



# APLICAÇÕES ALTERNATIVAS PARA O GLICEROL OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Márrio Cássio do Amaral Silva

**Monografia em Engenharia Química**

Orientador

Professor Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

**Dezembro de 2021**

# APLICAÇÕES ALTERNATIVAS PARA O GLICEROL OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

*Márrio Cássio do Amaral Silva*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Carlos Alberto das Chagas Jr., D.Sc.

---

Isabelli Dias Bassin, D.Sc.

Orientado por:

---

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2021

Ficha catalográfica

Silva, Márrio Cássio do Amaral

Aplicações alternativas para o glicerol obtido a partir do processo de produção do biodiesel / Márrio Cássio do Amaral Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

ix, 84 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientador: Robinson Luciano Manfro

1. Glicerol. 2. Biodiesel. 3. Aplicações. 4. Conversão. 5. Catalisadores. 6. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 7. Robinson Luciano Manfro. I. Aplicações alternativas para o glicerol obtido a partir do processo de produção do biodiesel.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado condições de passar pelas adversidades que enfrentei e por ter colocado pessoas excepcionais em minha vida, que de alguma forma, contribuíram e torceram por mim. Agradeço aos meus professores, em especial, ao meu orientador Robinson Luciano Manfro, pela compreensão e sem o qual esta monografia não seria possível. Agradeço a todas as pessoas com que tive contato e troquei experiências. Sou muito grato a todos os meus amigos espalhados pelo Brasil afora, aos amigos que ganhei no CEFET e aos amigos que caminharam comigo durante a graduação, não faltaram ocasiões em que comemoramos vitórias e ajudamo-nos, uns aos outros, nos momentos de dificuldade. Também sou muito grato aos meus sogros e aos meus pais pelo apoio e aos companheiros de trabalho que acreditaram no meu potencial profissional. E também, sou muito grato à minha esposa Vanessa, por todo apoio incondicional e por estar sempre ao meu lado. Sou muito grato a todos, que de alguma forma participam/participaram da minha história. Se eu cheguei até aqui, foi por causa de todos vocês, obrigado.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **APLICAÇÕES ALTERNATIVAS PARA O GLICEROL OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Márrio Cássio do Amaral Silva

Dezembro, 2021

Orientador: Prof. Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

A preocupação mundial em reduzir os problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis é um dos motivos que incentiva a indústria de biocombustíveis, entre eles, o biodiesel. Este trabalho inicia-se com uma abordagem sobre o crescimento da indústria do biodiesel, apresentando histórico breve e avanços na legislação brasileira. A história conta que em momentos de crise no mercado de petróleo, a procura por combustíveis alternativos se intensificava, mas com a normalização do mercado, a pesquisa e desenvolvimento reduzia com o passar dos anos, mas o interesse atual é por questões ambientais. A legislação avança de modo a suprir a demanda, determinando especificações e limites de uso conforme testes realizados são aprovados. Incertezas atuais, provocadas pela crise econômica brasileira prejudicam este crescimento. Este trabalho apresenta um lado negativo da produção do biodiesel em larga escala, pelo processo de transesterificação, que é a produção do glicerol como coproduto. Assim, com o aumento da produção do biodiesel, há um concomitante aumento no volume de glicerol obtido, o que tem gerado um excesso de glicerina no mercado. Grandes produtores conseguem purificar a glicerina após o fim da linha de produção do biodiesel, transformando-o em um produto de maior valor agregado, entretanto é um processo demasiado caro para pequenos e médios produtores de biodiesel. Aplicações alternativas para o uso e conversão do glicerol são descritas neste trabalho. O desenvolvimento de processos que consigam transformar o glicerol em produtos de maior valor agregado, é considerado como opção para agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, e além disso, produzir compostos que tradicionalmente possuem dependência petroquímica.

## ABSTRACT

### **ALTERNATIVES APPLICATIONS FOR GLYCEROL BY BIODIESEL PRODUCTION PROCESS**

Márrio Cássio do Amaral Silva

December, 2021

Advisor: Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

The worldwide concern to reduce the environmental problems caused by fossil fuels is one reason that encourages the biofuel industry. Biodiesel is one of the biofuels. This monography begins with an approach about the increase of the biodiesel industry, presenting a brief history and advances in Brazilian legislation. In history, when there are moments of crisis in the oil market, the research for alternative fuels increases, but when the market turns in normal status, the research and development decrease year by year. The current interest is for environmental questions. The legislation advances to supply the demand. The specifications and limits are set after tests are approved. The real uncertainties caused by the Brazilian economic crisis hinder this growth. This work presents a downside of biodiesel production on a large scale by the process of transesterification, which is the production of glycerol as a co-product. With the increase in biodiesel production, there is a concomitant increase in the glycerol obtained, which has generated an excess of glycerin in the market. Large producers can purify glycerol after the biodiesel production line, producing products with significant commercial value. However, it is an expensive way for small and medium producers. Alternative applications for the use and conversion of glycerol are described in this work. The development of processes that can transform glycerol into products with higher value-added has been considered as an option to add value to the biodiesel production chain and, in addition, to produce compounds that traditionally have petrochemical dependence.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução.....</b>	<b>10</b>
I.1 – Objetivo .....	11
<b>Capítulo II – Revisão sobre o Biodiesel .....</b>	<b>12</b>
II.1 – Histórico breve do biodiesel .....	12
II.2 – Legislação Brasileira e Mercado Nacional .....	14
II.3 – Processo de produção de biodiesel .....	19
<b>Capítulo III – O glicerol.....</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo IV – Aplicações alternativas para o glicerol proveniente da produção do biodiesel .....</b>	<b>29</b>
IV.1 – Propanodióis .....	30
IV.2 – Acetol e acroleína.....	34
IV.3 – Ácido Acrílico.....	37
IV.4 – Epicloridrina .....	39
IV.5 – Etileno glicol.....	41
IV.6 – Óxido de propileno.....	43
IV.7 – Carbonato de glicerol.....	44
IV.8 – Etanol .....	48
IV.9 – Gliceraldeído e 1,3-dihidroxicetona.....	50
IV.10 – Formação de cetais e acetais de glicerol .....	53
IV.11 - Éteres de glicerol .....	58
IV.12 - Ésteres de glicerol.....	61
IV.13 – Hidrogênio e gás de síntese.....	63
IV.14 – Ácido Lático.....	66
IV.15 – Outras aplicações .....	69
<b>Capítulo V – Considerações finais .....</b>	<b>71</b>
<b>Capítulo VI – Conclusão .....</b>	<b>74</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação do biodiesel .....	15
Tabela 2 - Evolução da adição obrigatória de biodiesel .....	16
Tabela 3 - Evolução do volume arrematado e preço do Biodiesel no Brasil.....	18
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol .....	21
Tabela 5 - Valores e variações de componentes e pH da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel do Brasil. ....	24
Tabela 6 - Vantagens e desvantagens em técnicas de purificação do glicerol. ....	27
Tabela 7 - Commodities que podem ser obtidas a partir do glicerol. ....	30
Tabela 8 - Produção mundial de etanol (milhões de litros).....	49
Tabela 9 - Comparação entre principais processos termodinâmicos para o glicerol.....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Principais matérias-primas utilizadas para a fabricação do Biodiesel (B100) de 2010 a 2019 no Brasil. ....	19
Figura 2 - Reação de transesterificação em meio alcalino. ....	20
Figura 3 - Síntese do glicerol a partir do propileno. ....	22
Figura 4 - Estimativa da distribuição percentual das aplicações usuais da glicerina. ....	23
Figura 5 - Glicerina produzida na geração de Biodiesel (B100). ....	25
Figura 6 - Exportação de glicerina produzida no Brasil. ....	25
Figura 7 - Exemplo de fluxograma de processo. ....	26
Figura 8 - Aplicações do 1,3-propanodiol no mercado global. ....	31
Figura 9 - Produtos da hidrogenólise do glicerol por meio de catalisador heterogêneo. ....	33
Figura 10 - Rotas reacionais de acordo com propriedades ácidas e básicas dos catalisadores. ....	34
Figura 11 - Conversão do Glicerol em acroleína e acetol por desidratação. ....	35
Figura 12 - Etapas da desidratação oxidativa do glicerol. ....	38
Figura 13 - Etapas reacionais da síntese da epicloridrina a partir do Glicerol. ....	41
Figura 14 - Hidrocraqueamento do glicerol. ....	43
Figura 15 - Equilíbrio termodinâmico 1,2-propanodiol e óxido de propileno. ....	44
Figura 16 - Transesterificação do Glicerol com carbonatos orgânicos. ....	45
Figura 17 - Formação de carbonato de glicerina a partir de glicerina e uréia. ....	47
Figura 18 - Formação do carbonato de glicerina por meio da reação do glicerol com CDI. ....	47
Figura 19 - Produtos da fermentação do glicerol. ....	50
Figura 20 - Reação de oxidação seletiva do glicerol em gliceraldeído e coprodutos. ....	52
Figura 21 - Reação de bioconversão do glicerol em 1,3-dihidroxiacetona. ....	53
Figura 22 - Reação de acetilação e cetilação. ....	55
Figura 23 - Estruturas de 1,3-dioxano e 1,3-dioxolano formadas. ....	56
Figura 24 - Éteres de glicerol formados a partir da reação com isobuteno. ....	59
Figura 25 - Éteres de glicerol formados a partir da reação com etanol. ....	59
Figura 26 - Reação de Williamson utilizando glicerina de biodiesel. ....	60
Figura 27 - Fórmula geral dos oligômeros de glicerol. ....	60
Figura 28 - Esterificação direta do glicerol. ....	62
Figura 29 - Rotas de produção do ácido lático. ....	68

## Capítulo I – Introdução

A necessidade de diminuir a emissão de gases poluentes, devido às diversas mudanças climáticas relacionadas ao efeito estufa, provocadas pelo consumo crescente de combustíveis derivados do petróleo, tem motivado a busca por combustíveis de fontes renováveis (CHAVES; GOMES, 2014). Entre os tipos de biocombustíveis há o etanol produzido por milho, trigo ou beterraba e o biodiesel (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). O etanol é produzido em larga escala, a partir da cana-de-açúcar no Brasil e a partir do milho nos Estados Unidos. Já o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes espécies oleaginosas, entre elas mamona, dendê, girassol, babaçu, soja e algodão, além da cana-de-açúcar, de biomassa florestal e de outras fontes de matéria orgânica, inclusive de origem animal, como sebo bovino, suíno e de aves (CHAVES; GOMES, 2014).

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos, etílicos ou propílicos, obtidos através dos processos de esterificação ou transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol ou propanol, entre outros) com o uso de um catalisador, geralmente básico. É um combustível menos poluente que o diesel convencional e apresenta grande potencial de substituí-lo, possui baixo teor de enxofre, emite menos partículas nocivas como hidrocarbonetos e dióxido de carbono. O biodiesel também apresenta performance similar ao óleo diesel, é biodegradável e não tóxico (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). O biodiesel emite, aproximadamente, a mesma quantidade de dióxido de carbono absorvida durante o cultivo do vegetal de origem e não possui componentes carcinogênicos (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação, onde um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool metílico ou etílico (geralmente), em presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Como produtos, são gerados três mols de éster e um mol de glicerol. O segundo processo mais utilizado é a esterificação de ácidos graxos, em conjunto com processos híbridos, já que ácidos graxos possuem alto valor agregado, matéria-prima que é incompatível com a indústria dos biocombustíveis, pois torna o processo oneroso. Neste processo, empregando-se catálise ácida, um mol de ácido graxo reage com um mol de álcool e o glicerol não é produzido. Outros processos combinados também existem para viabilizar a produção de biodiesel e reduzir os pontos negativos de cada processo isolado, os processos híbridos são: esterificação seguida de

transesterificação, esterificação simultânea à transesterificação e hidrólise seguida de esterificação ou hidroesterificação (RAMOS *et al.*, 2011).

O glicerol gerado pelo processo de transesterificação é um resíduo industrial e segundo a Norma Regulamentadora N°25, de 8 de junho de 1978 da ENIT (Escola Nacional da Inspeção do Trabalho), “os resíduos devem ser adequadamente coletados, acondicionados, armazenados, transportados, tratados e encaminhados à adequada disposição final pela empresa”. Porém não há uma legislação específica para a destinação do glicerol.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, institui normas e providências sobre resíduos sólidos gerados no Brasil, sendo os resíduos líquidos definidos no parágrafo XVI do Art. 3º: “líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.”. A legislação é branda e institui, de forma geral, o gerenciamento de resíduos (BRASIL, 2010).

Segundo dados do portal COMEXSTAT, do MDIC (Ministério da Indústria e Comércio Exterior), o valor médio para o glicerol em exportação é de US\$ 0,34/kg em fevereiro de 2020. Este valor baixo é relativo aos valores dados pelo levantamento da ANP para 2014, US\$ 0,337/kg (DUTRA *et al.*, 2014). O glicerol possui valor agregado apenas quando está purificado, mas fazer isto torna-se oneroso e inviável para o mercado dos biocombustíveis, pois aumentaria o custo do processo do biodiesel e não há mercado suficiente para um grande volume de glicerol refinado (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Pesquisas vem sendo desenvolvidas visando desenvolver aplicações nobres para o glicerol, desta forma estariam agregando valor à cadeia produtiva do biodiesel, bem como resolvendo o problema do excesso de glicerol (MOTA; PESTANA, 2011). Entre uma das soluções está a conversão deste, por meio de processos catalíticos em outros produtos de maior valor agregado.

## I.1 – Objetivo

Neste trabalho será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o glicerol. Sendo apresentados estudos que apontam alternativas de aplicação para o glicerol. Entre eles a hipótese de utilizar diretamente o glicerol bruto, coproduto no processo de produção do biodiesel por transesterificação. Esta revisão reunirá informações acerca da evolução da indústria do biodiesel, incluindo:

- Informações de mercado e legislação;
- Aplicações e conversões do glicerol;
  - Relevância de mercado;
  - Aplicabilidade do produto;
  - Catalisadores e resultados reacionais;
  - Pontos negativos envolvidos (quando existirem);
    - Baixa conversão;
    - Baixa seletividade;
    - Separação de produtos e outros.

## **Capítulo II – Revisão sobre o Biodiesel**

### II.1 – Histórico breve do biodiesel

Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel, almejava a criação do motor diesel através do ponto de vista termodinâmico. Diesel não tinha a intenção que o seu motor funcionasse especificamente com óleos vegetais, mas tinha interesse em combustíveis alternativos. Durante a exposição de Paris em 1900, cinco motores diesel foram apresentados, um deles funcionou normalmente por meio da combustão de óleo de amendoim, sem a necessidade de qualquer alteração, enquanto os demais operaram a base de óleo diesel, o uso do óleo de amendoim não foi divulgado durante a exposição, mas informado no diário de Rudolf Diesel (KNOTHE, 2010).

Óleos vegetais foram utilizados como combustíveis em situações emergenciais, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. Países como o Brasil, que proibiu a exportação de óleo de semente de algodão, para inibir a importação de óleo diesel. Também há relatos na Argentina e produção de combustíveis a base de óleos vegetais na China, Índia e Japão durante este período. (KNOTHE, 2010).

O Brasil, durante a década de 1940, iniciou sua busca por fontes de combustíveis alternativos. Há material documentado de muitos estudos que contemplavam o uso de óleos vegetais purificados como babaçu, coco, semente de mamona e semente de algodão. No mesmo período, durante a Segunda Guerra Mundial, a exportação de óleo de semente de algodão, principal óleo vegetal produzido no Brasil nesta época, foi proibida para forçar a queda do seu preço e possibilitar o seu uso como combustível em trens. (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

Em 1942 experimentos foram realizados com óleo vegetal puro e óleo misturado com etanol, com a finalidade de substituir o diesel de petróleo, a viabilidade da utilização destes combustíveis alternativos nos motores diesel foram testadas. Os testes foram realizados com óleo de semente de algodão, óleo de babaçu, óleo de mamona, óleo de mamona misturado com etanol e óleo de babaçu misturado com óleo de mamona e etanol, os resultados obtidos foram satisfatórios. Entretanto, a produção em escala comercial não foi implementada (RICO; SAUER, 2015).

Após o período da Segunda Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial do petróleo, que ocasionou a desvalorização de pesquisas voltadas à produção do biodiesel. Apenas na década de 1980, com a presença das crises mercantis e estruturais, ocorreram novas buscas por meios alternativos de combustível a fim de substituir o petróleo, o biodiesel apareceu como principal alternativa para o diesel (SUAREZ; PLENTZ MENEGHETTI, 2007).

Os elevados preços do barril de petróleo em 1973 e 1979 e o elevado grau de dependência de importação deste recurso em vários países, geraram *déficits* nas balanças comerciais destas nações e impactou o seu desenvolvimento econômico-social. Em 1973, a Guerra de Yom Kippur entre Israel, Egito e Síria emergiu, os países exportadores do oriente médio (possuidores de expressivas reservas), aumentaram o preço do barril de petróleo tipo Árabe Leve em cerca de três vezes e decidiram embargar as exportações para os aliados de Israel, que eram EUA e Holanda. Após cinco anos, ocorreu outro cenário, a vitória da Revolução Iraniana, com este evento, a produção foi cortada em 4 milhões de barris por dia de 1978 a 1981. Os países exportadores criaram estoque, com receio da extensão do conflito alcançar todo o Oriente Médio, deste modo, o preço do barril dobrou de valor de 1978 a 1979 (COSTA, 2017).

Economias importadoras de Petróleo, como o Brasil, foram fortemente impactadas. O déficit comercial gerou aumento na inflação, desemprego e estagnou o crescimento do país. Deste modo, viu-se a necessidade de alternativas para substituir as importações. Entre elas a intensificação nos esforços de exploração off-shore e criação de programas de substituição de derivados do Petróleo, como etanol no Programa Nacional do Álcool – Proálcool e o biodiesel (COSTA, 2017).

Neste mesmo período, em 1980, foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins energéticos (PRO-ÓLEO), que tinha como expectativa compor uma mistura com 30 % em massa de óleos vegetais no diesel comum e substituição total do diesel a longo prazo (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Tais estudos colocaram o Brasil como um

dos pioneiros nas pesquisas com biodiesel, sendo o primeiro a registrar a patente relativa ao seu processo de produção, em 1980. Em 1983, o governo brasileiro, determinou a implantação do Programa de Óleos Vegetais (Projeto Oveg), com o objetivo de testar o uso do biodiesel puro e em diferentes níveis de mistura ao diesel mineral (ABREU; VIEIRA; RAMOS, 2006).

Infelizmente após a queda do preço do petróleo, em 1986, o PRO-ÓLEO foi abandonado. Ao final do século XX, as fomentações sobre impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis acarretaram na retomada da discussão sobre o uso do biodiesel e muitos estudos foram elaborados. Em 2002, o governo brasileiro criou o PROBIODIESEL, que visava a adição crescente de biodiesel ao diesel comum de forma gradual. O PROBIODIESEL previa uma mistura de 5 % em 2005 e mistura de 20 % em 2017, sendo que haviam muitos empecilhos, como a produção de etanol, voltada para uso do etanol combustível e que competiria com a transesterificação com etanol (etanólise), voltada para a produção do biodiesel (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

Experimentos realizados demonstram que, para misturas de óleo diesel com até 20 % de biodiesel, não há necessidade de alterações no veículo ou no motor (COELHO, 2006). Sendo que percentuais acima de 20 % requerem avaliações do desempenho do motor (MARTINEZ, 2014). O MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2018), publicou o relatório de consolidação dos testes para validação da utilização de Biodiesel B15 (Mistura de diesel em 85 % e biodiesel em 15 %, a porcentagem é volumétrica), que no qual algumas empresas voluntárias também testaram o biodiesel B20, sendo a conclusão dos ensaios positivos para a validação do uso do B15 e promissores para futura validação do B20.

Em alguns países já há a utilização do biodiesel em proporções maiores. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel. Nos Estados Unidos, a porcentagem mais utilizada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel (LIMA, 2005, LORENZON, 2021).

## II.2 – Legislação Brasileira e Mercado Nacional

O biodiesel foi introduzido na matriz energética apenas em 2005, através da Lei nº 11.097/2005 (BRASIL, 2005). Em 2008 foi considerado obrigatório 3% de biodiesel no diesel, por meio da Resolução Nº2 de 13/03/2008 do CNPE ( Conselho Nacional de Política Energética) até 01/07/2008 (CNPE, 2008). Ainda em 2008, a Resolução Nº7 de

19/03/2008 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) determinou que de 1º de janeiro de 2010 em diante a adição de biodiesel ao diesel passariam a ser 5% em volume obrigatório (ANP, 2008).

Em 2012 a Resolução ANP N° 14, de 11/05/2012, criou uma especificação do biodiesel para controle de sua qualidade, segundo o Regulamento Técnico ANP N°4/2012 anexado à Resolução (ANP, 2012). A Resolução ANP N° 14, de 11/05/2012 foi revogada pela Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014. A Resolução de 2014 atualizou a especificação, segundo o Regulamento Técnico ANP N°3/2014 (ANP, 2014). A especificação, segundo este regulamento, está na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx	mg/kg	0,20
Contaminação Total, máx	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0
Teor de éster, mín	% m/m	96,5
Cinzas sulfatadas, máx	% m/m	0,02
Enxofre total, máx	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5
Fósforo, máx	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1
Número de cetano	-	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	°C	Depende da UF
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx	% m/m	0,02
Glicerol total, máx	% m/m	0,25
Monoacilglicerol, máx	% m/m	0,70
Diacilglicerol, máx	% m/m	0,20
Triacilglicerol	% m/m	0,20
Metanol e/ou etanol, máx	% m/m	0,20
Índice de Iodo	g/100g	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	8

Fonte: (ANP, 2014).

A Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, impusera a adição de 6 % do biodiesel ao diesel, a partir de 1º de julho de 2014 (BRASIL, 2014). Sendo alterada pela Lei Nº 13.263, de 23 de março de 2016, que impusera aumentos graduais de 8 %, 9 % e 10 %, após 12, 24 e 36 meses depois da promulgação desta Lei (BRASIL, 2016).

A Resolução Nº 16, de 29 de outubro de 2018, autoriza a ANP a fixar até 15 % em volume de biodiesel ao óleo diesel. Porém, em motores que não sofram com a alteração. A autorização ficou condicionada à prévia realização de testes e ensaios – coordenados pelo Ministério de Minas e Energia – em motores, que concluíssem satisfatoriamente por viabilidade técnica. A mesma Resolução impunhou um calendário para a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel (CNPE, 2018), vide Tabela 2.

Tabela 2 - Evolução da adição obrigatória de biodiesel

Data de início do incremento percentual	Percentual mínimo de adição obrigatória % (v/v)
01/06/2019	11
01/03/2020	12
01/03/2021	13
01/03/2022	14
01/03/2023	15

Fonte: (CNPE, 2018).

Em 2019 a Resolução ANP Nº 798, de 01/08/2019, impõe que o produtor de biodiesel é obrigado a adicionar aditivo antioxidante na produção de biodiesel, abrindo espaço para o B15, já que –segundo a própria Resolução - proporções altas de Biodiesel/diesel possuem problemas de oxidação devido à oxidação facilitada do biodiesel e estabelece um novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação a 110°C, de no mínimo 12 horas (ANP, 2019).

Em 01 de março de 2020, foi estabelecido como 12 % o volume obrigatório de biodiesel, o esperado é que o valor máximo suba de 1 em 1 %, a cada mês de março, até 2023 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020). Deste modo, respeitando a Resolução Nº 16, de 29 de outubro de 2018, em 01 de março de 2021 foi estabelecido como 13 % o volume obrigatório de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (ANP, 2021a).

