

MAPEAMENTO TECNOLÓGICO ACERCA DA UTILIZAÇÃO DO SOAPSTOCK, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS

Landson Soares Marques¹

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo possibilitar uma maior compreensão acerca das tecnologias já existentes referentes à utilização do Soapstock, co-produto da produção do biodiesel, promovendo um entendimento maior sobre o depósito das patentes encontradas por países, a evolução anual na deposição das patentes analisadas, a interrelação das patentes com diferentes aplicações que envolvem o soapstock e o que ainda pode ser feito neste setor. Para tanto, realizou-se uma busca por patentes em uma base mundial de acesso livre, usualmente escolhida para varredura de tecnologias. As 212 patentes encontradas mostraram algumas das aplicações possíveis para o Soapstock, métodos de obtenção do mesmo e como modificar algumas de suas propriedades químicas, através de reações. Apesar de o soapstock ser um bom agente remediador devido à algumas de suas características químicas citadas em várias patentes analisadas, observou-se que não foram encontradas patentes na área de remediação de solos utilizando esse co-produto.

Palavras Chave: Soapstock. Biodiesel. Remediação. Solo.

ABSTRACT

This work aims to facilitate a better understanding of existing technologies related to the use of soapstock, a co - product of biodiesel production, promoting a greater understanding of the deposit of patents found by countries, the annual increase in the deposition, and the interrelationship of patents with different applications involving the soapstock and what can still be done in this sector . Therefore, we carried out a search for patents on a worldwide basis free access, usually chosen for scanning technologies. The 212 patents found showed some possible applications for the soapstock, methods of obtaining it, and how to modify some of its chemical properties through reactions. Although the soapstock can be a good remedial agent due to some of its chemical characteristics cited in several patents analyzed, it was

¹ Mestre em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia (Ufba). Doutorando em Engenharia Química pela Ufba. Bacharel em Engenharia de Minas pela Ufba. Prof. da Faculdade de Tecnologia e Ciências da Bahia, FATEC/BA, Brasil. Prof. do Centro Universitário Estácio da Bahia. ale_ribeiro1000@yahoo.com.br

observed that there were no patents in the field of soil remediation using this co-product.

Key words: Soapstock. Biodiesel. Remediation. Soil.

INTRODUÇÃO

A produção do Biodiesel no Brasil é bastante favorecida pela localização geográfica do mesmo. Como este é um país tropical, bem iluminado, possui amplos recursos hídricos e temperaturas médias anuais sem variações muito bruscas na maior parte de suas regiões, ele é propício à plantação de diversas espécies vegetais que podem gerar biodiesel tais como mamona, girassol e soja. A importância da produção de biocombustíveis pode se destacar em alguns fatores, tais como: uma maior independência referente ao petróleo como fonte de combustível; nova utilidade para espécies vegetais e redução na liberação de dióxido de carbono em comparação aos combustíveis derivados do petróleo; entre outros. Para o Brasil, isso significa uma ampliação das possibilidades de produção, uma menor dependência ao custo do petróleo e uma visão mais sustentável para as suas fontes de combustível.

O biodiesel é um éster de ácidos graxos e por se tratar de um combustível de origem vegetal e renovável, este tem sua origem dos óleos vegetais ou gorduras e do álcool que são catalisados normalmente com uso de produtos alcalinos (KOH e NaOH). Esse biocombustível é processado por meio da transesterificação e da esterificação se diferenciando estes processos pela utilização da matéria prima (SUAREZ e MENEGETTI 2007). Por ser um éster derivado da combinação de óleos vegetais ou gorduras e do álcool, a reação não se processa com um rendimento de 100%, assim a reação gera como co-produtos principais a glicerina e resíduos não transesterificáveis (ácidos graxos residuais, catalisador entre outros) (QUINTELLA 2009). O resíduo não transesterificável ou soapstock (borra de refino) é rico em lipídios gerado pelo refino de óleos vegetais e representa cerca de 6% do óleo bruto processado (WANG 2007).

