada pelo fato dos resíduos de mamona apresentarem boa eficiência térmica e poder calorífico com potencial energético tanto para queima direta quanto para o processo de gaseificação.<sup>7</sup>

Biossurfactantes podem ser produzidos pelo



**Esquema 1.** Rota industrial de produção de glicerol a partir do propeno

A cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos pelo processo de transesterificação de óleos vegetais (Esquema 2) são gerados aproximadamente 10 m<sup>3</sup> de glicerina. A glicerina obtida pela reação de transesterificação de óleos vegetais (produção de biodiesel) apresenta impurezas como água, catalisador alcalino, álcool não reagido, e ácidos graxos, entre outros compostos. Como o processo de

processo de fermentação no estado sólido, pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, utilizando como substrato sólido os farelos de algumas oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel, como algodão, canola, girassol e soja.<sup>8</sup>

### 3. Glicerina

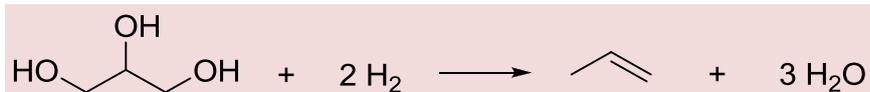
A glicerina é uma matéria-prima que pode ser empregada em diversos setores das indústrias de cosméticos, saboaria, farmacêutico, alimentício, entre outros. É chamado de glicerina os produtos comerciais com aproximadamente 95% de glicerol, o 1,2,3-propanotriol, mas atualmente, com o aumento da produção de biodiesel em todo o mundo, uma fração com cerca de 80% de glicerol é normalmente denominada de glicerina loira ou bruta. A produção industrial de glicerol também pode advir de fontes fósseis. O processo mais comum envolve a cloração do propeno em alta temperatura para produzir o cloreto de alila, seguida de adição de ácido hipocloroso e tratamento em meio básico, fornecendo o glicerol como produto (Esquema 1).<sup>9</sup> Em função do aumento da produção mundial de biodiesel, esta rota de produção está sendo descontinuada havendo atualmente uma única planta em operação em todo o planeta.

purificação da glicerina é bastante oneroso, é interessante que a glicerina seja utilizada em processos que não dependam de alto grau de pureza. A seguir, são apresentadas algumas das principais reações com potencial de aplicação industrial da glicerina proveniente da produção de biodiesel (Figura 1).