A alta no valor do diesel B ( óleo diesel com adição de biodiesel) justificadas pelo dólar alto e desoneração do diesel A (óleo diesel sem biodiesel) devido ao retorno dos impostos federais, levou ao Governo Federal brasileiro a reduzir o percentual de biodiesel de 13 % para 10 % no 79º Leilão do biodiesel ocorrido em abril de 2021 (RODRIGUES, 2021a). A mesma medida foi mantida para o 80º leilão, a fim de evitar o incremento excessivo no preço final do óleo diesel ao consumidor. A adoção da mesma medida para o 80º leilão foi motivada pela valorização do óleo de soja, combinada com a desvalorização do real frente ao dólar, que impulsionou as exportações de soja e tem encarecido o biodiesel produzido no Brasil (BRASIL, 2021). No 81º leilão foi adotada como obrigatória a mistura em 12 %, a alta nos preços internacionais continuou a impulsionar as exportações de soja do Brasil, encarecendo o seu valor para produção de biodiesel (GLOBO RURAL, 2021). Para o 82º leilão, a mistura fixada foi de 10 %, a redução foi justificada pelos mesmos motivos apontados no 81º leilão, porém não houve redução na tributação sobre o produto que poderia reduzir o impacto sobre o preço final do biodiesel. O 82º leilão será o último público, entretanto a ANP ainda não divulgou o novo modelo de comercialização (RODRIGUES, 2021b). Até 2019, mesmo com a alta do preço do biodiesel, não houve redução no percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel. Na Tabela 3 é possível observar a evolução do preço médio do biodiesel, em função da quantidade leiloadada, desde 2010.

Tabela 3 - Evolução do volume arrematado e preço do Biodiesel no Brasil.

Ano	Preço médio (R\$/m <sup>3</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	
		Valor anual	Ano/Ano anterior (%)
2010	2096,66	2.386.399	-
2011	2237,97	2.672.760	12,0
2012	2443,95	2.717.483	1,7
2013	2123,49	2.917.488	7,4
2014	2007,09	3.419.838	17,2
2015	2153,19	3.937.269	15,1
2016	2591,33	3.801.339	-3,5
2017	2480,59	4.291.294	12,9
2018	2589,52	5.350.036	24,7
2019	2596,94	5.901.104	10,3
2020	3845,94	6.830.353	15,7
2021#	4860,28	3.532.987	-48,3

# Até o 79º leilão, que compreende até o mês de junho de 2021.

Fonte: (ANP, 2020) (ANP, 2021b)

Projeções divulgadas em abril de 2016 pela ANP (sem levar em conta o momento de incertezas atuais), estimam que se não houver investimentos em expansão da produção nacional de diesel e biodiesel, o Brasil terá necessidade de importar cerca de 24,5 bilhões de litros em 2030 para atender ao consumo para veículos de ciclo diesel. Há uma projeção de produção anual de 18 bilhões de litros de biodiesel em 2030 no Brasil. Com uma participação de 3,31% de biodiesel na Matriz Energética, tendo o B20 como mistura mínima obrigatória em 2030. Também se estima que a matriz de matérias-primas seja de óleo de soja (77%), sebo bovino (8%), óleo de palma (8%), outras fontes (7%). Para que a projeção de produção seja alcançada, o parque fabril atualmente instalado deveria ser ampliado, de 2019 até 2030, sendo necessárias 48 unidades de processamento de soja e 59 unidades de biodiesel com capacidade média de produção em 4.000 t/d e 700m<sup>3</sup>/d, respectivamente (TRIGUEIRINHO; MINELLI; TOKARSKY, 2016). Na Figura 1 está o desenvolvimento da matriz de matérias-primas desde 2010 até 2019 (ANP, 2020). Nota-

se a dependência de produção da soja, como matéria-prima majoritária e sensibilidade às oscilações da sua produção e preço.

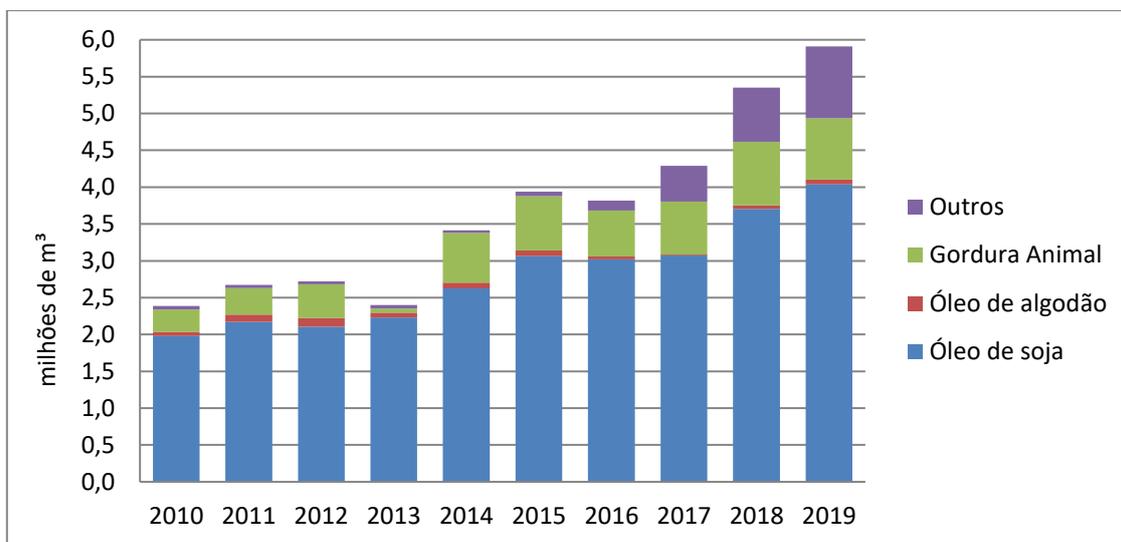


Figura 1 - Principais matérias-primas utilizadas para a fabricação do Biodiesel (B100) de 2010 a 2019 no Brasil.

Fonte: ANP (2020).

### II.3 – Processo de produção de biodiesel

O biodiesel é geralmente produzido através de reatores de mistura em batelada (BSTR – *Batch-Stirred Tank Reactor*). Diversos tipos de sistemas foram estudados visando o desenvolvimento da reação de transesterificação de forma mais rápida e econômica (SILVA, 2010).

A técnica de produção de biodiesel mais empregada é a transesterificação, utilizando catalisador alcalino homogêneo. A produção do biodiesel por meio da transesterificação envolve as etapas de preparar a matéria-prima, reação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, e purificação dos ésteres e do glicerol (ENCARNAÇÃO, 2007).

Na reação de transesterificação, Figura 2, um mol de triacilglicerídeo reage com três mols de um álcool de cadeia curta (geralmente metanol) para produzir três mols de monoésteres graxos e um mol de glicerol. O glicerol é o principal coproduto deste processo. O metanol é o álcool mais utilizado em relação ao etanol, pois: é mais barato, seu intermediário gera menor impedimento estérico e favorece o mecanismo reacional,

possui menor ponto de ebulição e favorece a recuperação do excesso de álcool por destilação (RAMOS *et al.*, 2017).

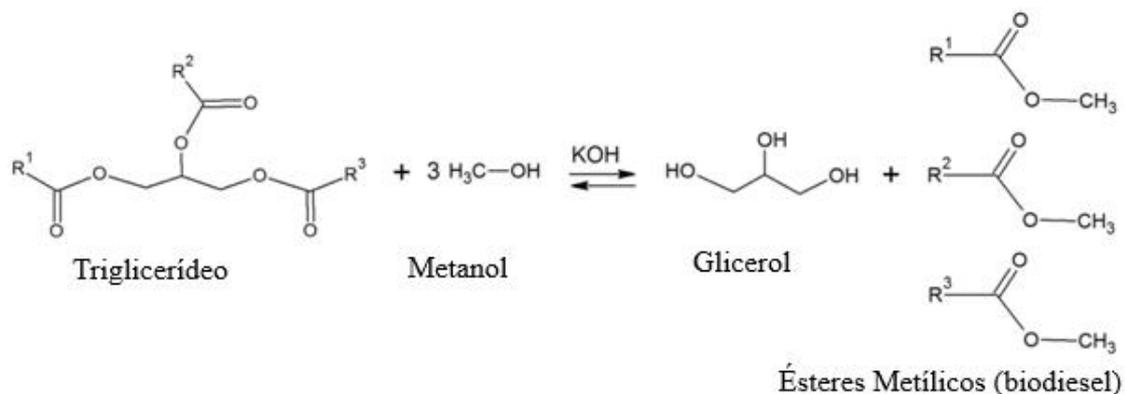


Figura 2 - Reação de transesterificação em meio alcalino.

Fonte: Adaptado de Macedo, Soria e Madeira (2021).

A transesterificação em meio ácido homogêneo necessita de condições mais energéticas. São necessários: temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool, maior excesso de álcool e maior tempo de reação. Sendo recomendada apenas em materiais graxos (matéria-prima) de elevada acidez (RAMOS *et al.*, 2017).

A glicerina obtida após a purificação dos ésteres, apresenta alto grau de impurezas como: água, sais, impurezas da matéria-prima e álcool. A glicerina proveniente da transesterificação básica pode ser recuperada adicionando ácido, sendo posteriormente decantada e centrifugada, ao final possuirá um grau de pureza de 84 %. A purificação também pode ser feita por destilação a vácuo, gerando glicerina de grau farmacêutico com 99 % de concentração, entretanto poucas plantas no mundo realizam este procedimento (ENCARNAÇÃO, 2007).

A crescente produção de biodiesel pelo processo de transesterificação gerou um excesso de oferta do glicerol no mercado nacional, reduzindo o seu preço, pois, aproximadamente, 10 % em massa do óleo vegetal utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina. Vários processos e aplicações estão sendo desenvolvidos para absorver este excedente, agregando maior valor ao material, por beneficiamento ou conversão (SILVA, 2010).

### Capítulo III – O glicerol

O glicerol é um componente dos triglicerídeos, estando ligado a ácidos graxos para formar a molécula, os triglicerídeos são encontrados em gordura animal e óleos vegetais. O glicerol é coproduto da fabricação de biodiesel e sabão. A nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é propano-1,2,3-triol, o nome comercial mais utilizado é glicerina (geralmente com 80 % de glicerol) ou glicerol. É um álcool com três grupos hidroxila, que proporcionam solubilidade em água, etanol e metanol. Quando puro, apresenta-se como líquido incolor e inodoro e altamente viscoso, que não cristaliza mesmo a baixas temperaturas (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Algumas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Valor	Unidade
Massa Molar	92,10	g/mol
Viscosidade	100	cP
Densidade relativa ao líquido à 20°C	1,261	-
Ponto de Fusão	17,9	°C
Ponto de ebulição	290	°C
Ponto de ignição	370,2	°C
Taxa de queima	0,9	mm/min
Calor de combustão	4310	cal/g
Calor latente de vaporização	160	cal/g

Fonte: (CETESB, 2021).

O glicerol foi preparado pela primeira vez por Carl W. Scheele, em 1779, por meio do aquecimento do óleo de oliva com litargírio (um óxido de chumbo utilizado no esmalte para cerâmicas). A partir do final dos anos 40, o glicerol tem sido produzido a partir da epícloridrina, que é obtida a partir do propileno e este a partir de combustíveis fósseis. A sequência de reações, para produção de glicerol a partir do propeno, estão na Figura 3 (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011). Esta rota representava 12,5 % da capacidade de produção mundial em 2009 e segundo estimativas, a representatividade reduziria pois, atualmente, plantas de produção de glicerol estão fechando e plantas que usam glicerol como matéria-prima estão sendo abertas. A primeira reação desta síntese comercial, é a

cloração a alta temperatura, que envolve a formação de radicais livres como intermediários e formam cloretos de alila. Este produto reage com ácido hipocloroso e forma o dicloropropano. A reação do dicloropropano com excesso de base produz a epicloridrina e em seguida, produz o glicerol (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

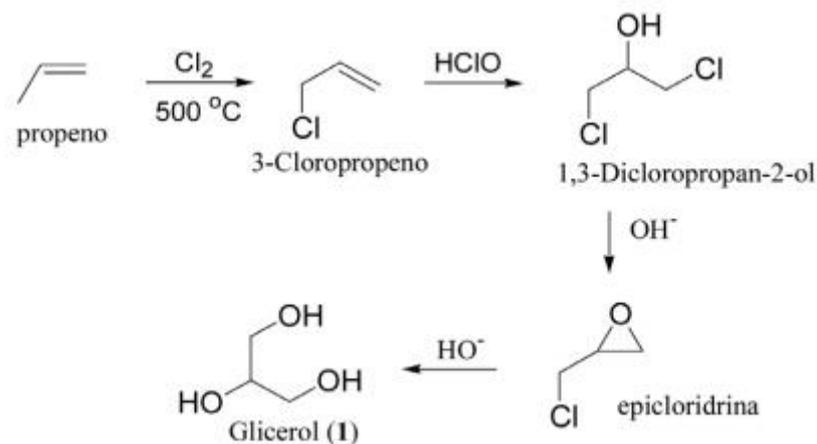


Figura 3 - Síntese do glicerol a partir do propileno.

Fonte: (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011).

O glicerol possui várias aplicações nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, de tabaco e alimentícias, as quais utilizam derivados do glicerol na forma de ésteres, poliglicerina e resinas. A Figura 4 apresenta uma estimativa da distribuição percentual das aplicações usuais da glicerina (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

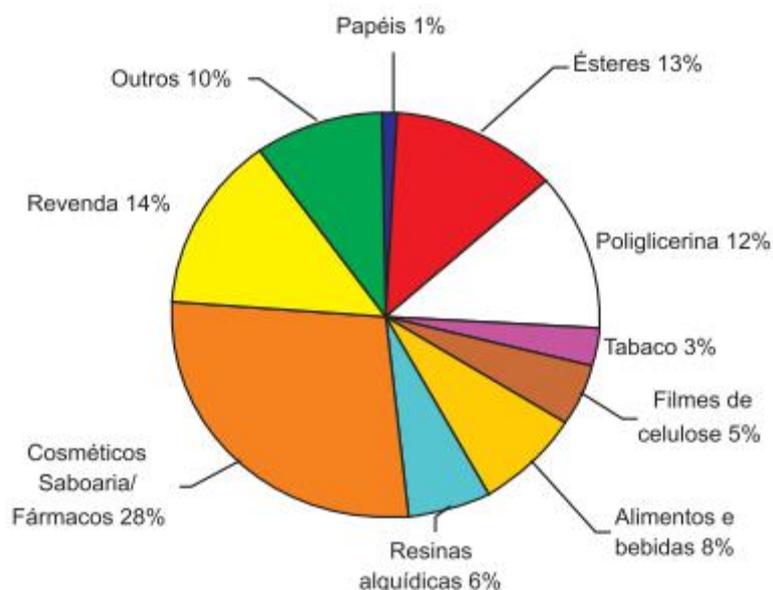


Figura 4 - Estimativa da distribuição percentual das aplicações usuais da glicerina.

Fonte: (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo ao menos 95% de glicerol. Existem vários níveis de pureza e designações de glicerina disponíveis comercialmente. Eles diferem em seu teor de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Existem quatro tipos de glicerina: a bruta, que possui baixo teor de glicerol, geralmente abaixo de 30 % e está com catalisador, álcool, água, ácidos graxos e sabões; a loira, possui teor de glicerol em torno de 80 %, é uma glicerina tratada com ácido e isenta de ácidos graxos; grau farmacêutico, a qual possui teor de 99,5 % em glicerol, é uma glicerina bidestilada a vácuo e tratada com absorventes; e grau alimentício (isenta de álcool, pode ser obtida pela hidrólise de óleos e gorduras (COSTA, 2008).

Um dos problemas da glicerina gerada no processo de produção do biodiesel é que ela sai das usinas com alto grau de contaminação e se não passar por processo de purificação, torna-se não usual para a maioria dos seus grandes consumidores. As indústrias farmacêutica, de cosméticos e a alimentícia, estão no grupo de consumidores que exigem alta qualidade da glicerina para ser utilizada (BIODIESELBR, 2010).

As usinas costumam realizar o tratamento da glicerina que sai diretamente da linha de produção de biodiesel (glicerina bruta), a fim de recuperar o máximo possível do

álcool. Antes da extração do álcool e da água, a glicerina bruta precisa ser neutralizada com ácidos minerais. Após a extração da água e do álcool, a glicerina (agora glicerina loira) fica com teor em torno de 80 %. Ao proceder com o processo de destilação, a pureza pode alcançar 99 % ou valores maiores e ser comercializada para fins farmacêuticos e cosméticos (KENKEL; HOLCOMB, 2008). O estudo realizado por Oliveira, (2013) em 16 produtores de biodiesel do Brasil, escolhidos nas 5 regiões do país, indicou alta variação na composição da glicerina produzida após o processo de separação do biodiesel, sendo encontrados valores mínimos de 30,4 % em teor de glicerina, os valores estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores e variações de componentes e pH da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel do Brasil.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g kg <sup>-1</sup> )	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg kg <sup>-1</sup> )	541	17	2111
Cálcio (mg kg <sup>-1</sup> )	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

Fonte: OLIVEIRA (2013).

O volume de glicerina, gerada como coproduto do biodiesel no Brasil, apresentou aumento expressivo nos últimos anos, conforme indicado pelos anuários da ANP (ANP, 2020) (ANP, 2021b) na Figura 5 abaixo. Algumas usinas no Brasil possuem em suas plantas equipamentos para produzir a glicerina bidestilada (99,5% de glicerol), de maior valor agregado do que glicerina loira. Por sua vez, o mercado internacional apresentou-se generoso para esta glicerina (UBRABIO, 2020). Sendo notório o aumento das exportações conforme dados do Portal Comex Stat, em busca detalhada entre 2010 e julho de 2021 com o NCM (Nomenclatura Comum Mercosul) do glicerol 2905.45.00, ilustrada na Figura 6.

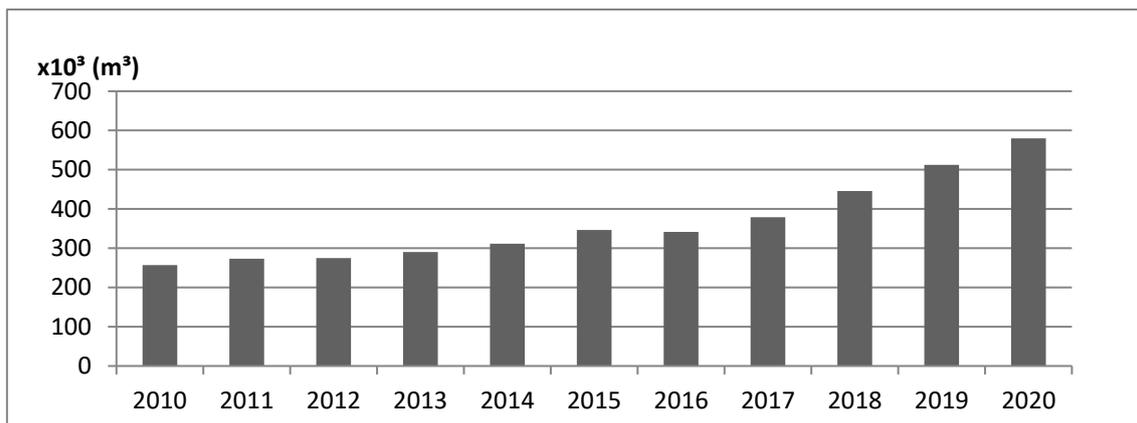


Figura 5 - Glicerina produzida na geração de Biodiesel (B100).

Fonte: (ANP, 2020) (ANP, 2021b).

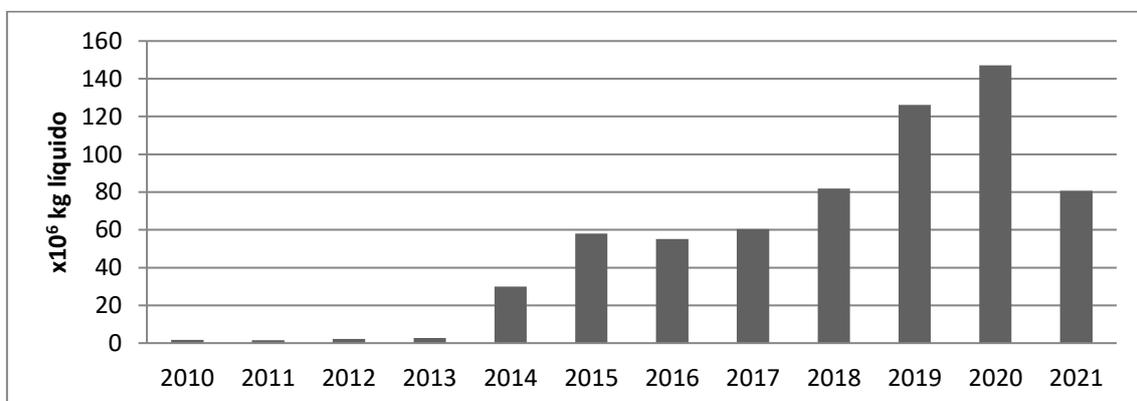


Figura 6 - Exportação de glicerina produzida no Brasil.

Fonte: Portal Comex Stat do Ministério da Indústria e Comércio Exterior e Serviços (MDIC) (COMEX STAT, 2021).

O refino do glicerol separa o glicerol de materiais voláteis, não voláteis e sais. Todas as especificações de glicerol refinado requerem que os valores entre 4 e 8 % de cinzas no glicerol bruto, sejam removidas para valores dentro das especificações e que materiais voláteis, como metanol, sejam removidos para promover a temperatura de flash point desejada. Há vários meios de refinar o glicerol, as operações de destilação, destilação a vácuo, separação líquido-líquido e separação sólido-líquido podem constituir um processo de refino do glicerol, na Figura 7 há uma esquematização que utiliza estas operações em um processo de bidestilação da glicerina. Em meio alcalino e na presença de sais, temperaturas acima de 220°C causam rápida degradação do glicerol. Baixas temperaturas de operação são desejáveis e estão relacionadas com o modo de operação do condensador da coluna. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estão

representados uma coluna de destilação, um separador líquido-líquido seguido de uma coluna de destilação a vácuo e um separador sólido-líquido (SUPPES, 2010).

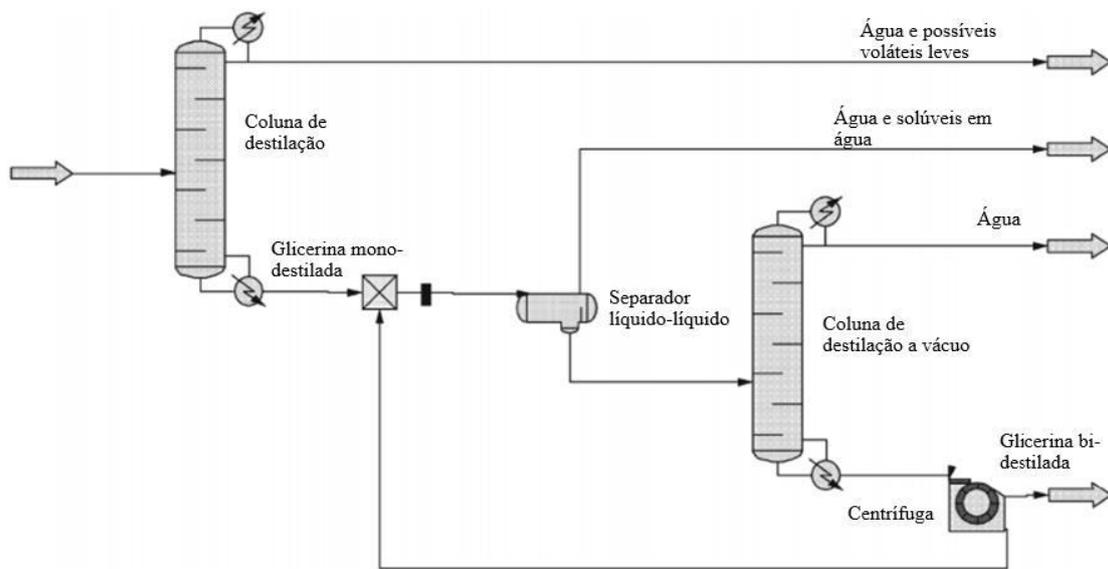


Figura 7 - Exemplo de fluxograma de processo.

Fonte: Adaptado de Suppes (2010).