As matérias-primas utilizadas para produzir o biodiesel contém essencialmente, triglicerídeos, pequenas quantidades de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, pigmentos, esteróis e tocoferóis, além de traços de algumas outras substâncias e metais (DOWD, 1996). Antes de este óleo passar pelo processo de

transesterificação ele passa por um processo de refino que envolve 2 etapas; a degomagem - consiste na remoção de gomas (fosfatídeos hidratáveis), ceras e substâncias coloidais e neutralização - consiste na remoção dos ácidos graxos livres com NaOH (convertido em sabões). Entretanto este processo gera como subproduto o soapstock (borra de refino) que é basicamente tratado como rejeito (MANEERAT, 2004). A borra oleosa é composto basicamente de gomas, triglicerídeos, sabão e NaOH (vindo do processo de neutralização) (KING, 1998).

Como em média para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas. Além disso, a glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel apresenta algumas impurezas que tornam esse subproduto inadequado para uso direto da indústria de cosméticos, e a sua purificação tem um custo mais elevado do que a obtenção da glicerina por outras fontes. A implementação da produção de biodiesel deverá saturar o mercado com glicerina, desta maneira seu valor agregado é diminuído, hoje em torno de US\$ 1,000. 00 a tonelada. Além disto, o uso da glicerina bruta (subproduto da produção de biodiesel) sem purificação adicional barateia a sua utilização (MELO, 2011).

A utilização de resíduos de gordura vegetal oriundos de frituras – OGR como matéria-prima para o biodiesel já possui viabilidade técnica comprovada em laboratório (HOCEVAR, 2005). Estes resíduos de base orgânica apresentam componentes possivelmente tóxicos, porém são utilizados como acompanhantes de adubos minerais ou orgânicos.

A glicerina assim que é purificada pode ser utilizado diretamente como medicamento ou como insumo na indústria de fertilizantes, alimentícia, como espessante e umectante ou petroquímica por meio da sua oxidação ou redução (JOHNSON 2007). Estudos mostraram também que a glicerina se comportou como um ótimo fluido de injeção para a recuperação avançada de petróleo. Já o soapstock, não apresenta tanta utilidade assim, seu destino está mais associado ao acompanhamento de adubos minerais ou orgânicos. Pelo seu auto poder oxidativo, o soapstock poderia ser utilizado na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de combustíveis.

A contaminação de solos por hidrocarbonetos derivados de combustíveis é uma questão ambiental relevante no cenário atual. O contato direto de efluentes líquidos e resíduos sólidos no solo é a principal fonte de contaminação das águas

subterrâneas. As principais fontes de contaminação do solo por poluentes orgânicos são os vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem e as empresas retalhistas de abastecimento (CHIARANDA, 2011). Quando o contaminante orgânico entra em contato com o solo ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos. Por possuir espaços vazios o solo tem a capacidade de filtrar, reter ou liberar as substâncias presentes no óleo. Uma maior ou menor retenção de poluente vai depender do tipo de solo, pois suas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade química por diversos compostos (MEYER, 2011), dessa forma se faz necessário o uso de processos mais eficientes e baratos para a remoção desses contaminantes. Apesar de uma série de estudos acerca dos métodos de remediação (GHISELLI, 2001), a baixa eficiência de muitos revela a necessidade de desenvolver pesquisas inovadoras que aprimorem as técnicas já existentes, fazendo com que exista uma relação mais aceitável do custo-benefício. Além disso, cada caso requer um estudo antecipado para avaliar o contaminante, as características do ambiente, custo e o tempo que se deseja recuperar o solo, para assim, utilizar o método mais apropriado para cada situação.