**Figura 2.** Fibra têxtil produzida pela reação do 1,3-propanodiol com ácido tereftálico



**Esquema 4.** Hidrogenólise glicerina: produção de propeno



**Figura 3.** Produtos fabricados a partir do polipropileno, obtidos através da polimerização do propeno

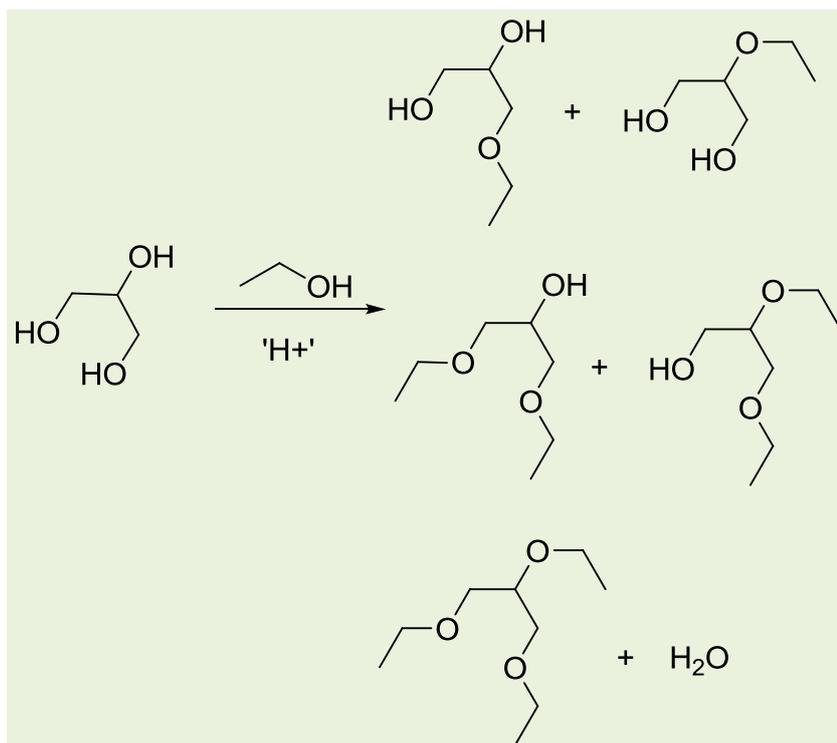
### 3.2. Eterificação

A eterificação da glicerina produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isso faz com que os éteres do glicerol tenham muitas aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes.<sup>12</sup>

Quando o glicerol é eterificado com o isobuteno, um, dois ou os três grupos hidroxila da molécula de glicerina podem ser alquilados gerando mono, di e triéteres de glicerina. Dependendo das condições de reação a formação de algum desses produtos pode

ser mais favorecida.<sup>13</sup>

A produção de éteres de glicerina também pode ocorrer pela reação com alcoóis, como metanol, etanol (Esquema 5) ou álcool benzílico.<sup>14</sup> Os éteres etílicos da glicerina diminuem o ponto de congelamento do biodiesel, podendo ser utilizados como aditivos. Alguns tipos de biodiesel, sobretudo os de palma e os produzidos a partir de gordura animal, possuem ponto de congelamento em torno de 18 °C, o que causa problemas de fluxo no inverno, sobretudo nas regiões sul e sudeste do país. Desta forma, os éteres da glicerina poderiam ser misturados como aditivos ao próprio biodiesel.

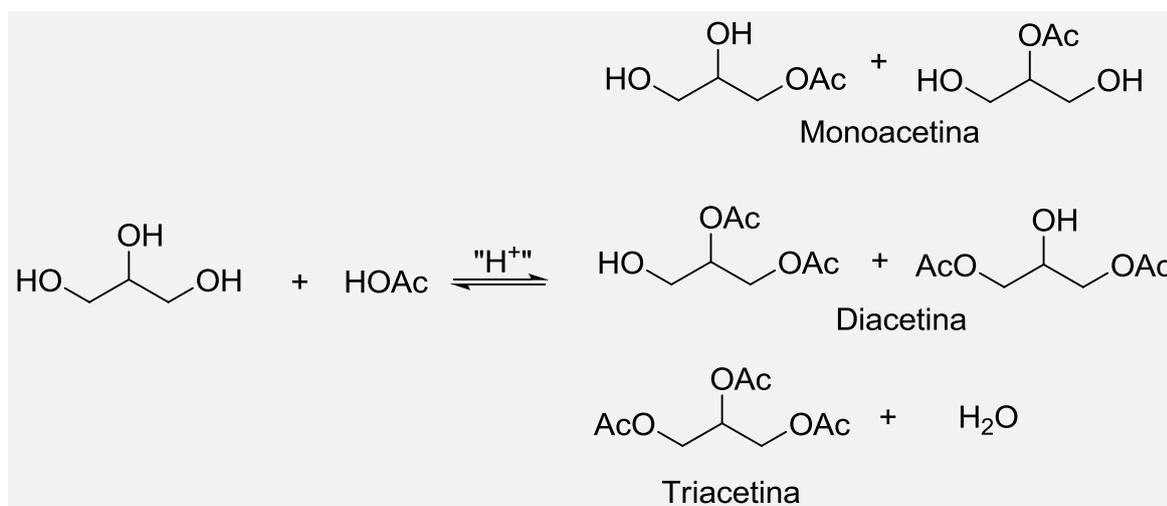


Esquema 5. Reação de eterificação da glicerina com etanol

### 3.3. Esterificação

A produção de mono, di ou triacetatos de glicerol, conhecidos também como mono, di e triacetina, é obtida pela reação da glicerina com ácido acético, em presença de catalisadores ácidos.<sup>15</sup> Os monoésteres de glicerol podem ser utilizados como emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. A seletividade para a reação de acetilação do glicerol é