Muitos processos têm sido desenvolvidos para a purificação do glicerol e refino do glicerol bruto, entre eles: destilação, filtração por membrana, troca iônica, extração química, adsorção. Porém os custos dos processos tornam-se altos para pequenas e médias produções (ALVES; FILHO; MENDES, 2017). Alves, Filho e Mendes (2017) reuniram informações quanto às vantagens e desvantagens dos principais métodos que podem ser utilizados no refino e purificação do glicerol e o teor de glicerol esperado, estas informações estão na Tabela 6.

O processo convencional de purificação da glicerina inicia-se pelo pré-tratamento, onde ocorre a separação das gorduras, sabões e demais impurezas orgânicas, em seguida é(são) realizado(s) o(s) processo(s) de filtração e/ou centrifugação. A purificação é finalizada por meio da destilação a vácuo, descoloração e uma separação por adsorção utilizando carvão ou troca iônica e por fim a evaporação e remoção de impurezas remanescentes (ALVES; FILHO; MENDES, 2017).

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens em técnicas de purificação do glicerol.

Técnica	% Glicerol final	Vantagem	Desvantagem
Destilação a vácuo	51,4 e 96,6	Método estabelecido. Produção de glicerol de alta qualidade.	Exigência de alta energia. Inviável para pequenas e médias empresas. Alta manutenção. Sensível para variações na alimentação
Troca iônica	94,2	Baixo custo inerente. Facilidade de ampliação da unidade.	Lavagem com água requer tratamento. Inviável para glicerol com alto teor de sal.
Filtração com membrana	89,6	Baixa exigência energética. Simplicidade de operação. Facilidade de operação e controle da unidade. Compatível com meio ambiente. Grande flexibilidade de operação.	Não totalmente otimizado para escala industrial. Pouco explorada.
Adsorção	96,2	Redução da cor. Remoção de matéria orgânica e polímeros. Simplicidade de projeto e operação.	Ineficiente para remover outras impurezas.
Tratamento Químico	93,3	Usado como um pré-tratamento (neutralização). Produz subproduto de alta qualidade (ácidos graxos). Remoção de sabões.	Acidificação repetitiva resulta em baixo rendimento de glicerol. Requer mais purificação para produção de glicerol de alta qualidade.

Fonte: (ALVES; FILHO; MENDES, 2017).

Outras metodologias são apontadas para produzir glicerina de alto grau de pureza, acima de 99 %. Inicialmente, a mistura rica em glicerina, é acidificada com ácido mineral para liberar os ácidos graxos (GERVAJIO, 2005). Ocorre a formação de duas fases, a glicerina deposita-se na fase inferior e os ácidos graxos na fase superior, que no qual são

separados (LOPES *et al.*, 2014). O pH é ajustado e cloreto de alumínio ou cloreto férrico são utilizados como floculantes para separar impurezas, posteriormente a mistura é filtrada. O pH do filtrado é ajustado em valor de 6,5 ou maior antes de passar pelo evaporador (GERVAJIO, 2005).

Segundo Gervajio (2005), a glicerina obtida após evaporação, em evaporadores, possui concentração entre 80 e 88 %. O sal acumula-se no fundo destes equipamentos, devendo ser retirado e reciclado para uso. A glicerina que sai dos evaporadores segue para a torre de destilação a vácuo, com temperaturas inferiores a 200°C e vácuo entre 660 e 1330 Pa absoluto. No processo de destilação a vácuo, a glicerina é separada da água vaporizada. A concentração final da glicerina é acima de 99 %. A etapa posterior de desodorização é realizada sob vácuo maior por meio de borbulhamento de vapor através da glicerina. De acordo com Lopes *et al.*, (2014), a desodorização também pode ser realizada com carvão ativado, por meio de mistura em reator e posterior separação através de filtração.

## Capítulo IV – Aplicações alternativas para o glicerol proveniente da produção do biodiesel

No beneficiamento de matérias-primas para a obtenção de um produto principal, geralmente são obtidos outros materiais secundários os quais, até pouco tempo atrás, eram denominados de subprodutos (produtos com menos importância em relação ao faturamento) e resíduos (produtos sem mercado definido). No entanto, vários estudos têm demonstrado que estes produtos secundários podem ser usados como matéria-prima para extração e conversão em outros produtos de maior valor agregado. Nesse sentido, atualmente o conceito de coproduto tem ganhado força, uma vez que estes produtos podem ser tão importantes industrial e comercialmente, como o produto principal objetivado no processamento (TEIXEIRA *et al.*, 2014).

A produção de biodiesel em crescente expansão, através de processos de transesterificação, gera uma quantidade expressiva de glicerol que pode ser aproveitado em diversos setores da indústria desde que apresente um teor de pureza compatível (LOPES *et al.*, 2014). Com a intenção de evitar maiores problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, é necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção (PEITER *et al.*, 2016).

Glicerol tem sido convertido com sucesso em uma gama de combustíveis e compostos petroquímicos, incluindo: diesel, nafta leve, ácidos carboxílicos, gás de síntese, olefinas e poliésteres. Outros compostos como: ácido tartárico, dihidroxiacetona, gliceraldeído, acroleína, propanol, propileno glicol, nylon, nitroglicerina e carbonato de glicerol podem ser derivados do glicerol (GALADIMA; MURAZA, 2016). Existem muitos estudos da transformação química do glicerol puro, mas existem poucos com o uso do glicerol bruto, oriundo do processo de produção de biodiesel (ALVES; FILHO; MENDES, 2017).

Segundo Suppes (2010), algumas *commodities* possuem mercado capaz de absorver o glicerol da indústria do biodiesel. Entre elas, a economia (recuperação) de carbono chega a ser de 100 %. Na Tabela 7 encontram-se estas *commodities* e a recuperação de carbono na conversão, sob a forma de economia de carbono, que é benéfica ao meio ambiente.

*Commodities* são produtos produzidos em larga escala, precisam ter capacidade de estocagem, possuem baixa industrialização, alto nível de comercialização e padrões de

qualidade internacionais. As *commodities* podem ser definidas como bens primários com cotação internacional, como petróleo, soja, minério de ferro e café (MÁXIMO, 2021).

Tabela 7 - Commodities que podem ser obtidas a partir do glicerol.

<i>Commodities</i>	Fórmula Química	Massa molar (g/mol)	Perda de massa	Economia de carbono
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,10	0 %	100 %
Propanodióis	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76,09	17,4 %	100 %
Acetol	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,09	19,6 %	100 %
Ácido acrílico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	72,06	21,8 %	100 %
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	32,6 %	67 %
Óxido de propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	36,9 %	100 %
Epicloridrina	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OCl	92,53	0 %	100 %
Acroleína	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	56,06	39,1 %	100 %
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	50,0 %	67 %

Fonte: (SUPPES, 2010).

#### IV.1 – Propanodióis

O 1,3-propanodiol é também conhecido como: trimetilenoglicol, 1,3-dihidroxiopropano e propan-1,3-diol. É um típico produto da fermentação do glicerol, e é um intermediário químico de valor agregado, potencialmente utilizado na fabricação de polímeros (poliésteres, poliéteres, poliuretanas), cosméticos, lubrificantes, remédios e na fabricação de compostos heterocíclicos (DROZDZYŃSKA; LEJA; CZACZYK, 2011). Polímeros representam mais de 50 % das aplicações, que foram levantadas por Ruy *et al.*, (2020), e estão na Figura 8.

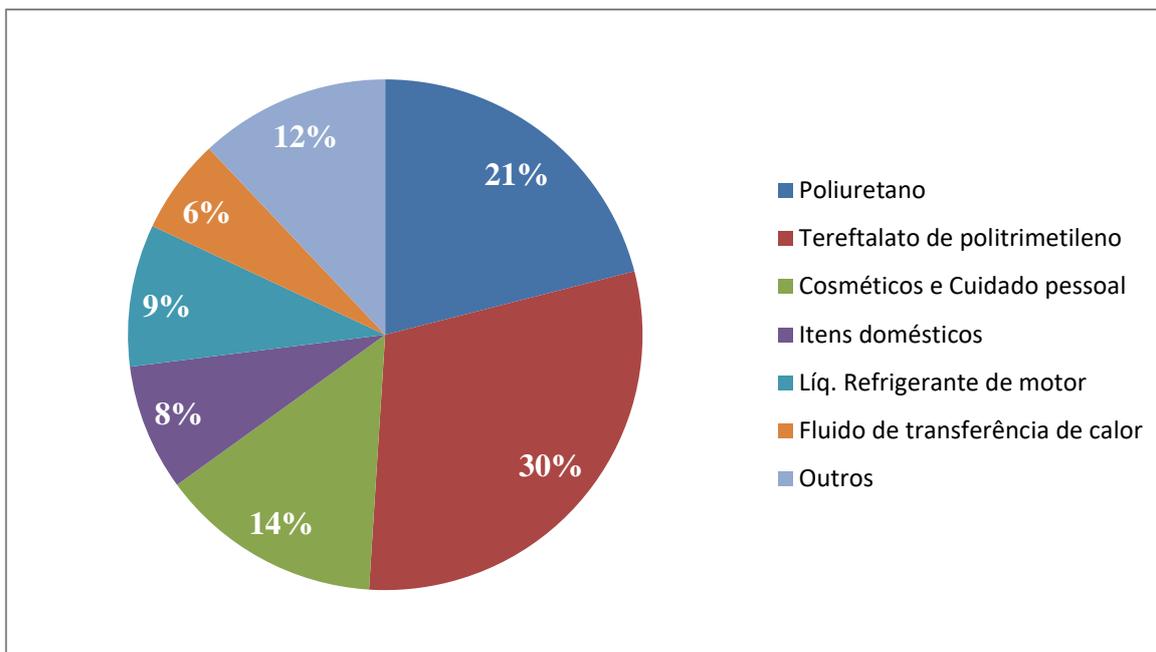


Figura 8 - Aplicações do 1,3-propanodiol no mercado global.

Fonte: Adaptado de Ruy et al., (2020).

O mercado do 1,3-propanodiol possui boa perspectiva de crescimento, em 2018 seu mercado global movimentou US\$ 437.000.000,00 (dólares americanos), sendo o continente americano responsável por 38 % deste faturamento. A expectativa é que em 2027, seu mercado movimente valor de, aproximadamente, US\$ 1.442.770.000,00 (RUY *et al.*, 2020). Atualmente, 1,3-propanodiol é produzido a partir de derivados do petróleo, como o óxido de etileno ou a acroleína, com o uso de catalisadores (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010). Entretanto, a rota química convencional possui muitas desvantagens, requer alta temperatura, alta pressão e uso de catalisador, tornando o custo de produção muito alto. Uma alternativa economicamente viável é a rota biotecnológica, por meio da glicerina bruta, não purificada, como substrato fermentativo (DROZDZYŃSKA; LEJA; CZACZYK, 2011).

Diversos microrganismos são capazes de fermentar o glicerol em condições anaeróbias, entre eles: *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium pasteurianum* e *Enterobacter aerogenes*. Espécies de *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Clostridium*, *Lactobacillus* e *Bacillus* foram reportadas em estudos de conversão do glicerol em 1,3-propanodiol, sendo o maior número de espécies pertencentes à família *Enterobacteriaceae*, como *Citrobacter freundii* e *Klebsiella pneumoniae*. Espécies de *Propionibacterium* e

*Anaerobiospirillum* também foram relatadas para fermentação do glicerol ao 1,3-propanodiol (SUHAIMI *et al.*, 2012).

Os principais produtos formados através da redução do glicerol são o 1,3-propanodiol e o 1,2-propanodiol (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010). Existem métodos industriais empregados para converter glicerol em 1,3-propanodiol, a maioria é protegido pelas companhias detentoras das patentes. Entretanto, a DuPont Tate & Lyle BioProducts opera uma planta em London, Tennessee (EUA) que utiliza uma cepa específica de *E. coli* que utiliza a glicose do xarope de milho como substrato primário da fermentação e produz glicerol, o mesmo microrganismo converte glicerol em 3-HPA (3-hidroxi-propionaldeído, também chamado de 3-hidroxi-propanal). Então, o 3-HPA é hidrogenado a 1,3-propanodiol empregando-se processo catalítico (RUY *et al.*, 2020).

A rota química do 1,2-propanodiol utiliza o óxido de propileno como matéria-prima. Ambos dióis (1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol) podem ser produzidos a partir do glicerol, utilizando rotas alternativas de dihidroxilação seletiva do glicerol. Estas rotas podem ser por hidrogenólise química ou redução biocatalítica (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010).

A reação de hidrogenólise consiste na quebra da ligação C-OH do glicerol, o grupo hidroxila é substituído por um hidrogênio para produzir propanodiol. A substituição da hidroxila do carbono secundário gera o 1,3-propanodiol, enquanto que a substituição no carbono primário produz o 1,2-propanodiol. O problema para a seletividade aos propanodióis é que enquanto houver grupos hidroxila na molécula, a reação irá continuar e formará propano, isopropanol e n-propanol. Também há a possibilidade de ocorrer quebra de ligações C-C e formar etilenoglicol, etanol, metanol, etano e metano (CHEN *et al.*, 2020). Deste modo é necessário escolher as condições reacionais ideais e a utilização de um catalisador eficiente e seletivo para o produto desejado. Todos os produtos possíveis estão na Figura 9.

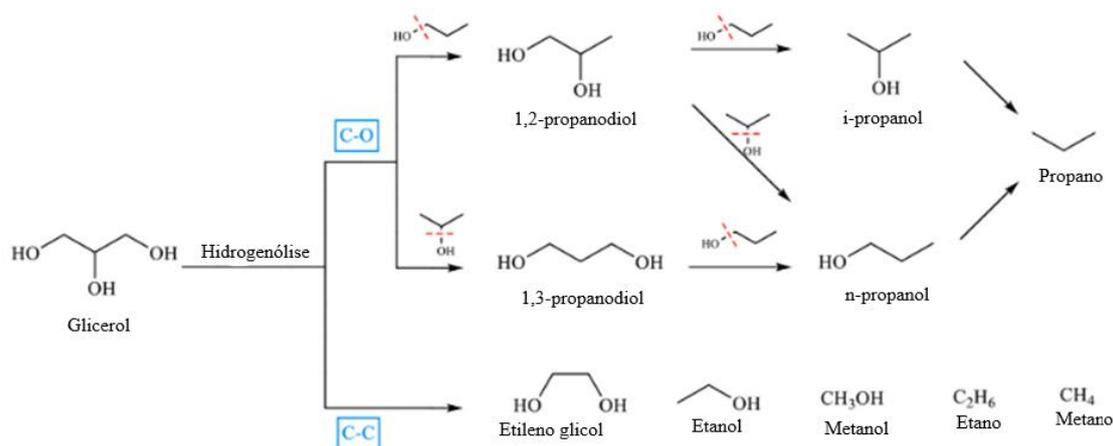


Figura 9 - Produtos da hidrogenólise do glicerol por meio de catalisador heterogêneo.

Fonte: (CHEN *et al.*, 2020).

Chen *et al.*, (2020) avaliaram diferentes catalisadores para a produção de 1,3-propanodiol a partir do glicerol. Melhores resultados, com conversão de 100 %, foram obtidos com catalisador de Pt-WO<sub>x</sub>/AlO(OH), sendo alcançado valor de 66,6 % de seletividade para o 1,3-propanodiol.

A reação de hidrogenólise deve ser feita sob condições amenas, para impedir a formação de monoálcoois e acroleína, geralmente abaixo de 200°C, no entanto a reação pode ocorrer em sítios ácidos de Lewis, levando à formação do 1,2-propanodiol. Para o 1,2-propanodiol ser produzido, ocorre inicialmente a desidratação do glicerol à hidroxiacetona, que é posteriormente hidrogenado a 1,2-propanodiol. A hidroxiacetona é termodinamicamente mais estável que o 3-HPA, o que pode favorecer a formação do 1,2-propanodiol em relação ao 1,3-propanodiol (RUY *et al.*, 2020).

A síntese utilizada em larga escala de produção do 1,2-propanodiol (propilenoglicol) é a hidrólise do óxido de propileno, que necessita de alta pressão e alta temperatura. Vários estudos relatam a hidrogenólise do glicerol ao 1,2-propanodiol na presença de H<sub>2</sub> e catalisador metálico, os principais coprodutos são: etileno glicol, 1,3-propanodiol e butanodiol (LIU; YE, 2015).

O 1,2-propanodiol também é produzido por hidratação de propeno proveniente de combustível fóssil. Vários estudos, utilizando catalisadores a base de cobre, foram elaborados para encontrar uma rota capaz de converter glicerol em 1,2-propanodiol, bons resultados foram encontrados com diferentes suportes, como: CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, LDH e zeólitas. Em catalisadores de cobre, concluiu-se que a atividade do catalisador depende principalmente da dispersão e da área superficial de cobre, enquanto

acidez e alcalinidade dos catalisadores a base de cobre, são cruciais para a definição do mecanismo reacional e distribuição dos produtos (ZHAO *et al.*, 2020). As rotas reacionais, explicados por Zhao *et al.*, (2020) estão na Figura 10.

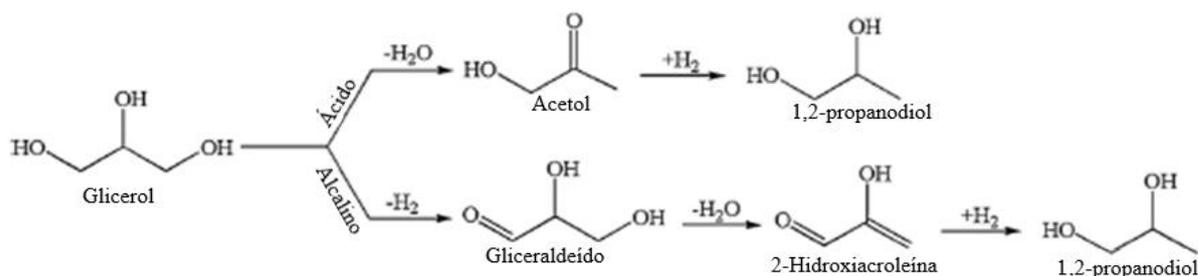


Figura 10 - Rotas reacionais de acordo com propriedades ácidas e básicas dos catalisadores.

Fonte: (ZHAO *et al.*, 2020).

#### IV.2 – Acetol e acroleína

O acetol (hidroxiacetona) é comumente utilizado na indústria têxtil, também é utilizado em cosméticos e na indústria alimentícia (MORALES; QUESADA, 2021). Na indústria de alimentos é utilizado para agregar aroma. O acetol pode ser utilizado para a produção de propilenoglicol (1,2-propanodiol) por hidrogenação ou para a produção de acroleína por desidratação. Também há destinação do acetol para a síntese de acetona, propionaldeído (propanal) e derivados do furano (MORALES; QUESADA, 2021).

O acetol pode ser produzido através da desidratação direta do glicerol ou pela desidrogenação seguida de desidratação (MORALES; QUESADA, 2021). A natureza do suporte utilizado no catalisador é importante para a produção do acetol. Morales e Quesada (2021) citam que a produção de acetol não é apenas catalisada por metal, mas também por sítios ácidos do suporte, ou seja, a produção do acetol por desidratação de glicerol ocorre por meio de catalisadores ácidos. A natureza dos sítios ácidos dos catalisadores apresentam forte influência na seletividade, de acordo com a literatura observa-se que sítios ácidos de Lewis são seletivos a acetol, enquanto que sítios ácidos de Brønsted são seletivos a acroleína (MORALES; QUESADA, 2021).

A utilização de suporte catalíticos com características ácidas para os catalisadores a base de cobre, aumentam efetivamente a seletividade a acetol, entre estes suportes estão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (MOHAMAD; AWANG; YUNUS, 2011). Célerier (2018)

avaliou catalisadores a base de cobre suportado em diferentes suportes catalíticos, tais como:  $MgF(OH)$  (fluoreto de hidróxido de magnésio),  $MgO$  e  $MgF_2$ . Os ensaios catalíticos demonstraram que os melhores resultados foram obtidos com o suporte  $MgF_2$ .

A formação de acroleína é frequentemente acompanhada pela formação de acetol (CÉLERIER *et al.*, 2018), Figura 11. A desidratação do glicerol ocorre por meio de duas rotas paralelas a depender da natureza do sítio ácido (Lewis e Brønsted). A primeira rota é a produção da acroleína através do intermediário 3-hidroxiopropanal, formado por meio da desidratação do glicerol, ao eliminar o grupo hidroxila central, uma segunda desidratação no 3-hidroxiopropanal produz a acroleína. A segunda rota é a formação do acetol, por meio da desidratação do glicerol ao eliminar um dos grupos hidroxila laterais, é gerado um intermediário instável que é facilmente tautomerizado para o isômero mais estável, o acetol (LIU *et al.*, 2021).

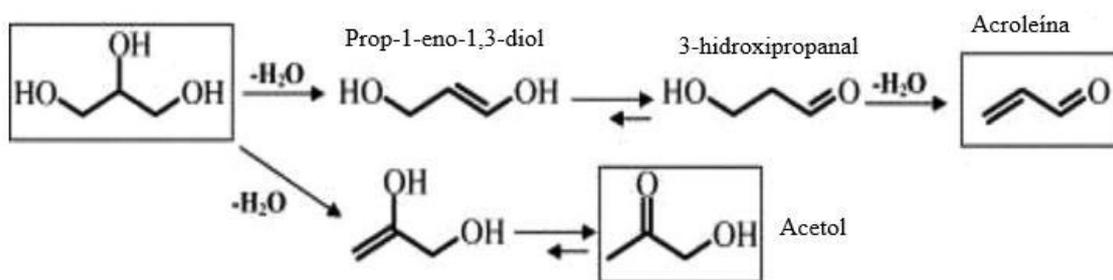


Figura 11 - Conversão do Glicerol em acroleína e acetol por desidratação.

Fonte: (GALADIMA; MURAZA, 2016).

A acroleína produzida pela desidratação catalítica do glicerol, é um intermediário químico importante na obtenção do ácido acrílico. E possui grande importância na indústria petroquímica por sua facilidade de polimerização. São exemplos de aplicações da acroleína: fabricação de ésteres acrílicos, produção de polímeros superabsorventes, produção de acrilonitrila que é empregada como fibra sintética e em painéis e interiores de veículos (LIMA, 2019).

Comercialmente, a acroleína pode ser produzida de diversas maneiras. Entre elas a oxidação catalítica do propeno (propileno) em fase gasosa por meio de catalisadores óxidos. Outra rota comercial é a oxidação catalítica do propano, por meio de catalisadores de óxido de vanádio e óxido de molibdênio (GALADIMA; MURAZA, 2016).

A conversão do glicerol em acroleína obteve bons resultados com catalisadores ácidos, como heteropoliácidos e zeólitas (CÉLERIER *et al.*, 2018). Segundo Galadima e

Muraza (2016), foram identificados três tipos de catalisadores ácidos, heterogêneos e sólidos com bons rendimentos em acroleína, são eles: óxidos mistos, zeólitas protonadas e ácidos inorgânicos sólidos, como os heteropoliácidos.

Estudos de desidratação de glicerol conduzidos com  $WO_3$  como catalisador suportado com óxidos ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ ) demonstraram melhores resultados, em termos de atividade, com os suportes de alumina e zircônia.  $WO_3$  em 30 % em massa e temperatura de calcinação em  $800^\circ C$  suportado em alumina obteve seletividade de 70 % e 61 % de rendimento, ambos em acroleína e estabilidade por um período de 10 horas (GALADIMA; MURAZA, 2016). Outros estudos com catalisadores de óxidos de nióbio e tungstênio suportados em óxidos ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) foram citados por Galadima e Muraza (2016), o melhor suporte encontrado foi a zircônia e o melhor catalisador  $NbO_x$ , com conversão e seletividade de 99,6 % e 75,1 %, respectivamente. Ren *et al.*, (2019) estudaram as zeólitas HZSM-5 comercial com razão  $SiO_2/Al_2O_3$  de 300 e HZSM-5 (mesoporosa) modificada por tratamento alcalino, como suportes em catalisadores ácidos. O maior rendimento e a menor formação de coque foram obtidos utilizando o conjunto  $MnHPO_4$ /meso-HZSM-5. O rendimento em acroleína aumenta na presença de sítios ácidos, além disso, um equilíbrio entre sítios ácidos do tipo forte e fraco, como ocorre em HZSM-5 e fosfatos favorecem a um aumento no rendimento em acroleína. Galadima e Muraza (2016) reportaram resultados similares de rendimento em acroleína com zeólitas tratadas (HZSM-5 e  $Al/HZSM-5$ ), entretanto a razão  $Si/Al$  não foi informada.