Dentre os processos de remediação de solo mais utilizados, o segundo mais viável economicamente é a lavagem ou soil washing (SANCHES, 2009). Esse processo realiza a separação dos contaminantes presentes no solo por meio da lavagem do mesmo com algum fluido, através da aplicação de energia mecânica (pressão). Esse processo pode ocorrer *in-situ* e *ex-situ*. Muitos fluidos de lavagem são desenvolvidos com o objetivo de diminuir a tensão interfacial do contaminante com a fase sólida do solo e aumentar a degradação do poluente (CHU, 2003).

O objetivo desse mapeamento tecnológico é avaliar o cenário atual do depósito de patentes referente a utilização do soapstock, dando uma maior visão sobre como este é utilizado, a produção de tecnologias e a sua utilização na remediação de áreas impactadas por atividades petrolíferas, com isso pode-se chegar à novas ideias para o uso deste.

METODOLOGIA

Saber quais os países que mais possuem patentes depositadas sobre o co-produto soapstock, bem como os anos em que foram depositadas mais patentes e as empresas que mais se destacam no desenvolvimento de técnicas relacionadas a

esse assunto é de grande interesse, não só para a indústria, mas também para a pesquisa, que busca cada vez mais desenvolver tecnologias para a utilização desse co-produto.

Para adquirir informações, foram feitas consultas a bases de patentes, através da base European Patent Office (EPO) que é uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para varredura de tecnologias. A estratégia de busca de patentes deve ser tal que permita abranger todas as patentes focadas no assunto sem crescer de outras que possam interferir nos resultados. Para isso foi feito um escopo combinando diversas palavras-chave e códigos, como mostra o Quadro 1. Como existem poucas patentes depositadas sobre o assunto soapstock, a pesquisa foi realizada utilizando o número total de patentes encontradas referentes a esse co-produto, totalizando 212 documentos analisados.

Quadro 1. Escopo de pesquisa.

soapstock*	biodegradation*	surfactant*	oil*	recover*	remediation*	contamination*	crude oil*	petrol*	chromatography*	spectrofluorimetry*	fluorescence*	soil*	biodies*	transesterification*	saponification*	glycerin*	water*	bioremediation*	microorganism*	clay*	sand*	diesel*	B09C1	C10L1	G01N21	C10G1	C11B13	C11C3	C11B3	C02F1	Termo de ligação	Patentes Encontradas
x																															Não tem	212
x	x																														and	0
x		x																													and	4
x			x																												and	128
x				x																											and	26
x					x																										and	1
x						x																									and	3
x							x																								and	24
x								x																							and	6
x									x																						and	0
x										x																					and	0
x											x																				and	0
x												x																			and	5
x													x																		and	8
x														x																	and	1
x															x																and	8
x																x															and	4
x																	x														and	60
x																		x													and	3
x																			x												and	1
x																				x											and	2
x																					x										and	1
x																						x									and	6
x																							x								and	2
x																								x							and	4
x																									x						and	0
x																										x					and	0
x																												x			and	59
x																													x		and	11
x																													x		and	62
x																														x	and	2

B09C1 - *Reclamation of contaminated soil;*

C10L1 - *Liquid carbonaceous fuels;*

C10G1 - *Production of liquid hydrocarbon mixtures from oil-shale, oil-sand, or non-melting solid carbonaceous or similar materials, e.g. wood, coal (mechanical winning of oil from oil-shales, oil-sand, or the like B03B);*

G01N21 - *Investigating or analysing materials by the use of optical means, i.e. using infra-red, visible, or ultra-violet light (G01N3/00 to G01N19/00 take precedence; measuring stress in general G01L1/00; optical elements of measuring instruments G02B);*

C11B13 - *Recovery of fats, fatty oils, or fatty acids from waste materials (mechanical separation from waste water);*

C11C3 - *Fats, oils, or fatty acids by chemical modification of fats, oils, or fatty acids obtained therefrom;*