fortemente influenciada pela razão molar, tempo de reação e a natureza do catalisador ácido. Nas reações com ácido acético, a resina ácida Amberlyst-15 produz os melhores resultados para produção da triacetina (Esquema 6). A utilização de anidrido acético e zeólita Beta como catalisador leva à produção de triacetina em 100% de rendimento, em apenas 20 minutos de reação.<sup>16</sup>



Esquema 6. Acetilação da glicerina com ácido acético

Os mono e os diésteres do glicerol ocorrem naturalmente em gorduras que foram parcialmente

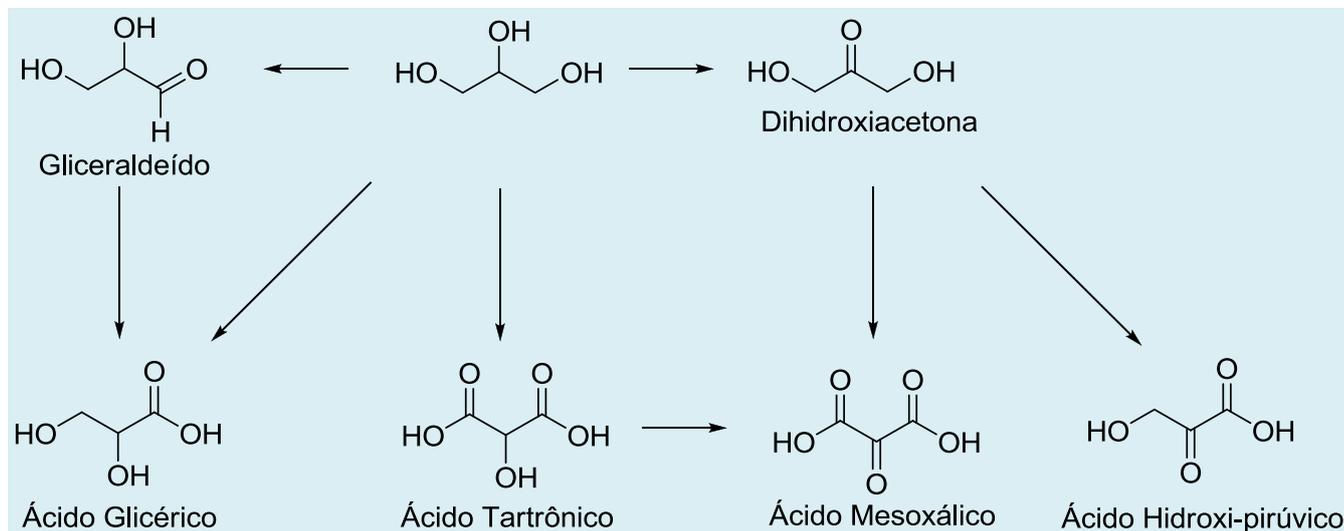
hidrolisadas. Os de alta massa molecular são solúveis em óleo e insolúveis em água. Os triacilgliceróis são

componentes primários das gorduras e óleos vegetais. Os mono e diacilgliceróis são bastante utilizados como surfactantes.

A triacetina é usada na indústria de cosméticos e de tabaco. Recentemente, ela tem sido considerada um potencial aditivo para biodiesel.<sup>17</sup>

### 3.4. Oxidação

A oxidação da glicerina pode produzir diversos compostos (Esquema 7).