Wang e Liu (2021) estudaram  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em sílica MSU-x (com mesoporos entre 2 e 50 nm não ordenados, geralmente é sintetizada com a utilização de materiais não iônicos como o óxido de polietileno, x representa a parte hidrofóbica do modelo, não sendo explicitada neste trabalho). A sílica MSU-x foi utilizada nas proporções de 10, 20, 30, 40 e 50 % (em massa), e comparou com os catalisadores  $H_4SiW_{12}O_{40}$  e  $WO_x$  com 30 % (em massa) também suportados em MSU-x. Melhores resultados de conversão e rendimento em acroleína foram encontrados com HPW/MSU-x na proporção de 30 %, onde a conversão do glicerol e rendimento a acroleína chegaram a valores de 100 % e 69,5 %, respectivamente. Santos, Souza e Manfro (2019) estudaram ácido fosfotúngstico (HPW) em teores de 10, 20 e 30 % suportados por zeólita USY e avaliaram a influência da temperatura. Os melhores resultados de conversão do glicerol e rendimento a acroleína foram obtidos com a proporção em 20 %. Temperaturas acima de  $300^\circ C$  causavam a rápida desativação do catalisador devido a deposição de coque sobre os sítios.

### IV.3 – Ácido Acrílico

O ácido acrílico (ácido 2-propenoico), também chamado de ácido acroleico e ácido vinilfórmico, é um composto do grupo dos ácidos carboxílicos, de fórmula  $C_3H_4O_2$ , sendo, junto com o ácido fórmico e o ácido acético, os ácidos com as cadeias mais simples desta família. O ácido acrílico é líquido e incolor em condições normais de temperatura e pressão, sendo um composto altamente inflamável, corrosivo e volátil. Além de ser muito solúvel em água, o ácido acrílico é solúvel também em álcoois, ésteres e outros solventes orgânicos. Em relação ao seu impacto ambiental, ele é classificado como prontamente biodegradável e facilmente eliminável (MOREIRA *et al.*, 2017).

O ácido acrílico possui alto potencial econômico, a polimerização oxidativa em sua carboxila insaturada gera vários derivados poliméricos de importantes aplicações industriais, tais como: absorventes, detergentes, aditivos de papel, plásticos, materiais de revestimento, entre outros. A produção comercial do ácido acrílico é, usualmente, por meio da oxidação do propileno em duas etapas. A primeira etapa é a desidratação oxidativa do propileno em acroleína, seguida da segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico. Os catalisadores utilizados, geralmente são óxidos metálicos mistos de molibdênio e bismuto, com o uso de aditivos para melhorar a seletividade. Também há patentes de processos que utilizam açúcar como matéria-prima (AHMAD; BASIR; ABDULLAH, 2021).

É esperado que o mercado global de ácido acrílico atinja o valor de US\$ 22.550.000.000,00 (22,55 bilhões de dólares americanos) em 2022, impulsionado pela demanda de ácido acrílico glacial (GAA) na produção de polímeros superabsorventes. A demanda de GAA em 2014 foi de 5.750.000,0 toneladas, enquanto que o esperado para 2022 é de 8.750.000,0 toneladas. Produtos de cuidado pessoal representam 30 % do volume total do mercado (GRAND VIEW RESEARCH INC., 2016).

O glicerol pode ser convertido a ácido acrílico pela desidratação oxidativa, que é um processo que ocorre em duas reações consecutivas sob mesmas condições, Figura 12. A primeira reação consiste na desidratação do glicerol, onde são retirados o hidrogênio e o grupo hidroxila do carbono alfa e beta, respectivamente, sendo formado o intermediário 3-hidroxiopropanal, que é rapidamente desidratado a acroleína. A segunda reação consiste da oxidação parcial da acroleína para formar o ácido acrílico, nesta etapa deverá ter  $O_2$  como reagente limitante (AHMAD; BASIR; ABDULLAH, 2021).

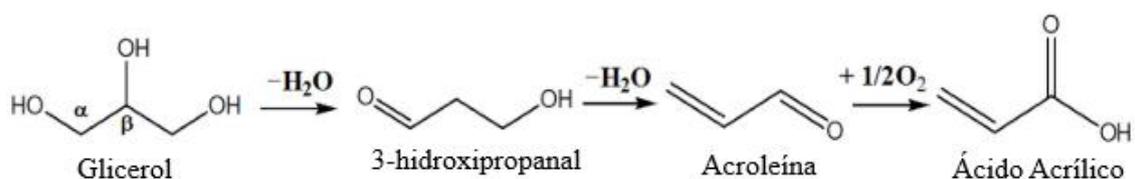


Figura 12 - Etapas da desidratação oxidativa do glicerol.

Fonte: (AHMAD; BASIR; ABDULLAH, 2021).

Vários estudos sobre catalisadores com duas funções são relatadas por Ahmad e colaboradores (2021), este tipo de catalisador proporciona a síntese do ácido acrílico em uma única etapa. Para a reação ser realizada em apenas uma etapa, o catalisador deve atender aos requerimentos das duas etapas reacionais, sendo um catalisador multi-componente. A conformação do catalisador deve ser tal que não possua sítios tipo ácidos fortes capazes de oxidar o glicerol e gerar produtos indesejáveis e o metal utilizado para o catalisador não pode realizar a decomposição do ácido acrílico em acroleína. Entre eles, estão estudos sobre os catalisadores de óxido de pirofosfato de vanádio (VPO - *Vanadium pyrophosphate oxide*), heteropoliácidos (HPAs), catalisadores mistos de óxidos metálicos sem suporte e zeólitas.

Entre os catalisadores de HPAs estudados, o melhor resultado encontrado foi de V-SiW, suportado em HZSM-5 com 98,6 % de conversão do glicerol e 32,4 % de rendimento em ácido acrílico. Entre os catalisadores tipo W-V-Nb-O (óxido metálico misto) sem suporte, o que obteve melhor resultado foi de  $PO_4/W_{2.2}V_{0.4}Nb_{2.4}O_{14}$ , (formado pela adição de  $H_3PO_4$  em  $W_{2.2}V_{0.4}Nb_{2.4}O_{14}$ ) com conversão de 100 % do glicerol e rendimento ao ácido acrílico de 59,2%. No estudo das zeólitas, foram utilizadas zeólitas que possuíam capacidade redox, entre elas, a BEA, que no qual compôs um catalisador ao impregnar Fe, sendo obtidos 100 % de conversão do glicerol e seletividade de 23 % ao ácido acrílico. Entre os catalisadores de VPO estudados, não foram obtidos resultados satisfatórios,  $VOHPO_4$  obteve 100 % de conversão do glicerol, mas rendimento de apenas 3 % em ácido acrílico. Os catalisadores proporcionaram alta conversão do glicerol, mas o rendimento ao ácido acrílico foi menor que o rendimento à acroleína na maioria dos resultados obtidos, sendo esta o principal produto destas reações estudadas (AHMAD; BASIR; ABDULLAH, 2021).

Catalisadores de óxidos mistos de W-V-Nb-O e W-V-O bronzes com estrutura HTB (*hexagonal tungsten bronze*) estudados por Chieragato e colaboradores (2012)

apresentaram resultados semelhantes de conversão do glicerol em 100 %, mas com menor produção de ácido acrílico, cujo a seletividade ao ácido obtida foi entre 34 e 30 % e a seletividade à acroleína foi entre 17 e 21 %. A temperatura com melhor resultado foi de 290°C, com a incorporação de Nb<sup>5+</sup> o rendimento em ácido acrílico foi de 34%. Chiericato e colaboradores (2012) ressaltam que a oxidação do V<sup>4+</sup> reduz a seletividade ao ácido acrílico, uma forma de estabilizar o vanádio reduzido no bronze é a incorporação do nióbio.

A presença de metais com alta atividade redox, como metais nobres, podem causar a oxidação direta do glicerol e decomposição da acroleína para CO<sub>x</sub> em preferência à oxidação controlada ao ácido acrílico, contudo, o rendimento ao ácido acrílico ainda é considerado muito baixo. Recentemente, os potenciais catalisadores reportados são baseados em Mo, V e W, como catalisador multi componente. Entretanto, duas desvantagens de óxidos W-V-Nb são a oxidação do ácido acrílico imediatamente após a formação, além da via indesejada do acetaldeído, que produz outros produtos indesejáveis em vez do ácido acrílico (AHMAD; BASIR; ABDULLAH, 2021).

#### IV.4 – Epicloridrina

A epicloridrina (ECH) é um composto que contém um anel epóxido opticamente ativo, sendo muito importante na síntese orgânica por ser considerada uma unidade quiral versátil. Epóxidos são éteres que contém um anel triangular, onde um átomo de oxigênio está ligado a dois outros átomos de carbono já ligados. Eles são altamente reativos devido a facilidade com que se abre o anel, que possui uma grande tensão, sendo por isto uma fonte de carbono eletrófilo (GUANAES, 2004).

A primeira síntese de epicloridrina foi realizada por Baldwin *et al.*, (1978) a partir de d-manitol. Atualmente, existem vários métodos para a fabricação de epicloridrina, entre eles: d-manitol, propeno e glicerol (GUANAES, 2004).

A epicloridrina, ordinariamente fabricada a partir do propeno (derivado do petróleo), quando feita com base na glicerina tem menor custo de produção e igual desempenho. O mercado de epicloridrina no mundo é de 1,2 milhão de toneladas e a capacidade instalada para sua produção a partir do propeno é de 2 milhões de toneladas. As plantas a base de glicerol são vantajosas, pois o custo de produção é menor. Entre 2014 e 2016, 300 mil toneladas do mercado de epicloridrina do mundo foram produzidas a partir da glicerina (ABIQUIM, 2016).

A epícloridrina é principalmente utilizada na conversão de resinas epóxi, é uma commodity química cujo a produção em 2013 foi de 700.000 toneladas (POSSATO, 2016). A síntese da epícloridrina a partir do glicerol ocorre por meio da reação de halogenação do glicerol com ácido clorídrico concentrado, catalisada por ácido orgânico, geralmente ácido acético, temperatura entre 80°C e 100°C e com solvente inerte orgânico, que possibilite a solvatação do 1,3-dicloro-2-propanol e que seja imiscível com a água (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010). A reação forma uma mistura de 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol que são intermediários para a produção de epícloridrina. Em seguida, a mistura reage com solução alcalina para a desidrocloreção. A quantidade elevada de 1,2-dicloro-3-propanol traz inconvenientes para produção de epícloridrina, pois a sua conversão exige um tempo muito maior que a do 1,3-dicloro-2-propanol. Portanto, para a produção de epícloridrina, deve-se trabalhar com proporção específica de 1,3-dicloro-2-propanol (CASTRO, 2012). A proporção industrial geralmente utilizada é de 30 % 1,3-dicloro-2-propanol para 70 % de 1,2-dicloro-3-propanol (SANTACESARIA *et al.*, 2009).

A reação do glicerol com ácido clorídrico, na presença de ácidos carboxílicos como catalisadores, ocorre em duas etapas formando principalmente 1-monoclorohidrina (3-cloro-1,2-propanodiol) com pequena porção de 2-monoclorohidrina (2-cloro-1,3-propanodiol). A substituição de uma hidroxila por um segundo cloreto na 2-monoclorohidrina (2-cloro-1,3-propanodiol) é fortemente inibida e a 1,3-diclorohidrina (1,3-dicloro-2-propanol) é obtida quase que exclusivamente na segunda cloração (SANTACESARIA *et al.*, 2009).

Diferentes patentes e estudos foram publicados recentemente sobre a cloração do glicerol e plantas industriais foram anunciadas. Todos estes materiais de propriedade intelectual publicados recentemente sugerem o uso de ácido clorídrico em fase gasosa e ácidos carboxílicos como catalisadores. Na presença de ácido clorídrico em fase gasosa, a reação é mais rápida e melhores resultados são obtidos na primeira reação, que no qual, utilizando ácido adípico como catalisador, consegue-se obter até 72 % de rendimento em 1,3-diclorohidrina (1,3-dicloro-2-propanol) e o consumo de glicerol foi de 100 %. Na segunda reação, o alto rendimento em epíclorohidrina é obtido em baixa razão de refluxo com alimentação de 1,3-diclorohidrina (1,3-dicloro-2-propanol) puro (SANTACESARIA *et al.*, 2009). As etapas reacionais estão ilustradas da Figura 13.

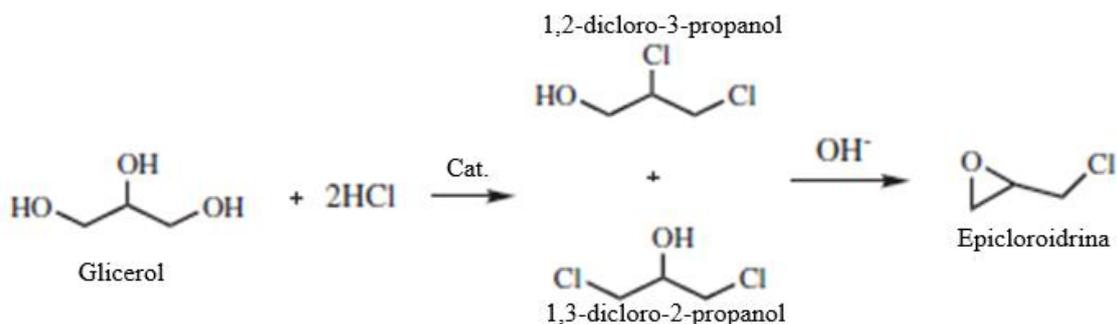


Figura 13 - Etapas reacionais da síntese da epicloridrina a partir do Glicerol.

Fonte: (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

#### IV.5 – Etileno glicol

O etileno glicol é o diol mais simples e possui propriedades únicas devido a sua estrutura. É uma substância incolor, inodora e relativamente não volátil, se apresenta como um líquido de baixa viscosidade, higroscópico (absorve água do ambiente) e é difícil de cristalizar, mesmo em baixas temperaturas. O etileno glicol é miscível em vários solventes polares, entre eles: água, álcoois, glicol éteres e acetona. E é pouco solúvel em solventes não polares, como: benzeno, tolueno, dicloroetano e clorofórmio (YUE *et al.*, 2012).

O etileno glicol é muito utilizado em aplicações industriais e comerciais que incluam anticongelantes e refrigerantes. Possui aplicações na manufatura de fibra de poliéster para roupas, estofamento, carpete e travesseiros. E também é usado na fabricação de fibra de vidro para produtos como jet skis, banheiras e bolas de boliche. A sua principal aplicação é na produção da resina de polietileno tereftalato (PET), um plástico reciclável, utilizado na fabricação de garrafas (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2021).

O crescimento da indústria de plástico foi impulsionado pela demanda das aplicações com PET. Inovações e desenvolvimento de PET de fonte biológica (ecológica) têm promovido oportunidades para o desenvolvimento de etileno glicol ecológico (MARKETS AND MARKETS, 2018).

O etileno glicol é produzido convencionalmente a partir do etileno a partir do óxido de etileno ou gás de síntese via dimetil oxalato, dependente do petróleo ou do carvão. Diversas pesquisas relacionadas com etileno glicol produzido a partir de lignocelulose (bio-EG) foram feitas para diversificar a matéria-prima, melhorar o rendimento em etileno glicol e melhorar os processos. Catalisadores de tungstênio, de

estanho e da série de lantanídeos foram selecionados para buscar maior atividade e estabilidade no processo de produção de bio-EG. Esses avanços apresentam perspectivas promissoras para alcançar aplicação prática, no entanto, são limitados no desempenho para aplicação industrial (ZHAO *et al.*, 2021).

Atualmente, a produção de etileno glicol é através da hidratação do óxido de etileno, geralmente a reação é realizada sem catalisador em altas temperaturas. Entretanto, a crescente demanda por etileno glicol fomentou as buscas por rotas sintéticas alternativas, como a rota através do gás de síntese. Outras rotas promissoras também são estudadas, sendo elas: carbonilação do metanol a dimetil oxalato e posterior hidrogenação a etileno glicol, conversão do formaldeído, transesterificação do carbonato de etileno e conversão do glicerol proveniente de processos com biomassa (YUE *et al.*, 2012).

O etileno glicol também é um coproduto da produção do propanodiol na hidrogenólise do glicerol (Figura 9), entretanto, pode ser gerado com melhor rendimento a partir do glicerol. Uma razão de 1:1 entre glicerol e hidrogênio é necessário para a maioria dos mecanismos de geração. Os mecanismos reacionais propostos para a formação do etileno glicol incluem: hidrocraqueamento, reação retro-aldólica e descarboxilação. A reação retro-aldólica está associada com meio aquoso altamente alcalino. A descarboxilação somente obtém formação significativa de etileno glicol sob alta pressão parcial de hidrogênio (SUPPES, 2010). Na Figura 14 está a reação de hidrocraqueamento do glicerol.

Os catalisadores utilizados para hidrogenólise do glicerol em fase líquida, com objetivo de formar o etileno glicol, são de cobre, níquel e rutênio, entretanto, melhores resultados de seletividade ao etileno glicol foram obtidos com catalisador de platina e níquel suportado em alumina (0,5%Pt + 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com pressão de 8 MPa, temperatura de 453 K, por 24 horas de reação, a seletividade encontrada foi de 42 % ao etileno glicol e a conversão de glicerol em 64 %. Catalisadores de níquel com pequenas frações de platina suportados em alumina, demonstram alta seletividade ao etileno glicol, isto deve-se à reação retro-aldólica de gliceraldeídos e a dissociação da ligação C-C nos sítios ativos da superfície do catalisador. A quebra das ligações C-C pode promover a formação de subprodutos indesejados, podendo ser a razão para os baixos teores de metanol e etanol obtidos na reação. Para o mesmo catalisador mencionado (0,5%Pt + 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), as seletividades ao metano e aos propanodióis foram mais significativas, com valores de 37 % e 15,0 %, respectivamente (YUE *et al.*, 2012).

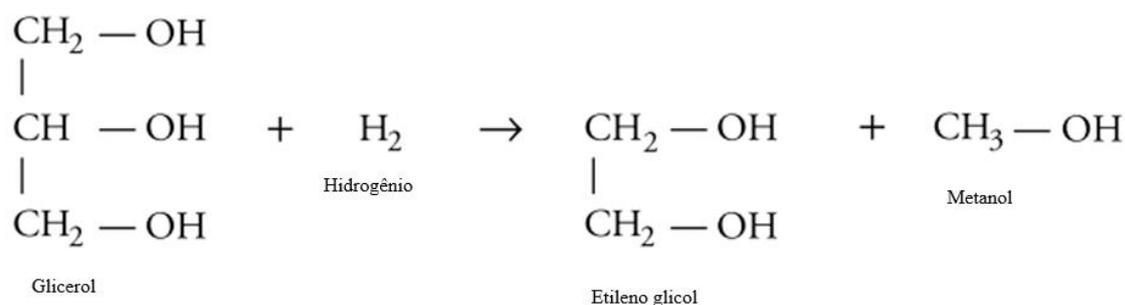


Figura 14 - Hidrocraqueamento do glicerol.

Fonte: Adaptado de Suppes (2010).

#### IV.6 – Óxido de propileno

O óxido de propileno é um líquido sem coloração, inflamável e com odor de éter. Apesar de ser um material perigoso devido a sua inflamabilidade, reatividade e toxicidade, pode-se distribuir e manipular de forma segura quando são tomadas as precauções de segurança adequadas. Formalmente conhecido como 1,2-epoxipropano, o óxido de propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) é um éter de ponto de ebulição baixo e altamente volátil (SILVA *et al.*, 2017).

A principal aplicação do óxido de propileno é na produção de poliuretano. Também possui outras duas aplicações, que consistem na produção de propileno glicol (1,2-propanodiol) e éter de propileno glicol (MACHADO, 2015). O óxido de propileno também é utilizado na fabricação de poliuretanas, resinas insaturadas e surfactantes. É um importante intermediário da indústria química, em 2009 a capacidade de produção anual foi de 7 bilhões de metros cúbicos (YU *et al.*, 2009).

A produção mundial de óxido de propileno consome 10% de toda a produção de propileno, que no qual, pode ser realizada por dois diferentes processos: o processo de cloridrina e o processo de hidroperóxido. O processo de cloridrina possui maior impacto ambiental e, por isso, as plantas mais recentes têm sido construídas com o processo de hidroperóxido. Apesar de menor impacto ambiental, o processo de hidroperóxido produz subprodutos com volume 3 vezes maior do que o produto, óxido de propileno, fazendo com que a receita do processo dependa do valor dos subprodutos. Essa desvantagem tem impulsionado as pesquisas em alternativas para a produção de óxido de propileno (MACHADO, 2015). É possível produzir óxido de propileno a partir de glicerol através de propileno glicol (1,2-propanodiol) como um intermediário (SUPPES, 2010). Reações de desidratação do 1,2-propanodiol entre 250 – 550°C com catalisador básico são capazes de alcançar 36 % de rendimento em óxido de propileno. O baixo rendimento alcançado é

inadequado para produção comercial, apesar das vantagens ambientais desta rota, que não depende de intermediários de cloreto de alquila (SUPPES, 2010). Suppes (2010) justifica o baixo rendimento devido ao óxido de propileno possuir mais energia de Gibbs do que o glicerol e mais do que o 1,2-propanodiol. Como resultado, o equilíbrio termodinâmico é altamente favorecido para a formação do 1,2-propanodiol, Figura 15.

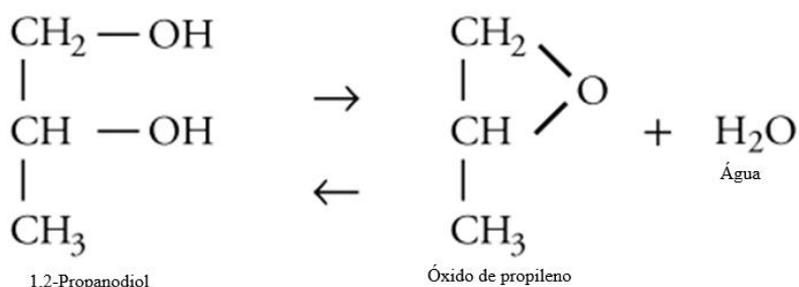


Figura 15 - Equilíbrio termodinâmico 1,2-propanodiol e óxido de propileno.

Fonte: Adaptado de Suppes (2010).

Yu *et al.*, (2009) estudaram uma rota para a produção do óxido de propileno a partir do glicerol, utilizando o 1,2-propanodiol como intermediário. Sílicas com tratamento alcalino foram utilizadas como catalisadores. Os melhores resultados, foram obtidos com os catalisadores de K (3% em peso) e Cs (0,75 % em peso) suportados sobre SiO<sub>2</sub>, em que o óxido de propileno foi o principal produto obtido, apresentando uma seletividade de 70,3% e 62,1 % e um rendimento de 31,2 % e 32,2%, respectivamente aos catalisadores de K e Cs. Yu *et al.*, (2009) consideraram a rota promissora e concluíram em seu estudo que os sítios básicos fracos suportados por sílica são ativos e seletivos para a intramolecular desidratação do 1,2-propanodiol para óxido de propileno.

#### IV.7 – Carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol (fórmula molecular: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) ou carbonato de glicerina, denominado pela nomenclatura oficial IUPAC de 4-(hidroximetil)-1,3- dioxolan-2-ona, é um líquido incolor, estável a temperatura ambiente, de ponto de ebulição de 354 °C, não inflamável e atóxico, com elevada capacidade de hidratação e biodegradabilidade (OZORIO, 2013). Cujos valor comercial pode chegar a US\$ 6.000/ton (PRAIKAEW *et al.*, 2021).