C11B3 - *Refining fats or fatty oils;*

C02F1 - *Treatment of water, waste water, or sewage.*

RESULTADOS E DISCUSSÃO

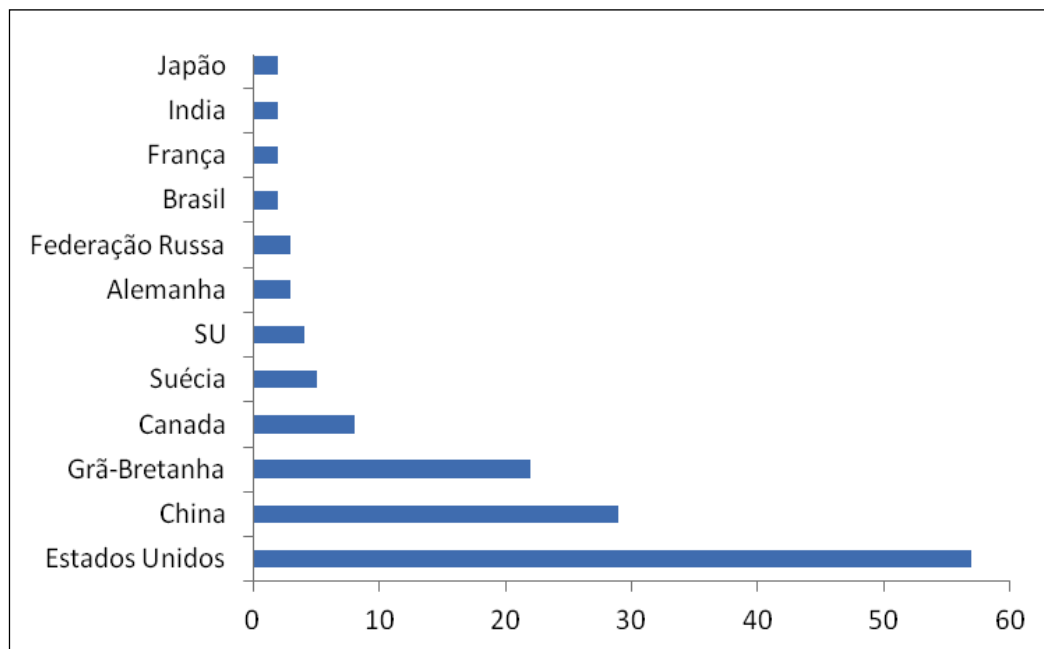
Dentre as patentes analisadas, podemos perceber, através da Figura 1 que os Estados Unidos representa o país que mais deposita com cerca de 38% do total de patentes já depositadas no mundo. Representa também 41% dos 12 países que mais patenteiam na área em estudo. Seguidos da China (21%), da Grã-Bretanha (16%), do Canadá (6%), da União Soviética (SU) e Federação Russa (5%), da Suécia (4%), da Alemanha (2%) e Brasil, França, Índia e Japão (1% - cada).

Os Estados Unidos, a China e Grã-Bretanha merecem destaque, já que juntos representam aproximadamente 78% de todo avanço tecnológico presente. Isto se deve a cultura de grande utilização e consequente tratamento dos óleos vegetais, tanto para fins alimentícios como medicinais. Os Estados Unidos por ser o maior produtor de soja do mundo, produz mais de 81 milhões de toneladas por ano.

Um exemplo é a China, que importa grãos de soja (60 milhões de toneladas em 2012/2013 e uma previsão de 70 milhões para 2013/2014, óleo bruto da soja e até mesmo a soja triturada de países como o Brasil e vende o óleo já processado na forma refinada ou em produtos que utilizam como matéria prima na sua composição,

com isso a necessidade de desenvolver várias tecnologias no processamento do óleo bruto importado (DESENVOLVIMENTO, 2002).

Figura 1- Depósito de patentes por países.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

Como toda a produção de óleo refinado produz um co-produto, o soapstock, então pode-se afirmar que esse grande processamento gera uma alta produção do mesmo, devido ao grande volume processado de óleo bruto por esses países. Observa-se ainda que esse co-produto gera um passivo ambiental, devendo ser reaproveitado como matéria prima de outro produto com valor agregado ou utilizado como produto com potencial impacto mercadológico.

