

## Artigo

**Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química****Mota, C. J. A.;**\* Pinto, B. P.*Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (1), 135-149. Data de publicação na Web: 6 de dezembro de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Catalytic Transformations of Glycerol for Innovation in the Chemical industry**

**Abstract:** Glycerol or glycerin is a co-product of biodiesel production and can be used as a raw material for the chemical industry. The availability of large amounts of glycerol is the driving force for the development of new processes and products based on renewable sources of raw material. This article discusses the chemical transformation of glycerol into glycerol acetals, ethers and esters, with great technological applications, especially as additives for fuels. Hydrogenolysis of glycerol to propene and dehydration to acrolein and acrylic acid are also discussed. Finally, the production of glycerine carbonate is evidenced as a way to aggregate the use of CO<sub>2</sub> and renewable biomass.

**Keywords:** Biodiesel; Glycerol; Catalysis.

**Resumo**

Glicerol ou glicerina é um coproduto da produção do biodiesel e pode ser usado como matéria-prima para a indústria química. A disponibilidade de grandes quantidades de glicerol é a força motriz para o desenvolvimento de novos processos e produtos baseados em fontes renováveis de matéria-prima. Este artigo discute a transformação química do glicerol em acetais, éteres e ésteres do glicerol, com grandes aplicações tecnológicas, especialmente como aditivos para combustíveis. A hidrogenólise do glicerol a propeno e desidratação à acroleína e ácido acrílico são, também, discutidas. Por fim, a produção de carbonato de glicerina é evidenciada como forma de agregar a utilização de CO<sub>2</sub> e biomassa renovável.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Glicerol; Catálise.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

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

DOI: [10.21577/1984-6835.20170011](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170011)

## Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química

Bianca Peres Pinto,<sup>a</sup> Claudio Jose A. Mota<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco E, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

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

*Recebido em 26 de outubro de 2016. Aceito para publicação em 6 de dezembro de 2016*

1. Introdução
2. O glicerol
3. Acetalização do glicerol
4. Eterificação do glicerol
5. Esterificação do glicerol
6. Hidrogenólise do glicerol a propeno
7. Desidratação do glicerol a acroleína e ácido acrílico
8. Carbonato de glicerol
9. Considerações Finais

### 1. Introdução

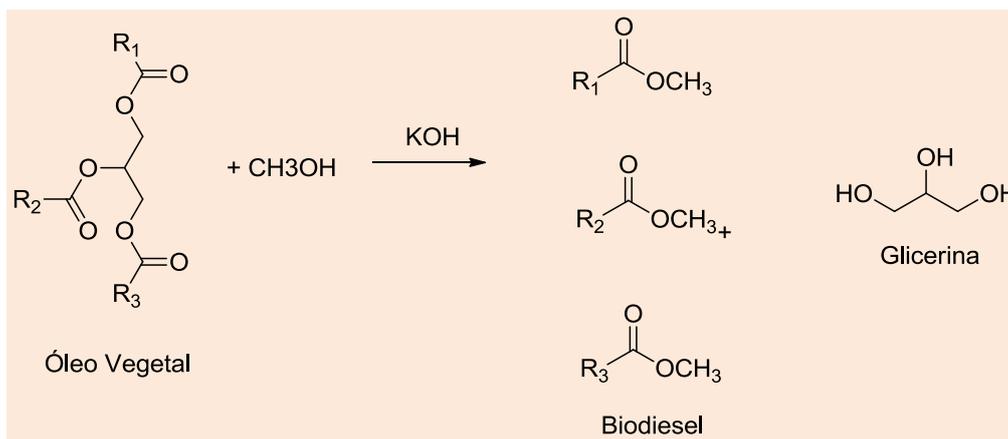
O desenvolvimento de combustíveis e insumos químicos baseados em fontes renováveis é alvo de pesquisa em todo o mundo. A dependência do petróleo tem levado a mudanças críticas no clima do planeta. É necessário conter o aquecimento global, a fim de evitar um grande impacto ambiental, econômico e social nos próximos anos. Sendo assim, é de extrema importância desenvolver novos processos para a produção de combustíveis e produtos químicos, sem causar dano ao meio

ambiente, especialmente em termos de emissão de gases de efeito estufa. Diante disso, o uso dos biocombustíveis vem se intensificando por todo o mundo.