O carbonato de glicerol é um produto com várias aplicações, entre elas: solvente industrial e monômero na preparação de policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas. Uma das rotas mais utilizadas de produção do carboneto de glicerol é a reação do glicerol com carbonatos cíclicos, como o carbonato de etileno e propileno (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Geralmente, derivados de carbonato de glicerol são obtidos por transesterificação do glicerol com carbonato de etileno ou dialquil carbonato. Para a reação com carbonato de etileno conduzida a 125°C e na presença de bicarbonato de sódio, o produto é formado com rendimentos em torno de 81%. Patentes recentes têm sido geradas para processos que utilizam ureia e glicerol para sintetizar carbonato de glicerol com grande seletividade em torno de 92% (CASTRO, 2012). Uma exemplificação da reação com carbonato de etileno e dialquil carbonato estão na Figura 16.

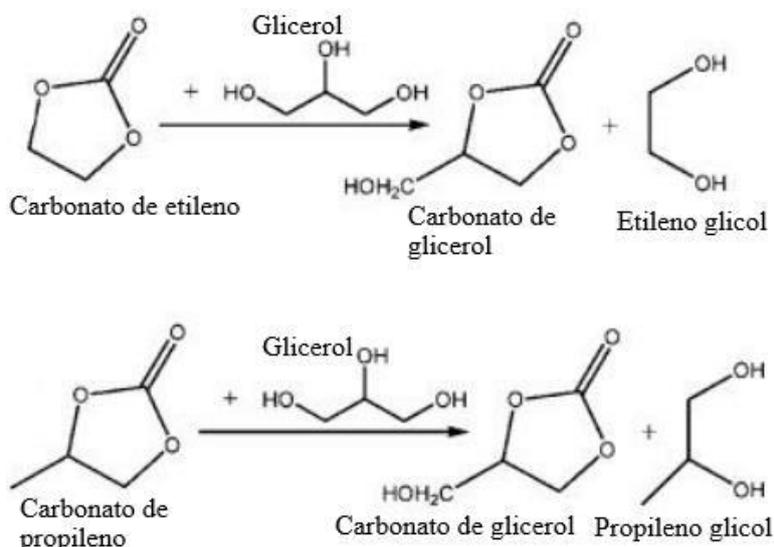


Figura 16 - Transesterificação do Glicerol com carbonatos orgânicos.

Fonte: Adaptado de Castro (2012).

O carbonato de glicerol pode ser sintetizado a partir do glicerol com diferentes reagentes, entre eles: monóxido de carbono, dióxido de carbono, fosgênio, ureia e carbonatos orgânicos. Dentre os reagentes citados, o monóxido de carbono e o fosgênio, são limitados devido a toxicidade e segurança em escala laboratorial e industrial. A carbonatação direta do glicerol com dióxido de carbono é termodinamicamente limitada, possui condições severas e mesmo assim possui baixo rendimento. A produção partindo da ureia possui como desvantagem a separação dos produtos indesejados, como o ácido isocianico e biureto. Apesar que o carbonato de glicerol também pode ser obtido a partir

do glicerol e carbonato de etileno por meio da transesterificação, etileno glicol é produzido como coproduto, o alto ponto de ebulição destes compostos torna difícil o processo de separação. A transesterificação do glicerol com dimetil carbonato (DMC) é considerado um processo promissor para aplicação industrial, pois possui condições reacionais brandas, separação fácil e alto rendimento em carbonato de glicerol (LIU *et al.*, 2014).

Liu *et al.*, (2014) estudaram catalisadores de KF suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para promover a transesterificação do glicerol com dimetil carbonato. Em seu estudo avaliaram a conversão do glicerol e o rendimento a carbonato de glicerina, que no qual, obtiveram ótimos resultados, entre eles, os melhores foram com as frações de 15 % e 30 % de KF, em massa, suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com a fração de 15 % em massa o rendimento e a conversão foram de 94 % e 96 %, respectivamente. Com a fração de 30 % em massa o rendimento e a conversão foram de 91 % e 99 %, respectivamente.

Catalisadores homogêneos, heterogêneos e biocatalisadores podem ser utilizados para a transesterificação do glicerol. Os catalisadores homogêneos são eficientes e geram alto rendimento em carbonato de glicerol em pouco tempo reacional, porém a separação dos produtos torna o seu uso limitado para processos em escala industrial. Biocatalisadores possuem alto custo e baixa estabilidade, tornando pouco viável o seu uso. Os catalisadores heterogêneos possuem excelente capacidade de reutilização e são de fácil separação dos produtos. Entre os catalisadores heterogêneos, os de metais alcalinos e de óxidos alcalinos são os de maior potencial para a transesterificação do glicerol e produção do carbonato de glicerol (SAHANI; UPADHYAY; SHARMA, 2021).

Ozorio (2013) sintetizou o carbonato de glicerol, por meio de reação direta de glicerol e dióxido de carbono, na presença de catalisadores heterogêneos. Em seu estudo obteve rendimentos em carbonato de glicerol entre 4 e 5,8 %, sendo o melhor catalisador encontrado a zeólita AgY 25 % de teor. O baixo rendimento foi justificado pela constante de equilíbrio, que sofre uma ligeira diminuição com o aumento da temperatura reacional, e, como esta constante é muito pequena, a reação apresenta-se termodinamicamente desfavorável, tornando previsível os baixos valores de rendimento.

Araujo (2011) estudou a formação do carbonato de glicerina a partir da glicerina e da ureia. Em seu estudo, explica que a formação do carbonato de glicerol ocorre por meio da reação de carboxilação da glicerina. Esta reação ocorre em duas etapas, primeiro ocorre a carbamilação da glicerina e forma-se carbamato de glicerina e amônia, na segunda etapa ocorre a carbonilação do carbamato com formação do carbonato de

glicerina e amônia. Neste processo a amônia pode ser recuperada e reagir com dióxido de carbono para formar ureia novamente e sais insolúveis podem ser separados por filtração. Também cita que em patentes foram avaliados os usos de diversos catalisadores, como sulfato de sódio, sulfato de magnésio, óxidos metálicos ou na ausência de catalisador e obtiveram a formação de monômeros de carbonato de glicerol. A glicerina poderia ser proveniente do processo do biodiesel e a ureia poderia facilmente ser obtida por baixos preços no mercado. A sequência de reações está na Figura 17.

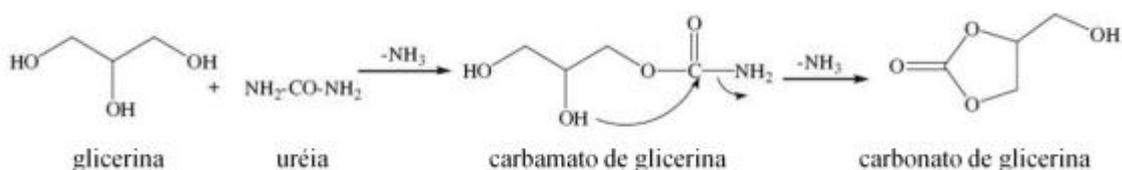


Figura 17 - Formação de carbonato de glicerina a partir de glicerina e uréia.

Fonte: (ARAÚJO, 2011).

A formação do carbonato de glicerina foi estudado por Mota e colaboradores (2009) ao reagir glicerol com o N,N'-Carbonil-di-Imidazol (CDI). Essa reação ocorria à temperatura ambiente e durava apenas 15 minutos. A glicerina bruta, proveniente da produção do biodiesel, pode ser utilizada nesta reação sem qualquer purificação, pois a alcalinidade decorrente da solubilização do catalisador de transesterificação ajuda na formação do alcóxido de glicerina, aumentando a reatividade. A reação se processa sem a necessidade de catalisador. A reação está na Figura 18.

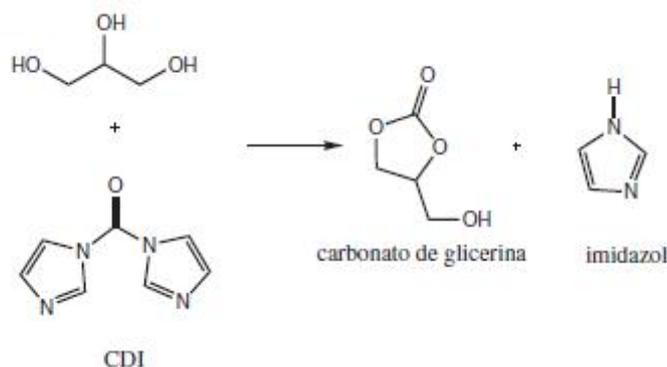


Figura 18 - Formação do carbonato de glicerina por meio da reação do glicerol com CDI.

Fonte: (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

#### IV.8 – Etanol

O etanol é um líquido inflamável, incolor e é considerado um componente orgânico volátil. É menos denso que a água e muito solúvel nela. O etanol é um bom solvente, sendo utilizado em perfumes e tintas. O etanol também é utilizado em bebidas alcoólicas, proporcionando diversas bebidas para este setor (cervejas, vinhos, entre outros). É utilizado como agente tópico para prevenção de infecções na pele e cosméticos. O etanol pode ser utilizado como combustível ou em misturas de combustível e também pode ser utilizado como solvente de perfumes, tintas, gorduras, óleos, graxas, resinas e hidrocarbonetos. O etanol é utilizado para fazer plásticos e plastificantes, borrachas, aerossóis, sabonetes e itens de limpeza, polidores, corantes, elastômeros, anticongelantes e medicamentos. Sua fórmula molecular é a  $C_2H_5OH$ . Possui ponto de ebulição em  $78,5^{\circ}C$ , ponto de fusão em  $-114^{\circ}C$ , ponto de ignição entre  $9$  e  $11^{\circ}C$  (NATIONAL POLLUTANT INVENTORY, 2018).

O etanol (bioetanol) pode ser produzido por meio de diversas biomassas. É um combustível alternativo, produzido por meio de fontes renováveis e possui alto potencial de redução das emissões de particulados. Atualmente, o bioetanol pode ser derivado de: cana de açúcar, óleos vegetais, beterraba, cereais, resíduos orgânicos e materiais celulósicos (SUHAIMI *et al.*, 2012).

Desde 2015, o percentual de mistura obrigatória do etanol na gasolina no Brasil é de 27%, além desse mercado, o Brasil se destaca no mundo pela tecnologia dos carros flex que podem utilizar qualquer percentual de gasolina e etanol hidratado (VIDAL, 2020).

A produção mundial de etanol está concentrada nos Estados Unidos (54,3%) que são também os maiores exportadores do produto. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol (29,5%), quase que totalmente de cana-de-açúcar. Os países que compõem a União Europeia respondem pela terceira maior produção mundial de etanol. A China é o quarto maior produtor mundial de etanol (VIDAL, 2020). A produção entre os anos de 2016 e 2019 está na Tabela 8.

A China tem misturado cerca de 2,5% de etanol na gasolina, a meta era ir para 10% em 2020, mas não foi cumprida devido a pandemia de COVID-19 no país e das suas consequências econômicas no país, entretanto, quando esta nova meta for alcançada nos próximos anos, haverá o consumo de mais de 11 bilhões de litros de etanol no mercado chinês. Iniciativas no Canadá e no México, podem adicionar mais 3 bilhões e 4 bilhões de litros de etanol à demanda global, respectivamente. No Brasil, a demanda deve

umentar em mais de 12 bilhões de litros adicionais até 2025. Nos Estados Unidos, a superação de 10 % para 15 % de etanol na gasolina representaria um acréscimo de 25 bilhões de litros ao ano (NOVACANA, 2020).

Tabela 8 - Produção mundial de etanol (milhões de litros).

País	2016	2017	2018	2019
EUA	58.344,52	60.324,29	60.797,47	59.718,63
Brasil	25.589,37	25.967,91	29.980,45	32.440,96
União Europeia	5.212,51	5.299,57	5.413,14	5.450,99
China	3.198,67	3.255,45	3.974,68	3.406,87
Índia	1.040,99	794,94	1.514,16	2.006,27
Canadá	1.650,44	1.779,14	1.817,00	1.892,71
Tailândia	1.218,90	1.400,6	1.476,31	1.589,87
Argentina	999,35	1.097,77	1.097,77	1.097,77
Outros	1.854,85	1.567,16	2.078,19	2.286,39
Mundo	99.109,60	101.486,84	108.149,16	109.890,87

Fonte: (VIDAL, 2020).

Muitos estudos relatam a produção de glicerol a partir do etanol por meio da fermentação do glicerol utilizando microrganismos. Uma cepa de *Klebsiella planticola* isolada, de parte do organismo de cervo vermelho, foi identificada como produtora de etanol na fermentação do glicerol, entretanto o processo era demasiado longo, durava 42 dias e o rendimento era pequeno. Entretanto, muitos microrganismos tem sido identificados como potenciais produtores de etanol, utilizando glicerol como substrato (SUHAIMI *et al.*, 2012).

Glicerol é tão fermentável e digestível quanto a sacarose, mas em um estado mais reduzido. Geralmente os coprodutos da fermentação são dióxido de carbono e hidrogênio (SUPPES, 2010). O estado reduzido formado na fermentação é exemplificado na Figura 19.

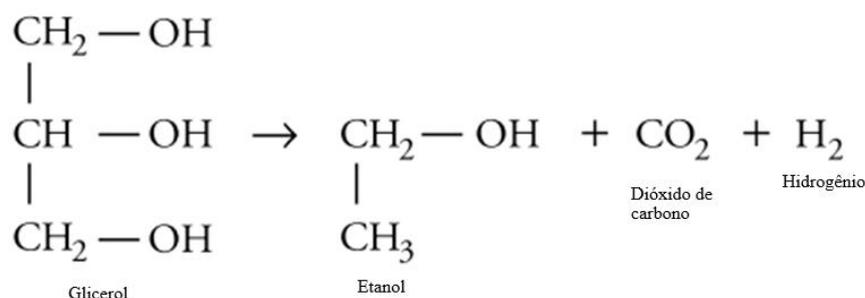


Figura 19 - Produtos da fermentação do glicerol.

Fonte: Adaptado de Suppes (2010).

A produção do etanol, na fermentação, é muito afetada pela composição média do meio e os nutrientes necessários dependem do tipo de microrganismo utilizado. Basicamente, o crescimento microbiano em uma composição média rica é melhor que em uma composição média pobre em nutrientes, ou seja, a presença de nutrientes e minerais, na composição média rica em nutrientes, favorecem o crescimento microbiano e a produção de etanol (SUHAIMI *et al.*, 2012).

A bactéria *Escherichia coli* SS1 é uma potencial produtora de etanol, capaz de consumir glicerol a concentrações superiores a 10 g/L e concentrações salinas de 15 g/L, com alto rendimento à produção do etanol. Entretanto, a produção de etanol é interrompida quando a concentração de glicerol é de, aproximadamente, 48 g/L. A teoria supõe que há pressão osmótica dentro da célula, causando danos e a purga de moléculas de água das células (ADNAN *et al.*, 2014).

*E. coli* SS1 é capaz de metabolizar glicerol a 35 g/L e produzir em torno de 16 g/L de etanol, com um rendimento de 0,9 mol/mol. As melhores condições obtidas (otimizadas) para a produção do bioetanol foram: concentração do substrato em 34,5 g/L, pH 7,61 e nitrogênio orgânico em 6,42 g/L, proporcionando um rendimento de, aproximadamente, 1,0 mol/mol. Além disto, por meio da comparação da fermentação entre glicerol puro e glicerol bruto sob as condições otimizadas, o maior rendimento encontrado foi do glicerol bruto, cujo consumo de glicerol foi de 91,1 % (ADNAN *et al.*, 2014). Os resultados obtidos por Adnan e colaboradores (2014) indicam que não é necessário pré-tratamento ou purificação para a fermentação e que a conversão do glicerol ao etanol é um processo promissor.

#### IV.9 – Gliceraldeído e 1,3-dihidroxicetona

O gliceraldeído é um sólido cristalino incolor, de sabor adocicado, de massa molecular  $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e solúvel em água. É utilizado na nutrição, na produção de poliésteres e adesivos, também é utilizado como modificador de celulose e na indústria de couro. Também é usado em pesquisas bioquímicas, pois o estereoisômero 'd' é usado como produto químico de 'referência' em polarimetria. A conformação ao redor do carbono central do d-gliceraldeído ajuda a avaliar a estrutura e identificar outros açúcares simples, como a glicose. Isso torna o gliceraldeído um importante padrão de referência para a bioquímica (CLOUGH, 2014).

O gliceraldeído é um composto químico que está presente no organismo de seres vivos, incluindo seres humanos. É um intermediário no metabolismo da frutose. Neste metabolismo a frutose é convertida em frutose-1-fosfato pela enzima frutoquinase. A frutose-1-fosfato é então convertida em gliceraldeído e fosfato de dihidroxiacetona, pela enzima frutose-1-fosfato aldolase. O gliceraldeído é então convertido em gliceraldeído-3-fosfato pela enzima gliceraldeído quinase. O gliceraldeído-3-fosfato é um intermediário de alta energia que pode ser utilizado na glicólise, como fonte de energia para produzir ATP, que por sua vez pode ser utilizado para promover energia para funções metabólicas, entre elas, contrações musculares (CLOUGH, 2005).

A oxidação do glicerol pode produzir diversos compostos, entre eles o gliceraldeído e a 1,3-dihidroxicetona. O gliceraldeído é um intermediário do metabolismo de carboidratos, pode ser produzido pela oxidação do glicerol com catalisadores de platina, paládio e ouro. A 1,3-dihidroxicetona possui aplicação em bronzeadores e na fabricação de polímeros (POSSATO, 2016).

O gliceraldeído pode ser produzido pela oxidação do glicerol com catalisadores de platina, pois são mais efetivos para a oxidação da hidroxila primária. Entretanto, outros produtos também são produzidos, entre eles: ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico e ácido hidróxi-pirúvico. O uso de catalisadores de Pt/C promovem a produção de gliceraldeído com seletividade de 55 % e conversão do glicerol em 90 % (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

El Roz *et al.*, (2019) estudaram a oxidação do glicerol com catalisadores de platina suportado em  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e ZSM-5 a fim de resolver o problema do baixo rendimento em gliceraldeído na oxidação do glicerol com catalisadores de metais nobres, devido à baixa seletividade. No entanto, em seu estudo, concluíram que para obter alta seletividade ao gliceraldeído, é necessária uma baixa conversão do glicerol e também processos de separação, sendo Pt/SiO<sub>2</sub> o catalisador mais promissor. Segundo Wang *et*

*al.*, (2019), a baixa seletividade ao gliceraldeído também pode ser explicada devido às reações paralelas como a isomerização do gliceraldeído em dihidroxiacetona. E, de acordo com El Roz *et al.*, (2019) outros produtos também são formados, como ácido glicérico, ácido glicólico e dióxido de carbono. A relação de produtos que podem ser formados está na Figura 20.

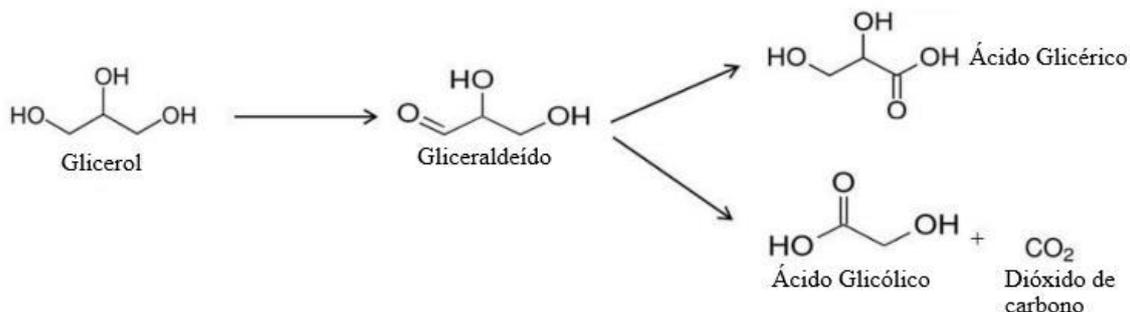


Figura 20 - Reação de oxidação seletiva do glicerol em gliceraldeído e coprodutos.

Fonte: Adaptado de El Roz (2019).

A reação de oxidação em condições ácidas permite a oxidação da hidroxila do carbono secundário do glicerol, formando como principais produtos o gliceraldeído e a 1,3-dihidroxiacetona, que são isômeros e podem ser convertidos (um em outro) através do enodiol em comum originário da migração do átomo de hidrogênio. Na literatura existem poucas publicações que relatam a oxidação do glicerol a gliceraldeído, entretanto, boa parte destas publicações mencionam a eletrossíntese seletiva do gliceraldeído e a oxidação catalítica do glicerol (WANG *et al.*, 2019).

Wang *et al.*, (2019) estudaram catalisadores a base de bismuto (clorato de bismuto), suportado em CuNiAl-HT, conseguindo alcançar 75,4 % de conversão do glicerol com 82,4 % de seletividade ao gliceraldeído. Eletrodos compostos por bismuto apresentaram alta performance eletrocatalítica, prevenindo a adsorção de compostos intermediários no eletrodo, sendo um indicativo que catalisadores a base de bismuto são seletivos na oxidação do glicerol para formar gliceraldeído.

1,3-dihidroxiopropan-2-ona, ou dihidroxiacetona (DHA-1) ou 1,3-dihidroxiacetona é uma molécula simples de três carbonos, fisiologicamente formada no ciclo de Krebs, aquiral e não tóxica. Atualmente é muito utilizada na indústria de

cosméticos como princípio ativo dos bronzeadores artificiais, como intermediário em sínteses químicas e em produtos farmacêuticos, principalmente para o tratamento de doenças de pele (PONTES, 2012). Em uma reação de Maillard, a DHA reage com a proteína queratina na superfície da pele, produzindo pigmentos chamados melanoidinas, compostos poliméricos que são ligados pela lisina, cadeias às proteínas do estrato córneo. Seus efeitos de escurecimento, também são explorados para mascarar os efeitos do vitiligo (SABINO *et al.*, 2020).

Diversos microrganismos têm sido estudados para a conversão de glicerol em 1,3-dihidroxiacetona (DHA), tais como *Gluconobacter oxydans* (antes *Acetobacter suboxydans*), *Acetobacter xylinum* e *Gluconobacter melanogenus*. No entanto, *G. oxydans* se destaca como o mais extensivamente utilizado. Nessa bactéria a conversão se passa pela oxidação incompleta de glicerol em DHA através da ação da enzima glicerol desidrogenase (PONTES, 2012). A DHA pode ser sintetizada quimicamente a partir de formaldeído ou glicerol, cataliticamente e/ou eletrocataliticamente, empregando catalisadores metálicos como a platina (SABINO *et al.*, 2020).

O processo industrial de produção de DHA ocorre via fermentação por células da bactéria *Gluconobacter oxydans*. Porém, apesar de ser industrial, esse processo tem como principal limitação a inibição de sua produção tanto pelo substrato (glicerol) quanto pelo produto (DHA) (SABINO *et al.*, 2020). A reação de conversão está ilustrada na Figura 21.

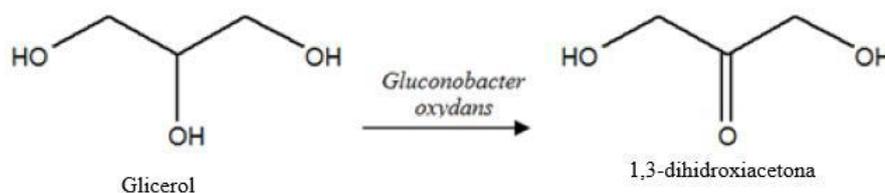


Figura 21 - Reação de bioconversão do glicerol em 1,3-dihidroxiacetona.

Fonte: Adaptado de Pontes (2012).

#### IV.10 – Formação de cetais e acetais de glicerol

A reação do glicerol com aldeídos gera acetais e a reação com cetonas gera cetais, geralmente. Estes compostos possuem diversas aplicações, como aditivos para combustíveis, flavorizantes e solventes para uso medicinal (POSSATO, 2016).

Acetais são compostos na forma  $R_2C(OR')_2$ , ( $R' \neq H$ ), são diéteres de dióis geminais. Originalmente, o termo era utilizado para derivados de aldeídos, mas atualmente são utilizados para derivados de cetonas também. Cetais são acetais derivados de cetonas, o termo cetal é uma subclasse dos acetais (IUPAC, 2014a, 2014b).