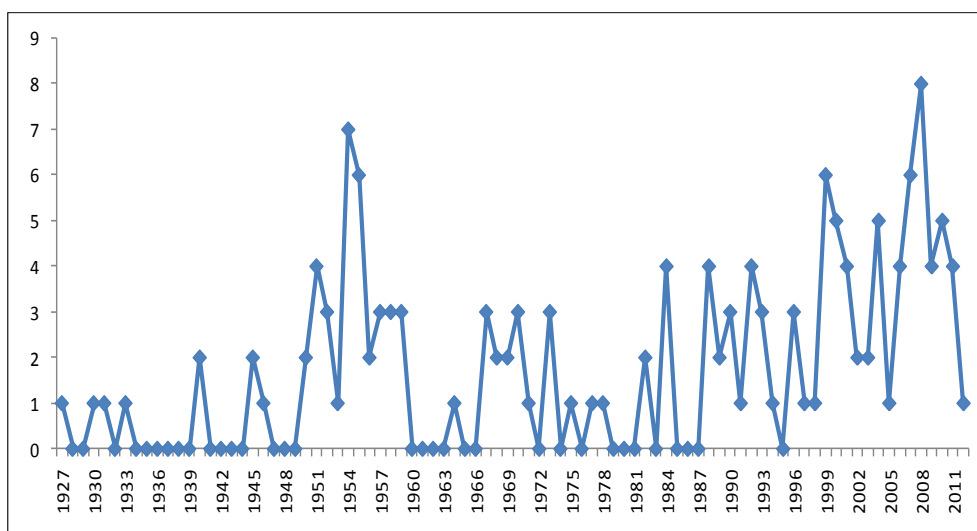
Observa-se também que muitos processos produtivos de obtenção de biodiesel necessitam de pré-tratar a matéria prima oleosa para evitar o entupimento das tubulações, provocando com isso longas e numerosas paradas da planta para manutenção ou troca da tubulação, a este processo de pré-tratamento se dá o nome de degomagem. O processo de degomagem gera como resíduo principal o soapstock.

Então países como os estados Unidos, Japão e Canadá conhecidos produtores de biodiesel eles geram também soapstock e glicerina em abundancia devido ao grande volume de biodiesel produzido. Isso causa uma forte necessidade de desenvolver por parte desses países novas tecnologias, e investigações de

novas aplicações, para essa grande demanda de co-produtos gerados (JONHSON, 2007).

Através da figura 2 podemos perceber claramente dois picos, onde a deposição das patentes é máxima. O primeiro pico ocorre na década de 50, logo após a segunda guerra mundial, onde houve um aumento da mecanização rural. Sob a ação conjugada do Estado, das indústrias agroalimentares e de uma camada de agricultores "empresariais", o setor agrícola ganha espaço no sistema econômico, nesse sentido, leis são impostas nesses países visando transformar a agricultura, tradicional, em atraso, em setor "moderno", participando do crescimento econômico nacional. Atrelado a esse crescimento, houve um aumento no depósito de patentes sobre a aplicação da borra de refino em setores variados. O segundo pico ocorre entre 2004 e 2010. Em 2004, o governo federal lançou em dezembro o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) para incentivar a introdução do biocombustível na matriz energética nacional. Inicialmente as refinarias e distribuidoras foram autorizadas a adicionar 2% de biodiesel ao diesel (B2). A partir de 2008, o percentual passaria a ser obrigatório, exigindo uma produção de mais de 800 milhões de litros de biodiesel ao ano. Também outros países incentivaram a introdução de biocombustíveis e com o aumento da produção mais soapstock passou a ser produzido, e assim houve-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para tornar esse co-produto viável economicamente.