Esquema 7. Produtos da oxidação do glicerol

A oxidação catalítica da hidroxila terminal do glicerol forma o ácido glicérico e o ácido tartrônico. A oxidação da hidroxila central forma a dihidroxiacetona (DHA) e a oxidação de ambas as hidroxilas produz ácido hidroxipirúvico e ácido mesoxálico. Produtos como ácido oxálico, ácido hidroxietanóico e ácido fórmico são obtidos pela quebra da ligação carbono-carbono.

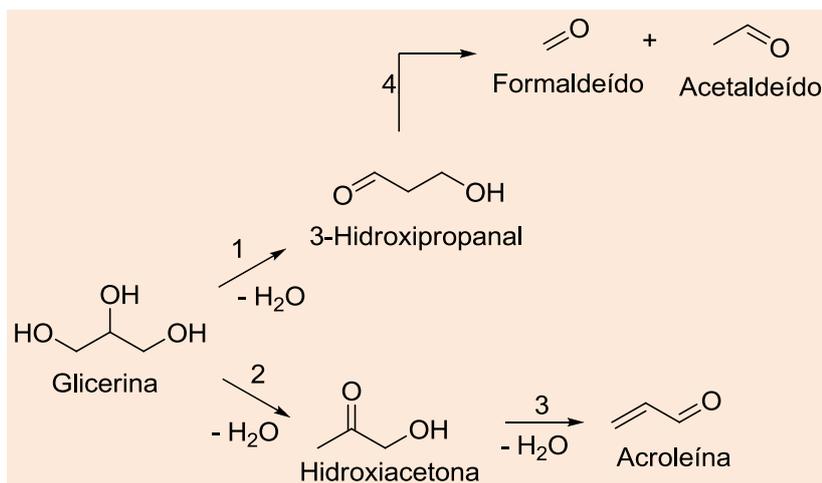
A 1,3-di-hidroxiacetona (DHA) é utilizada em bronzeadores artificiais e também na produção de polímeros. O método mais tradicional de produção envolve a fermentação do glicerol com *Gluconobacter oxydans*.<sup>18</sup> O gliceraldeído é um intermediário no metabolismo de carboidratos. Este pode ser produzido pela oxidação do glicerol sob catalisadores de platina, que são mais seletivos para a oxidação da hidroxila primária.

### 3.5. Desidratação

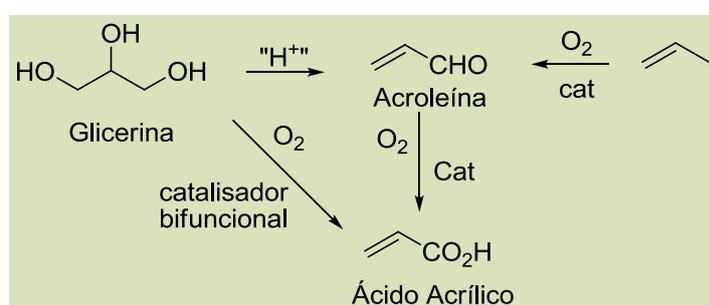
As reações de desidratação da glicerina são realizadas, geralmente, sob condições ácidas e em temperaturas elevadas, já que são endotérmicas.<sup>19</sup>

O principal produto da desidratação da glicerina é a acroleína, que é um intermediário químico na produção do ácido acrílico e de aminoácidos como a metionina.<sup>20</sup> A produção da acroleína se dá pela desidratação inicial da hidroxila secundária da glicerina produzindo o 3-hidroxipropanal. Na sequência, a hidroxila primária é eliminada gerando a acroleína como produto. Produtos laterais são a hidroxiacetona, também chamado de acetol, que é formado pela desidratação da hidroxila primária da glicerina, além de formaldeído e acetaldeído, que são produtos do craqueamento do 3-hidroxipropanal. (Esquema 8).

