

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

MATHEUS BERNARDES DE ALMEIDA CASTRO

Aplicação do Glicerol Residual da Usina de Biodiesel como Matéria-Prima de
Diferentes Commodities da Indústria Química

Lorena-SP

2012

MATHEUS BERNARDES DE ALMEIDA CASTRO

**Aplicação do Glicerol Residual da Usina de Biodiesel como Matéria-Prima de
Diferentes Commodities da Indústria Química**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química.

Orientador: Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro

Lorena

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

AGRADECIMENTOS

A Escola de Engenharia de Lorena por todo aprendizado durante esses seis anos de graduação, sem os quais não seria possível desenvolver este trabalho.

A Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro, não apenas pela orientação neste trabalho de conclusão de curso, mas principalmente por todo apoio, orientação e acompanhamento de toda a minha trajetória antes e durante o ensino superior.

A Profa. Dra. Larissa Freitas, pela colaboração no desenvolvimento, avaliação deste trabalho e por todo conhecimento compartilhado durante os anos em que trabalhamos juntos, sem os quais, o desenvolvimento deste trabalho teria sido muito mais penoso.

Aos meus pais Octávio e Lucinha, pelo apoio e paciência durante todo o curso de graduação e em toda minha vida.

As minhas duas Anas e a Mah pelo apoio e principalmente pela paciência durante os períodos que antecediam as provas e durante a escrita deste trabalho.

RESUMO

CASTRO, M. B. A.. **Aplicação do Glicerol Residual da Usina de Biodiesel como Matéria-Prima de Diferentes Commodities da Indústria Química**. Lorena, 2012. 53p. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Química) Escola de Engenharia Química de Lorena -Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2012.

Motivado pela busca de fontes renováveis de energia, inúmeras pesquisas têm sido realizadas com objetivo de encontrar alternativas economicamente capazes de substituir a utilização dos combustíveis fósseis, responsáveis por grande parte das emissões de CO₂ e outros gases estufa. Neste contexto, o governo brasileiro deslançou em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que prevê a adição deste bicomcombustível ao diesel fóssil. A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Diversos países também adotaram esta estratégia e conseqüentemente a oferta de glicerol, subproduto da produção de biodiesel, passou a ser maior que a procura, levando inclusive ao fechamento de fábricas que produziam esta matéria-prima. Pesquisadores de todo o mundo passaram a buscar alternativas para o aproveitamento do glicerol, transformando-o em uma importante commodity da indústria química. Este trabalho tem por objetivo identificar e avaliar, as diversas alternativas para aplicação da glicerina gerada como subproduto das usinas de biodiesel em processos industriais. Para busca de dados que caracterizem o *status* da pesquisa relacionada com o aproveitamento de glicerol residual da usina de biodiesel, foi feita uma pesquisa bibliográfica focada em trabalhos com abrangência de 10 anos, mas não excluindo possíveis trabalhos anteriores com bom conteúdo, por meio dos sítios especializados como *Web Knowledge* e também através de sítios não específicos como *Google*. Dados estatísticos foram pesquisados principalmente em sítios governamentais, IBGE e ANP, além de outras fontes confiáveis. Identificou-se neste trabalho que um dos problemas relacionados com o aproveitamento mais amplo da glicerina oriunda da indústria de biodiesel está associado com o custo de purificação, pois algumas aplicações industriais exigem uma glicerina de elevado grau de pureza. Neste caso o valor do produto final deve suportar tal investimento, como por exemplo, para a utilização em fármacos, alimentos, produção de resinas, ésteres, entre outros. Entretanto, algumas aplicações podem utilizar a glicerina bruta diretamente como na adição em ração animal e fluído para extração de petróleo. Este trabalho mostra a grande problemática atual da utilização de biodiesel por não ter um destino certo para o glicerol produzido. Entretanto, este mesmo subproduto que hoje vem sendo estocado pode melhorar o balanço produtivo das indústrias de biodiesel, diminuindo seu custo e tornando-o competitivo em relação ao diesel de petróleo. As diversas aplicações da glicerina na indústria química apresentadas neste trabalho permitem prever que em futuro próximo indústrias a base de glicerina poderão ser implementadas, pois trata-se de matéria-prima de baixo custo, renovável, com uma ampla gama de aplicações gerando uma família de produtos, como existem atualmente as famílias de matérias-primas oriundas do petróleo como família do etileno, propeno, entre outras.

Palavras-Chave: Biodiesel, Glicerol, Gliceroquímica, Biorrefinaria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cadeia do Biodiesel.....	10
Figura 2. Reação de transesterificação entre óleo vegetal e álcool	14
Figura 3. Reações envolvidas na reação de transesterificação.	15
Figura 4. Representação esquemática do processo de produção de biodiesel.....	16
Figura 5. Crescimento da indústria de biodiesel.....	18
Figura 6. Estrutura do Glicerol	20
Figura 7. Produtos obtidos a partir do glicerol em diferentes processos.	21
Figura 8. Obtenção glicerol pela via glicolítica.....	22
Figura 9. Produção do glicerol a partir do propeno.	23
Figura 10. Principais setores industriais de utilização da glicerina.	24
Figura 11. Produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol.....	26
Figura 12. Oxidação eletrocatalítica do glicerol.....	27
Figura 13. Produtos da hidrogenação do glicerol.	28
Figura 14. Possível mecanismo para produção de 1,2 PD e 1,3 PD a partir do glicerol. ...	30
Figura 15. Obtenção de propeno a partir do glicerol.....	30
Figura 16. Produtos da desidratação do glicerol.....	31
Figura 17. Desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico.....	32
Figura 18. Produção de epícloridrina a partir do glicerol.....	34
Figura 19. Reação de eterificação entre glicerol e isobuteno.	35
Figura 20. Eterificação do glicerol com etanol, catalisada por sólidos ácidos.....	36
Figura 21. Preparação do 1,2,3-trimetóxi-propano a partir do glicerol.	37
Figura 22. Produção de 1-alkil-monoéteres, partindo do glicerol protegido (solketal)....	37
Figura 23. Oligômeros de glicerol.	38
Figura 24. Processos de produção de MAG.	39
Figura 25. Produção seletiva de MAGs.....	40
Figura 26. Esterificação seletiva do glicerol usando P1 fosfazeno (BEMP) como catalisador.	41
Figura 27. Produção de acetinas.	42
Figura 28. Obtenção de Carbonato de glicerol por transesterificação do glicerol com carbonato de etileno ou dialquil carbonato.	44
Figura 29. Produtos obtidos pela degradação do glicerol por diferentes micro-organismos.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.....	19
Tabela 2. Composição química do glicerol em função do seu grau de pureza.....	20
Tabela 3. Consumo de glicerol nos principais mercados mundiais.	25
Tabela 3. Variação da seletividade em função dos catalisadores bimetálicos.....	27
Tabela 4. Compostos quirais que podem ser preparados a partir do glicerol.	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Biodiesel – “Fonte de Glicerol”	13
2.1.1. Produção de Biodiesel a partir da reação de transesterificação.....	14
2.1.2. Produção de Biodiesel e Glicerol Residual	17
2.2. Glicerol – Propriedades e um Breve Histórico	19
2.2.1. Produção	22
3. DESENVOLVIMENTO	24
3.1. Reações de Oxidação	25
3.2. Reações de Redução.....	28
3.3. Desidratação do Glicerol.....	31
3.4. Halogenação do Glicerol.....	33
3.5. Eterificação do Glicerol	35
3.6. Esterificação	38
3.7. Produção de Acetais	45
3.8. Outros produtos e aplicações	46
3.9. Análise Crítica e Viabilidade Econômica	50
4. CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53

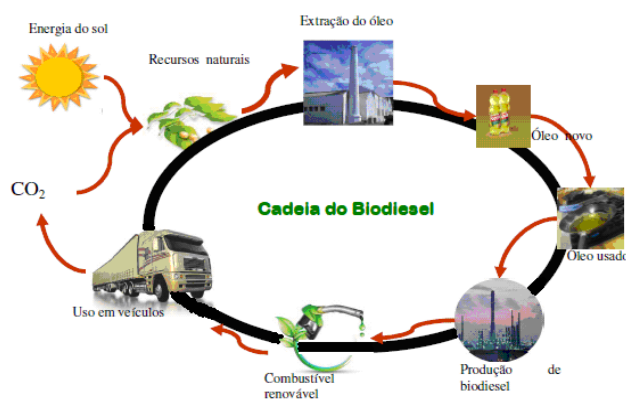
1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em função das mudanças climáticas e super aquecimento do planeta, tem-se buscado alternativas que venham reduzir a utilização e dependência dos combustíveis fósseis.

O transporte terrestre é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, pois depende, em sua grande maioria, da combustão de derivados do petróleo como a gasolina e o óleo diesel. Enquanto que em 1999, 45% de toda energia primária veio do petróleo e o transporte foi responsável por 58 % deste consumo, em 2003 houve um aumento de 5% e o transporte foi a origem de praticamente metade deste total (MOTA *et al.*, 2009). Segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil, a matriz energética mundial tem participação de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo (SILVA; FREITAS 2008).

Motivado pela busca de fontes renováveis de energia, inúmeras pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de encontrar alternativas economicamente capazes de substituir a utilização dos combustíveis fósseis.

Grande parte das energias renováveis faz parte de um ciclo em que a poluição gerada na combustão deste combustível é absorvida em alguma etapa (MILLI *et al.*, 2011). Um exemplo típico é a cadeia do biodiesel que utiliza etanol como agente alquilante, representado na Figura 1. Os vegetais por meio da fotossíntese transformam CO_2 em biomassa que por processos adequados é convertida em biocombustíveis, gerando na combustão: energia, água e CO_2 , dando início ao novo ciclo com a absorção de CO_2 pelos vegetais.



Fonte: MILLI *et al.*, 2011

Figura 1. Cadeia do Biodiesel.

Os motores ciclo diesel desenvolvidos há mais de 100 anos por Rudolph Diesel, utilizavam óleos vegetais como combustíveis além de permitir a utilização de petróleo cru. No entanto, devido ao baixo custo e elevada disponibilidade do petróleo à época, principalmente entre 1900 e 1970, este passou a ser o combustível largamente utilizado, pois seu preço era inferior ao dos óleos vegetais. Neste período modificações foram feitas tanto no motor ciclo diesel como no combustível, buscando sua máxima “performance” a tal ponto que atualmente não é mais possível utilizar petróleo cru ou óleos vegetais *in natura* diretamente (KNOTHE *et. al.*, 2006; PLÁ, 2002; SILVA; FREITAS, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

Com a elevação do preço do petróleo, no começo do século XX foi novamente proposta a utilização de óleos vegetais neste tipo de motor, mas ficou comprovado que a sua utilização causava problemas ao funcionamento dos motores atuais. Para tornar possível sua utilização, sem efetuar grandes alterações nos motores, foi necessário desenvolver alternativas visando alterar as propriedades originais dos óleos vegetais, gerando os diversos tipos de biodiesel (PLÁ, 2002).

O Brasil como participante do Protocolo de Kyoto, busca diminuir suas emissões de CO₂. De acordo com esse documento, o Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões em 5% até o ano de 2012 e a utilização de biodiesel é uma forma de atingir este objetivo. Neste contexto, em 2004 o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este bicomcombustível seja adicionado ao diesel fóssil. A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de B100 ao óleo diesel foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% e entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. A partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, conforme resolução CNPE nº6 de 16/09/2009 (ANUÁRIO ANP 2011).

O processo mais difundido no Brasil de produção de biodiesel é a transesterificação alcalina que consiste na reação entre um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e matéria-prima lipídica (óleo vegetal, óleo e gordura animal e gorduras residuais) catalisada por NaOH ou KOH. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente, 10 m³ de glicerina (MOTTA *et al.*, 2009). Segundo dados fornecidos pela ANP a produção de biodiesel em 2010, com a utilização da mistura B5, foi de aproximadamente 2.400.000 m³ e foi gerado aproximadamente 257.900 m³ de glicerina (ANUÁRIO ANP 2011) quantidade esta, muito superior a demanda atual do país.

A elevação no consumo de biodiesel leva também a um aumento da oferta de subprodutos oriundos de seu processo de produção, principalmente a glicerina. Ressalta-se ainda que a Política Nacional de Biodiesel não define o destino deste subproduto, o que acarreta uma acentuada queda de preço do glicerol no mercado e muitas vezes a sua estocagem sem destino certo. Este é atualmente um dos grandes problemas decorrente do aumento da produção de biodiesel no Brasil e no mundo.

Pesquisas foram intensificadas para buscar aplicações comerciais para este co-produto. Com a tendência de aumento da quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo este excedente só ira aumentar. Surge então a oportunidade de diminuição do preço do biodiesel agregando valor à glicerina, possibilitando um balanço produtivo favorável para tornar o biodiesel competitivo, num futuro próximo, com o diesel de petróleo (SILVA *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2008; PLÁ 2002; MOTA *et al.*, 2009).

Neste trabalho foi realizado um estudo das tendências e possibilidades de agregar valor a esta glicerina destinando-a para diferentes processos químicos, possibilitando, por exemplo, a construção de Biorrefinarias anexas às usinas de biodiesel agregando valor à cadeia produtiva e melhorando a sua competitividade econômica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel – “Fonte de Glicerol”

Os motores ciclo diesel, em sua origem, eram capazes de utilizar tanto petróleo cru quanto óleos vegetais. Em função do custo do petróleo naquela época, este passou a ser o combustível largamente utilizado nestes motores. Buscando melhorar o rendimento dos motores, diversos ajustes foram realizados de tal forma que atualmente a utilização de óleos vegetais traria problemas em função de sua elevada viscosidade cinemática ocasionando depósitos em várias partes do motor (KNOTHE *et. al.*, 2006; PLÁ, 2002; MOTA *et al.*, 2009).

Existem diversas formas de reduzir a viscosidade de óleos e gorduras como, por exemplo, o uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsão e transesterificação, entretanto apenas a transesterificação leva a formação de ésteres alquílicos.