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), cerca de 50 % da energia e 20 % dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86 % da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. O Brasil é pioneiro mundial no uso de biocombustíveis alcançando uma posição de destaque entre as nações que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo.<sup>1</sup>

O biodiesel é responsável por uma parte significativa do mercado de combustíveis no Brasil. Ele é produzido, principalmente, através da transesterificação de óleos e gorduras, os triglicerídeos.<sup>2</sup> Neste processo, o metanol reage com o triglicerídeo na presença de um catalisador básico ou ácido

para formar ésteres metílicos de ácidos graxos. As reações de transesterificação dos óleos vegetais, além de produzir o biodiesel (Figura 1), geram em torno de 10% de glicerol, que vem se destacando como um atraente insumo químico oriundo de biomassa e, portanto, renovável.



**Figura 1.** Produção do biodiesel e glicerina através da transesterificação de triglicerídeos

Até fevereiro de 2016 existiam 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de cerca de 20.000 m<sup>3</sup>/dia. Com o aumento do percentual obrigatório de biodiesel ao óleo diesel de petróleo até 2019, o mercado precisará adaptar-se ao enorme excedente de glicerol que será gerado.<sup>3</sup>

O crescente interesse no glicerol pode ser visto em função do número de artigos científicos e patentes publicados no mundo sobre este assunto nos últimos anos. A Figura

2 apresenta o resultado de uma prospecção de artigos feita no *Science Direct* (acesso em 05/09/2016) utilizando “glycerol/biodiesel” e “co-products/biodiesel” como palavras-chave.

Dentre os trabalhos publicados destacam-se a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado como poliésteres, aditivos anticongelantes, síntese de polímeros, cosméticos, ácido acrílico, resinas sintéticas, solventes, aditivo para combustíveis, entre outros.

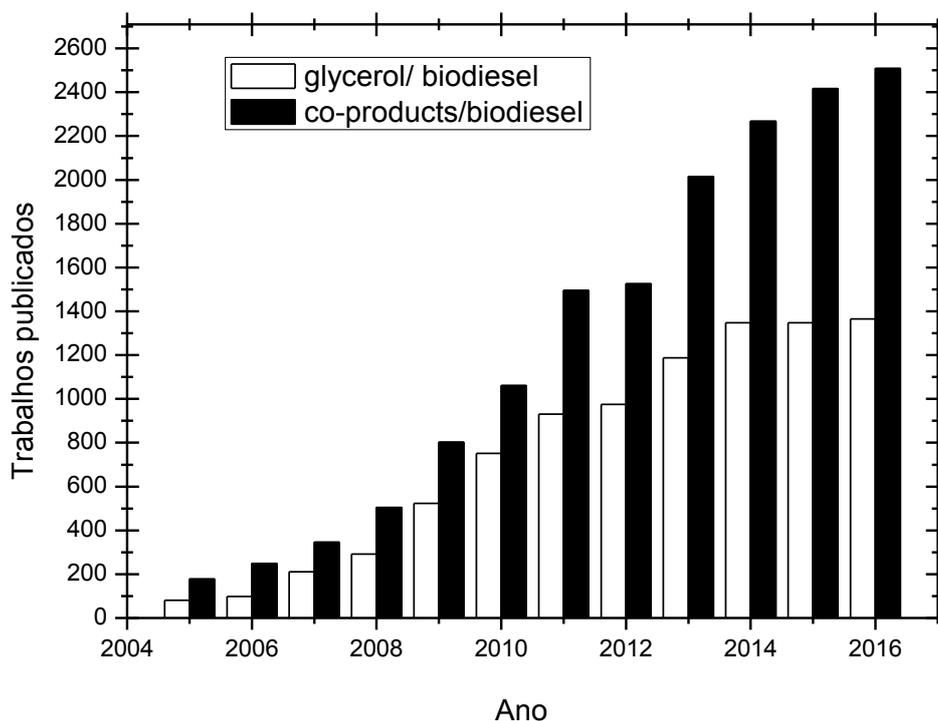


Figura 2. Artigos publicados no mundo sobre glicerol/biodiesel e coprodutos/biodiesel