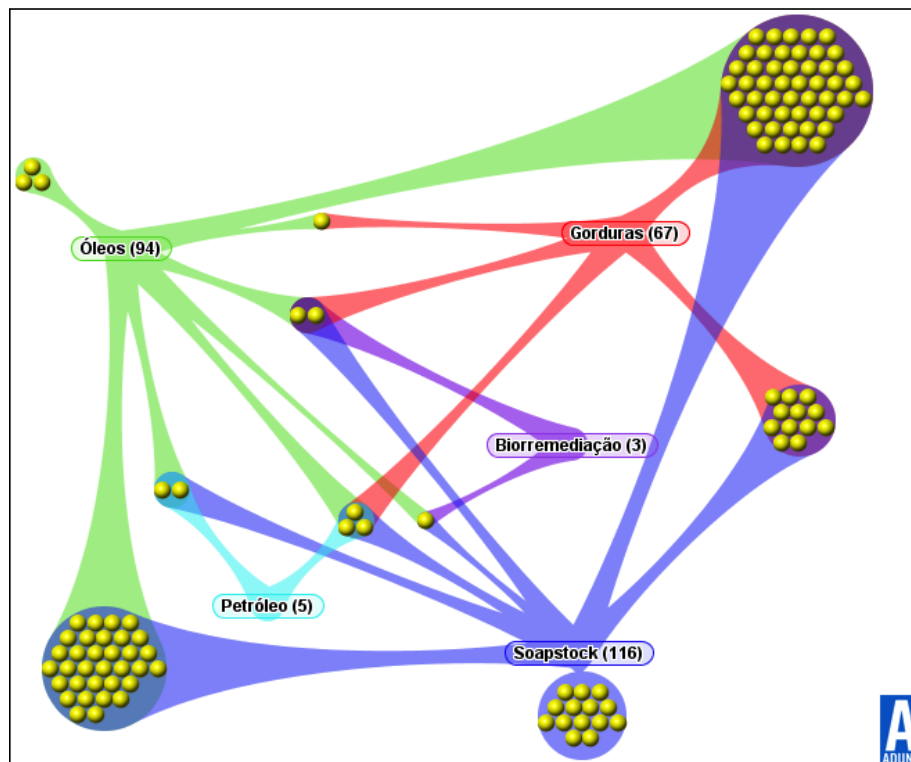
Figura 2 - Evolução anual na deposição das patentes (1927-2011)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

Analisando as patentes depositadas sobre a utilização do soapstock, percebeu-se a interrelação entre as mesmas com diferentes aplicações, como mostra a Figura 3. Observa-se que a borra de refino é utilizada em diversos setores, mas o que mais chama a atenção é que só existe apenas uma patente referente a utilização do soapstock na área de remediação. Essa patente norte americana que foi registrada em 2012, utiliza a borra a partir de um óleo ácido neutralizado para o processo de biorremediação de água contaminada por hidrocarboneto. Essa borra é utilizada para aumentar a população de um microorganismo específico que irá acelerar a degradação do contaminante. Apesar de o soapstock ser um bom agente remediador, devido à algumas de suas características químicas citadas em várias patentes analisadas, percebe-se que não há nenhuma patente depositada que utilize o soapstock, co-produto da produção do biodiesel, no processo de remediação de solo.

Figura 3 - Interrelação das patentes com diferentes aplicações que envolvem o soapstock.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

A falta de estudos para verificar a viabilidade técnica e econômica da utilização do soapstock na remediação de áreas impactadas por atividades petrolíferas mostra a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nessa área. Para a utilização desse co-produto no solo, serão necessários a análise de alguns parâmetros: o tamanho da granulometria e distribuição da densidade granulométrica do solo; a distribuição das substâncias nocivas em função da densidade granulométrica e tamanho da granulometria; a parcela de substâncias nocivas solúveis em água e composição mineral do solo.

Para esse novo campo de pesquisa, o processo de remediação conhecido por *soil washing* poderia ser estudado utilizando como fluido de deslocamento o soapstock, pois é um processo rápido e com uma elevada capacidade de carga.