A oxidação da acroleína produz o ácido acrílico, que é utilizado como matéria-prima na fabricação de polímeros superabsorventes, usados em fraldas descartáveis, tintas, adesivos e peças decorativas, dentre outras aplicações (Figura 4). O Brasil não possui planta industrial de ácido acrílico, que é industrialmente produzido em duas etapas a partir do propeno. Um grande desafio é desenvolver um catalisador bifuncional, capaz de converter a glicerina, obtida na cadeia de produção do biodiesel, em ácido acrílico (Esquema 9).



Esquema 8. Possíveis produtos da desidratação da glicerina



Esquema 9. Rota de produção industrial do ácido acrílico a partir de propeno e rota direta a partir da glicerina

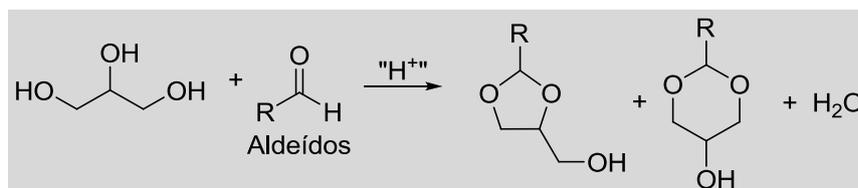


Figura 4. Produtos derivados do ácido acrílico. Tintas, polímeros superabsorventes utilizados em fraldas descartáveis e peças decorativas

### 3.6. Acetalização e Cetalização

Reações de acetalização do glicerol com aldeídos podem ser importantes rotas de destinação da glicerina excedente. Em geral, formam-se acetais cíclicos com anéis de 5 ou 6 membros (Esquema 10). Uma das potenciais utilizações destes acetais é como

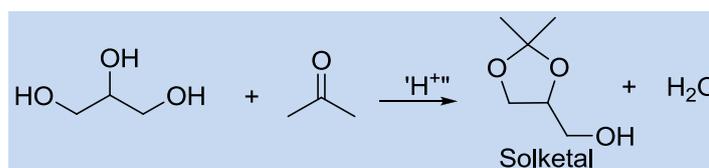
aditivo ao biodiesel,<sup>21</sup> melhorando as propriedades de fluxo a frio, tais como o ponto de névoa, que é a temperatura em que algumas moléculas começam a agregar-se formando cristais. Estes cristais deixam o biodiesel turvo, e o ponto de fluidez, que é a temperatura que o líquido para de fluir.



**Esquema 10.** Reação da glicerina com aldeídos. Produção de acetais cíclicos

A reação de cetalização da glicerina com acetona produz um único produto, conhecido como solketal (Esquema 11). Dentre as potenciais utilizações do solketal, pode-se destacar seu uso em mistura com a

gasolina, diminuindo a formação de goma e aumentando o poder antidetonante (octanagem) deste combustível.<sup>22</sup>



**Esquema 11.** Reação da glicerina com acetona. Produção do Solketal

A acetalização é uma reação reversível e a presença de água pode alterar o seu equilíbrio, assim como afetar a acidez do catalisador. Na reação da glicerina com solução de formaldeído, a escolha do catalisador ácido apropriado é de grande importância, devido à presença de grande quantidade de água no meio de reação. O uso de zeólita Beta com alta razão Si/Al leva a uma conversão na faixa de 90%.<sup>23</sup> Isto é possível porque o ambiente no interior dos poros é hidrofóbico devido à baixa concentração de alumínio. Assim, a água do meio não penetra facilmente nos poros, enquanto a água formada na reação de cetalização difunde-se mais rapidamente para o exterior dos canais da zeólita.

#### 4. Conclusão

As oportunidades para o aproveitamento dos resíduos e co-produtos da produção do biodiesel são diversas. Para os resíduos sólidos da extração do óleo vegetal das sementes de oleaginosas a opção de uso na alimentação animal é a mais barata e fácil, pois não necessita de nenhum tipo de processamento. Já para a glicerina, co-produto da reação de produção de biodiesel, as transformações químicas são excelentes rotas de fazer com que este componente seja aproveitado como matéria-prima para uma enorme gama de processos industriais, visando, sobretudo, a produção de plásticos e aditivos para combustíveis.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, FINEP e PRH-ANP pelo apoio financeiro.