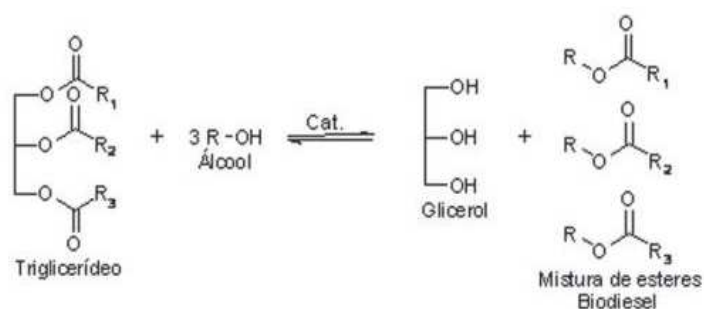
O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos produzidos a partir de diversas matérias-primas, sendo a transesterificação o método mais difundido atualmente para a produção deste biocombustível. Esta transformação permite não apenas a diminuição da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras animais, mas gera um biocombustível totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, permitindo sua utilização nos motores ciclo diesel sem a necessidade de grandes modificações, além disso, apresenta vantagens adicionais:

- a) É derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim a dependência sobre os derivados do petróleo e preservando as suas últimas reservas;
- b) É biodegradável;
- c) Gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão (com exceção dos NO_x);
- d) Possui um alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros;
- e) Apresenta excelente lubricidade, fato que vem ganhando importância com o advento do petrodiesel de baixo teor de enxofre, cuja lubrificidade é parcialmente perdida durante o processo de produção. A lubrificidade ideal pode ser restaurada adicionando de 1-2% de biodiesel (KNOTHE *et. al.*, 2006).

2.1.1. Produção de Biodiesel a partir da reação de transesterificação

Transesterificação é um termo geral utilizado para classificar uma grande classe de reações orgânicas na qual um éster é convertido em outro através de uma reação com a parte alcoxi de outra molécula. Quando o éster original é reagido com um álcool a transesterificação é denominada alcoólise, quando emprega-se ácido chama-se acidólise e quando emprega glicerol denomina-se glicerólise. Neste trabalho o termo transesterificação é utilizado como sinônimo da reação entre um triglicerídeo (éster carboxílico) e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) (DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, 2008; KNOTHE *et. al.*, 2006).

Para produção de biodiesel a transesterificação é o método mais difundido atualmente e alvo de interesse neste trabalho, pois gera como subproduto glicerol. A Figura 2 traz uma representação da reação global de transesterificação entre uma molécula de triglicerídeo com um álcool, gerando como produtos três moléculas de ésteres alquílicos e uma de glicerol (SILVA, 2009; DA RÓS, 2009).

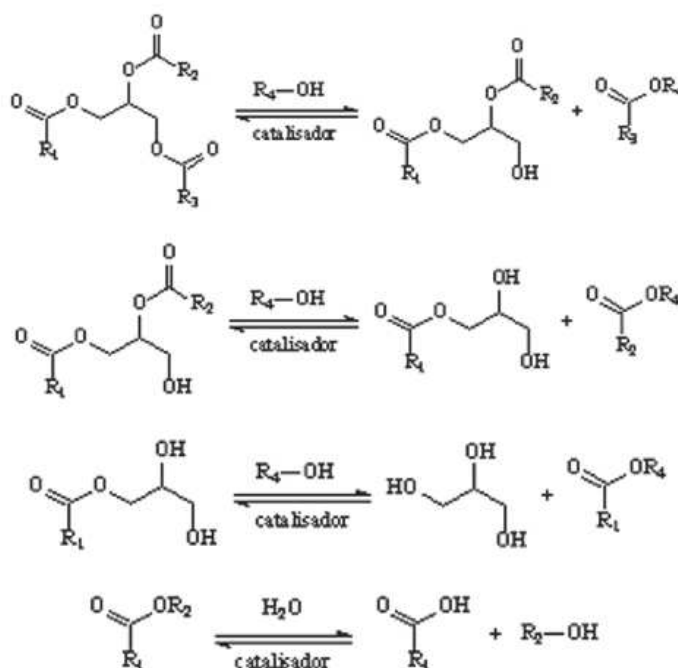


Fonte: DA RÓS, 2009

Figura 2. Reação de transesterificação entre óleo vegetal e álcool

Como alcoóis, são utilizados comumente metanol e etanol em função de seu baixo custo e propriedades físico-químicas adequadas (pequena cadeia carbônica). Como fonte de triglicerídeos têm-se muitas opções, dentre uma grande variedade de óleos vegetais, gorduras animais, óleos utilizados em cocção, entre outras. A escolha da matéria-prima varia muito em função da sua oferta regional e influenciará no processo de produção, purificação e qualidade do produto final. A escolha das matérias-primas deve ser avaliada com muito cuidado, visto que 80% do custo de produção do biodiesel corresponde aos custos relacionados à matéria-prima (SILVA, 2009; DA RÓS, 2009; DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, 2008; KNOTHE *et. al.*, 2006).

Durante a reação de transesterificação ocorre a formação de diglicerídeos e mono glicerídeos como intermediários, sendo que a reação ocorre, na realidade, em três etapas. Primeiramente, temos a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, na etapa seguinte os diglicerídeos são transformados em monoglicerídeos e por fim a liberação de uma molécula de glicerol. Em cada uma destas etapas ocorre a liberação de uma molécula dos ésteres de interesse gerando uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol subproduto. Quando há presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e alcoóis. A Figura 3 mostra as reações envolvidas (SBQ, 2012; DA RÓS, 2009; KNOTHE *et. al.*, 2006).



Fonte: SBQ, 2012

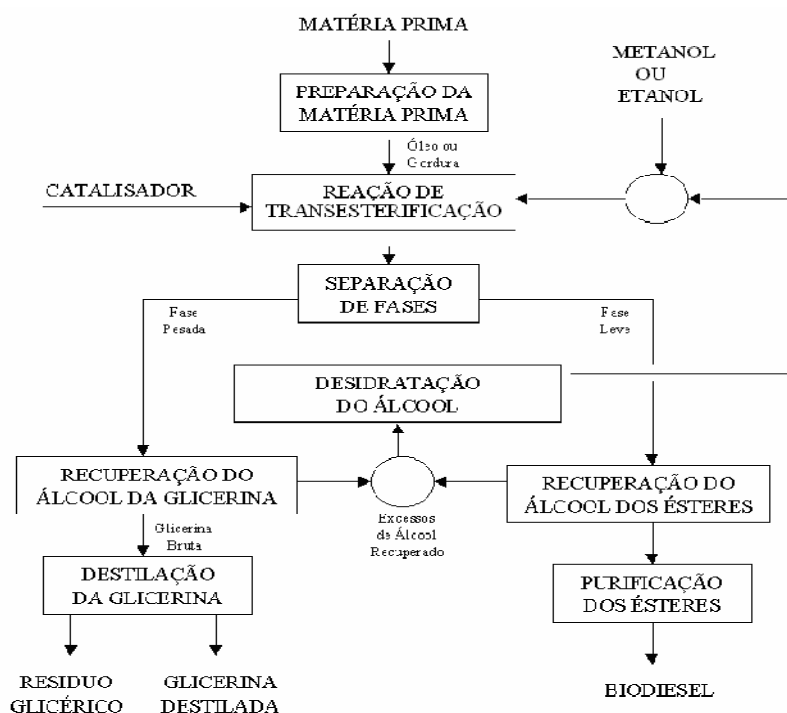
Figura 3. Reações envolvidas na reação de transesterificação.

O entendimento do mecanismo de reação e monitoramento de cada uma destas etapas permite controlar as condições reacionais para obtenção do produto de interesse com o mínimo “resíduo” dos intermediários no produto final.

Em princípio a transesterificação é uma reação reversível embora durante a produção de ésteres alquílicos a partir de triglicerídeos (biodiesel) a reação reversa não ocorra, ou seja, desprezível, porque o glicerol formado na reação é imiscível no produto, levando a um sistema de duas fases. Outros importantes parâmetros para o sucesso da reação são: razão molar, temperatura, tipo de catalisador, agitação, modo de operação do sistema, entre outros. Estes parâmetros não serão abordados neste trabalho, pois o objetivo

deste tópico é mostrar basicamente como se obtém o glicerol da indústria de biodiesel bem como a etapa de purificação e aproveitamento desta matéria prima melhorando o balanço econômico da produção de biodiesel.

A Figura 4 mostra uma representação esquemática do processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação básica, considerando a utilização de óleos vegetais refinados. No contexto deste trabalho a etapa mais importante está relacionada com a recuperação do glicerol e todos os processos necessários para purificação e adequação deste subproduto para sua disposição no mercado.



Fonte: Parente, 2003

Figura 4. Representação esquemática do processo de produção de biodiesel.

Após a reação, o glicerol é removido da mistura de ésteres, em função da sua maior densidade com relação aos ésteres, esta separação é obtida por meio de tanques de decantação ou empregando centrífugas. O excesso de álcool tende a se comportar como solvente e pode diminuir a eficiência desta separação, no entanto, este excesso não é geralmente removido nesta etapa, devido à possibilidade de reversão da reação de transesterificação. A água também pode ser agregada ao meio de reação depois que a transesterificação está completa para melhorar a separação do glicerol (DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, 2008; KNOTHE *et. al.*, 2006). A fase glicerínica que deixa o decantador possui aproximadamente 50% de glicerol, dentre os contaminantes estão água, álcool, a

maior parte do catalisador e sabões formados durante o processo. Nestas condições a glicerina não encontra aplicação direta no mercado sendo necessária a realização de etapas de purificação.

A primeira etapa do refino é geralmente realizada pela adição de ácido para quebrar os sabões formados em ácidos graxos livres (AGL) e sais. Os AGL são insolúveis no glicerol e flutam na superfície da mistura podendo ser retirados. Alguns autores sugerem que estes AGL podem ser reaproveitados reciclando-os para o processo para reação de esterificação, os sais que permanecem no glicerol precipitam dependendo do meio reacional. Em seguida, o glicerol é submetido à evaporação para retirada do excesso de álcool e nesta etapa, obtém-se a glicerina (glicerol cru) que possui aproximadamente 85% de pureza, podendo ser vendido a uma unidade de refino que elevará a pureza para o grau alimentar (USP) 99,5-99,7% empregando destilação a vácuo ou troca iônica (DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, 2008; KNOTHE *et. al.*, 2006).

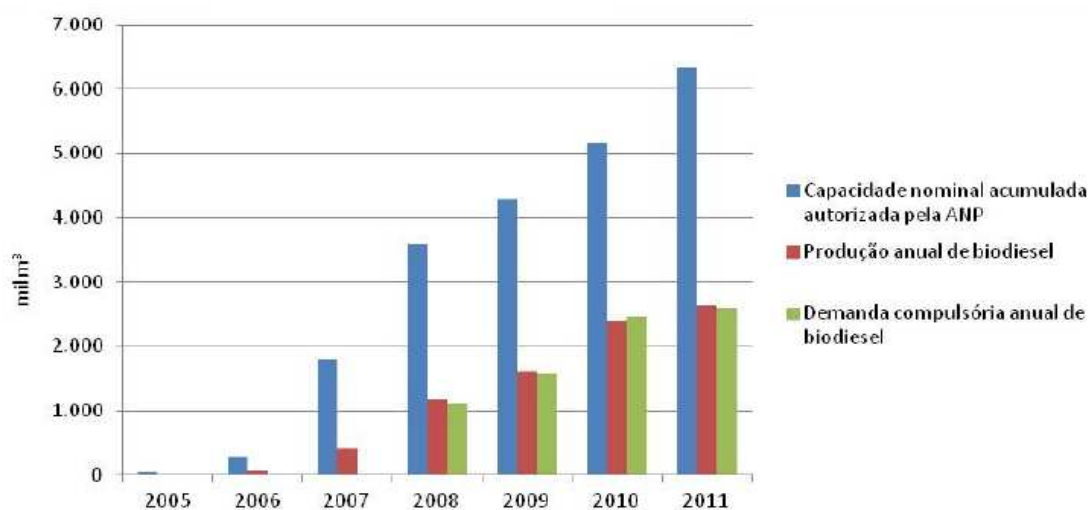
2.1.2. Produção de Biodiesel e Glicerol Residual

Em 2004 o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com objetivo de incentivar a produção e uso do biodiesel na matriz energética brasileira, em 2008 o diesel comercializado em todo o território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3) e a partir de 01/01/2010, o biodiesel passou a ser adicionado na proporção de 5% em volume ao diesel de petróleo, conforme resolução CNPE nº6 de 16/09/2009 (ANUÁRIO ANP 2011; MOTA *et al.*, 2009).

No Brasil em 2010, com a inserção do B5, houve um aumento de 33% da capacidade instalada das usinas e 49% da produção de biodiesel. A capacidade produtiva brasileira nominal de produção de B100 foi de cerca de 5 milhões ton/ano, porém a produção efetiva foi de aproximadamente 2 milhões de ton/ano, o que corresponde a 41,1% da capacidade total, gerando um excedente de 325 mil ton/ano de glicerol (ANUÁRIO ANP 2011; MOTA *et al.*, 2009).

Atualmente existem 65 unidades produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP. Juntas possuem uma capacidade total autorizada de 19397,95 m³/dia; destas 61 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido correspondendo a 18470,25m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. Há ainda 10 novas unidades de biodiesel autorizadas para construção e 7 unidades autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4457,79 m³/dia, isto corresponderia a

uma capacidade autorizada de 23855,74 m³/dia, sem levar em conta outros processos de ampliação e construção de novas plantas na ANP. Esses números permitem prever que há possibilidade de se produzir aproximadamente 2,3 mil ton./dia de glicerol residual. No ano de 2011 a produção de biodiesel foi aproximadamente 2,6 milhões m³ de biodiesel gerando 260 mil ton. de glicerol bruto. A Figura 5 ilustra o crescimento deste segmento industrial no período entre 2005 a 2011 e dados recentes indicam que este setor continua em forte ascensão (ANP, 2012).



Fonte: ANP, 2012

Figura 5. Crescimento da indústria de biodiesel.

Em todo mundo há estimativas de aumento da utilização de biocombustíveis. Na Europa, de acordo com dados da União Européia, no ano de 2010 com adição de 5,75% de biocomponentes de fontes renováveis levou à produção de aproximadamente 10 milhões de toneladas em 2011, gerando cerca de 1 milhão de toneladas de glicerol como subproduto. Se os EUA substituírem 2% do diesel convencional por biodiesel (B2), em 2012, há uma previsão de um excedente de mais 365 mil ton./ano de glicerol no mercado (MOTA *et al.*, 2009; EBB 2010).