CONCLUSÃO

O Brasil é bastante favorecido pela localização geográfica e por recursos naturais. Na maior parte de suas regiões, ele é propício à plantação de diversas espécies vegetais que podem gerar biodiesel, tais como mamona, girassol e soja. Esses fatores tornam o país um ótimo produtor de biocombustíveis, diminuindo a poluição decorrente da queima de combustíveis fósseis não renováveis e a dependência do petróleo. No entanto junto a essa produção, co-produtos são gerados, como a glicerina e o soapstock. Esse último co-produto foi bastante estudado pelos Estados Unidos e pela Grã-Bretanha já que juntos representam aproximadamente 78% de todo avanço tecnológico presente. Isto pode estar associado a grande utilização dos óleos vegetais, tanto para fins alimentícios como medicinais. Os Estados Unidos por ser o maior produtor de soja do mundo, produz mais de 81 milhões de toneladas por ano desses óleos. De acordo com a pesquisa analisada entre 2004 e 2010, houve um maior depósito de patentes sobre o assunto soapstock. Tal fato ocorreu devido ao incentivo dos governos na introdução do biocombustível nas matrizes energéticas nacionais.

Através da interrelação das patentes analisadas com diferentes aplicações que envolvem o soapstock, observou-se que a borra de refino é utilizada em diversos setores, mas só existe apenas uma patente referente a utilização do soapstock na área de remediação. Essa patente utiliza a borra no processo de biorremediação de água contaminada por hidrocarboneto. Porém, apesar de o

soapstock ser um bom agente remediador, devido à algumas de suas características químicas citadas em várias patentes analisadas, percebe-se que não há nenhuma patente depositada que utilize o soapstock, co-produto da produção do biodiesel, no processo de remediação de solo. A falta de estudos para verificar a viabilidade técnica e econômica da utilização do soapstock na remediação de áreas impactadas por atividades petrolíferas mostra a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nessa área.

REFERÊNCIAS

CHIARANDA, H. S. Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20). 2011. 221f. **Tese** (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CHU, W. **Remediation of Contaminated Soils by Surfactant – Aided Soil Washing**. 6 p. 2003.

DESENVOLVIMENTO. Disponível em:

http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1196772978.pdf. Acesso em: 10 out. 2013.

DOWD, M.K., **Composition Characterization of Cottonseed Soapstocks**. 9 p. 1996.

GHISELLI, G. Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados Utilizando Reagente de Fentron. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual de Campinas. 2001.

HOCEVAR, L. Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. In: **Congresso Brasileiro de plantas oleoginosas, óleos, gorduras e biodiesel**. 2. Universidade Federal de Lavras e Prefeitura Municipal de Varginha. Lavras, MG, 2005.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. **The Glycerin Glut**: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. *Environmental Progress*, 26, 4, 2007.

KING, J.W. et al. Total Fatty Acid Analysis of Vegetable Oil Soapstocks by Supercritical Fluid Extraction/Reaction. **Food Quality and Safety Research**. 5 p. 1998.

MANEERAT, S. Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources. **Songklanakarin J. Sci. Techonlogy.**, 27(3): 675-683 p. 2005.

MELO, E. G. V. Avaliação da glicerina bruta na estimulação de bactérias hidrocarbonoclásticas para remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos. 2011. 68 f. **Dissertação** (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2011.

MEYER, D.D. Avaliação da biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel (B0, B20 e b100) em dois solos com diferentes granulometrias. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.

QUINTELLA, C. M. et al. **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria**: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 793-808, 2009.

SANCHES, V.L. Remediação de Solos da Formação São Paulo Contaminados por Vapores de Gasolina. **Dissertação de mestrado**. 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º Aniversário do biodiesel em 2007**: evolução histórica e situação atual no brasil *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 2068-2071, 2007.

WANG, Z-M.; LEE, J-S.; PARK, J-Y.; WU, C-Z.; YUAN, Z-H.. *Chem. Eng.*, 24(6), 1027-1030, 2007.