Um acetal bastante comentado é o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il-metanol), proveniente da condensação do glicerol com a acetona, que possui significativo potencial em ser utilizado como aditivo no biodiesel, proporcionando melhor estabilidade à oxidação, aumentar a octanagem e reduzir a formação de goma. Há forte tendência de crescimento do mercado de solketal até 2030, impulsionado pela demanda no mercado asiático (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2021).

A reação de acetalização é quando o glicerol reage com um aldeído, formando quatro produtos isoméricos com anel de 5 átomos cis e trans e com anel de 6 átomos cis e trans. É uma reação reversível que ocorre em duas etapas, devendo o meio estar ácido para favorecer a etapa lenta (formação do hemiacetal) (KAUTZ, 2015). A primeira etapa é a formação do hemiacetal e a segunda é a remoção de moléculas de água. A formação do acetal é afetada por fatores elétricos e estéricos, a etapa determinante é a formação do cátion do hemiacetal protonado, portanto, o meio reacional deve estar devidamente acidificado para promover a protonação do hemiacetal formado e suficientemente polar para estabilizar este intermediário formado (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). A reação de acetalização é uma reação importante para promover a destinação do glicerol excedente do processo de fabricação do biodiesel, em vista que uma potencial utilização dos acetais é como aditivo do biodiesel, melhorando as propriedades, entre elas a de ponto de névoa, que é a temperatura em que algumas moléculas cristalizam (KAUTZ, 2015).

A reação de cetalização é quando o glicerol reage com uma cetona formando dois produtos isoméricos com anel de 5 átomos cis e trans. A reação de cetalização do glicerol com a propanona gera o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il-metanol), aplicável na gasolina, pois diminui a formação de gomas e aumenta a octanagem deste combustível. Demais acetais reportados na literatura, como o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, produzido a partir do glicerol, é capaz de melhorar a viscosidade do biodiesel e também satisfaz as especificações americanas e europeias para o diesel e biodiesel (KAUTZ, 2015). Segundo estudo de Pereira (2018), solketal pode ser obtido com o uso do glicerol proveniente da reação de transesterificação e do catalisador de  $SiO_2-SO_3H$  suportado em sílica gel, sendo obtido um rendimento e seletividade de 100%. As reações, de cetalização e acetalização, segundo Kautz (2015), estão na Figura 22.

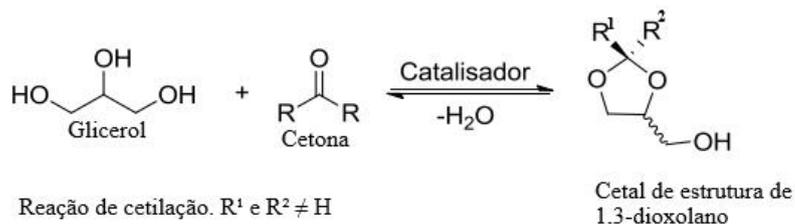
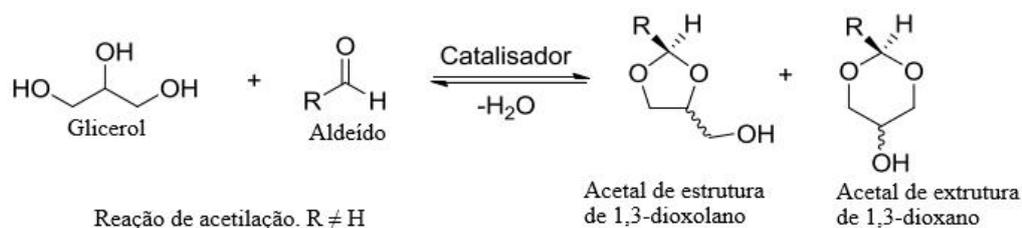


Figura 22 - Reação de acetilação e cetilação.

Fonte: (KAUTZ, 2015).

Quando o glicerol reage com aldeídos e cetonas, geralmente, formam-se estruturas de 1,3-dioxano e 1,3-dioxolano, respectivamente. Cetais cíclicos, formados da reação do glicerol com cetonas, possuem a estrutura de 1,3-dioxolano (anéis de 5 átomos) devido ao impedimento estérico não são formados 1,3-dioxanos (anéis de 6 átomos), radicais e átomos de hidrogênio nas posições 4 e 6 causam este impedimento e favorecem a formação do 1,3-dioxolano (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). Na Figura 23 estão ilustradas as formações das estruturas de 1,3-dioxano (linha 2a) e de 1,3-dioxolano (linha 2b).

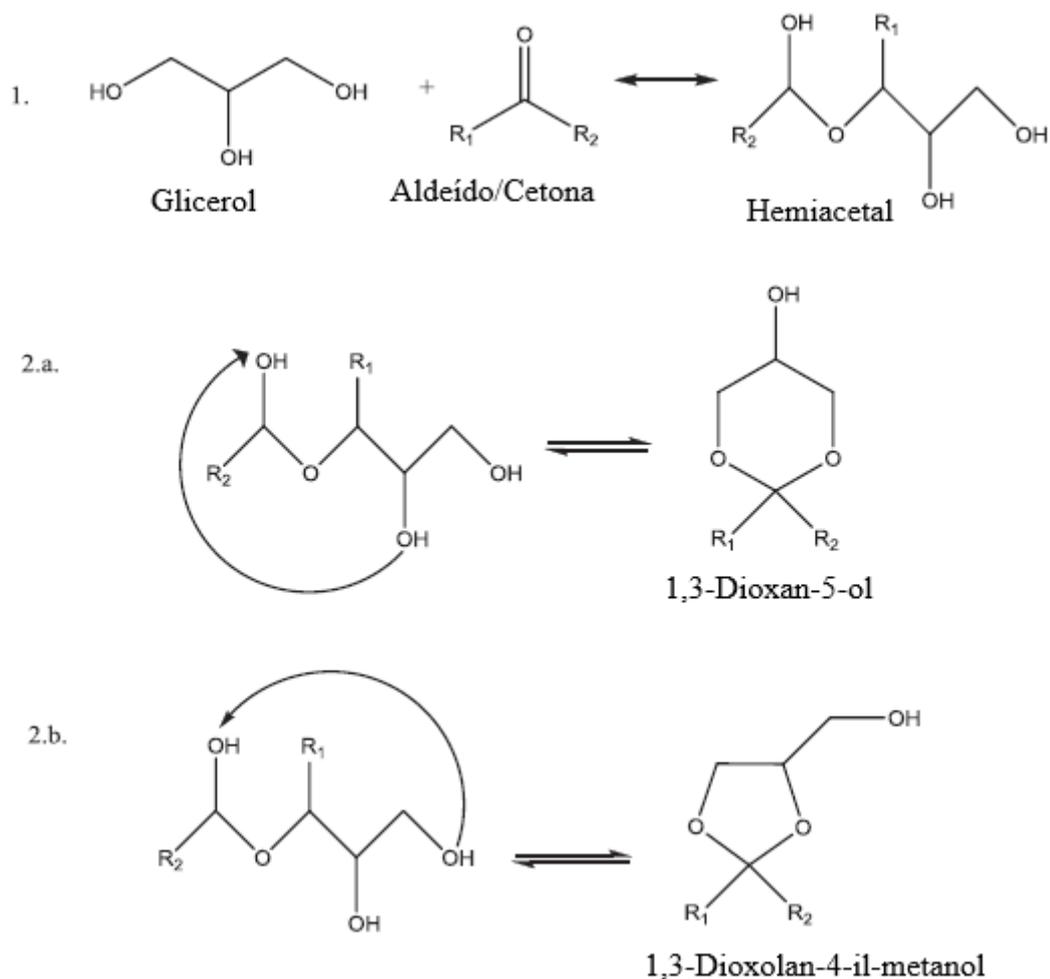


Figura 23 - Estruturas de 1,3-dioxano e 1,3-dioxolano formadas.

Fonte: Adaptado de Trifoi, Agachi e Pap (2016).

Os acetais de glicerol têm potencial para mistura com combustíveis. Os derivados produzidos nas reações com formaldeído e acetona podem ser misturados à gasolina, melhorando as propriedades de queima. Os acetais formados na reação com butiraldeído podem ser utilizados como aditivos ao diesel, diminuindo em cerca de 20% a emissão de particulados. A polaridade e aplicabilidade dos acetais e cetais do glicerol podem ser modificadas pela funcionalização da hidroxila remanescente. Reações com agentes alquilantes ou acilantes levam à formação de compostos multifuncionalizados com aplicações diversas. A fosforilação da hidroxila livre leva a compostos com atividade bactericida (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Tradicionalmente, a reação do glicerol com aldeídos e cetonas é realizada com catalisadores de ácidos inorgânicos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e ácido p-

toluenosulfônico e catalisadores homogêneos com propriedades ácidas (sítio ácido de Lewis). Diversos estudos foram conduzidos utilizando resinas de troca iônica, zeólitas, montmorilonita, catalisadores de óxidos metálicos, carvão ativado, heteropoliácidos de sílica, entre outros. O uso de catalisadores homogêneos possui pontos negativos, como corrosão, problemas ambientais e dificuldade de separação e purificação do produto. Estudos elaborados com catalisadores heterogêneos demonstraram maior facilidade de separação, menor preço e boa atividade em condições menos severas (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). Entre os catalisadores homogêneos, o catalisador de  $\text{AuCl}_3$ , sob condições brandas, obteve rendimentos acima de 93 % para a reação de acetalização, podendo ser reutilizado várias vezes com rendimentos acima de 90 % (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). O polímero ácido de Amberlyst-36, uma resina de troca iônica, foi utilizado como catalisador para a reação de acetalização e obteve bons resultados para as reações de glicerol com benzaldeído, formaldeído e acetona, obtendo rendimentos de 94 %, 77 % e 88 %, respectivamente (DEUTSCH; MARTIN; LIESKE, 2007).

De Torres *et al.*, (2012) estudaram catalisadores de K10-Montmorilonita, resinas fluorsulfônicas NR-50 e SAC-13, obtendo bons rendimentos de cetal derivado da ciclopentanona e glicerol, em 81,4 %, 100 % e 100 %, respectivamente. Não sendo observável a formação de coprodutos. O cetal formado foi misturado ao biodiesel em proporções de 1%, 5%, 10% e 20 %, sendo mantida a viscosidade e índice de iodo dentro dos padrões internacionais da EN 14214 e dentro dos padrões da ANP, porém não sendo possível alcançar o valor mínimo de ésteres em 96,5 % e o valor mínimo de estabilidade à oxidação.

O catalisador de óxidos ácidos mistos  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  retornou alto rendimento para formação de cetais de ciclohexanona, acetona e cetais de furfural, sendo os rendimentos de 97,5 %, 98 % e 99 %, respectivamente (TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016). Altas conversões de glicerol também foram encontradas com catalisadores de óxidos mistos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  na cetalização do glicerol com acetona, que no qual a conversão do glicerol chegou ao valor de 95 % e seletividade do solketal alcançou valor de 90 % (FAN *et al.*, 2012). Catalisadores heterogêneos ácidos de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$  e  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  foram investigados por Sudarsanam *et al.*, (2013) para fabricação de bioaditivos provenientes da condensação do glicerol com benzaldeído, sendo obtidos os melhores resultados de conversão do glicerol (74 %) empregando-se o catalisador  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### IV.11 - Éteres de glicerol

A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. O principal método de eterificação do glicerol é a reação com alquenos, catalisada por ácidos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Várias substâncias podem ser produzidas por meio da eterificação do glicerol, existem inúmeras aplicações, geralmente são em solventes ou combustíveis (POSSATO, 2016).

Entre as substâncias que podem ser produzidas, está o “éter de di-solketal”, precursor do diglicerol, um importante emulsificante das indústrias farmacêuticas e alimentícia, estudado por Pereira (2018). Em seu estudo, estudou os catalisadores de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Nb}$  na eterificação do solketal, obtendo rendimentos de 98 % e 96 %, respectivamente. Bons resultados de conversão e seletividade são relatados por Mota, Silva e Gonçalves (2009), sobre um estudo realizado com resinas ácidas do tipo Amberyst, aonde o glicerol passou pelo método de eterificação com alquenos (isobuteno), Figura 24, catalisado por estas resinas. Ainda segundo Mota, Silva e Gonçalves (2009), o mono e di t-butil-glicerol éteres são os produtos principais para razões molares isobuteno/glicerol menores que 3. O tri-t-butil-glicerol éter só começa a ser formado em proporções significativas para razões molares acima de 4. A realização da reação de eterificação do glicerol com etanol, Figura 25, e metanol, na presença de sólidos ácidos, produz mono, di e triéteres em função da razão molar de álcool/glicerol, estes éteres possuem potencial para aplicação em mistura com combustíveis (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

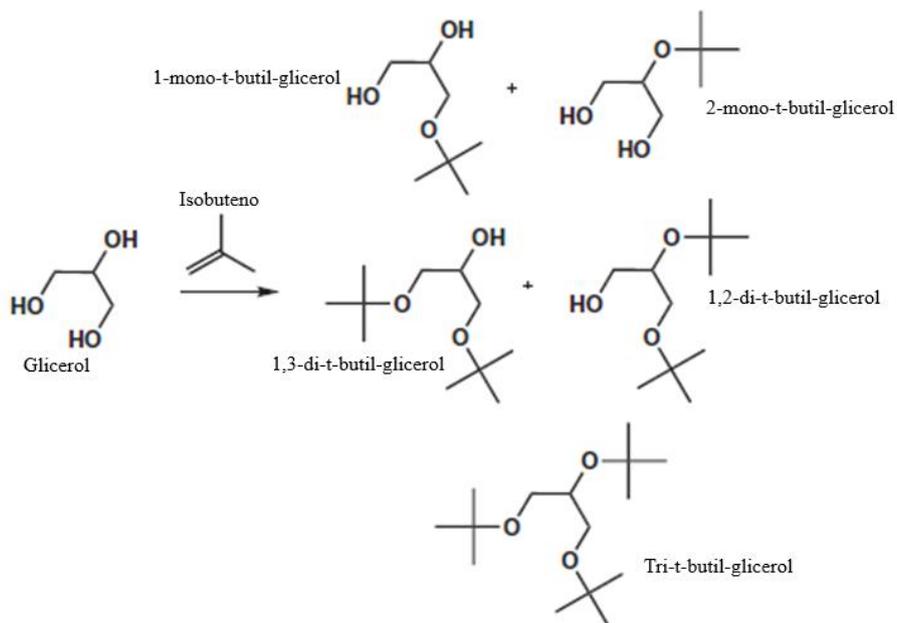


Figura 24 - Éteres de glicerol formados a partir da reação com isobuteno.

Fonte: Adaptado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

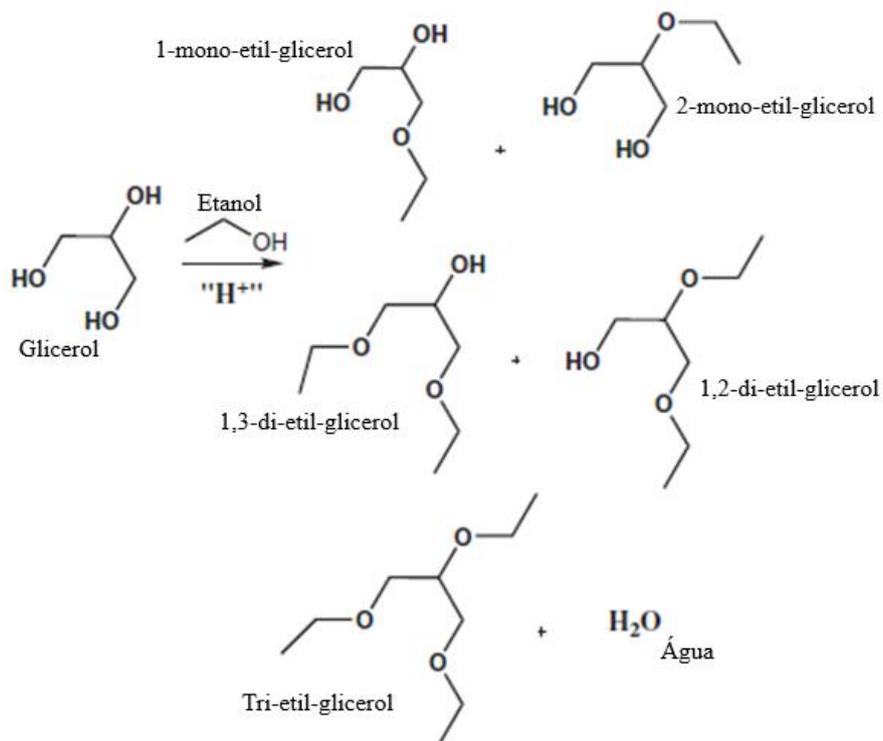


Figura 25 - Éteres de glicerol formados a partir da reação com etanol.

Fonte: Adaptado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

Éteres de glicerol podem ser produzidos a partir da síntese de Williamson, que neste caso, consiste na reação do glicerol com solução alcalina, Figura 26. A solução alcalina serve para desprotonar as hidroxilas e a posterior adição de cloreto ou sulfato de metila em quantidades molares garante a tri-substituição. Esta reação pode ser realizada com glicerina bruta, da produção do biodiesel, gerando bons resultados, com a formação de 1,2,3-trimetoxi-propano. A alcalinidade é essencial nesta síntese, o produto pode ser isolado por destilação e os sais gerados podem ser usados como fertilizantes (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

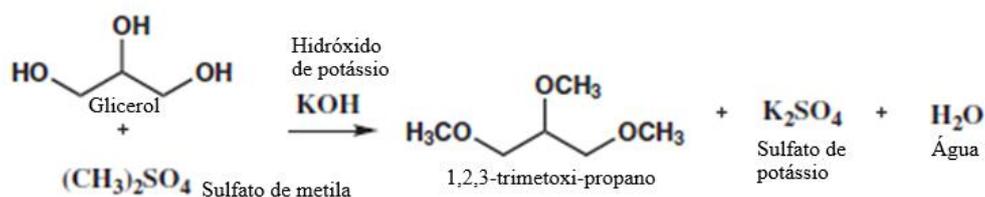


Figura 26 - Reação de Williamson utilizando glicerina de biodiesel.

Fonte: Adaptado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

Entre os éteres de glicerol estão os oligômeros de glicerol, que são formados através da reação do glicerol com ele mesmo formando oligômeros. Do mesmo modo, o glicerol também pode formar polímeros de glicerol, com massa molecular entre 1000 e 30.000 g/mol. Oligômeros de 2 a quatro unidades de glicerol são conhecidos como poligliceróis, sem uma denominação distinta onde oligômero termina e poliglicerol inicia. A fórmula geral dos oligogliceróis está na Figura 27, aonde n=0 forma diglicerol, n=1 forma triglicerol, n=2 forma tetraglicerol, etc (MARTIN; RICHTER, 2011).

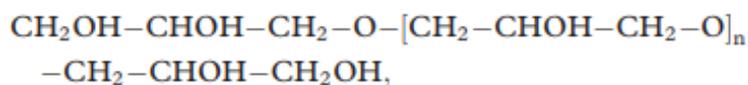


Figura 27 - Fórmula geral dos oligômeros de glicerol.

Fonte: (MARTIN; RICHTER, 2011).

A produção industrial do diglicerol e alguns oligômeros é geralmente realizada por meio da rota da epícloridrina. A hidrólise básica da epícloridrina com NaOH, sob

condições controladas forma glicidol e glicerol, o glicidol formado reage com o glicerol e com a epícloridrina não convertida, gerando o diglicerol (MARTIN; RICHTER, 2011).

A oligomerização do glicerol produz éteres com potencial aplicação como surfactantes não iônicos de ampla aplicação em cosmética e na indústria alimentícia. O tratamento do glicerol com catalisadores básicos em temperaturas por volta de 200 °C produz a misturas de diglicerol, triglicerol e outros oligômeros (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

#### IV.12 - Ésteres de glicerol

Ésteres de glicerol são formados por meio da esterificação do glicerol com ácidos graxos. Mono e diacilgliceróis são estruturas de interesse por terem aplicabilidade como surfactantes. Geralmente são utilizados catalisadores de Fe-Zn por apresentarem alta seletividade a esta reação (POSSATO, 2016).

Os monoésteres e diésteres do glicerol (mono e diacilgliceróis) ocorrem naturalmente em gorduras que foram parcialmente hidrolisadas. A produção seletiva de monoacilgliceróis é normalmente realizada em três etapas. Inicialmente duas hidroxilas do glicerol são protegidas pela reação com acetona para formar o cetal. Em seguida, ocorre uma transesterificação com um éster de ácido graxo para funcionalização da hidroxila livre do cetal do glicerol (solketal). Por fim, o cetal é hidrolisado para formar o monoacilglicerol. Entretanto a transesterificação com ésteres metílicos de cadeia longa utilizando P1 fosfazeno (BEMP) como catalisador e acetonitrila como solvente, obtiveram bons resultados de conversão e seletividade (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Yu *et al.*, (2003) estudaram a formação de mono-ésteres de glicerol, a primeira etapa era a formação do cetal através da reação do glicerol com acetona, sendo formado o solketal. Esta reação tinha o objetivo de proteger as duas hidroxilas reagidas e impedir a formação de di e tri-ésteres na próxima reação. Em etapa seguinte foi realizada a reação de transesterificação do solketal com um éster metílico de cadeia longa por catálise básica e por último a reação de desproteção das hidroxilas por meio de uma resina ácida (Amberlyst 15) com etanol como solvente, sendo obtido o mono-éster de glicerol com rendimento de 99 % e pureza de 97 % ao final do experimento. Monoacilgliceróis são produzidos em escala industrial pela glicerólise de óleos e gorduras, catalisadas quimicamente sob elevadas temperaturas, com catalisadores alcalinos, em atmosfera de

nitrogênio ou empregando alumínio e zircônio em meio de dióxido de carbono supercrítico. Os produtos são purificados por destilação e utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos como emulsificantes melhores que outros acilgliceróis. De acordo com as condições reacionais e catalisadores, a produção de diacilgliceróis pelos mesmos processos de monoacilgliceróis pode ser superior àquela do produto alvo, sendo utilizados os mesmos métodos para sua obtenção. Estudos sugerem que temperaturas elevadas favorecem a formação de diacilgliceróis enquanto que razões molares de glicerol/óleo elevadas favorecem a formação de monoacilgliceróis (CASTRO, 2012).

Segundo Yu *et al.*, (2003), monoglicerídeos são obtidos geralmente através da glicerólise ou hidrólise de glicerídeos ou esterificação direta do glicerol com ácidos graxos. E a produção industrial envolve, geralmente, o uso de catalisadores homogêneos ácidos ou básicos, que proporcionam uma mistura de mono, di e triglicerídeos, em geral na proporção de 40:50:10, respectivamente, no processo de esterificação direta. Ainda segundo Yu *et al.*, (2003), a seletividade a mono-ésteres de glicerol pode ser aumentada por meio de enzimas, de guanidina, de catalisadores sólidos ácidos, por exemplo algumas zeólitas, e catalisadores básicos, como ZnO. A reação de esterificação direta está representada na Figura 28.

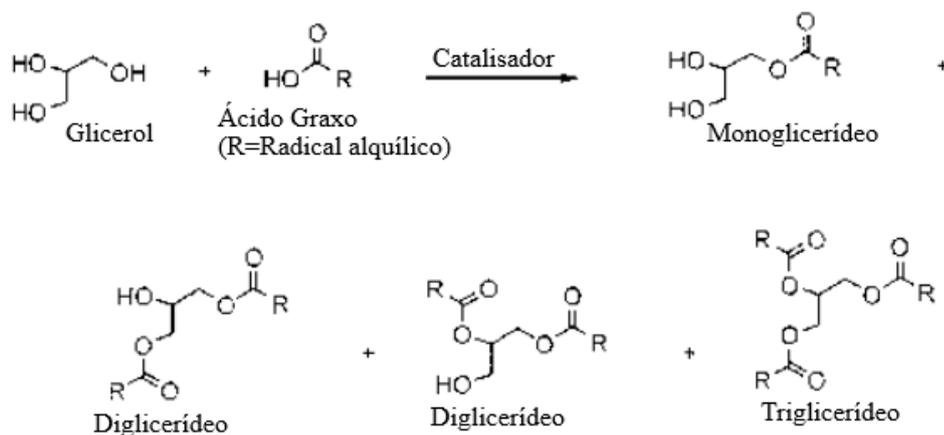


Figura 28 - Esterificação direta do glicerol.