Esses dados evidenciam que atualmente a grande problemática de utilização do biodiesel é dar destino a todo excedente de glicerol gerado no processo. Este excedente não pode ser simplesmente depositado em aterros, pois cria um problema ambiental devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), também é complicada a sua utilização com o combustível, visto que em sua queima ocorre à formação de acroleína, uma substância muito tóxica (SANTOS, 2009). Neste contexto pesquisadores de todo o mundo

buscam encontrar alternativas para aproveitamento deste subproduto em diversos processos químicos.

2.2. Glicerol – Propriedades e um Breve Histórico

O glicerol ou 1,2,3 propanotriol é um composto orgânico pertencente a função álcool e do grupo dos polióis por possuir três hidroxilas, sua fórmula estrutural é $C_3H_8O_3$. É líquido à temperatura ambiente (25°C), não tóxico, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado, sendo solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (BEATRIZ *et al.*, 2011; MOTA *et al.* 2009). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do glicerol.

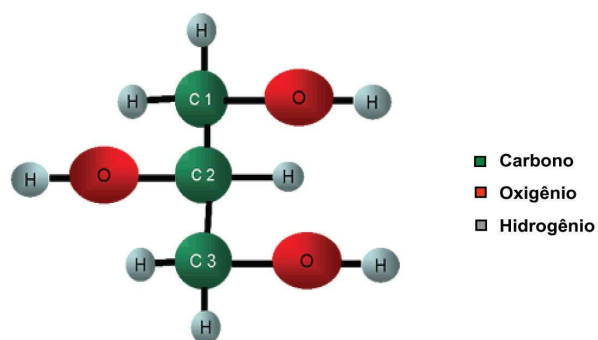
Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol

Fórmula química	$C_3H_8O_3$
Massa molecular	92,09382 g mol ⁻¹
Densidade	1,261 g cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Calorias	4,32 kcal g ⁻¹
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial	64,00 mN m ⁻¹
Coefficiente de temperatura	-0,0598 mN (mK) ⁻¹

Fonte: Beatriz *et al.*, 2011

O glicerol está presente nos organismos vegetais e animais, associado a três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa sob a forma de triacilglicerol, sendo desta maneira armazenado nos animais (na forma de gordura) ou vegetais (na forma de azeites e óleos).

O termo glicerol tem origem grega da palavra *glykys*, que significa doce. Foi descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época ele o batizou de “o doce princípio das gorduras” (MOTA *et al.*, 2009). Pasteur em 1958 também observou sua formação como subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5 - 3,6% do conteúdo de etanol, podendo ser o glicerol o segundo produto formado durante a fermentação alcoólica (ARRUDA *et al.*, 2006). A Figura 6 apresenta uma representação da fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: ARRUDA *et al.*, 2006

Figura 6. Estrutura do Glicerol

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, enquanto que glicerina aplica-se a produtos comerciais com diferentes graus de pureza. Segundo Südekum *et al.*, (1999) a glicerina possui três graus de pureza (baixa – 50 a 70% de glicerol, média – 80 a 90% de glicerol e alta – acima de 99% de glicerol) as principais variações estão no teor de água e metanol (ou etanol). A Tabela 2 apresenta a composição em termos de água, glicerol, potássio e metanol dos diferentes graus de pureza encontrados comercialmente.

Tabela 2. Composição química do glicerol em função do seu grau de pureza.

	Pureza da Glicerina		
	Baixa	Média	Alta
Água %	26.8	2.5	1.1
Composição da matéria seca ¹ , %			
Glicerol	63.3	85.3	99.8
Extrato estéreo	0.71	0.44	n.a. ²
P	1.05	2.36	n.a.
K	2.20	2.33	n.a.
Na	0.11	0.09	n.a.
Pb	0.0003	0.0002	n.a.
Metanol	26.7	0.04	n.a.

¹ Concentrações de cádmio, mercúrio e arsênio ficaram abaixo do nível de detecção.

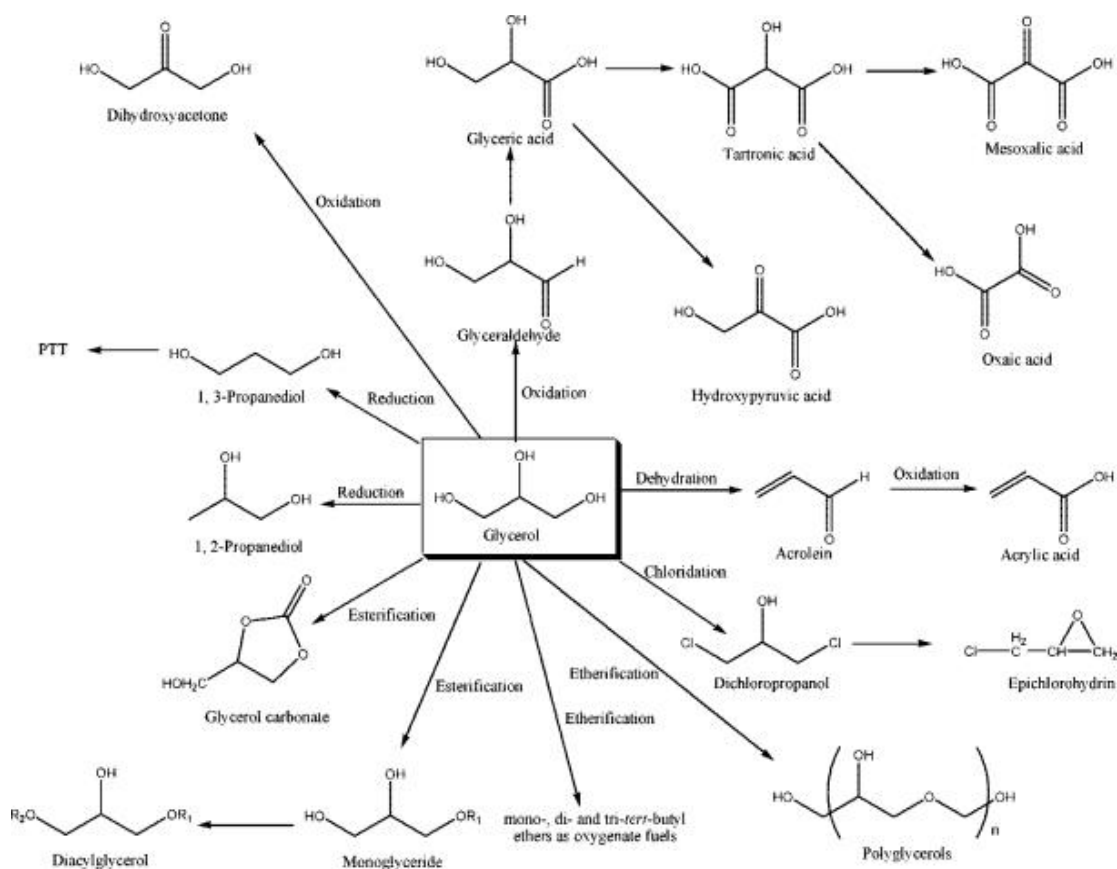
² Não analisado

Fonte: Adaptada de Südekum *et al.*, 1999.

A estrutura química do glicerol e sua multifuncionalidade permitem que seja obtida a partir dele uma grande variedade de produtos, sendo uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas pelo homem.

Da mesma forma que na indústria petroquímica são identificadas famílias de compostos como a família do etileno, dentro do contexto de biorrefinaria, este pode ser o ponto de partida para a definição da família do glicerol bem exemplificada na Figura 7 (BEATRIZ *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2008).

Desde 1959 o glicerol é reconhecido como substância atóxica, permitindo seu uso como aditivo alimentar e também considerado uma substância GRAS (“Generally Regarded as Safe”) pelo “Food and Drug Administration” dos Estados Unidos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução nº386, de 5 de Agosto 1999 (ARRUDA *et al.*, 2006).



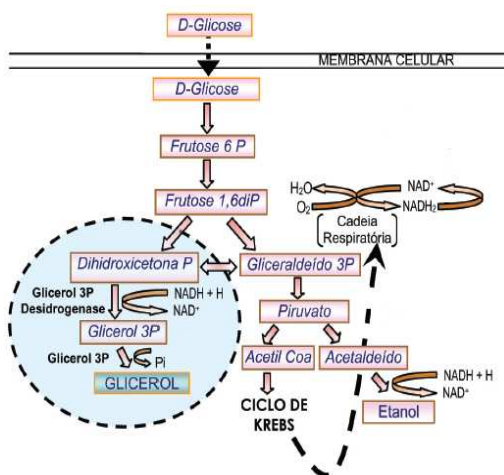
Fonte: ZHENG *et al.*, 2008.

Figura 7. Produtos obtidos a partir do glicerol em diferentes processos.

2.2.1. Produção

O glicerol foi sintetizado pela primeira vez em 1779 pelo químico sueco Scheele, pelo aquecimento do óleo de oliva com litragírio (PbO, usado no esmalte para cerâmicas). Na lavagem com a água obtém-se uma solução adocicada, que após evaporação origina um líquido viscoso, pesado e inodoro. Em 1846, o químico italiano Ascanio Cabrero produziu pela primeira vez a nitroglicerina e em 1867, Alfred Nobel adsorveu-a em diatomita, tornando seguro o seu transporte e manuseio como dinamite. Estas descobertas levaram ao aumento da demanda e necessidade de desenvolvimento de um processo capaz de supri-la, por volta de 1870 esta era satisfeita a partir do método de recuperação das lixívias do sabão (MOTA *et al.*, 2009; BEATRIZ *et al.*, 2011).

O glicerol pode também ser produzido pela via fermentativa por diversos micro-organismos como leveduras, bactérias, alguns protozoários e algas. Existem fundamentalmente dois processos de obtenção de glicerol pela via microbiana: o método sulfito e o carbonato. As fermentações podem ser realizadas em bateladas (com e sem a recirculação), contínuas e com células imobilizadas, empregando diferentes fontes de carbono. O processo sulfito é o mais importante, consistindo na adição de sulfito ao meio de fermentação, tendo sido utilizado durante a I e II Guerra Mundial na Alemanha para obtenção de glicerol. A Figura 8 mostra a representação da via glicolítica e obtenção de glicerol a partir de uma fonte de açúcar.

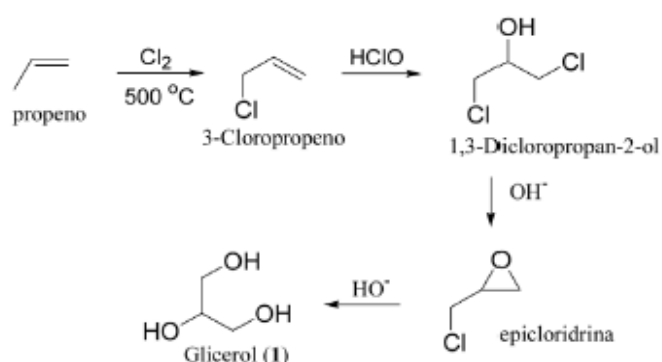


Fonte: adaptada de ARRUDA *et al.*, 2006)

Figura 8. Obtenção glicerol pela via glicolítica.

A levedura *Sacharomyces cerevisiae* é utilizada na produção de glicerol por esta rota; este processo ocorre em anaerobiose em temperaturas 30-35°C, por um período de fermentação variando de 2-3 dias. A adição de sulfito faz com que a reação do acetaldeído formando etanol para regenerar o NAD, ocorra em menor proporção, favorecendo a metabolização do glicerol para recuperação do NAD. Após a etapa de fermentação segue-se a clarificação e filtração, mediante a qual se precipitam os sais e sólidos em suspensão. Em seguida ocorre a separação da massa celular a qual pode ser recirculada para o processo ou extraída sendo, desta forma, utilizada como alimento animal. A mistura obtida possui 3% de glicerol, 2% de etanol e 1% de acetaldeído, sendo o máximo rendimento de glicerol 20%. Esta mistura depois de separada por destilação resulta em glicerol, etanol e acetaldeído e após esta etapa o glicerol é redestilado por arraste à vapor a pressão reduzida a 180°C, obtendo-se um produto escuro que possui entre 60-70% de glicerol (ARRUDA *et al.*, 2006).

Em 1948, o glicerol passou a ser produzido sinteticamente pela síntese do propeno. A etapa inicial consiste na cloração sob elevada temperatura, envolvendo radicais livres como intermediários para formar o cloreto de alila. Este é então reagido com ácido hipocloroso formando um produto de adição à dupla (haloidrina), na etapa final realiza-se um tratamento com excesso de base levando à formação de epicloridrina e por fim glicerol (Figura 9). Esta representava 25% da capacidade produtiva dos EUA e 12,5% da capacidade mundial em 2009, mas muitas unidades estão sendo desativadas em função da grande quantidade de glicerol ofertada no mercado oriunda da produção de biodiesel e da indústria de sabão (BEATRIZ *et al.*, 2011; MOTA *et al.*, 2009, ARRUDA *et al.*, 2006).



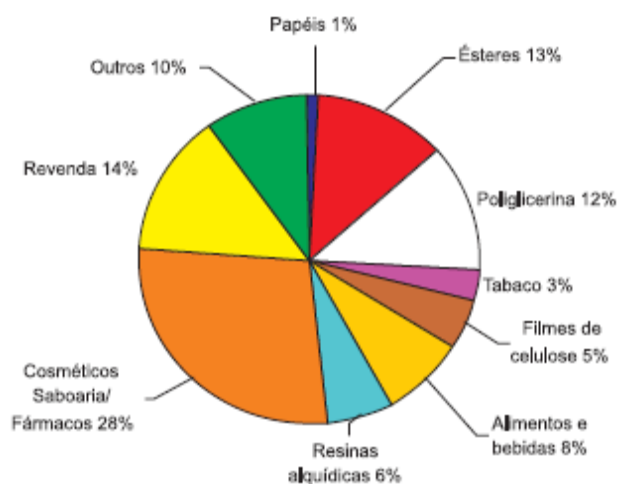
Fonte: Beatriz *et al.*, 2011

Figura 9. Produção do glicerol a partir do propeno.