## 2. O glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) foi primeiramente identificado por Carl Scheele em 1779, que aqueceu uma mistura de letargo e azeite de oliva, separando o glicerol do meio reacional. É um líquido viscoso e transparente, que possui sabor adocicado (do grego; glykos = doce). O termo glicerina se aplica a produtos comerciais, que são ricos (95%, por exemplo) em glicerol. No entanto, com o aumento da produção de biodiesel, existem muitos produtos comerciais de glicerina com teores de glicerol menores, assim como água, sais e compostos orgânicos como impurezas.<sup>4</sup>

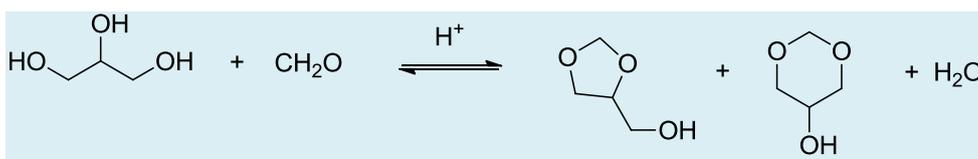
O glicerol tem um ponto de ebulição de

290 °C e uma viscosidade de 1,5 Pa.s, a 20 °C. Desta forma, os processos de purificação são normalmente demorados e dispendiosos.

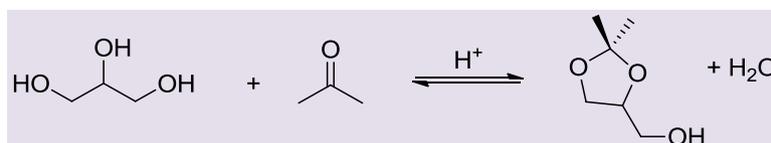
## 3. Acetalização do glicerol

Acetais e cetais de glicerol são substâncias obtidas através da reação do glicerol com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob a ação de catalisadores ácidos.<sup>4</sup>

As reações do glicerol com aldeídos, em geral, fornecem dois acetais; um com anel de 5 membros e outro com anel de 6 membros (Figura 3). Já nas reações com cetonas, forma-se quase que exclusivamente o cetalo com anel de 5 membros (Figura 4).



**Figura 3.** Reação do glicerol com formaldeído na presença de catalisadores ácidos



**Figura 4.** Reação do glicerol com acetona na presença de catalisadores ácidos

Mota e colaboradores estudaram a reação de glicerol com acetona e formaldeído na ausência de solventes e utilizando catalisadores heterogêneos.<sup>5</sup> A reatividade da acetona foi mais elevada, levando a 90 % de conversão em 40 minutos de reação com resina ácida Amberlyst-15. Outros catalisadores ácidos, como argila K-10, zeólitas H-Beta, H-USY e H-ZSM-5 também se mostraram ativos, mas apresentando menores conversões no mesmo tempo reacional. O cetal de anel de 5 membros, conhecido como solketal, foi o único produto oriundo da reação. Com a utilização de formaldeído os valores de conversão de glicerol variaram entre 60-80 %, devido a elevada quantidade de água no meio reacional, que desloca o equilíbrio e enfraquece os sítios ácidos. No entanto, o uso da zeólita H-Beta, que possui uma razão Si/Al igual a 16, levou a uma conversão de 95 % em uma hora de reação. O caráter hidrofóbico desta zeólita, devido ao alto teor de silício, impede a difusão de água para o interior dos poros, preservando os sítios ácidos, além de expulsar a água formada na reação, deslocando o equilíbrio. Nesta reação, foram produzidos os acetais com anéis de 6 e de 5 membros, numa proporção aproximada de 70 % e 30 %, respectivamente.

A adição de até 5 % em volume de solketal à gasolina levou a uma diminuição significativa na formação de goma. O solketal, também, mostrou-se eficiente na melhora do índice de octanas da gasolina.

Esses resultados indicam o potencial uso do solketal como aditivo para gasolina, especialmente aquelas produzidas por craqueamento catalítico.<sup>6</sup>

A produção do solketal foi estudada utilizando um glicerol dopado com impurezas, que podem estar presentes na glicerina bruta, oriunda de processo de produção de biodiesel. Estas impurezas são, principalmente, metanol, água e cloreto de sódio, proveniente da neutralização do catalisador básico usado na produção de biodiesel. Os resultados indicaram que o metanol tem menor efeito sobre a conversão de glicerol, enquanto que a adição concomitante de água e cloreto de sódio provoca uma diminuição drástica na conversão, que cai basicamente à metade da conversão observada com glicerol puro. Isso pode estar associado à mobilidade dos cátions de sódio nos poros dos catalisadores, que seria facilitada pela presença de água, resultando na neutralização dos sítios ácidos. A natureza do catalisador também afeta a conversão. A resina Amberlyst-15 é mais sensível ao teor de água que a zeólita H-Beta. Foram realizados ensaios com glicerina proveniente de uma planta industrial de biodiesel de soja e os resultados obtidos foram semelhantes.<sup>7</sup>