Fonte: Yu et al., (2013).

Lima (2018), estudou a formação de solketal utilizando o catalisador  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  obtendo rendimento de 99 %. O mesmo catalisador foi utilizado para sintetizar os ésteres de cadeia curta: acetato de solketal, laureato de solketal e octanoato de solketal, obtendo rendimento em torno de 85 %. Ésteres graxos de solketal também foram produzidos com bom rendimento utilizando catalisador misto de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e um sal de amônia quaternário chamado tetrafluoroboreto de tetrabutilamonio ( $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ ), sendo: 92 % na síntese do linoleato de solketal, 97 % na síntese do oleato de solketal, 93 % na síntese do estearato de solketal, 99% na síntese do acetato de solketal, 93% na síntese do dodecanoato de solketal e 92 % na síntese do octanoato de solketal.

#### IV.13 – Hidrogênio e gás de síntese

Atualmente o hidrogênio e o gás de síntese são produzidos em larga escala pelo processo de reforma a vapor do metano, proveniente de combustível fóssil (gás natural) (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021). O hidrogênio possui várias aplicações, entre elas, é um dos candidatos a substituto dos combustíveis fósseis para a geração de energia em várias aplicações (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021). O Gás de síntese, por sua vez, pode ser utilizado para sintetizar qualquer composto orgânico, a tecnologia de Fischer-Tropsch é muito utilizada para converter o gás de síntese em hidrocarbonetos (MOREIRA *et al.*, 2021). O glicerol pode ser convertido a gás de síntese, que consiste de uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , de alto interesse industrial. A rota de conversão do glicerol em gás de síntese pode ser por pirólise, oxidação parcial, reforma a vapor, reforma auto-térmica, reforma a vapor oxidativa e demais processos termoquímicos (MOREIRA *et al.*, 2021). Na Tabela 9 estão listados o produto preferencial de cada processo.

Várias tecnologias de produção de hidrogênio, utilizando glicerol, em rotas termoquímicas têm sido estudadas, mas elas requerem energia para a conversão de glicerol em gás de síntese. Os principais processos utilizados são: reforma a vapor, reforma auto-térmica, reforma em água super crítica, reforma com oxidação parcial, reforma em fase líquida e gaseificação (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

Um estudo relatado por Moreira e colaboradores (2021), sobre glicerina loira e o processo de reforma a vapor oxidativa, com catalisador de  $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , obteve quase que completa conversão do glicerol, seletividade e rendimento ao hidrogênio em valores superiores a 69 e 67 %, respectivamente. Vários outros estudos são relatados com catalisadores de metais não nobres (Ni, Co, Mn) e metais nobres. Entre os catalisadores

de metais nobres, o de Rh possuem os resultados mais promissores (MOREIRA *et al.*, 2021).

Tabela 9 - Comparação entre principais processos termodinâmicos para o glicerol.

Processo	Principal produto
Reforma em fase aquosa	H <sub>2</sub>
Reforma supercrítica	H <sub>2</sub>
Pirólise	Gás de síntese
Reforma a vapor	H <sub>2</sub>
Reforma seca	Gás de síntese
Oxidação parcial	Gás de síntese, se pressão parcial de O <sub>2</sub> for alta. H <sub>2</sub> se pressão parcial de O <sub>2</sub> for baixa.
Reforma auto-térmica	Baixo rendimento em H <sub>2</sub> e gás de síntese.
Reforma a vapor oxidativa	Gás de síntese, se pressão parcial de O <sub>2</sub> for alta. H <sub>2</sub> se pressão parcial de O <sub>2</sub> for baixa.

Fonte: (MOREIRA *et al.*, 2021).

Em um futuro aonde o uso de hidrogênio é mais diversificado e difundido, a localização das plantas de biodiesel, produtoras de glicerol, em regiões rurais, podem favorecer a produção de hidrogênio a partir do glicerol, atraindo plantas produtoras de hidrogênio para áreas rurais que alimentariam as plantas consumidoras nestas regiões, por exemplo, plantas agroindustriais que utilizam hidrogênio para a produção de produtos hydrogenados, como margarina e gordura hydrogenada. Geralmente, o fabricante de hidrogênio está localizado no meio urbano e a planta agroindustrial, consumidora do hidrogênio, está localizada no meio rural. A distância entre fabricante e consumidor torna o custo de aquisição alto, o custo do transporte chega a ultrapassar 50 % do valor pago. O custo de transporte reduzido devido a curta distância e o uso do glicerol como matéria-prima renovável, podem servir de fatores que ajudem no crescimento de plantas agroindustriais afastadas dos centros urbanos (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

A reforma a vapor é o método mais utilizado pela indústria química para produzir hidrogênio a partir do gás natural e também é uma alternativa promissora para utilizar glicerol como matéria-prima. Sendo o processo responsável pela produção de 48 % do hidrogênio no mundo (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021). O processo de reforma a

vapor do glicerol é considerado um dos processos mais promissores, principalmente por não requerer muitas mudanças no processo original de produção de hidrogênio (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

A produção de hidrogênio de alta pureza, por reforma a vapor, tem ocorrido com a combinação de tecnologias de membranas ou de adsorventes que capturam o CO<sub>2</sub> formado, o processo pode ser chamado de Reforma a vapor com sorção aprimorada (do inglês “*sorption enhanced steam reforming*” - abreviado como SESR) (MOREIRA *et al.*, 2021). Neste processo, o glicerol reage com vapor de água na presença de catalisador, produzindo principalmente hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono. O hidrogênio é produzido e simultaneamente separado da água, aumentando o rendimento da reação (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

No processo de reforma do glicerol, a primeira etapa é a reação de decomposição do glicerol em gás de síntese (Eq.1), na sequência ocorre a reação de deslocamento gás-água, mais conhecida como reação de shift (*water gas shift reaction*, WGSR) (Eq.2), onde o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono, gerando mais hidrogênio, baixas temperaturas favorecem a formação de hidrogênio, altas temperaturas favorecem a reversão da reação. A reação global da reforma a vapor é dada pela Equação 3 (SADANANDAM *et al.*, 2012).



Sendo que reações paralelas podem ocorrer, entre elas as reações de metanação (Eq.4 e Eq.5). Estas reações são favorecidas por temperaturas muito baixas e variação de pressão de trabalho (SCHWENGBER *et al.*, 2016):



Um dos grandes problemas da reforma a vapor é o a formação de coque e a sinterização do catalisador, inutilizando-o. O catalisador ideal precisa ser estável, ativo, gerar o mínimo possível de coque e ser resistente à sinterização. Melhores resultados foram obtidos em temperaturas entre 525 e 725°C e pressão próxima de 1 atm, embora o

desejável seja trabalhar com vácuo, pois permite menor temperatura, menor consumo de energia e menor sinterização do catalisador (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

Relatos de estudos de reforma a vapor do glicerol com catalisadores de Ni, Co, Pt, Rh e Ir em um range de temperatura entre 400°C e 800°C. Sendo encontrados valores de conversão do glicerol próximos de 100 % e seletividades ao H<sub>2</sub> acima de 70 % para todos os catalisadores com temperaturas acima de 600°C e razão de alimentação vapor/carbono acima de 3 (BAC; KESKIN; AVCI, 2020).

O glicerol proveniente do processo de produção do biodiesel, foi estudado por Dou *et al.*, (2010) para o processo de reforma a vapor, utilizando catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dolomita como adsorvedor. Foi obtida total conversão do glicerol à 600°C e H<sub>2</sub> com pureza acima de 88 % por mais de um ciclo, CO e CO<sub>2</sub> foram os coprodutos formados, não foi detectado a formação de CH<sub>4</sub>.

Bac, Keskin e Avci (2020) relataram catalisadores de diferentes razões Co/Cu, sendo que para o catalisador de 10 % em peso de Co e 5 % em peso de Cu promoveu H<sub>2</sub> com pureza em 99 %, após 10 ciclos de uso a pureza do H<sub>2</sub> encontrada era de 98 %. Segundo Bac, Keskin e Avci (2020), a formação de metano e coque é suprimida pelos átomos de Cu e a atividade catalítica é promovida pelos átomos de Co.

Membranas a base de Pd são relatadas para a reforma a vapor do glicerol, entre elas Pd-Ni, Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd e Pd-Ag. Os melhores resultados foram encontrados para a de Pd-Ni, com alta produção de H<sub>2</sub>, devido a sua alta permeabilidade ao H<sub>2</sub>, a temperatura e a velocidade gás de arreste (N<sub>2</sub>) ideais aumentam a recuperação do H<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 2018).

#### IV.14 – Ácido Lático

O ácido lático é considerado um bioproduto no mercado mundial. Seu mercado está em constante crescimento e seus derivados são considerados produtos “legalmente verde”, renováveis e biodegradáveis. As aplicações do ácido lático na indústria alimentícia estão concentradas como aditivo. Na indústria farmacêutica, o ácido lático é usado na produção de cosméticos, formulação de pomadas, itens antiacne, umectantes e em drogas de aplicação controlada. Outra aplicação promissora para o ácido lático está em itens médicos, entre eles em: regeneração de tecido, suturas cirúrgicas, fixação de fratura, implantes e ligamentos, reparo de cartilagem e meniscos, substituição óssea e cirurgias bucais (ALVES DE OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Os plásticos biodegradáveis e renováveis, produzidos a partir do ácido láctico, são destaque desde meados dos anos 2000, como o poliácido láctico (PLA), um dos mais promissores plásticos biodegradáveis, utilizado para a produção de embalagens alimentícias e muitos utensílios plásticos, que são ótimos substitutos das embalagens de origem do petróleo (ALEXANDRI *et al.*, 2019; ALVES DE OLIVEIRA *et al.*, 2018). Na Europa, a demanda em 2019 por PLA foi de aproximadamente 25.000 toneladas por ano e é esperada uma demanda de 650.000 toneladas em 2025 (ALEXANDRI *et al.*, 2019).

O mercado global de ácido láctico obteve uma demanda de 1.220.000 toneladas em 2016, com crescimento anual de 16,2 %, há a expectativa que a demanda em 2025 seja de 1.960.000 toneladas. Isto representa US\$ 9,8 bilhões no mercado global. Na América do Sul, a expectativa do crescimento é maior, sendo de 19,2 % anualmente, devido ao crescimento da indústria de cosméticos no Brasil e na Argentina (ALVES DE OLIVEIRA *et al.*, 2018). O ácido láctico possui uma produção aproximada de 270.000 toneladas por ano, sendo 90 % desta produção por rota fermentativa (ALEXANDRI *et al.*, 2019).

O principal meio de produção do ácido láctico é via fermentação de carboidratos, este processo sofre com a baixa produtividade e eficiência insuficiente que não atenderá à demanda do ácido láctico prevista para os próximos anos (LIU; YE, 2015). No entanto, o ácido láctico pode ser obtido a partir do glicerol, e a literatura sugere que a dehidrogenação do glicerol a gliceraldeído é a primeira etapa do processo e é um passo fundamental da reação. Em seguida, o gliceraldeído sofre uma desidratação formando 2-hidroxiacetaldeído, que através de um rearranjo molecular, conhecido como tautomerização ceto-enólica, transforma a hidroxila presente no 2-hidroxiacetaldeído em uma cetona formando o piruvato. No final, o piruvato é convertido a ácido láctico por um mecanismo semelhante ao rearranjo do ácido benzílico (reação intramolecular de Cannizzaro). Devido a formação de H<sub>2</sub>, reações paralelas levam a formação de 1,2-propanodiol. Duas rotas podem ocorrer: a desidratação do gliceraldeído para 2-hidroxiacetaldeído (Rota 1) ou hidratação seguida de desidrogenação formando ácido glicérico (Rota 2), ambas rotas podem chegar ao ácido láctico, Figura 29. (FTOUNI *et al.*, 2015; LIU; YE, 2015).

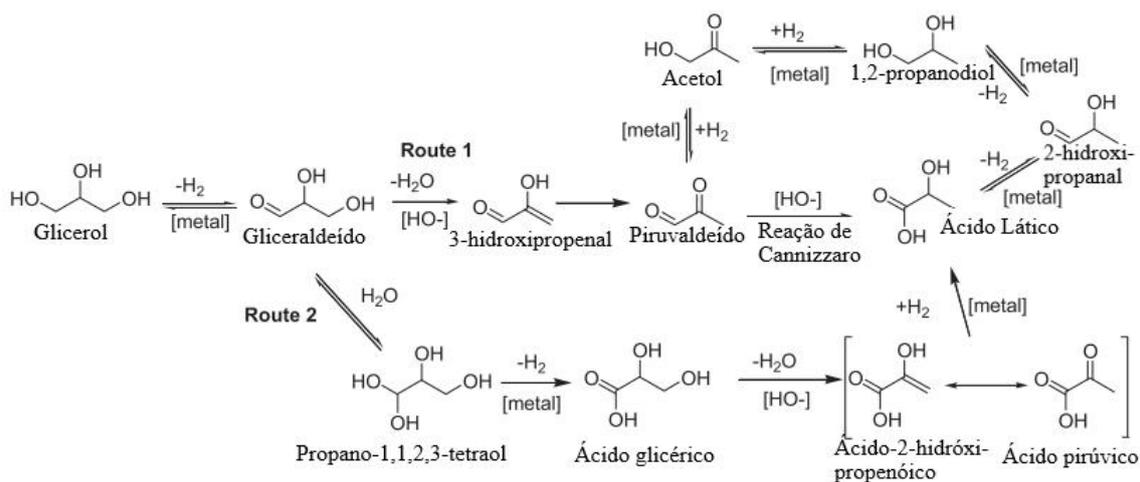


Figura 29 - Rotas de produção do ácido láctico.

Fonte: Adaptado de Ftouni (2015).

Catalisadores básicos a base de cobre são tradicionalmente utilizados e apresentam excelentes resultados para conversão de glicerol em ácido láctico, em meio alcalino, além disso, a reação pode ser desenvolvida a baixas temperaturas, minimizando gastos energéticos (CÉLERIER *et al.*, 2018). Ftouni *et al.*, (2015) relataram resultados promissores com catalisador de platina suportado em zircônia, o rendimento ao ácido láctico alcançou valor próximo de 80 % e alta conversão do glicerol, o segundo produto das reações realizadas foi o 1,2-propanodiol. Seus testes com glicerol bruto, proveniente do processo de fabricação do biodiesel, apontaram conversão de 70 % do glicerol e seletividade próxima de 80 % ao ácido láctico, suas hipóteses são que as impurezas presentes no glicerol afetam a atividade do catalisador.

Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011) estudaram catalisadores de cobre com base (NaOH) em fase líquida, com a hipótese que promovessem boa conversão do glicerol em ácido láctico a baixas temperaturas. Os catalisadores estudados foram Cu/SiO<sub>2</sub>, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu<sub>2</sub>O. Os resultados encontrados indicaram conversão do glicerol em 75,2, 97,8 e 93,6 %, e a seletividade para o ácido láctico, obtida para os três catalisadores estudados, de 79,7, 78,6 e 78,1 %, respectivamente. Os efeitos da temperatura, da relação NaOH/glicerol também foram avaliados. Na faixa de temperatura estudada, com o catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>. entre 200°C e 240°C, o aumento da temperatura promove o aumento da conversão do glicerol, mas reduz a seletividade ao ácido láctico, sendo encontrado valores próximos de 80 %. O aumento da razão NaOH/glicerol, com o catalisador Cu<sub>2</sub>O, avaliado em 200 e 220°C, resulta no aumento da conversão do glicerol e aumento da

seletividade do ácido láctico. O teste de reuso do catalisador  $\text{Cu}_2\text{O}$ , retornou resultados repetitivos após vários ciclos, constatando ser um catalisador estável. Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011) consideraram que os catalisadores de cobre estudados são promissores.

#### IV.15 – Outras aplicações

Castro (2012) cita outras aplicações, como:

- Glicerina bruta em ração animal,
- Como componente do meio de cultivo para produção de  $\gamma$ -poliglutâmico (um biopolímero aniônico, produzido por microrganismos do gênero *Bacillus*, biodegradável, comestível, não tóxico e solúvel em água, tais características difundem sua utilização na indústria de alimentos e farmacêutica.
- Síntese de moléculas bioativas.
- Como uma abundante fonte de carbono para a microbiologia industrial

Plantas de biodiesel normalmente usam glicerol bruto para geração de energia para a planta ou para a venda, a escolha está na relação custo-benefício do processo de purificação, sendo desvantajoso purificar, é preferível sua utilização para a geração de energia. A alternativa para gerar energia é a queima direta, entretanto existem muitos empecilhos. A alta viscosidade do glicerol atrapalha o fluxo, o bombeamento e a pulverização para a chama. A alta temperatura de ignição é outro problema, pois reduz a eficiência da combustão e pode provocar a formação de acroleína, porém pode ser contornado com a adição de combustível auxiliar ao glicerol e pré aquecendo-o. A alta concentração de sais no glicerol bruto, pode provocar incrustações e entupimentos nos equipamentos (SCHWENGBER *et al.*, 2016). Em usinas de refino e na cadeia de produtores persistem algumas caldeiras que utilizam lenha como combustível, sendo considerado por estas unidades produtivas o meio economicamente mais viável (ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011).

A utilização do glicerol, produzido como coproduto no processo de produção do biodiesel, como combustível em um sistema de cogeração pode servir para gerar eletricidade e calor para suprir a demanda da planta de produção de biodiesel. O sistema consiste em um gerador de vapor de glicerol, que deve operar com controle de temperatura de queima em  $400^\circ\text{C}$  para reduzir a corrosão e minimizar a formação de

acroleína, sob pressão de 41,45 atm, o vapor pressurizado passa por turbina e gera eletricidade para a planta, o vapor também pode ser utilizado como fonte de calor sob pressão de 6,91 atm. O retorno do investimento para pequenos e médios produtores varia de acordo com a localização da planta e dependem do custo da energia elétrica local e do custo de disposição do glicerol (ALBARELLI; SANTOS; HOLANDA, 2011).

Segundo Novi *et al.*, (2018), todos os grandes produtores brasileiros entre as 55 usinas citadas como autorizadas em seu estudo, vendem, ou ‘transferem a destinação’ do glicerol para terceiros que, ‘revendem’ o resíduo glicerol purificado, em sua maioria, para o mercado asiático. Ao final, há o emprego desse resíduo purificado (glicerina) em alimentos, ração animal, cosméticos e fármacos. Novi *et al.*, (2018) ressaltam que para empresas de pequeno porte, o glicerol pode ser reaproveitado na alimentação de animais (deve-se ter cautela com o metanol residual, pois há restrições) e na produção de sabões que são utilizados na propriedade ou comercializados. Estas empresas também podem operar em parceria de cooperativa para reaproveitamento do glicerol em uma destinação conjunta de aspecto sustentável, por exemplo, fabricar sabões para lavagem de maquinário e comercialização. Porém há carência de subsídios e auxílios necessários para esta parcela de produtores. Produtores de maior escala, que não possuem estrutura e condições de refino, enviam o glicerol para usinas de refinamento, entretanto há o custo de transporte e evidências de transferência de responsabilidade legal para a usina de refino.

## Capítulo V – Considerações finais

A revisão apresentou as reações envolvidas, sendo informados diversos catalisadores ou vias enzimáticas, para diversas aplicações do glicerol. A seguir seguem comentários finais sobre cada aplicação apresentada.

O 1,3-propanodiol chama a atenção devido ao forte mercado global e à rota por meio de microrganismo. Já o 1,2-propanodiol, apresenta bons resultados com catalisadores de cobre, mas sob controle preciso para impedir a formação de subprodutos, entre eles o etileno glicol e o óxido de propileno.

O acetol e a acroleína podem ser produzidos simultaneamente, sítios ácidos de Lewis levam à formação para o acetol (hidroxiacetona) e sítios ácidos de Brønsted propiciam a formação de acroleína. Diversos catalisadores foram relatados nesta revisão com a obtenção de bons resultados, entretanto o glicerol utilizado possuía alta pureza.

O ácido acrílico possui alto potencial econômico e forte mercado global. Nesta revisão foram relatados os catalisadores de vanádio com adição de nióbio como os mais promissores, entretanto ainda há alta produção de acroleína nas reações estudadas.

A epicloridrina produzida a partir do glicerol, poderia reduzir a utilização de petróleo, já que seu processo de produção atual é originário desta *commodity* e que a produção a partir do glicerol é considerada barata a partir das fontes estudadas. O empecilho está no controle da proporção de 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol. Sendo apontado o ácido adípico como catalisador promissor.

O etileno glicol produzido a partir do glicerol, também reduziria a utilização de petróleo e carvão, pois seu processo é originário em uma destas matérias-primas. A reação de hidrogenólise, que forma os propanodióis estudados, também pode formar como coproduto o etileno glicol. Entretanto sob condições precisamente controladas e com o catalisador ideal, etileno glicol pode ser produzido como o principal produto, mas há a formação de muitos coprodutos, sendo necessário processos de separação para extrair o etileno glicol.

O óxido de propileno também possui origem no petróleo e sua produção a partir do glicerol seria benéfica ao meio ambiente. O intermediário da reação é o 1,2-propanodiol, deste modo, o controle reacional para a sua produção deve ser adotado, entretanto a revisão encontrou baixos valores – mas promissores – de conversão em óxido de propileno nas fontes pesquisadas.

O carbonato de glicerina, que já é produzido a partir do glicerol com carbonato de etileno e propileno, possui produção promissora através da transesterificação do glicerol com dimetil carbamato (DMC), pois possui condições reacionais brandas, separação fácil e alto rendimento em carbonato de glicerol. O depósito de patentes envolvendo a síntese com ureia e utilização de glicerol bruto, apontam intenções de aplicação industriais. A reação do glicerol bruto com CDI, também apresenta resultados promissores de aplicação industrial.

O bioetanol pode ser produzido a partir da fermentação do glicerol bruto, entretanto a concentração do glicerol deve ser menor que 48 g/L para não criar pressão osmótica dentro das células e inibir a fermentação. Devido a variedade de aplicações do bioetanol, incluindo no setor de biocombustíveis, é uma aplicação promissora para o glicerol.

As reações paralelas que ocorrem no processo de produção do gliceraldeído, incluindo a isomerização em 1,3-dihidroxicetona reduzem o rendimento ao gliceraldeído. Os catalisadores de clorato de bismuto e eletrodos de bismuto demonstraram ser seletivos para o gliceraldeído. A 1,3-dihidroxiacetona, apesar de ter produção a partir do glicerol apresenta problemas de inibição. Sendo apresentados estudos onde *Gluconobacter oxydans* possui os melhores resultados fermentativos.

Estudos de transesterificação do glicerol com catalisador de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e propanona, promoveram excelente rendimento em solketal, sendo uma rota promissora para conversão do glicerol bruto. Os demais catalisadores reportados no estudo de cetalização e acetalização apresentaram bons resultados, indicando que cetais e acetais de glicerol podem ser considerados rotas promissoras para destinação do glicerol, tendo a necessidade de purificação do glicerol bruto (retirada de metanol) para utilização nas rotas estudadas.

Éteres de glicerol podem ser produzidos a partir da eterificação do glicerol bruto, através da síntese de Williamson. Os catalisadores de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Nb}$  relatados indicaram bons resultados para formação do “éter de di-solketal”. A seletividade na formação de mono-ésteres de glicerol através da transesterificação do solketal é vantajosa em relação ao processo industrial convencional, pois não é necessária a destilação para separação dos compostos esterificados. Os catalisadores mencionados: resina ácida (Amberlyst 15),  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e  $([\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4])$ , utilizados na formação de éteres de glicerol possuíram bons resultados reacionais.