3. DESENVOLVIMENTO

Os tópicos abordados anteriormente mostram a importância de propor aplicações economicamente viáveis para o glicerol oriundo da indústria do biodiesel. Desta forma estaremos não apenas destinando este glicerol para as mais diversas indústrias, agregando valor a esta matéria prima, mas também auxiliando na otimização do balanço produtivo da indústria do biodiesel.

Mota *et al.*, (2009) descrevem muito bem as diversas aplicações da glicerina em diferentes indústrias denominando gliceroquímica o ramo da química capaz de produzir diferentes produtos de maior valor agregado a partir da glicerina. Neste mesmo contexto Zhenget *al.*, (2008) trazem várias opções capazes de formar uma biorrefinaria à partir do glicerol e uma família de produtos da mesma forma que no ramo petroquímico temos a família, por exemplo do eteno. A Figura 10 mostra as diversas áreas em que o glicerol já vem sendo utilizado industrialmente.



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 10. Principais setores industriais de utilização da glicerina.

Beatriz *et al.*, (2011) apresentam dados (Tabela 3) mostrando que a quantidade de glicerol utilizada no mundo é muito menor que a oriunda da produção de biodiesel atualmente e que ainda será produzido se, de fato, houver a implantação do B100.

Tabela 3. Consumo de glicerol nos principais mercados mundiais.

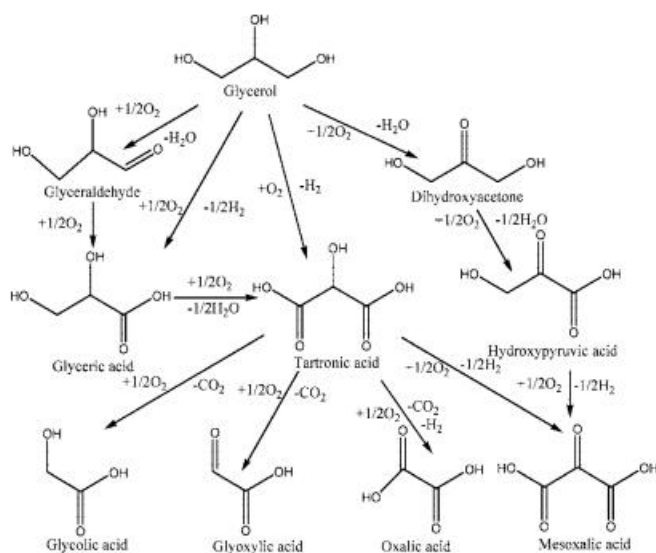
Uso como	Mercado (%)			
	USA (160.000 t/ ano)	Europa (190.000 t/ ano)	Japão (50.000 t/ ano)	China (80.000 t/ ano)
Fármacos	39,5	23,1	34,0	5,2
Tabaco	15,8	2,5	5,3	7,3
Triacetato de glicerina	-	14,4	-	-
Alimentação	14,5	5,6	-	-
Poliéter álcool	10,5	13,1	11,6	5,2
Tintas	9,2	13,1	19,5	49,0
Celofane	2,0	4,4	3,8	1,5
Dinamite	0,6	3,1	1,9	3,1
Pasta de dentes	-	-	-	16,0
Cosméticos	-	-	-	6,3
Miscelâneas	7,9	20,6	23,9	7,2

Fonte: Beatriz *et al.*, 2011

Neste tópico serão abordados grupos de reações para obtenção de diversos produtos a partir do glicerol, suas aplicações, possibilidades para o desenvolvimento de uma biorrefinaria do glicerol viabilizando a otimização do balanço produtivo da indústria do biodiesel.

3.1. Reações de Oxidação

Em função de sua estrutura química, o glicerol sofre reações de oxidação com certa facilidade, utilizando agentes de oxidação de baixo custo como ar, oxigênio e peróxido de hidrogênio. Esta combinação de baixo custo para ambas as matérias-primas indica a possibilidade de produção de um grande número de derivados destas reações como: 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA), gliceraldeído, ácido glicérico, ácido hidróxi-pirúvico, ácido mesoxálico, ácido tartrônico, entre outros (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009; BEATRIZ *et al.*, 2011). A Figura 11 apresenta os vários produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol.



Fonte: ZHENG *et al.*, 2008

Figura 11. Produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol.

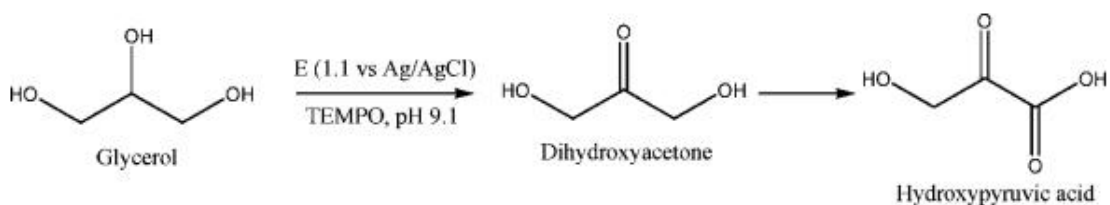
O ácido mesoxálico, em função da sua alta funcionalidade é um importante agente complexante em síntese orgânica e atualmente foi descoberta sua atividade contra HIV (ZHENG *et al.*, 2008). Ácido hidróxi-pirúvico é um componente que confere aroma aos queijos e atualmente vem sendo utilizado como agente de maturação em frutos.

Outro produto da oxidação do glicerol é o gliceraldeído um intermediário no metabolismo de carboidratos, pode ser produzido utilizando catalisadores de platina que são os mais efetivos para oxidação da hidroxila primária. Mota *et al.*, (2009) citam que conversões de 90% e seletividade de 55% podem ser alcançados quando utiliza-se catalisadores de Pt/C. No caso da produção de DHA, a seletividade é aumentada com a adição de Pb ou Bi ao catalisador de Pt. Esses mesmos autores relatam que o ácido Glicérico pode ser obtido em 77% de seletividade e 90% de conversão na presença de catalisadores de paládio. Outros produtos desta reação são DHA, ácido tatrônico e ácido oxálico.

DHA é utilizada como agente bronzeador em cosméticos e também na produção de polímeros. O método utilizado atualmente para produção em larga escala, envolve a fermentação do glicerol pela bactéria *Glucono bacteroxydans*, uma bactéria gran-negativa obrigatoriamente aeróbica, pertencente a família das *Acetobacteraceae*, encontrada em flores e frutos, produz DHA por meio da oxidação incompleta do glicerol com ativação da *Glicerol desidrogenase*. Alguns autores vêm buscando manipular geneticamente este

micro-organismo visando aumentar a produção da *glicerol desidrogenase* e com isto aumentar a produção de DHA (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

Outros catalisadores vêm sendo pesquisados com intuito de melhorar a produtividade e custo de produção da 1,3-di-hidróxi-acetona, utilizando por exemplo: catalisadores químicos e métodos eletroquímicos. Pesquisas indicam que a utilização de catalisadores monometálicos ou bimetálicos baseados em Au, Pa e Pt fornecem alta seletividade. Entretanto, não é apenas o catalisador que influencia, temperatura, pH, tamanho de partícula do metal são fatores cruciais na busca do produto desejado (ZHENG *et al.*, 2008). Outro método interessante envolve a oxidação electrocatalítica do glicerol. Em menores tempos há a formação seletiva do DHA, com maiores tempos de oxidação há também a formação do ácido hidróxi-pirúvico (HPA), a Figura 12 traz a representação deste caso (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: ZHENG *et al.*, 2008

Figura 12. Oxidação electrocatalítica do glicerol.

A Tabela 3 apresenta dados referentes à utilização de catalisadores metálicos e bimetálicos em função de conversão, seletividade e TOF (frequência de repetição da reação), os dados indicam que não há alteração significativa na seletividade quando se utiliza catalisadores bimetálicos, mas um aumento considerável no TOF.

Tabela 3. Variação da seletividade em função dos catalisadores bimetálicos.

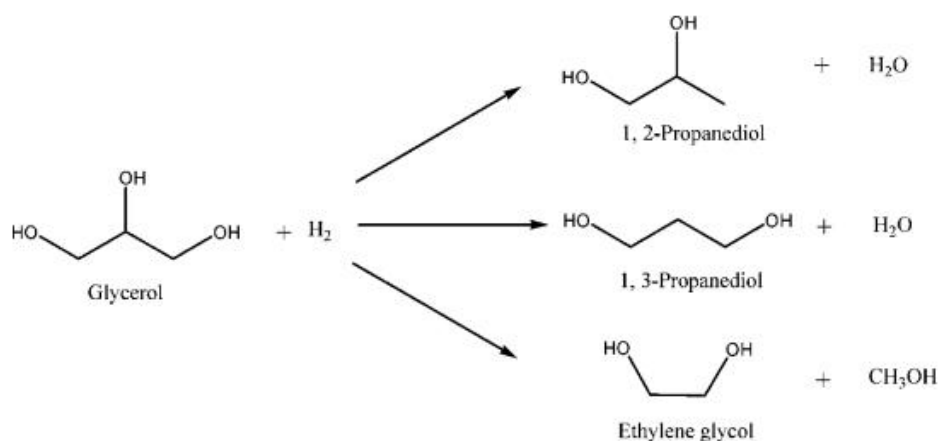
Catalisador	Conv. (%)	Seletividade %				TOF (h ⁻¹)
		Ác. glicérico	Ác. glicólico	Ác. oxálico	Ác. tartrônico	
Pt/C	50	42	31	8	6	532
Pd/C	50	81	3	0	14	1151
Au/C	50	65	12	10	9	1090
Au-Pt/C	50	72	18	1	8	1987
Au-Pd/C	50	77	5	0	18	1775

Fonte: MOTA *et al.*, 2009

3.2. Reações de Redução

Dois produtos muito importantes para indústria química podem ser produzidos a partir da redução do glicerol: 1,2-propanodiol (1,2 PD) e 1,3-propanodiol (1,3 PD). O primeiro, também conhecido como propileno-glicol, tem aplicação como agente anticongelante e na produção de polímeros. O segundo é muito utilizado na produção de poliésteres após copolimerização com ácido tereftálico, alguns destes poliésteres são conhecidos no mercado como SORONA produzido pela Du Pont e CORTERRA produzido pela Shell, utilizados na produção de carpetes e fibras têxteis por exibirem propriedades únicas em termos de resistência química, estabilidade a luz, elasticidade e tingibilidade. São geralmente produtos obtidos a partir do petróleo. O 1,2 PD é derivado do óxido de etileno; o 1,3 PD obtido a partir do óxido de etileno no processo utilizado pela Shell e Acroleína utilizando catálise química pela Du Pont (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

Estes produtos podem ser obtidos alternativamente a partir da redução do glicerol por catálise bioquímica ou por hidrogenação química, esta reação vem sendo alvo de estudos de muitos pesquisadores visto a grande importância destes dois produtos para indústria dos polímeros que conhecemos hoje e a grande utilização de fibras poliméricas como as citadas em inúmeros setores. Em presença de um catalisador metálico e hidrogênio o glicerol pode ser hidrogenado a 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol e etilenoglicol (Figura 13) (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: ZHENG *et al.*, 2008

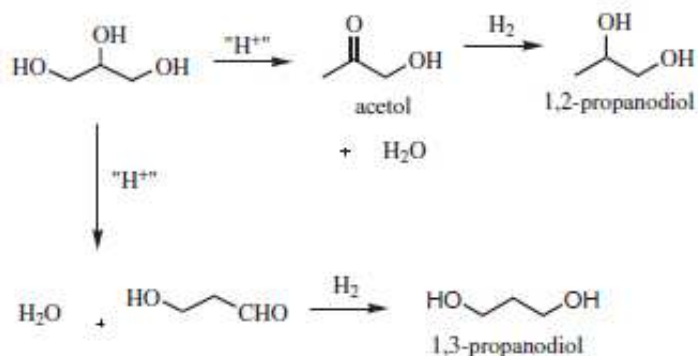
Figura 13. Produtos da hidrogenação do glicerol.

A produção utilizando catalisadores bioquímicos também deve ser considerada em detrimento à rota petroquímica tradicional. Apenas um pequeno número de microorganismos são capazes de produzir 1,3 PD via fermentação do glicerol incluindo *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter agglomerans*, *Citrobacter freundii*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasteurianum*, *Lactobacillus brevis* e *Lactobacillus buchneri*. Entre estes, maior atenção tem sido dada a *K. pneumoniae*, *C. freundii* e *C. butyricum* por apresentarem apreciável tolerância ao substrato, rendimento e produtividade (ZHENG *et al.*, 2008).

Segundo Mota *et al.*, (2009) a partir de uma solução aquosa de glicerol a 180°C e 80 barr na presença de catalisadores de Cu, Pd, Ru suportados em ZnO, carvão ativo ou Al₂O₃ produz-se 1,2 PD e 1,3 PD com boa seletividade. Obtém-se um aumento na seletividade para 1,2 PD na presença ZnO/CuO utilizando água como solvente, já para se obter uma boa seletividade para 1,3 PD os estudos com Rh/C em sulfona como solvente apresentam os melhores resultados. A utilização de ácido tungstênico (H₂WO₄) ajudou a melhorar a seletividade, possivelmente auxiliando em uma etapa de desidratação. Entretanto, esta etapa não parece ser a mais crítica no processo, pois a adição de ácido clorídrico levou a menores conversões.

Zhenget *et al.*, (2008) e Mota *et al.*, (2009), abordam ainda inúmeros resultados obtidos por diferentes autores utilizando determinados tipos de catalisadores, condições reacionais e aditivos, mostrando a grande influência destes fatores na seletividade e formação do produto de interesse. Catalisadores de Ru suportados em carvão ativo e resina ácida Amberlyst-15 melhoram a atividade para hidrogenólise de solução aquosa de glicerol a 120°C e 4 MPa de pressão, reforçando a hipótese de um mecanismo reacional envolvendo etapa de desidratação do glicerol. Utilizando temperatura de 200°C e 13,8 barr de pressão como condições reacionais, os melhores resultados foram obtidos com cromito de cobre, alcançando conversões de 55% e 85% de seletividade para propilenoglicol. Nestas condições observa-se um indício que durante a reação há formação de acetol como intermediário, pois este foi encontrado em todas as sínteses de 1,2 PD (Figura 14). Na utilização de Níquel Raney como catalisador observa-se uma seletividade de 71% com 97% de conversão.