A hidrólise ácida do solketal também foi investigada, para conhecer sua potencial degradação química no ambiente. Observou-se que a 80 °C e razão molar água/solketal de 5:1 de razão promove uma degradação

completa do solketal em cerca de 60 minutos, mostrando que o produto tem grande potencial de degradabilidade no meio ambiente.<sup>8</sup>

A produção de solketal também foi estudada em fluxo contínuo sob pressão atmosférica. A conversão mais elevada, na faixa de 92%, foi observada com o uso de 7,0 g de Amberlyst-15, a 50 °C, razão molar de glicerol/acetona de 1:20 e DMF como solvente. Em todos os casos, apenas os isômeros de solketal foram obtidos, sendo que o isômero de 5 membros apresentou seletividade de 96 % e o anel de 6 membros 4 %. Os resultados obtidos à pressão atmosférica são similares a outros estudos com pressões de até 120 bar, abrindo a possibilidade de produzir esse importante derivado em grandes volumes e baixos custos.<sup>9,10</sup>

Recentemente, nosso grupo começou a estudar a produção de solketal através da reação do glicerol com acetona usando CO<sub>2</sub> como catalisador. Sabe-se que o CO<sub>2</sub> misturado a alcoóis, a altas pressões, pode ser convertido em ácido carbônico em uma reação reversível. Com isso, é aceitável admitir que o ácido carbônico formado seja um potencial catalisador *in situ* em certas

condições, com uma fácil separação ao final da reação. Reações preliminares apresentaram conversão de 68 % a 110 °C, pressão inicial de CO<sub>2</sub> de 45 bar e 4 horas de tempo reacional.<sup>11</sup>

Acetais produzidos através da reação entre o glicerol e n-alquilaldeídos têm sido estudados como aditivos para biodiesel, melhorando as propriedades de fluxo a frio. Os melhores resultados foram encontrados com os acetais de glicerol e butiraldeído, promovendo uma redução de 5 °C no ponto de fluidez do biodiesel de gordura animal. À medida que a cadeia de aldeído aumenta o efeito no ponto de fluidez é menos relevante. Além disso, a conversão de glicerol diminui com o aumento da cadeia do hidrocarboneto.<sup>12</sup>

Acetais de glicerol também podem ser utilizados como antioxidantes. A reação do glicerol com aldeídos aromáticos, tais como anisaldeído, benzaldeído e furfural, forma acetais com uma ligação C-H benzílica (Figura 5). Estas moléculas mostraram propriedades antioxidantes no teste de 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), que é um procedimento conhecido por estimar a atividade antioxidante de um composto.<sup>13,14</sup>

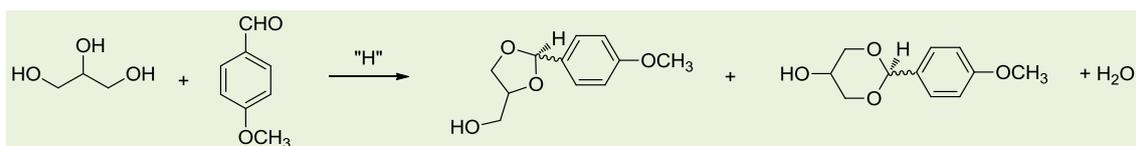


Figura 5. Reação de glicerol com anisaldeído

#### 4. Eterificação do glicerol

A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade, conseqüentemente de maior volatilidade e afinidade com hidrocarbonetos. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes.