#### Referências Bibliográficas

- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; De Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313. [CrossRef]
- Evangelista, A. R.; De Abrel, J. G.; Peron, A. J.; Fraga, A. C.; Neto P. C.; *Resumo do I Congresso Brasileiro de Mamona*, Campina Grande, Brasil, 2004.
- Bandeira, D. A.; Cartaxo, W. V.; Severino, L. S.; Beltrão, N. E. M.; *Resumo do I Congresso Brasileiro de Mamona*, Campina Grande, Brasil, 2004.
- Perrone, J. C.; Iachan, A.; Domont, G. B.; Disitzer, L. V.; Castro, V. R. O.; Roitman, R.; Gomes, S. M.; *Contribuição ao Estudo da Torta de Mamona*, Departamento de Imprensa Nacional: Rio de Janeiro, 1966.
- Abdalla, A. L.; Silva Filho, J. C.; Godoi, A. R.; Carmo, C. A.; Eduardo, J. L. P. *R. Bras. Zootec.* **2008**, *37*, 260. [CrossRef]
- Rangel, L. P.; Peres, S.; Castelletti, C. E. M.; Almeida, C. H. T.; *Resumo do I Congresso Brasileiro de*

Mamona, Campina Grande, Brasil, 2004.

<sup>7</sup> Almeida, C. H. T.; Amorim, H.; Castelletti, C. E. M.; Peres, S.; *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, Brasil, 2006, vol. II, pag 68.

<sup>8</sup> Meira, J. A.; Camilios Neto, D.; Mitchell, D. A.; Ramos, L. P.; Krieger, N.; *Resumo do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília, Brasil, 2007.

<sup>9</sup> Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. *Quim. Nova* **2009**, 32, 639. [[CrossRef](#)]

<sup>10</sup> Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.; Sutterlin, W.R.; Suppes, G. J. *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 225. [[CrossRef](#)]

<sup>11</sup> Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Gambetta, R.; Fadigas, J. C. *BR PI 0806337-0*, **2008**.

<sup>12</sup> Mota, C. J. A. *Periódico Tchê Química* **2006**, 3, 6. [[CrossRef](#)]

<sup>13</sup> Karinen, R.S.; Krause, A.O.I. *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 128. [[CrossRef](#)]

<sup>14</sup> da Silva, C. R. B.; Gonçalves, V. L. C.; Lachter, E. R.; Mota, C. J. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 201. [[CrossRef](#)]

<sup>15</sup> Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A. *Catal. Today* **2008**, 133, 673. [[CrossRef](#)]

<sup>16</sup> Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. *Catal. Commun.* **2010**, 11, 1036. [[CrossRef](#)]

<sup>17</sup> Garcia, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Garrido, A.; Peinado, J. *Energy Fuels* **2008**, 22, 4274. [[CrossRef](#)]

<sup>18</sup> Ciriminna, R.; Palmisano, G.; Della Pina, C.; Rossi, M.; Pagliaro, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6993. [[CrossRef](#)]

<sup>19</sup> Luc Dubois, J.; Duquenne, C.; Holderich, W.; *FR 2 882 052 A1*, **2005**.

<sup>20</sup> Hsu, Y. C.; Ruest, D. A.; *US 5 637 766*, **1997**.

<sup>21</sup> Silva, P. H. R.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6225. [[CrossRef](#)]

<sup>22</sup> Mota, C. J. A.; Da Silva, C. X. A.; Rosenbach Jr, N.; Costa, J.; Da Silva F. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2733. [[CrossRef](#)]

<sup>23</sup> da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. *Green Chem.* **2009**, 11, 38. [[CrossRef](#)]