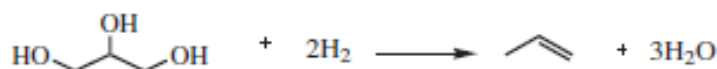
Outros autores citados por Mota *et al.*, (2009) utilizaram condições reacionais mais severas em termos de temperatura e pressão obtendo produtos como propanol, isopropanol, propanodiolis utilizando catalisadores metálicos como Zn, Cu, Co, Mn entre outros.



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 14. Possível mecanismo para produção de 1,2 PD e 1,3 PD a partir do glicerol.

O propeno também pode ser obtido a partir do glicerol. Esta matéria-prima é o ponto de partida para obtenção de polipropileno que pode ser moldado apenas com aquecimento, sendo aplicado desde brinquedos até materiais automotivos. Atualmente o propeno é comumente obtido a partir da fração Nafta do petróleo pelo processo de craqueamento a vapor. O processo de obtenção do propeno a partir da glicerina baseia-se na inversão do processo da produção da glicerina oriunda de um processamento petroquímico. Sua produção inicia-se com glicerina bidestilada e a adição de hidrogênio, o processo de adição ocorre em duas etapas, primeiramente obtém-se 1,3 PD e em uma segunda etapa a conversão em propeno e água. Durante a conversão do propeno são ainda gerados outros produtos como metano e etano. Contudo no Brasil a empresa Quattor em parceria com pesquisadores da UFRJ desenvolveram uma rota para hidrogenólise em uma única etapa utilizando catalisadores específicos, que sob condições adequadas fornecem conversão completa e seletividade da ordem de 90%. Este projeto gerou uma patente para os pesquisadores e a empresa pretende ainda iniciar a comercialização do produto (Revista Química e Derivados, 2009; MOTA *et al.*, 2009; MILLI *et al.*, 2011). A reação apresentada na Figura 15 representa este processo.



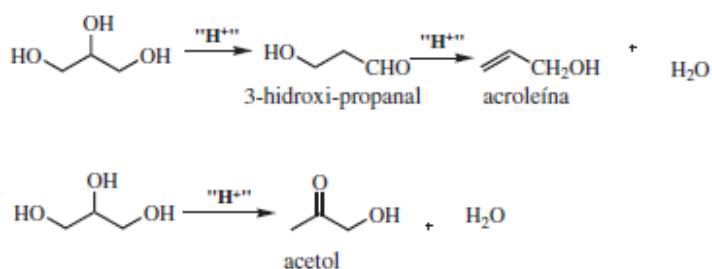
Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 15. Obtenção de propeno a partir do glicerol

3.3. Desidratação do Glicerol

Dois importantes produtos obtidos a partir da desidratação do glicerol são a acroleína e o 3-hidroxi-propanal. A acroleína é uma importante matéria-prima para produção de ácido acrílico, fármacos e tratamento de fibras, mas tem sua maior aplicação como um herbicida controlador de crescimento para plantas aquáticas. O ácido acrílico é utilizado na produção de polímeros superabsorventes usados em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outras aplicações. O 3-hidroxi-propanal é um precursor de muitos produtos químicos entre eles a acroleína, ácido acrílico e 1,3 PD sendo por este motivo muito utilizado na indústria dos polímeros (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

Acroleína, 3-hidroxi-propanal e acetol podem ser produzidos a partir da desidratação, se esta ocorrer na hidroxila central ocorre a formação de 3-hidroxi-propanal seguido de formação de acroleína, já no caso de desidratação na hidroxila terminal, ocorre a formação de acetol (Figura 16) (MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 16. Produtos da desidratação do glicerol.

Produção de Acroleína

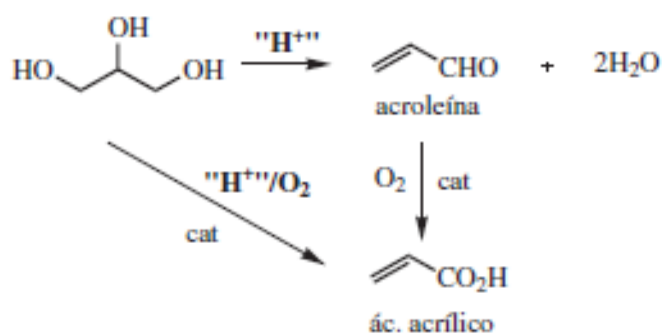
O tratamento de uma solução aquosa de glicerol com ácido sulfúrico sob condições adequadas de temperatura e pressão (300 °C e 34,5 MPa) leva a formação de acroleína com seletividade de 84% e conversão de 40%. No entanto, submetendo o processo a condições supercríticas este rendimento pode ser aumentado para 90%. Recentemente tem-se realizado ainda inúmeros estudos utilizando ácidos heterogêneos como catalisadores, tais como zeólita HZSM-5, ácido nióbio e heteropoliácidos alcançando seletividades entre 60 e 70%. Heteropoliácidos de fósforo-tungstênio (H₃PW₁₂O₄₀) suportados em sílica mesoporosa são particularmente ativos e seletivos à acroleína, em condições de fluxo,

temperatura de 275 °C é alcançada uma seletividade de 86% para uma conversão de glicerol de 98%. Há uma grande influência no heteropoliácido, os suportes utilizados, e as condições reacionais, estudos mostram que quando se utiliza o mesmo heteropoliácido suportado em sílica e zircônia, o suporte de sílica é destruído enquanto que o suportado em zircônia permanece ativo e alcança rendimento de 70%, conversão de 54% em 10 h para acroleína (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

Produção de Ácido Acrílico

A produção de ácido acrílico estabelecida atualmente envolve uma reação em duas etapas: primeiramente a oxidação do propeno à acroleína, sobre catalisadores a base de bismuto e molibidênio, em uma segunda etapa, ocorre a oxidação ao ar da acroleína formada sobre óxidos mistos de vanádio e molibidênio utilizados como catalisadores.

Com a busca do aproveitamento do glicerol residual da indústria do biodiesel Mota *et al.*, 2009 sugerem o grande interesse e importância do desenvolvimento de um processo capaz de sintetizar ácido acrílico a partir do glicerol, em uma só etapa, para isto deve-se utilizar catalisadores específicos com a capacidade de desidratar o glicerol a acroleína e oxidá-la à ácido acrílico (Figura17). A maior parte dos estudos realizados, até o presente momento, encontra-se na forma de patentes, que em geral utilizam catalisadores ácidos e de oxidação. Os resultados mostram que a seletividade ainda é baixa, entre 5 e 10%, mas indicam a necessidade de pesquisa e desenvolvimento neste sentido (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 17. Desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico.

Produção de 3-hidroxi-propanal

3-hidroxi-propanal (3HPA) é produzido comumente a partir de matérias-primas oriundas do petróleo nos processos (Degussa e Shell) utilizados para produção de 1,3 PD, sendo que a 3HPA aparece como um intermediário (ZHENG *et al.*, 2008).

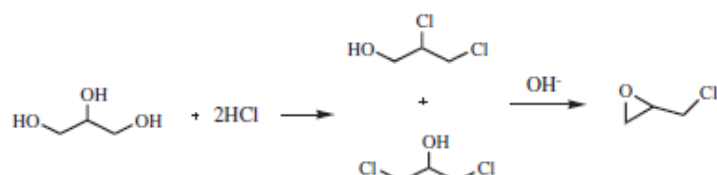
A produção da 3HPA a partir de fontes renováveis, utilizando catalisadores bioquímicos, possui inúmeras vantagens quando comparadas com os processos tradicionais. Temos a possibilidade de sua produção a partir de uma solução aquosa de glicerol sob condições brandas de temperatura e pressão. A transformação do glicerol em 3HPA é realizada em uma etapa por catálise enzimática e são alcançados rendimentos entre 85 – 87 % mol 3HPA/mol glicerol, rendimentos superiores àqueles obtidos pela via química. São conhecidos seis gêneros de bactérias capazes de promover esta catálise, *Bacillus*, *Klebsiella (Aerobacter)*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Clostridium*, *Lactobacillus* (ZHENG *et al.*, 2008).

Neste processo a enzima chave responsável pela transformação é a *glicerol desidratase*, sendo que a formação da 3 HPA é intracelular e ela não é acumulada e sim transformada em 1,3 PD. Entretanto, quando a produção se dá em meio sem presença de glicose, favorece o acúmulo e excreção de elevadas concentrações do intermediário 3HPA que pode ser facilmente concentrado por liofilização (ZHENG *et al.*, 2008).

3.4. Halogenação do Glicerol

O glicerol, quando tratado com ácido clorídrico concentrado na presença de ácidos de Lewis como catalisadores, permite a obtenção de uma mistura composta por 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol, intermediários para produção de epicloridrina após tratamento com uma solução alcalina. Epicloridrina é largamente utilizada para produção de resinas epóxi, síntese de elastômeros e aditivos na indústria do papel. Por este motivo a halogenação do glicerol tem como principal objetivo a produção dos intermediários citados anteriormente (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

A reação ocorre em duas etapas, a primeira cloração obtém 1-monocloropropanodiol, água e pequenas quantidades de 2 monocloropropanodiol; a segunda cloração obtém uma mistura de 1,3-dicloro-3-propanol e pequenas quantidades de 1,3-dicloro-2-propanol como subproduto (ZHENG *et al.*, 2008).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 18. Produção de epicloridrina a partir do glicerol.

Processos tradicionais utilizando glicerol, ácido clorídrico e catalisado por ácido acético, sob temperaturas variando entre 80-100 °C são antigos. Muitas patentes descrevem o processo utilizando solventes orgânicos inertes, imiscíveis com a água e miscíveis com 1,3-dicloro-3-propanol, nos quais a reação ocorre no ponto de ebulição da mistura, variando a temperatura de acordo com o solvente escolhido. Outras patentes descrevem processos muito complexos, seguidos de neutralizações, extrações e destilações para recuperação do produto. Todos estes processos possuem inconvenientes relacionados com a perda do catalisador devido ao baixo ponto de ebulição do ácido acético, desaceleração da reação com aumento da quantidade de água no meio e dificuldade na recuperação do produto (ZHENG *et al.*, 2008).

Estes inconvenientes aliado ao preço elevado do glicerol na época em que se estabeleceu os processos industriais de produção da epicloridrina fez com que os processos utilizassem propileno como matéria-prima inicial, sendo obtidos rendimentos da mistura reacional equivalentes a 30% de 1,2-dicloro-3-propanol e 70% de 1,3-dicloro-3-propanol. A quantidade elevada de 1,2-dicloro-3-propanol traz inconvenientes para produção de epicloridrina, pois a sua conversão exige um tempo muito maior que a do 1,3-dicloro-3-propanol (ZHENG *et al.*, 2008).

Recentemente foi patenteado o processo de produção de 1,3-dicloro-3-propanol a partir do glicerol e ácido clorídrico gasoso na presença de ácidos orgânicos pouco voláteis como catalisadores, monocarboxílicos ou dicarboxílicos de 2-10 carbonos (ponto de ebulição maiores que 120 °C), a temperatura é controlada entre 80-180 °C mantendo-se sob pressão de ácido clorídrico gasoso de 0,5 MPa. Este processo pode utilizar tanto glicerol puro como àquele oriundo da indústria do biodiesel (ZHENG *et al.*, 2008).

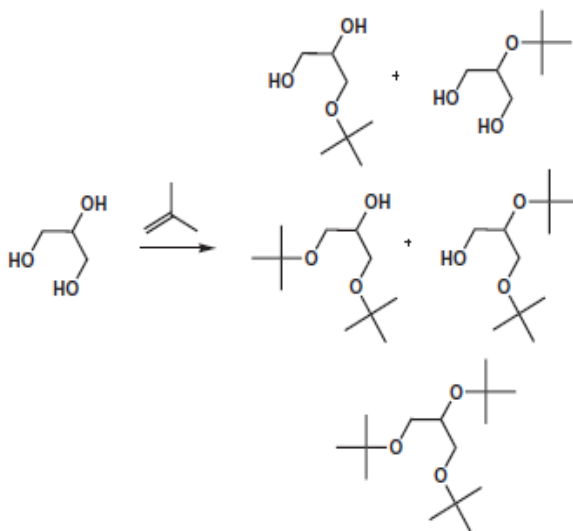
Atualmente com o aumento na produção de biodiesel e conseqüente excesso de glicerol no mercado, este processo torna-se muito atrativo, pois os principais inconvenientes dos processos tradicionais que utilizam glicerol como matéria-prima são

superados, como por exemplo, o custo do glicerol, e a elevada perda do catalisador por evaporação.

3.5. Eterificação do Glicerol

A eterificação do glicerol produz compostos com menor polaridade e viscosidade, consequentemente menor volatilidade. Isto faz com que estes éteres tenham inúmeras aplicações, sobretudo em aditivos oxigenados para combustíveis (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).

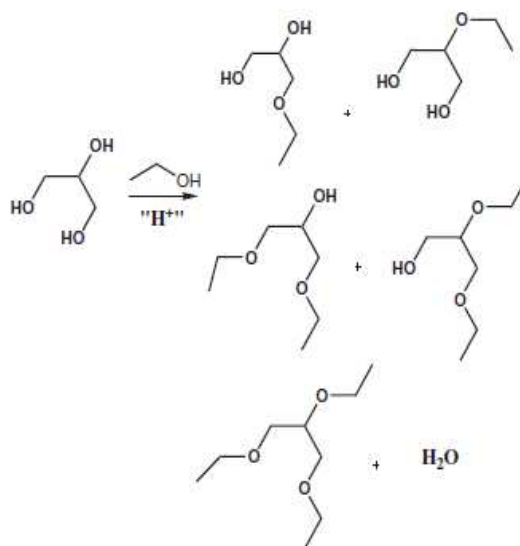
A oxigenação do combustível diesel é benéfica para o meio ambiente e eficiência dos motores. Uma potencial aplicação do glicerol está na preparação de alquil éteres de glicerol pela reação com alquenos, principalmente o isobuteno. Misturas de mono-, di- e trialquilglicerois, são adequadas para o uso como aditivos oxigenados para motores ciclo diesel. Estes compostos quando adicionados em combustível diesel auxiliam na redução de gases e partículas em suspensão, óxidos de carbono e compostos carbonílicos na exaustão dos motores. Sua adição no biodiesel diminui seu ponto de congelamento, permitindo sua utilização em condições de temperaturas inferiores a 0°C (ponto de congelamento do biodiesel). A Figura 19 mostra um esquema da reação entre glicerol e isobuteno catalisada por ácidos obtendo-se mono-, di- e trialquilglicerois (ZHENG *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009.