A reação de metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, foi otimizada para o preparo do 1,2,3-trimetoxi-propano. O procedimento geral consistiu em reagir o glicerol com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados à hidroxila e, na seqüência, foi adicionado cloreto e/ou sulfato de metila, usando-se quantidades molares para trimetilação. O uso da glicerina bruta, vinda da produção de biodiesel e sem qualquer tratamento prévio, levou a bons resultados, levando a formação de 1,2,3-

trimetoxi-propano em cerca de 20 minutos de reação.<sup>15</sup>

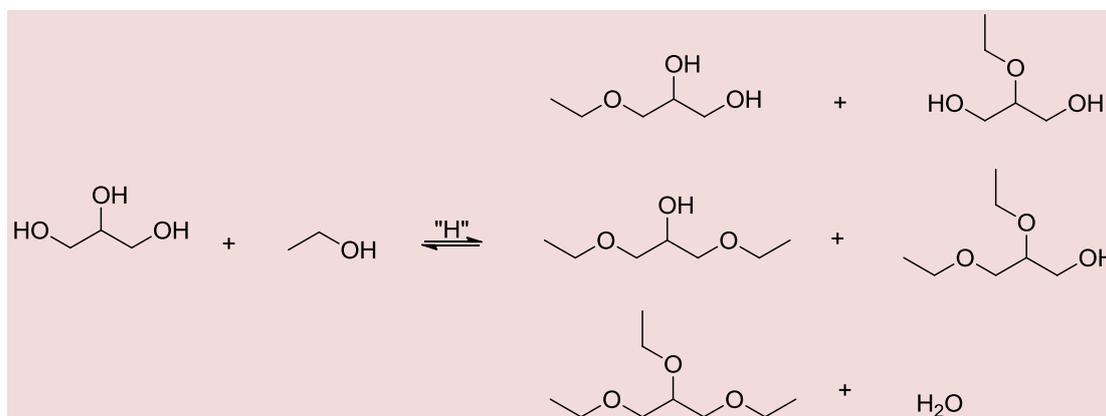
Melero e colaboradores (2012) estudaram a eterificação do glicerol derivado do biodiesel com etanol anidro sobre sílicas mesoestruturadas. As melhores condições reacionais para maximizar a conversão de glicerol e a produção de etil-gliceróis foram 200 °C e razão molar de etanol/glicerol 15:1, obtendo-se 74 % de conversão de glicerol após 4 horas de reação. No entanto, houve presença significativa de subprodutos.<sup>16</sup>

Boa parte dos estudos de eterificação do glicerol reportada na literatura envolve o uso do álcool terc-butílico. A eterificação do glicerol com este álcool, utilizando catalisadores sólidos ácidos, proporciona uma promissora maneira de transformar o glicerol em um produto de valor agregado, que pode ser usado como aditivo oxigenado para combustíveis. Uma série de estudos sobre a preparação de éteres derivados do glicerol, usando diferentes sistemas catalíticos, tem sido relatada na literatura. Klepacova e colaboradores (2005) estudaram a eterificação do glicerol com álcool terc-butílico usando como catalisadores resinas de troca iônica do tipo Amberlyst e zeólitas de poros largos, como H-Y e H-Beta.<sup>17</sup>

Pico e colaboradores (2012) descreveram o estudo da eterificação catalítica do glicerol com álcool terc-butílico utilizando a resina

Amberlyst-15. Os resultados experimentais foram obtidos a diferentes temperaturas (50 a 80 °C) e usando uma carga de catalisador de 8,5 % em peso em relação ao glicerol. Foram identificados quatro éteres (dois isômeros mono e dois isômeros di-éteres), além de isobuteno como os principais produtos.<sup>18</sup>

Éteres etílicos derivados da glicerina (Figura 6) podem ser produzidos através da reação entre glicerol e etanol catalisada por sólidos ácidos, como zeólitas, argilas e resinas sulfônicas. Estes éteres podem ser considerados 100% renováveis, uma vez que o etanol pode ser produzido a partir da fermentação do açúcar. Todos os catalisadores testados produziram mono, di e tri-glicerol-éteres que podem ser utilizados como aditivos para o biodiesel. A 180 °C, razão molar etanol/glicerol de 3:1, 4 horas de tempo reacional e usando a resina ácida Amberlyst-15 como catalisador foi observada 96 % de conversão de glicerol e 80 % de seletividade para os éteres etílicos. Estes éteres são potenciais aditivos para o biodiesel, melhorando suas propriedades de fluxo a frio. Por exemplo, a adição de 0,5 % em volume de éteres etílicos de biodiesel de soja levou a uma redução de até 5 °C no ponto de fluidez, indicando que estes éteres podem ser utilizados em misturas com biodiesel.<sup>19</sup>