Vários processos podem converter glicerol em hidrogênio e gás de síntese. Sendo destaque o processo de reforma a vapor, pois demanda menores mudanças em relação do processo de reforma a vapor atual que produz hidrogênio. Os cuidados que devem ser seguidos visam impedir as reações de metanação e a formação de coque. Os aprimoramentos no processo de reforma a vapor do glicerol, utilizando os catalisadores de Ni, Co-Cu e membranas de Pd apresentaram excelentes resultados. O catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e adsorvedor dolomita, foram utilizados com glicerol bruto, sendo bastante promissor para aplicação industrial. Catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dolomita como adsorvedor não promoveram formação de coque, assim como catalisadores de Co-Cu, a formação de metano e coque é suprimida pelos átomos de Cu e a atividade catalítica é promovida pelos átomos de Co. As membranas de Pd possuem alta permeabilidade ao H<sub>2</sub>, o controle da temperatura e velocidade do gás de arraste aumentam a recuperação de H<sub>2</sub>. O hidrogênio apresenta potencial de uso como combustível verde no futuro, os resultados apontam aplicações promissoras do glicerol como matéria-prima do processo de produção, entretanto há a necessidade de boa logística, incluindo posicionamento estratégico da planta que irá converter o glicerol em hidrogênio.

O ácido láctico pode ser polimerizado dando origem ao PLA, um polímero verde, e nos últimos anos tem-se observado uma demanda crescente por PLA, por ser um substituto de polímeros derivadas do petróleo, e isso tem sido considerado uma aplicação promissora para o glicerol, uma vez que o glicerol pode ser convertido a ácido láctico e neste processo o 1,2-propanodiol é principal coproduto. Catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub>, e de Cu apresentaram melhores resultados que os processos fermentativos industriais. O catalisador de Pt/ZrO<sub>2</sub> foi testado em glicerol bruto, enquanto os catalisadores de Cu foram testados em glicerol puro. Devido os resultados similares, Pt/ZrO<sub>2</sub> é promissor para utilização em testes aprofundados. Já os catalisadores de Cu não foram relatados em testes de glicerol bruto nesta monografia.

## Capítulo VI – Conclusão

A revisão bibliográfica reuniu aspectos sobre a conjuntura atual do glicerol produzido no processo de produção do biodiesel por transesterificação no Brasil, as conclusões que podem ser obtidas por meio do estudo estão apontadas separadamente a seguir.

Pequenos produtores de biodiesel não possuem viabilidade econômica para refinar o glicerol, que é considerado custoso até mesmo para os grandes e médios produtores, comprometendo a margem de lucro até que consigam comercializar o glicerol de valor agregado, pois o glicerol de valor agregado em boa parte é exportado e gera-se estoques nas usinas de refino. E a utilização do glicerol para produção de energia depende de investimento de capital e rigoroso controle operacional.

A composição final da glicerina entre os produtores dificulta traçar um perfil de coproduto geral para um grupo regional, a fim de alimentar uma planta de beneficiamento de glicerol. Em caso de conversão do glicerol de uma planta específica, por razões de custos de transporte, a planta de beneficiamento deverá ficar próxima ou em mesmo sítio industrial da planta de biodiesel para a redução nos custos de transporte.

A instabilidade do atendimento ao programa de incremento do biodiesel ao diesel de petróleo dificulta a venda de biodiesel gerando excedentes do produto, que por sua vez reduz o lucro dos produtores e aumenta as incertezas do setor. A desestimulação pode provocar a falência dos produtores menores, a redução de investimentos do setor e impedir a entrada de novos produtores. Faz-se necessário a criação de melhores políticas para favorecimento do setor, como redução de impostos desde a matéria-prima até o produto final e menores juros sobre financiamento.

Ao longo dos anos, houve incentivo do governo ao consumo e produção do biodiesel, entretanto não houve políticas para destinar o glicerol gerado. A destinação ou aplicação indevida do glicerol – em questão de teor e presença de determinadas impurezas – em plantas industriais pode causar problemas à saúde da população. Destaca-se, a importância e a necessidade de estudos que contemplem este problema e que seus resultados possam gerar programas e incentivos, na forma de subsídios, para a implantação de políticas que visem a sustentabilidade dos processos produtivos. Deve-se concentrar os subsídios para os pequenos produtores. Assim, o aproveitamento sustentável do glicerol torna-se uma das oportunidades de negócios e atuará na redução de impactos ambientais.

A revisão apontou uma gama de aplicações e conversões do glicerol. Também foi informada a possibilidade e motivos destas aplicações para escala industrial utilizando glicerina proveniente de plantas de biodiesel, nos casos possíveis segundo a pesquisa realizada. Cria-se a possibilidade de pequenos produtores, em regime de cooperativa, aplicarem o glicerol bruto nos processos de conversão que não necessitem alto teor de pureza. E aos grandes produtores utilizarem os processos que necessitem de glicerol com maior teor de pureza. Ou a destinação para usinas de refino. Sendo avaliada a viabilidade econômica, técnica e logística para cada caso, que não está incluso no escopo desta revisão. Entre os estudos apontados, destacam-se os que utilizaram glicerol bruto ou glicerina loira, como:

- Carbonato de glicerol a partir de CDI e glicerol bruto;
- Etanol a partir de *E.coli* SS1 e glicerol bruto;
- Solketal a partir de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H} / \text{SiO}_2$ , acetona e glicerol bruto;
- Éteres de glicerol a partir de solketal e  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Nb}$ ;
- Éteres de glicerol a partir da síntese de Williamson;
- Ésteres de glicerol a partir de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e  $([\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4])$ ;
- Hidrogênio a partir de  $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e glicerina loira;
- Ácido Lático a partir de  $\text{Pt/ZrO}_2$  e glicerol bruto;

É possível concluir que há uma diversidade de trabalhos, motivados na conversão do glicerol, que buscam a conversão do glicerol em outros produtos, entretanto, nem todos os estudos utilizam, ao menos, o glicerol bruto para comparação dos resultados, sendo utilizado apenas o glicerol de alta pureza.

O presente trabalho reuniu informações para fornecer uma revisão sobre a história, situação do biodiesel no Brasil e aplicações alternativas do glicerol presentes em outros estudos. A situação como um todo não poderia ser explicada em apenas um só trabalho devido à diversidade de trabalhos já publicados sobre o tema, entretanto, este trabalho acadêmico cumpre seu objetivo de fornecer informações ao seu leitor e auxilia para pesquisas e trabalhos acadêmicos futuros como uma revisão.

## Referências Bibliográficas

- ABIQUIM. **Abiquim: Indústrias químicas investem em produção a partir de matérias-primas renováveis para aumentar a competitividade**. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/30490/>>. Acesso em: 30 jul. 2021.
- ABREU, F.; VIEIRA, J.; RAMOS, S. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel: diretrizes, desafios e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, n. 3, p. 5–18, 2006.
- ADNAN, N. et al. Optimization of bioethanol production from glycerol by *Escherichia coli* SS1. **Renewable Energy**, v. 66, p. 625–633, 2014.
- AHMAD, M. Y.; BASIR, N. I.; ABDULLAH, A. Z. A review on one-pot synthesis of acrylic acid from glycerol on bi-functional catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 216–227, 2021.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691–698, 2011.
- ALEXANDRI, M. et al. Recent advances in d-lactic acid production from renewable resources: Case studies on agro-industrial waste streams. **Food Technology and Biotechnology**, v. 57, n. 3, p. 293–304, 2019.
- ALVES, A. D. P.; FILHO, G. M. R.; MENDES, M. F. Avaliação Técnica De Diferentes Processos De Separação Para Purificação do Glicerol Como Subproduto – Revisão. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 5, p. 955–982, 2017.
- ALVES DE OLIVEIRA, R. et al. Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design—From economic to production aspects. **Biochemical Engineering Journal**, v. 133, p. 219–239, 2018.
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Ethylene glycol**. Disponível em: <<https://www.americanchemistry.com/Ethylene-Glycols/>>. Acesso em: 15 jul. 2021.
- ANP. **Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=109704>>. Acesso em: 1 jun. 2021.
- ANP. **Resolução ANP Nº 798, de 01 de agosto de 2019**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=381216>>. Acesso em: 1 jun. 2021.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico-2020>>. Acesso em: 8 jun. 2021.
- ANP. **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. Disponível em: <[https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3)>. Acesso em: 1 jun. 2021a.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021>>. Acesso em: 12 ago.

2021b.

ARAÚJO, R. G. R. DE. **Aspectos tecnológicos da síntese de carbonato de glicerila e a avaliação de algumas de suas propriedades físico- químicas**. Dissertação (Mestrado)—São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2011.

BAC, S.; KESKIN, S.; AVCI, A. K. Recent advances in materials for high purity H<sub>2</sub> production by ethanol and glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 60, p. 34888–34917, 2020.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BIODIESELBR. **O problema da qualidade da glicerina**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/016/glicerina-afogamento-2>>. Acesso em: 11 jun. 2021.

BRASIL. **Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-pl.html>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

BRASIL. **Lei no 12.305, de 2 de agosto de**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: 8 dez. 2021.

BRASIL. **Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014**. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2014/lei-13033-24-setembro-2014-779372-publicacaooriginal-145039-pl.html>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

BRASIL. **Lei Nº 13.263, de 23 de março de 2016**. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2016/lei-13263-23-marco-2016-782625-publicacaooriginal-149818-pl.html>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

BRASIL. **Mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil cai pra 10% no 80º Leilão**. Disponível em: <<https://www.gov.br/secretariageral/pt-br/noticias/2021/maio/mistura-obrigatoria-do-biodiesel-no-oleo-diesel-fossil-cai-pra-10-no-80o-leilao>>. Acesso em: 4 jun. 2021.

CASTRO, M. B. DE A. **Aplicação do Glicerol Residual da Usina de Biodiesel como Matéria-Prima de Diferentes Commodities da Indústria Química**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)—Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2012.

CÉLERIER, S. et al. Glycerol dehydration to hydroxyacetone in gas phase over copper supported on magnesium oxide (hydroxide) fluoride catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 557, n. March, p. 135–144, 2018.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico - Glicerina**. Disponível em: <[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?Consulta=GLICERINA](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?Consulta=GLICERINA)>. Acesso em: 11 jun. 2021.

CHAVES, M. C. DE C.; GOMES, C. F. S. Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão. **Production**, v. 24, n. 3, p. 495–507, 2014.

CHEN, J. et al. Progress in Production of 1, 3-propanediol From Selective Hydrogenolysis of Glycerol. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 2, n. December, p. 1–7, 2020.

CHIEREGATO, A. et al. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 58–65, 2012.

CLOUGH, S. R. **Glyceraldehyde**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/glyceraldehyde>>. Acesso em: 23 ago. 2021.

CLOUGH, S. R. **Glyceraldehyde**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/glyceraldehyde>>. Acesso em: 23 ago. 2021.

CNPE. **Resolução Nº 2, de 13 de março de 2008**. Disponível em: <[https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2008/resolucao-cnpe\\_2\\_2008.pdf](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2008/resolucao-cnpe_2_2008.pdf)>. Acesso em: 1 jun. 2021.

CNPE. **Resolução Nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369098>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

COELHO, J. M. **Cartilha do Biodiesel**. Brasília. Ministério da Educação, , 2006. Disponível em: <[http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha\\_biodiesel.pdf](http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf)>. Acesso em: 1 jul. 2021

COMEX STAT. **Exportação e Importação Geral**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral/43589>>. Acesso em: 15 ago. 2021.

COSTA, A. O. DA. **A inserção do biodiesel na matriz energética nacional: aspectos socioeconômicos, ambientais e institucionais**. Rio de Janeiro: Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

COSTA, R. **A bela ou a fera?** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/003/bela-ou-fera>>. Acesso em: 11 jun. 2021.

DE TORRES, M. et al. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends. **Fuel**, v. 94, n. 50, p. 614–616, 2012.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428–435, 2007.

DOU, B. et al. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO<sub>2</sub> sorption. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2436–2442, 2010.

DROZDYŃSKA, A.; LEJA, K.; CZACZYK, K. Biotechnological production of 1,3-propanediol from crude glycerol. **Biotechnologia**, v. 92, n. 1, p. 92–100, 2011.

DUTRA, R. C. D. et al. A evolução dos preços do diesel e do biodiesel no Brasil: consequências econômicas da alteração da mistura obrigatória. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, p. 1–10, 2014.

EL ROZ, A. et al. Glycerol to glyceraldehyde oxidation reaction over Pt-based catalysts under base-free conditions. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. MAR, p. 1–9, 2019.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)—Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

FAN, C. N. et al. Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 107, n. 1, p. 189–202, 2012.

FTOUNI, J. et al. From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. **Catalysis Today**, v. 257, n. Part 2, p. 267–273, 2015.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 29–44, 2016.

GERVAJIO, G. C. Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 1–38, 2005.

GLOBO RURAL. **Governo fixa mistura obrigatória em 12% para 81º leilão de biodiesel**. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Economia/noticia/2021/07/governo-fixa-mistura-obrigatoria-em-12-para-81-leilao-de-biodiesel.html>>. Acesso em: 2 out. 2021.

GRAND VIEW RESEARCH INC. **Acrylic Acid Market Size Worth \$22.55 Billion By 2022**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-acrylic-acid-market>>. Acesso em: 6 jul. 2021.

GUANAES, D. **Poli (Epicloridrina): Síntese e caracterização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Tecnologia de Polímeros, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2004.

IUPAC. **Acetals**. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00062>>. Acesso em: 30 out. 2021a.

IUPAC. **Ketals**. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/K03376>>. Acesso em: 30 out. 2021b.

KAUTZ, J. **Reação de Condensação do Glicerol com compostos carbonílicos. Síntese, caracterização e aplicação em cristais líquidos**. Tese (Doutorado em Química)—Porto Alegre: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

KENKEL, P.; HOLCOMB, R. Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel Production. 2008.

KNOTHE, G. **History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels**. 2. ed. [s.l.] AOCS Press, 2010.

LIMA, D. DOS S. **Conversão catalítica do glicerol**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)—Porto Alegre: Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul, 2019.

LIMA, P. C. **Síntese de ésteres de solketal utilizando mistura de SiO<sub>2</sub>- SO<sub>3</sub>H e [Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>]**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Biocombustíveis)—Diamantina: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2018.

LIMA, P. C. R. Biodiesel : Um Novo Combustível. **Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados**, 2005.

LIU, L.; YE, X. P. Simultaneous production of lactic acid and propylene glycol from glycerol using solid catalysts without external hydrogen. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 55–65, 2015.

LIU, S. et al. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP. **Catalysis Today**, n. October 2020, 2021.

LIU, Z. et al. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 152–160, 2014.

LOPES, A. P. et al. Purification of residual glycerol obtained in biodiesel production from waste oils. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p. 1564–1582, 2014.

LORENZON, G. **Se vingar queda na mistura de biocombustíveis nos EUA, perderão os grãos, o etanol brasileiro e a pressão global**. Disponível em: <<https://www.moneytimes.com.br/se-vingar-queda-na-mistura-de-biocombustiveis-nos-eua-perderao-os-graos-no-etanol-brasileiro-e-o-exemplo-global/>>. Acesso em: 2 ago. 2021.

MACEDO, M. S.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 146, n. April, 2021.

MACHADO, C. **Síntese de Pólo Industrial carbono Sequestrante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica)—Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

MARKETS AND MARKETS. **Monoethylene Glycol (MEG) Market by Application - Global Forecast to 2022**. Disponível em: <[https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/monoethylene-glycol-meg-market-19801030.html?gclid=Cj0KCQjwub-HBhCyARIsAPctr7x8pQAU-QUtr9f2agSjiKyiIaW3HK-8BfP9ZLMcowluzbgQY98bDssaAtmhEALw\\_wcB](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/monoethylene-glycol-meg-market-19801030.html?gclid=Cj0KCQjwub-HBhCyARIsAPctr7x8pQAU-QUtr9f2agSjiKyiIaW3HK-8BfP9ZLMcowluzbgQY98bDssaAtmhEALw_wcB)>. Acesso em: 15 jul. 2021.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100–117, 2011.

MARTINEZ, M. B. **Estudo da utilização de biodiesel de cana de açúcar (2ª geração) em motores diesel**. Projeto de Graduação como requisito necessário à obtenção do título de engenheiro—Rio de Janeiro: Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MÁXIMO, W. **Agência Brasil explica: o que são commodities**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-05/agencia-brasil-explica-o-que-sao-commodities>>. Acesso em: 16 jun. 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel sobe para 12%**. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-sobe-para-12>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório de consolidação dos testes para validação da utilização de misturas com Biodiesel B10 em motores e veículos**. Brasília: MME, 2018.

MOHAMAD, M. H.; AWANG, R.; YUNUS, W. M. Z. W. A review of acetol: Application and production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 11, p. 1135–1139, 2011.

MORALES, B. C. M.; QUESADA, B. A. O. Conversion of glycerol to hydroxyacetone over Cu and Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 372, n. October 2020, p. 115–125, 2021.

MOREIRA, C. A. et al. **Produção de ácido acrílico a partir da oxidação catalítica do propileno**. Projeto de graduação como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em engenharia química—Brasília: Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2017.

MOREIRA, R. et al. Oxidative steam reforming of glycerol. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, 2021.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-products from biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 416–425, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Glycerochemistry: New Products and Processes from Glycerin of Biodiesel Production. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NATIONAL POLLUTANT INVENTORY. **Ethanol (ethyl alcohol)**. Disponível em: <<http://www.npi.gov.au/resource/ethanol-ethyl-alcohol>>. Acesso em: 15 ago. 2021.

NOVACANA. **Mercado global de etanol pode crescer 55 bilhões de litros até 2025**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/exportacao/mercado-global-etanol-crescer-55-bilhoes-litros-2025-281020>>. Acesso em: 14 jul. 2021.

NOVI, J. C. et al. Análise da gestão do glicerol: Riscos e oportunidades sobre sua destinação frente à lacuna normativa e aspectos sustentáveis. **Revista Eletrônica de Administração (Porto Alegre)**, v. 24, n. 3, p. 217–243, set. 2018.

OLIVEIRA, J. et al. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 509–512, 2013.

OZORIO, L. P. **Produção de carbonato de glicerina a partir de dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica)—Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

- PEITER, G. C. et al. Alternativas para uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, p. 519–537, 2016.
- PEREIRA, A. C. **Síntese de biodiesel, glicerol, solketal e éter de solketal**. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis)—Diamantina: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2018.
- PONTES, S. G. **Produção de Dihidroxiacetona por células de Gluconobacter oxydans a partir de Glicerol**. Dissertação (Mestrado em Ciências aplicadas a produtos para saúde)—Niterói: Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, 2012.
- POSSATO, L. G. **Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa empregando-se catalisadores bifuncionais**. Tese (Doutorado em química)—Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2016.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.
- PRAIKAEW, W. et al. Process and Energy Intensification of Glycerol Carbonate Production from Glycerol and Dimethyl Carbonate in the Presence of Eggshell-Derived CaO Heterogeneous Catalyst. **Energies**, v. 14, n. 14, p. 4249, 2021.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. November 2013, p. 475–493, 2013.
- RAMOS, L. P. et al. 2011Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- REN, X. et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by hybrid acid sites derived from transition metal hydrogen phosphate and meso-HZSM-5. **Catalysis Today**, v. 332, n. June 2018, p. 20–27, 2019.
- RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, 2015.
- RODRIGUES, F. **Governo confirma redução da mistura para B10 no Leilão 79**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/regulacao/politica/governo-federal-confirma-reducao-para-b10-no-leilao-79>>. Acesso em: 4 jun. 2021a.
- RODRIGUES, F. **Governo confirma redução da mistura de biodiesel e fim dos leilões**. Disponível em: <[https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/governo-confirma-reducao-da-mistura-de-biodiesel-e-fim-dos-leiloes-080921?\\_\\_cf\\_chl\\_managed\\_tk\\_\\_=pmd\\_gaHAHeJrz8K3wMAsci0BxfL.WFwWQwLBdZXi3StlEiM-1633208123-0-gqNtZGzNAyWjcnBszQkl](https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/governo-confirma-reducao-da-mistura-de-biodiesel-e-fim-dos-leiloes-080921?__cf_chl_managed_tk__=pmd_gaHAHeJrz8K3wMAsci0BxfL.WFwWQwLBdZXi3StlEiM-1633208123-0-gqNtZGzNAyWjcnBszQkl)>. Acesso em: 2 out. 2021b.
- ROY, D.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 548–551, 2011.
- RUY, A. et al. Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol: A review of

chemical routes and market. **Catalysis Today**, n. March, 2020.

SABINO, V. C. C. et al. Produção de dihidroxiacetona a partir da glicerina residual da produção de biodiesel : uma visão teórica. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 10, n. 2, p. 144–161, 2020.

SADANANDAM, G. et al. Steam Reforming of Glycerol for Hydrogen Production over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

SAHANI, S.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Critical Review on Production of Glycerol Carbonate from Byproduct Glycerol through Transesterification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 1, p. 67–88, 2021.

SANTACESARIA, E. et al. New process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 3, p. 964–970, 2009.

SANTOS, M. V; SOUZA, M. M. V. M.; MANFRO, R. L. **Síntese de acroleína a partir da desidratação do glicerol empregando catalisadores de heteropoliácido suportado em zeólita USY**. 20° Congresso brasileiro de catálise, Sociedade Brasileira de Catálise. **Anais...**São Paulo: 2019

SCHWENGBER, C. A. et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, n. July 2014, p. 259–266, 2016.

SILVA, C. et al. **Unidade de produção de propileno glicol a partir de óxido de propileno**. Projeto em Engenharia II—Brasília: Instituto de QUímica, Universidade de Brasília, 2017.

SILVA, N. **Produção de biodiesel: Processo e caracterizações**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)—Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M. Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

SUDARSANAM, P. et al. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 539–545, 2013.

SUHAIMI, S. N. et al. Bioconversion of glycerol for bioethanol production using isolated *Escherichia coli* SS1. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, n. 2, p. 506–516, 2012.

SUPPES, G. J. **Glycerol Technology Options for Biodiesel Industry**. 2. ed. [s.l.] AOCS Press, 2010.

TEIXEIRA, U. H. G. et al. Potencial De Utilização De Co-Produtos Agroindustriais Para Suplementos. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 11, n. 1983–9006, p. 3363– 3386, 2014.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Solketal Market: Global Industry Analysis, Size, Trends, Growth, Trends, and Forecast 2020 - 2030**. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/solketal-market.html>>. Acesso em: 6

set. 2021.

TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. Ş.; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, n. 2016, p. 804–814, 2016.

TRIGUEIRINHO, F.; MINELLI, J. C.; TOKARSKY, D. **Biodiesel : oportunidades e desafios no longo prazo**. Disponível em: <[https://abiove.org.br/wp-content/uploads/2019/05/07102016-131231-07\\_10\\_2016\\_n-\\_cenario\\_para\\_o\\_biodiesel\\_em\\_20302.pdf](https://abiove.org.br/wp-content/uploads/2019/05/07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_20302.pdf)>. Acesso em: 31 maio. 2021.

UBRABIO. **Potencial aproveitamento da glicerina gerada na cadeia produtiva do biodiesel**. Disponível em: <<https://ubrablo.com.br/2020/02/20/potencial-aproveitamento-da-glicerina-gerada-na-cadeia-produtiva-do-biodiesel/>>. Acesso em: 12 ago. 2021.

VIDAL, F. Produção e Mercado de Etanol. **Caderno Setorial ETENE**, v. 121, n. 5, p. 10, 2020.

WANG, S. et al. Investigation into enhancing reforming of biomass-derived glycerol in a membrane reactor with hydrogen separation. **Fuel Processing Technology**, v. 178, n. March, p. 283–292, 2018.

WANG, X. et al. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceraldehyde with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by CuNiAl Hydrotalcites Supported BiOCl in Neutral Media. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 4, p. 1046–1056, 2019.

WANG, Z.; LIU, L. Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Catalysis Today**, v. 376, n. July 2020, p. 55–64, 2021.

YU, C. C. et al. Synthesis of Glycerol Monostearate with High Purity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1229–1231, 2003.

YU, Z. et al. A new route for the synthesis of propylene oxide from bio-glycerol derivated propylene glycol. **Chemical Communications**, n. 26, p. 3934–3936, 2009.

YUE, H. et al. Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 11, p. 4218–4244, 2012.

ZHAO, H. et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review. **Catalysis Today**, v. 355, n. October 2018, p. 84–95, 2020.

ZHAO, Z. et al. Advancing development of biochemicals through the comprehensive evaluation of bio-ethylene glycol. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, n. September 2020, p. 128516, 2021.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 3, p. 1807, 2010.