Figura 19. Reação de eterificação entre glicerol e isobuteno.

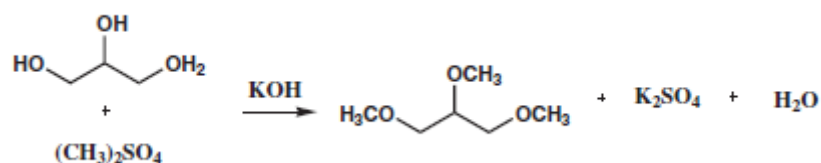
A eterificação do glicerol com alcoóis primários e secundários é bem menos estudada. Estudos reportados por Mota *et al.*, (2009) mostram que a reação do glicerol com etanol realizada em presença de sólidos ácidos, produzem mono, di e triéteres em função da razão molar etanol/glicerol (Figura 20). Os éteres produzidos têm grande potencial de aplicação em misturas com combustíveis e neste caso são obtidos a partir de duas matérias primas renováveis.



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 20. Eterificação do glicerol com etanol, catalisada por sólidos ácidos.

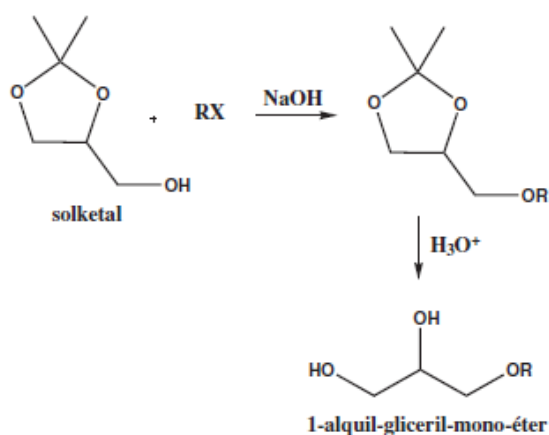
A síntese de Williamson, envolvendo alcoóxidos e agentes alquilantes, como halogenatos de alquila, também pode ser utilizada para a preparação de éteres de glicerol. Dentre elas destaca-se o estudo citado por Mota *et al.*, (2009) em que foi estudada a metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, otimizando a preparação do 1,2,3-trimetóxi-propano (Figura 21). O procedimento geral consiste em reagir glicerol com solução alcalina para remover prótons ácidos ligados à hidroxila e na sequência adicionar o cloreto ou sulfato de metila com quantidades molares para trimetilação. Este estudo tem destaque quando comparado com os demais por utilizar glicerina bruta da indústria do biodiesel sem qualquer tratamento prévio, levando a formação de 1,2,3-trimetoxi-propano em cerca de 20 minutos. A alcalinidade da glicerina bruta é fundamental nesta reação. O produto de ser posteriormente recuperado por destilação à pressão reduzida e os sais formados isolados do meio para utilização como fertilizantes.



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 21. Preparação do 1,2,3-trimetóxi-propano a partir do glicerol.

Para produção de 1-álquil-glicerol éteres com alta pureza, utiliza-se o solketal, nome comercial do produto formado pela reação do glicerol com acetona. Este produto é a forma protegida do glicerol onde uma das hidroxilas terminais e a central estão protegidas. Um exemplo é a produção de 1-álquil-monoéteres (Figura 22) que têm potencial aplicação como solvossurfactantes, que apresentam propriedades para dissolução de compostos orgânicos e inorgânicos, com usos diversos, em desengraxantes, perfumes, tintas e outras formulações.

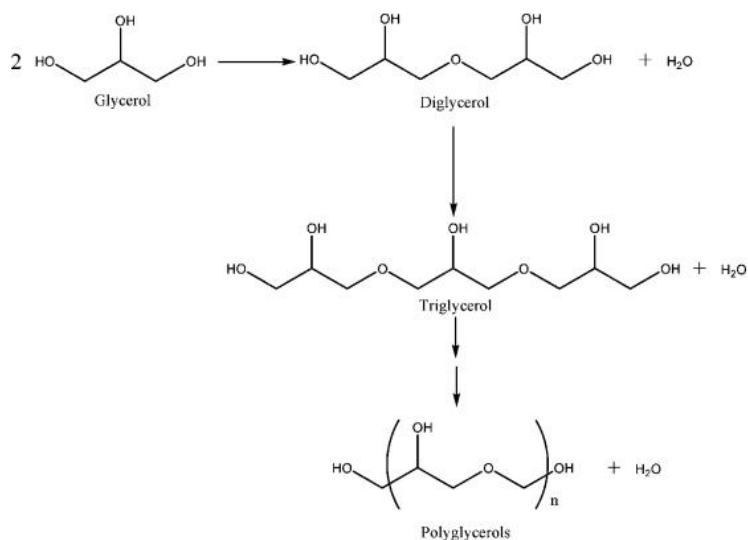


Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 22. Produção de 1-álquil-monoéteres, partindo do glicerol protegido (solketal).

A oligomerização do glicerol leva a éteres com potencial aplicação como surfatantes não iônicos de ampla aplicação em cosméticos e na indústria alimentícia. O tratamento do glicerol com catalisadores básicos sob temperaturas da ordem de 200°C leva a misturas de diglicerol, triglicerol e outros oligômeros. Em geral, a hidroxila primária é mais reativa e normalmente o dímero advindo da reação entre elas é o produto principal. Entretanto, também ocorre formação dos éteres advindos da condensação entre hidroxilas primária-secundária, secundária-secundária e até mesmo cíclicos (Figura 23). Em geral catalisadores homogêneos como hidróxidos e carbonatos de sódio e potássio, apresentam

melhores rendimentos nos poligliceróis, mas o emprego de catalisadores heterogêneos básicos, tais como resinas de troca iônica, zeólitas trocadas com cátions alcalinos e sílica mesoporosa tem crescido nos últimos tempos. O uso de catalisadores heterogêneos pode alterar a seletividade dos poligliceróis formados, levando à maior seletividade no éter advindo da condensação com hidroxila secundária do glicerol (ZHENG *et al.*, 2008).



Fonte: ZHENG *et al.*, 2008

Figura 23. Oligômeros de glicerol.

3.6. Esterificação

Atualmente existem diversas pesquisas a respeito da produção de ésteres de glicerol, envolvendo catálise química e enzimática. As reações de esterificação consistem basicamente em 3 tipos: reações com ácidos carboxílicos, carboxilação e nitração (ZHENG *et al.*, 2008, MOTA *et al.*, 2009).

Reações com ácidos carboxílicos

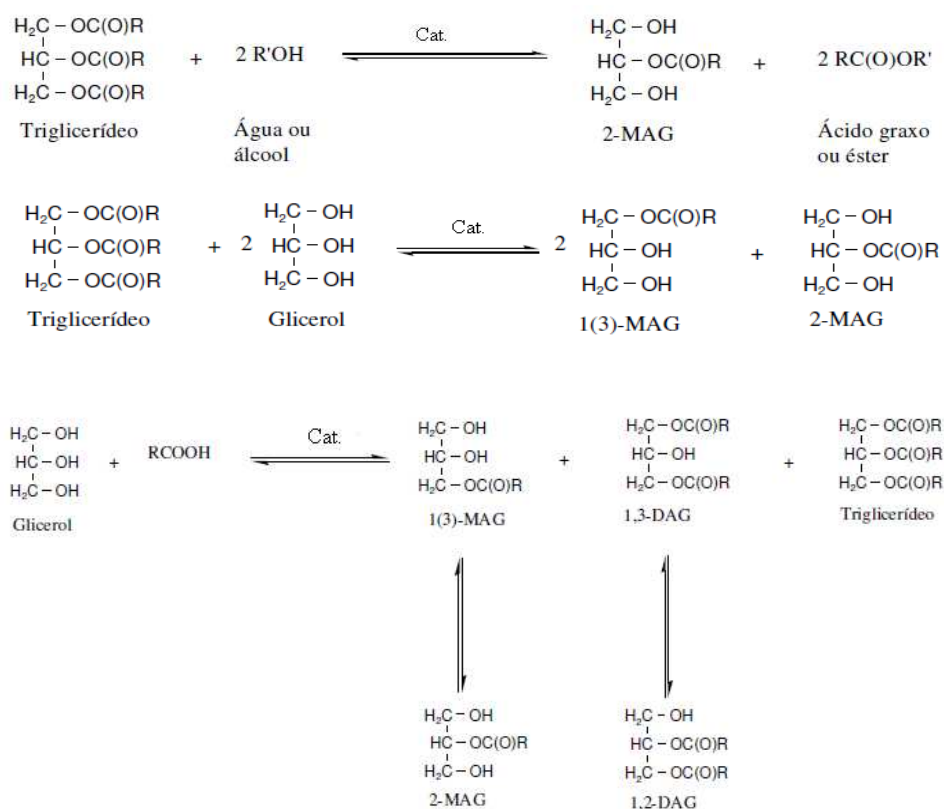
Monoacilgliceróis (MAGs) e Diacilgliceróis (DAGs) ocorrem naturalmente em óleos e gorduras parcialmente hidrolisadas. Os de alta massa molecular são solúveis em óleos e insolúveis em água. Os triacilgliceróis (TAGs), já comentados em outros tópicos deste trabalho, são componentes dos óleos e gorduras (MOTA *et al.*, 2009).

Na esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos, temos a formação de MAGs, DAGs e TAGs.

Monoacilgliceróis são moléculas anfifílicas muito utilizadas como surfatante não iônico e emulsificante; são amplamente utilizados em produtos para panificação, margarinas, produtos lácteos e molhos. Na indústria de cosméticos são adicionados como agentes de texturização, aumentando a consistência de cremes e loções. Além disso, em função de suas excelentes propriedades lubrificantes e plastificantes são utilizados na indústria têxtil e em formulações de diversos óleos para máquinas (ZHENG *et al.*, 2008, FREITAS, 2009).

Diacilgliceróis estão naturalmente presentes em óleos e gorduras em menores quantidades. Existem naturalmente os isômeros 1,2 DAG e 1,3 DAG. É utilizado na indústria do cacau como agente “antibloom” (evita que a gordura do cacau migre para superfície) e intermediário para síntese de lipídeos estruturais. Estudos recentes têm mostrado que o isômero 1,3 DAG possui propriedades nutricionais e dietéticas, pois diminui o nível de gordura no corpo, prevenindo obesidade e outros problemas relacionados com a dieta alimentar (ZHENG *et al.*, 2008).

Monoglicerídeos podem ser produzidos por hidrólise (alcoólise) e glicerólise de triacilgliceróis e esterificação ou transesterificação de ácidos graxos de ésteres (Figura 24).



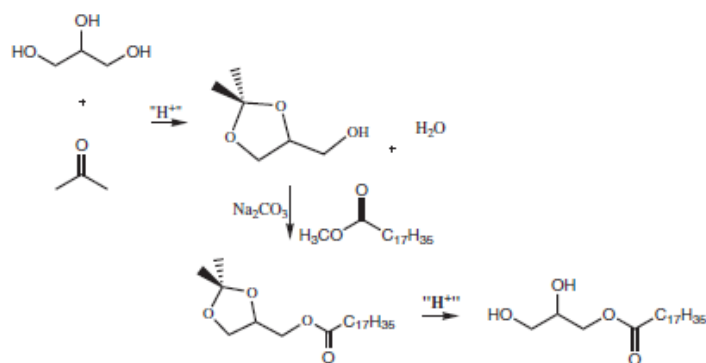
Fonte: FREITAS, 2009

Figura 24. Processos de produção de MAG.

Monoacilgliceróis são produzidos em escala industrial pela glicerólise de óleos e gorduras, catalisadas quimicamente sob elevadas temperaturas, empregando catalisadores alcalinos, sob atmosfera de nitrogênio ou empregando alumínio e zircônio em meio de dióxido de carbono supercrítico. Os produtos obtidos possuem inconvenientes, como cor escura e gosto de queimado, além disso, possui baixo rendimento. Após a síntese, a purificação é realizada por destilação molecular, pois para sua utilização na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, pois possuem propriedades emulsificantes muito superiores as de outros acilgliceróis (ZHENG *et al.*, 2008).

De acordo com as condições reacionais e catalisadores, a produção de DAG pelos mesmos processos citados acima pode ser superior àquela do produto alvo, sendo utilizados os mesmos métodos para sua obtenção. Estudos sugerem que temperaturas elevadas favorecem a formação de DAG enquanto que razões molares de glicerol: óleo elevadas favorecem a formação de MAG.

Quando existe a necessidade de se produzir monoacilgliceróis de elevada pureza, realiza-se a síntese em três etapas. Inicialmente duas hidroxilas do glicerol são protegidas pela reação com acetona para formar o cetal. Em uma segunda etapa 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 MAG (Figura 25) (MOTA *et al.*, 2009).

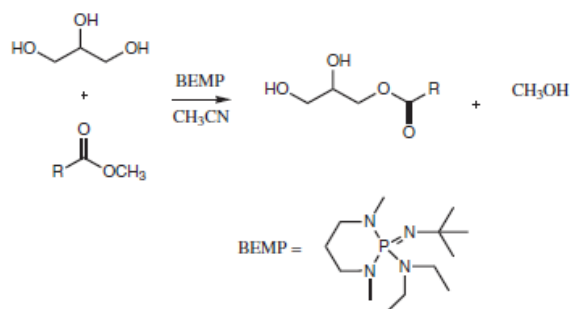


Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 25. Produção seletiva de MAGs.