**Figura 6.** Reação do glicerol com etanol na presença de catalisadores ácidos

## 5. Esterificação do glicerol

A acetilação do glicerol com ácido acético foi estudada através do uso de diferentes catalisadores sólidos ácidos, promovendo a formação de mono, di e triacetinas (Figura 7). Dentre os catalisadores testados, a resina ácida Amberlyst-15 apresentou o melhor

desempenho, com 97 % de conversão e seletividade de 31 % a mono, 54 % di e 13 % a triacetina após 30 minutos de reação. As zeólitas H-ZSM-5 e H-USY apresentaram desempenho inferior, provavelmente devido à problemas de difusão e desativação dos sítios ácidos. Em todos os casos houve formação de  $\alpha$ -hidroxiacetona, originada da desidratação do glicerol.<sup>20</sup>

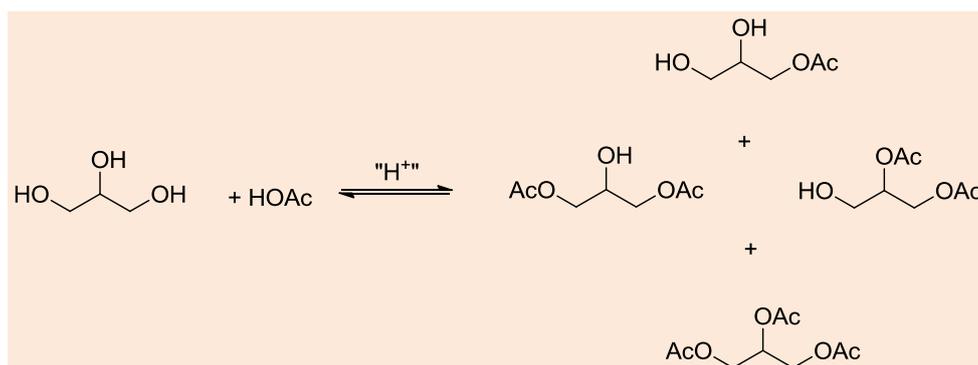


Figura 7. Acetilação do glicerol com ácido acético

A triacetina ou triacetato de glicerol é importante na indústria do tabaco e, mais recentemente, tem sido testada como aditivo para combustível, especialmente para o biodiesel, melhorando a viscosidade e o ponto de fluidez.<sup>21</sup>

Outra maneira de se produzir triacetina é

através da utilização de anidrido acético (Figura 8). A utilização da zeólita H-Beta ou argila Montmorillonita K-10, como catalisadores, para a acetilação de glicerol com anidrido acético levou a 100 % de rendimento em triacetina após 20 minutos de reação a 60 °C.<sup>22</sup>

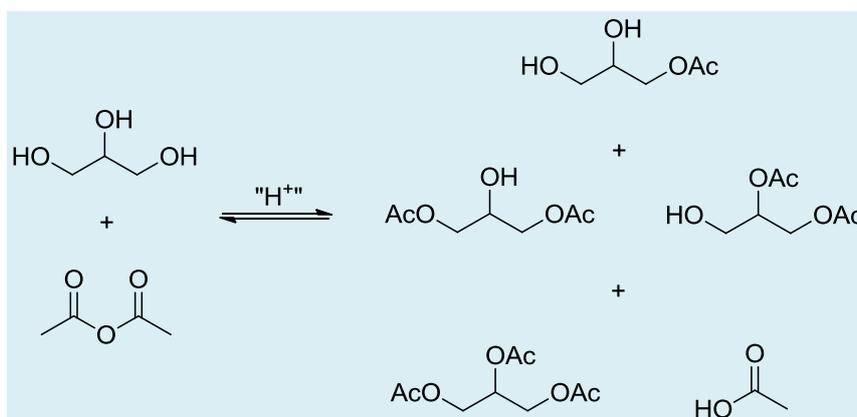


Figura 8. Acetilação do glicerol com anidrido acético

A esterificação da hidroxila livre dos cetais e acetais de glicerol também tem sido

relatada na literatura. A reação do solketal com anidrido acético na presença de

trietilamina produz o acetato de solketal com 90 % de conversão. Este produto pode ser usado para melhorar a viscosidade do biodiesel sem afetar seu ponto de fulgor e pode, ainda, reduzir a formação de particulado no diesel.<sup>23</sup>