A esterificação direta do glicerol com ésteres metílicos de cadeia longa, utilizando P1 fosfazeno como catalisador e acetonitrila como solvente, em razões molares acima de 2:1 (glicerol:éster) os monoacilgliceróis são obtidos com elevados rendimentos e isentos de contaminação com diacilgliceróis, já em proporções molares menores há formação de

DAGs, pois MAGs são solúveis no meio reacional possibilitando uma segunda esterificação. Em maiores proporções molares o monoacilglicerol precipita no meio reacional e pode ser isolado com alta pureza. A esterificação forma quase que exclusivamente o 1-acilglicerol a Figura 26 mostra a representação desta síntese (MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

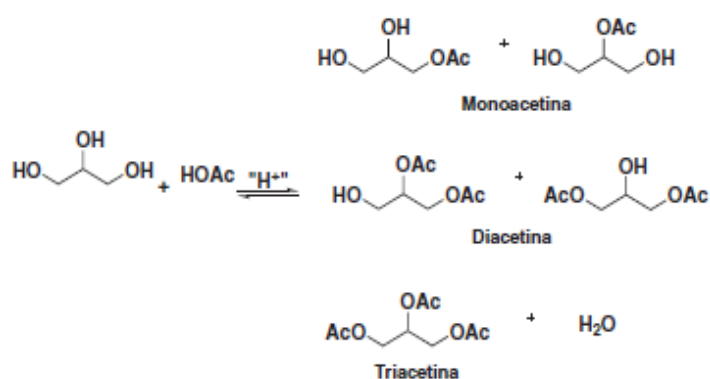
Figura 26. Esterificação seletiva do glicerol usando P1 fosfazeno (BEMP) como catalisador.

Freitas (2009) estudou a síntese de monoacilgliceróis a partir da reação do óleo de babaçu com glicerol, catalisada pela lipase microbiana de *Burkholderia cepacia* (lipase PS) imobilizada em suporte híbrido de SiO₂-PVA, o maior rendimento obtido foi para reação conduzida em regime batelada, sob atmosfera inerte de nitrogênio, incubados a 50°C e numa razão molar (glicerol:óleo de babaçu) de 15:1, alcançando rendimentos de 60% para MAG. Quanto a condução da reação de glicerólise em regime contínuo, os resultados mostraram-se promissores, principalmente quando utilizou-se leite fluidizado, sendo alcançados rendimentos de 34% para MAGs. A mesma autora estudou também a utilização de micro-ondas como forma de aquecimento, visando diminuir os tempos reacionais, mas esta forma de aquecimento favoreceu a produção de diacilgliceróis, em função da interferência do campo magnético na atuação catalítica e seletividade das enzimas.

Catalisadores ácidos heterogêneos como resinas ácidas Amberlyst-31, Zeólitas e sílica mesoporosa, tem sido alvo de diversos estudos, mostrando que o catalisador tem grande influência na seletividade da reação, e exigem condições reacionais diferenciadas, algumas mais brandas e outras mais agressivas, obtém rendimentos de 54 a 90% para monoacilgliceróis. Com o uso de um agente hidrofobizante, obtém-se rendimentos ainda maiores (maior difusão do ácido graxo) (MOTA *et al.*, 2009).

Reações de Acetilação

As acetinas são mono, di e triacetatos do glicerol. A monoacetina (monoacetato de glicerol) é um líquido higroscópico denso, vendido para uso em fabricação de explosivos, como agente gelatinizante e como solvente para tinturas. A diacetina (diacetato de glicerol) é um líquido higroscópico e é vendido em grau técnico para usos como lubrificante, agente amaciante e solvente. A triacetina (triacetato de glicerol) é usada como plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros; seu segundo maior uso é como componente ligante para combustíveis sólidos de foguetes. Elas ainda são usadas como fixador de perfumes, na fabricação de cosméticos e como veículo em composição de fungicidas (MOTA *et al.*, 2009).



Fonte: MOTA *et al.*, 2009

Figura 27. Produção de acetinas.

A resina ácida Amberlyst-15, quando utilizada para catálise da reação entre glicerol e ácido acético, atingem uma conversão de 97%, rendimentos inferiores podem ser obtidos utilizando argila K-10 Montmorillonita, ácido nióbio e as zeólitas HZSM-5 e HUSY. A seletividade varia para cada catalisador e em função da conversão alcançada. Nota-se que com aumento da conversão e tempo reacional aumenta-se a produção de produtos di e triacetilados. Em todos os casos observa-se também a formação de alfa-hidroxi-acetona (cetol), oriunda da desidratação da hidroxila terminal do glicerol. Foi estudada também a seletividade da di e triacetina na reação do glicerol com ácido acético catalisada por materiais mesoestruturados sulfonados. Os resultados apresentam rendimentos superiores a 90% de conversão do glicerol e 80% de seletividade à diacetina e triacetina após 4 h de reação. A força ácida do ácido sulfônico é um fator importante, afetando o desempenho catalítico desses materiais.

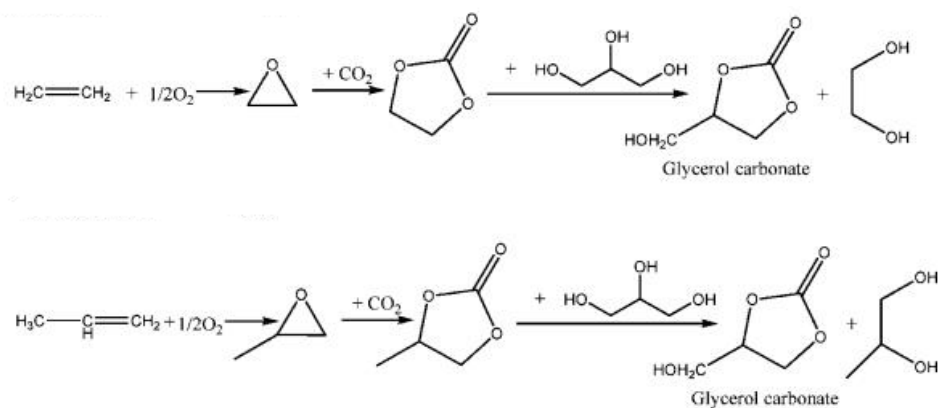
A triacetina tem sido testada como aditivo a combustíveis, sobretudo biodiesel, melhorando sua viscosidade e fluidez. Estudos mostram que a adição de 1% de triacetina ao biodiesel oriundo de óleo de canola, diminui em 9°C o seu ponto de congelamento.

Reações de Carboxilação

Carbonatos de Glicerol são líquidos estáveis e incolores. São utilizados como solventes para plásticos e resinas, tais como: acetato de celulose, nylon, nitrocelulose e poliacrilonitrila. Reagem facilmente com fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos quando aquecidas para formar ésteres de glicerol destes materiais como poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos e poliamidas (ZHENG *et al.*, 2008).

Os carbonatos de glicerol podem ser produzidos por diversos métodos, a partir da reação de epiclorigrina com KHCO_3 à temperatura de 80°C na presença de “13-crown ether”. No entanto métodos que utilizam recursos renováveis e matérias primas de baixo custo, como glicerol são muito interessantes. Considerando o aumento na produção de biodiesel e grande quantidade de glicerol que estará disponível para utilização nestes processos.

Tipicamente derivados de carbonato de glicerol são obtidos por transesterificação de glicerol com carbonato de etileno ou dialquil carbonato (Figura 28). Para a reação com carbonato de etileno conduzida a 125°C e na presença de bicarbonato de sódio, o produto é formado com rendimentos de 81%. Patentes recentes têm sido geradas para processos que utilizam uréia e glicerol para sintetizar carbonato de glicerol com grande seletividade (92%).



Fonte: ZHENG *et al.*, 2008

Figura 28. Obtenção de Carbonato de glicerol por transesterificação do glicerol com carbonato de etileno ou dialquil carbonato.

Outro processo promissor utiliza glicerol, CO₂ ou CO e oxigênio em presença de Cu (I) como catalisador. A reação entre glicerol e dióxido de carbono em presença de CO₂ supercrítico na presença de zeólita e carbonato de etileno (fonte de grupos carbonatos adicional). Todos os métodos citados requerem que o carbonato de glicerol seja posteriormente purificado por destilação a pressão reduzida.

Reações de Nitração

O glicerol pode ser tratado com agentes nitrantes para formar uma solução contendo dinitroglicerol. A solução é tratada com um agente de ciclização, convertendo dinitroglicerol em nitrato de glicidilo, o qual é polimerizado em poli (nitrato de glicidilo). Poli (nitrato de glicidilo) (PGN) tem sido reconhecido como um polímero com potencial energético, adequado para utilização em propulsores, explosivos e geradores de gás. Industrialmente é produzido por um processo em três etapas. A primeira envolve a nitração da epiclorigidrina seguida pela segunda etapa onde a epiclorigidrinanitrada é ciclizada com uma base, para formar nitrato de glicidilo. O nitrato de glicidilo é então polimerizado em uma terceira etapa formando PGN. Neste processo a matéria-prima é oriunda de combustíveis fósseis, entretanto é possível obter PGN utilizando glicerol obtido de fontes renováveis.

3.7. Produção de Acetais

Acetais e cetais são substâncias obtidas da reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob ação de catalisadores ácidos. Os cetais e acetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes, e solventes para uso em medicina (MOTA *et al.*, 2009).

Estudos citados por Mota *et al.*, 2009 relatam a condensação do glicerol com benzaldeído catalisada por sólidos ácidos como a resina Amberlyst-36, zeólita H-Beta e arila K-10 (montmorilonita), utilizando solventes orgânicos para remoção da água formada durante a reação visando aumentar o rendimento. Após 2 h foram obtidos rendimentos entre 80 e 94% dependendo do catalisador e solvente utilizado. O mesmo procedimento teve sucesso também para reação do glicerol com acetona e formaldeído (MOTA *et al.*, 2009).

As reações do glicerol com aldeídos, em geral formam dois acetais, um com anel de 5 membros e outro com 6 membros. Nas reações com acetona forma-se acetais quase que exclusivamente com 5 membros (MOTA *et al.*, 2009).

Os acetais da glicerina 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. Entretanto o acetal produzido na reação do glicerol quando misturado ao biodiesel diminui seu ponto de fulgor abaixo do limite estabelecido pela União Européia, assim como pode favorecer a sua hidrólise, levando à contaminação do biodiesel por glicerol. Esta hidrólise pode estar sendo favorecida pela presença da hidroxila livre do cetol, que aumentaria a solubilidade da água na mistura com biodiesel. Os acetais formados na reação com butiraldeído podem ser utilizados como aditivos ao diesel, diminuindo em cerca de 20% a emissão de particulados (MOTA *et al.*, 2009).

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 *et al.*, 2009).

3.8. Outros produtos e aplicações

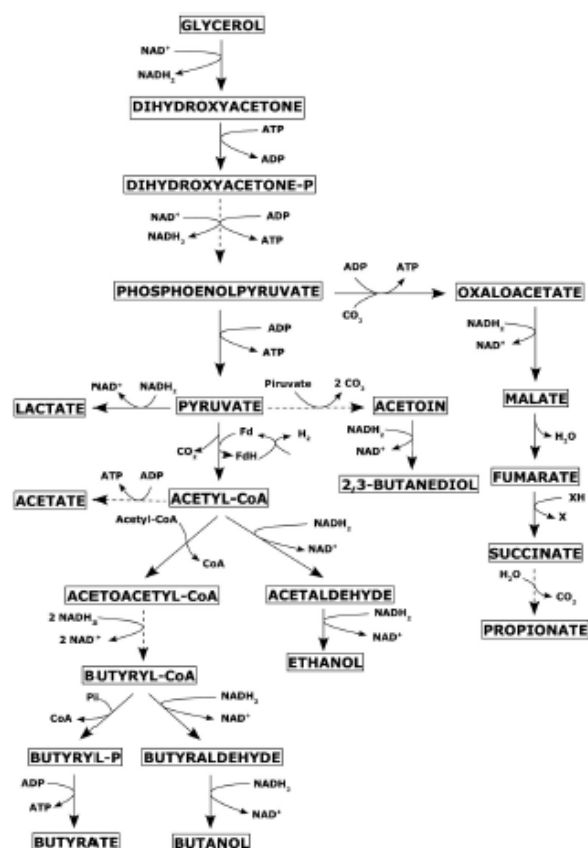
Uma das principais utilizações da glicerina bruta é na ração animal devido ao seu alto índice de energia (4.230 kcal de energia bruta por kg para o glicerol puro) e com alta eficiência de absorção pelos animais e, além disso, promove uma boa retenção de aminoácidos e nitrogênio (SANTOS, 2009).

Lage *et al.*, (2010) estudaram a adição de glicerina bruta (GB) (36% de glicerol) na dieta de cordeiros. Os tratamentos consistiram na inclusão de níveis de glicerina bruta na dieta dos animais nas proporções de 0, 3, 6, 9 e 12% da matéria seca (MS), em substituição ao milho. As análises dos dados identificaram um efeito linear decrescente dos níveis de GB sobre o consumo de MS e ganho médio diário de peso, e efeito quadrático sobre o coeficiente de digestibilidade da fibra em detergente neutro corrigida para cinzas e proteínas; houve efeito quadrático também sobre o peso corporal final dos animais e conversão alimentar (CA). Concluem que a GB contendo 36 % de glicerol pode ser incluída na dieta de cordeiros em terminação em até 6 % da MS da dieta, com otimização da CA e aumento dos benefícios econômicos.

Schmaedecke (2010) estudou a utilização de soro de leite, concentrado protéico de soro de leite e de glicerol residual de biodiesel na produção de γ -poliglutâmico (γ -PGA), um biopolímero aniônico, produzido por micro-organismos do gênero *Bacillus*, biodegradável, comestível, não tóxico e solúvel em água, tais características difundem sua utilização na indústria de alimentos e farmacêutica. Neste estudo o biopolímero foi produzido pelo micro-organismo *Bacillus subtilis* BL53. O meio contendo 3% (m/v) de concentrado protéico de soro e 97 g/L de glicerol residual de biodiesel resultou num custo 70% mais baixo do que o custo do caldo utilizado comumente para produção de γ -PGA. Os resultados indicaram mais um potencial para uso do glicerol residual da produção de biodiesel como componente do meio de cultivo para produção de γ -PGA.

Santos (2009) sintetizou novos materiais, a partir da glicerina obtida no processo de produção do biodiesel, com aplicabilidades biológicas na síntese de moléculas bioativas e em combustíveis ou biocombustíveis com os melhoradores de Cetano. Foram obtidos cinco nitratos orgânicos e sua avaliação farmacológica mostrou que os nitratos dos diéteres possuem atividade hipotensora sobre o sistema cardiovascular, foi testado também à adição do nitrato solketal (NSKT) como melhorador de cetano tanto para o biodiesel como para a obtenção de um novo biocombustível de baixo número de cetano capaz de funcionar em motor ciclo diesel.

Silva *et al.*, (2008) publicaram um “review” sobre a aplicação do glicerol como uma abundante fonte de carbono para a microbiologia industrial. Os autores consideram que o glicerol será uma importante matéria prima para a indústria da fermentação no futuro, como já discutidos em tópicos anteriores, muitos produtos podem ser obtidos através da fermentação do glicerol por micro-organismos. O glicerol não é apenas uma matéria-prima abundante e barata, mas também oferece a oportunidade de obtenção de diversos produtos como succinato, etanol, xilitol, propionato, hidrogênio, etc com rendimentos superiores aos obtidos utilizando açúcares. Muitos micro-organismos são capazes de crescer anaerobicamente tendo glicerol como único recurso de carbono e energia como: *Citobacterfreundii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium butyricum*, *Entero bacteragglomerans*, *Enterobacteraerogenes* e *Lactobacillusreuteri*. Produtos como 1,3 propanodiol, 1,3-di-hidróxi-acetona, ácido succínico, ácido propiônico, etanol, ácido cítrico, entre outros podem ser produzidos pela fermentação do glicerol, a Figura 29 mostra uma representação das possíveis rotas metabólicas de degradação do glicerol por diferentes micro-organismos.



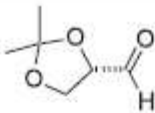
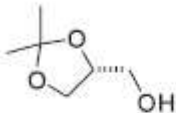
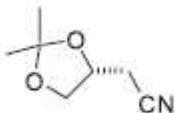
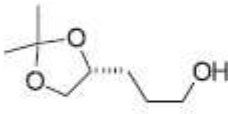
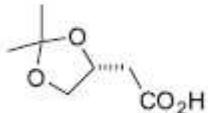
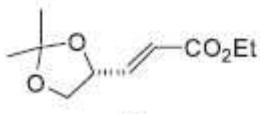
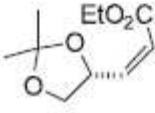
Fonte: Silva *et al.*, 2008

Figura 29. Produtos obtidos pela degradação do glicerol por diferentes micro-organismos.

Beatriz *et al.*, (2011) publicou uma revisão, destacando o uso de glicerol para obtenção de blocos de construção quirais para o emprego desses derivados na síntese de fármacos e produtos naturais. Numa rápida consulta em catálogos disponíveis na web verifica-se inúmeros compostos quirais que possuem a unidade básica do glicerol. Por exemplo, na Tabela 4, estão apresentados alguns compostos comerciais, obtidos de outras fontes, os quais hipoteticamente poderiam também ser preparados a partir do glicerol.

Gonçalves *et al.*, (2009) sugerem a utilização de glicerol como combustível em células a combustível de oxidação direta de alcoóis (DAFC) uma vez que o glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia, através da oxidação de suas três hidroxilas, sendo assim um combustível muito atraente. Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de uma reação diretamente em energia elétrica. A energia elétrica é produzida a partir da reação entre um combustível e o oxigênio do ar. São sistemas termodinamicamente espontâneos, o que significa que não precisam de energia externa para produzir eletricidade. Os grandes benefícios aliados a este sistema são os baixos índices de emissão de poluentes ao ambiente com a produção de energia, versatilidade de utilização de diversos combustíveis, como metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol entre outros, apresenta alta eficiência por não serem limitados termicamente como outros dispositivos como as máquinas térmicas, de forma que a energia térmica co-produzida pode ser utilizada na própria reação aumentando a eficiência nominal.

Tabela 4. Compostos quirais que podem ser preparados a partir do glicerol.

Composto	Nome
 <p>2</p>	Gliceraldeído acetonídeo
 <p>3</p>	Solketal - (<i>R</i>)-1,2-O-Isopropilideno-glicerol
 <p>7</p>	(<i>R</i>)-2,2-Dimetil-1,3-dioxolano-4-acetonitrila
 <p>8</p>	(<i>R</i>)-2,2-Dimetil-1,3-dioxolano-4-propanol
 <p>9</p>	Ácido (<i>S</i>)-2,2-Dimetil-1,3-dioxolano-4-carboxílico
 <p>10</p>	Ácido 2-(<i>E</i>)-Propenoico, 3-[(4 <i>R</i>)-(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) etiléster
 <p>11</p>	Ácido 2-(<i>Z</i>)-Propenoico, 3-[(4 <i>R</i>)-(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) etiléster

Fonte: BEATRIZ *et al.*, 2011

Costa (2010) estudou a produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel, vários micro-organismos foram testados, sendo que a bactéria *Klebsiella pneumoniae* BLb01 após otimização das condições reacionais foi a que apresentou 100% de degradação do glicerol residual com melhor capacidade de produção de H₂ e etanol. Após otimização das condições reacionais para produção de hidrogênio utilizando planejamento experimental obteve-se a maior produção de hidrogênio de 45% mol.

A produção de ácido cítrico a partir de glicerol residual foi alvo do estudo de Sá (2011), a levedura *Yarrowia lipolytica* NRRL YB 423 se revelou como a mais eficaz na produção do ácido cítrico. Constatou-se que as concentrações mais elevadas de oxigênio dissolvido favorecem a produção do ácido. Para níveis de 70% observou-se os melhores rendimentos, nas melhores condições o percentual final para a produção de ácido cítrico obtido a partir de 20 g/L de glicerol residual do biodiesel adicionado inicialmente no meio foi de 24,80 % em três dias de fermentação.

Quintella e Castro (2009) propuseram a utilização de glicerina bruta obtida da produção de biodiesel como fluido para recuperação de petróleo, ou seja, para ser injetada em poços de petróleo, aumentando a pressão do fluido nos poros das rochas e varrendo (empurrando) o petróleo para outros poços onde ele pode ser produzido (sair). Trabalhos em escala de laboratório mostraram que glicerina bruta é extremamente eficiente para remoção de petróleos parafínicos, como os da Bacia do Recôncavo Baiano.

3.9. Análise Crítica e Viabilidade Econômica

Os processos apresentados revelam inúmeras possibilidades de utilização do glicerol residual obtido na indústria do biodiesel. Muitos destes processos já são conhecidos há algum tempo, mas a viabilidade de sua aplicação está diretamente relacionada ao custo da glicerina, catalisador e equipamentos requeridos, bem como ao valor agregado do produto final.

Atualmente, a crescente demanda por biodiesel no mundo gera um excedente de glicerina no mercado, o que ocasiona uma redução do seu preço. Esta realidade possibilitou novamente a discussão da utilização deste subproduto em diversos processos industriais. No entanto, ainda torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas que agreguem valor a este subproduto.

Dentre todas as possibilidades, deve ser destacada a produção de etanol a partir da glicerina como um processo relevante a ser desenvolvido, visto que ocorreria a

transformação da glicerina residual em etanol e o seu reaproveitamento no próprio processo. O estudo das condições reacionais e o auxílio da engenharia genética no desenvolvimento de micro-organismos mais seletivos e eficazes podem tornar esta tecnologia aplicável no futuro.

Merecem ressalva também, as aplicações que utilizam a glicerina bruta, diretamente da indústria do biodiesel, sendo que a etapa de purificação requer custos adicionais na maioria dos processos. A utilização direta da glicerina residual como aditivo à ração de ruminantes é uma aplicação muito interessante, já que não necessita de grandes investimentos, requerendo apenas estudos comprobatórios que a sua adição à ração não causa danos à saúde dos animais e nem aos seus consumidores. Além disso, estudos mostram, que sua utilização como fluído para recuperação de petróleo é outro destino ao excedente da glicerina residual, com possibilidade de aplicação imediata. Outros processos como: a produção de 1,2,3-trimetoxi-propano e de γ -PGA, também se destacam, visto que os custos relacionados a purificação da glicerina não são necessários.

A continuidade das pesquisas possibilitará o desenvolvimento de catalisadores específicos para cada processo e o ajuste das condições reacionais proporcionará no futuro, a utilização deste subproduto em escala industrial, como por exemplo, a produção de propeno verde, um processo desenvolvido por pesquisadores da UFRJ em parceria com a empresa Quattor.

4. CONCLUSÃO

A utilização do biodiesel como fonte de energia renovável, o aumento de sua produção no Brasil e no mundo, trouxe para a comunidade científica o desafio de encontrar aplicações para o glicerol gerado como subproduto da produção deste biocombustível. Este trabalho buscou compilar as diversas aplicações para esta matéria-prima nas diversas indústrias químicas como farmacêuticas, de cosméticos, polímeros, alimentícia, entre outras.

Em função de sua estrutura química o glicerol pode ser empregado na produção de diversos produtos já comercializados, mas obtidos geralmente a partir de matérias-primas petroquímicas. O glicerol vem se mostrando também como uma importante fonte de carbono e energia para a indústria da fermentação. Estudos mostram que diversos produtos podem ser obtidos a partir da sua fermentação dependendo das condições do meio de cultivo, micro-organismos apresentando vantagens sobre os processos químicos tradicionais por utilizarem condições mais brandas de temperatura e pressão.

Embora alguns processos já se encontrem bem desenvolvidos como a produção de propeno verde desenvolvido por professores da UFRJ, outros necessitam de estudos adicionais para otimizar as condições reacionais, como por exemplo, tipo de catalisador, etc. No caso dos processos fermentativos a engenharia genética pode auxiliar na busca de micro-organismos mais adaptados, seletivos e que suportem uma concentração mais elevada de substrato e produto.

Conclui-se por fim a partir dos dados apresentados neste trabalho, que da mesma forma que o governo lançou em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, deveria propor um programa de incentivo para o desenvolvimento de alternativas para aplicação industrial da glicerina gerada como subproduto da produção de biodiesel. Estes incentivos estariam relacionados à criação de indústrias anexas as de biodiesel já existentes, para purificação e aplicação da glicerina em processos que venham agregar valor a este subproduto. Desta forma melhoraria o balanço produtivo da produção de biodiesel tornando-o capaz de competir financeiramente com o diesel de petróleo.

Em um futuro próximo podemos nos deparar com uma indústria química utilizando glicerol para gerar uma família de produtos, sendo esta química denominada gliceroquímica.

REFERÊNCIAS

- ANUÁRIO Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2011). Rio de Janeiro.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. (2006). Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, *Revista Analytica*, n. 26, p. 56-62.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. (2011). Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas, *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306-319.
- CASTRO, M.; QUINTELLA, C. M. (2009). Glicerina Bruta (GB) oriunda da produção de biodiesel: transformando este subproduto em coproduto com alto valor agregado e baixo custo preparativo, uma oportunidade de negócio, *Bahia Análise & Dados*, v. 18, n. 4, p. 635-646.
- COSTA, J. B. (2010). Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, p. 84.
- DA RÓS, P. C. M. (2009). Etanólise de óleos vegetais por catálise enzimática acelerada por irradiação de micro-ondas, *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, p. 127.
- DEMIRBAS, A. (2008). *Biofuels: a realistic fuel alternative for diesel engines*, 1ªed. London: Springer, p. 208.
- DEMIRBAS, A. (2009). *Biofuels: securing the planet's future energy needs*, 1ªed. London: Springer, p. 316.
- EUROPEAN BIODIESEL BOARD (2011). Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/stats.php>>. Acesso em 21 nov. 2011.
- FREITAS, L. (2009). Estratégias para desenvolvimento de um sistema operacional eficiente para a produção enzimática de monoglicerídeos, *Tese de Doutorado*, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, p.154.
- GOLÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. (2009). Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel, *2nd International Workshop Advances in Cleaner Production*, p. 1-6.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. (2006). *Manual do Biodiesel*, 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, p.352.
- LAGE, J. F.; PAULINO, P. V. R.; PEREIRA, L. G. R.; FILHO, S. C. V.; OLIVEIRA, A. S.; DETMANN, E.; SOUZA, N. K. P.; LIMA, J. C. M. (2010). Glicerina bruta na dieta de cordeiros terminados em confinamento, *Pesquisa agropecuária brasileira*, v. 45, n. 9, p. 1012-1020.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G. (2011). Aplicações alternativas da glicerina oriunda do biodiesel, *Enciclopédia Biosfera*, v. 7, n. 12, p.1.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. (2009). Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 639-648.

NEVES, L. P. (2012). Boletim Mensal de Biodiesel Fevereiro de 2012, *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, p. 11.

PARENTE, E. J. S. (2012). Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em 21 de abr. 2012.

PLÁ J. A. (2002). Perspectivas do Biodiesel no Brasil, *Indc. Econ. FEE*, v. 30, n. 2, p. 179-190.

Revista Química e Derivados (2009). Glicerina: subproduto do biodiesel procura usos alternativos, ed.487. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/quimica/index.php?sessao=reportagem&id=262&pagina=1>. Acesso em 21 de Nov. 2011.

SÁ, T. N. M. (2011). Produção de ácido cítrico utilizando glicerol residual da produção de biodiesel como substrato, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, p. 84.

SANTOS, A. F. (2009). Novas perspectivas da glicerina – Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 80p.

SCHMAEDECKE, C. M. (2010). Produção de ácido gama-poliglutâmico através do aproveitamento de soro de leite e de glicerol residual de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 55p.

SILVA P. R. F.; FREITAS T. F. S. (2008). Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível, *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843-851.

SILVA, G. A. M. (2009). Síntese enzimática, caracterização físico-química e térmica de biodiesel de sebo bovino por rota etílica, *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, p. 97.

SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. (2008). Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 30-39.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (2012). Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=30>>. Acesso em 21 abr. 2012.

SÜDEKUM, K. H.; SCHRÖDER, A.; FIEBELKORN, S.; SCHWER, R.; THALMANN, A. (2008). Quality characteristics of pelleted compound feeds under varying storage conditions as influenced by purity and concentration of glycerol from biodiesel production, *Journal of Animal and Feed Sciences*, v. 17, p. 120-136.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. (2008). Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock, *Chemical Reviews*, v. 108, n. 12, p. 5253-5277.