A acetilação do cetal e acetal derivados do glicerol foi avaliada através do uso de catalisadores ácidos heterogêneos (Amberlyst-15, zeólita H-Beta, e argila K-10). Altas conversões (72-95 %) e seletividades (86-99 %) aos produtos desejados foram

obtidas usando anidrido acético como reagente de acetilação e uma razão molar 1: 1 (Figura 9).<sup>24</sup>

A funcionalização da mistura de cetals através das reações de acetilação mostrou ligeiras melhorias nas misturas de B100 com diferentes concentrações dos aditivos preparados. Os testes das propriedades de fluxo a frio mostraram que a amostra de B100 de soja com 1 % de solketal promoveu uma diminuição de 3 °C no ponto de névoa e 7 °C no ponto de fluidez.

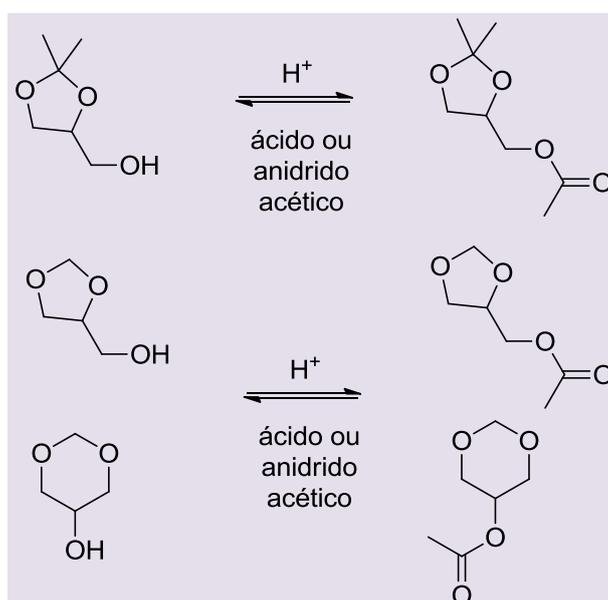


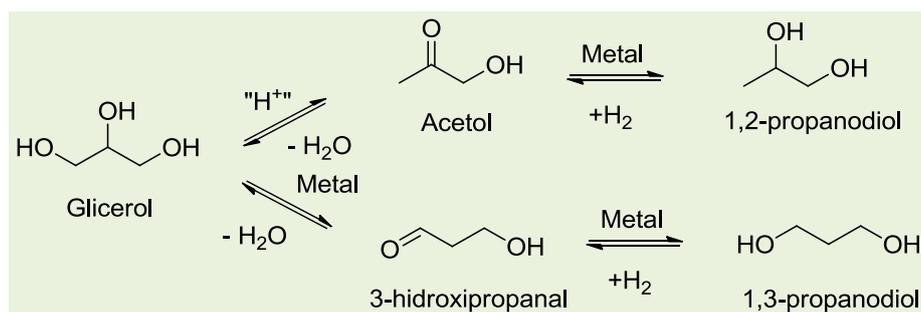
Figura 9. Acetilação do cetal e acetal derivado do glicerol

## 6. Hidrogenólise do glicerol a propeno

A hidrogenólise do glicerol, em geral, é direcionada ao 1,2-propanodiol (propilenoglicol), 1,3-propanodiol. O 1,2-propanodiol é utilizado na indústria farmacêutica, em produtos de higiene, na indústria do tabaco (onde é utilizado como umectante) e como anticongelante. Atualmente, o 1,2-propanodiol é obtido através da hidrólise seletiva do óxido de

propileno. O isômero 1,3-propanodiol é sintetizado através da hidratação da acroleína ou pela hidroformilação do óxido de etileno e subsequente hidrogenação do intermediário, o 3-hidroxiopropanal. 1,3-propanodiol (Figura 10). Ele é usado, principalmente, na produção de polímeros.<sup>25,26</sup>

A hidrogenólise mais severa do glicerol pode levar ao 1-propanol, 2-propanol e, também, a propeno e propano, produtos da remoção completa dos átomos de oxigênio da molécula do glicerol.



**Figura 10.** Hidrogenólise do glicerol para produção de 1,2 e 1,3-propanodióis

O propeno ou propileno é uma das principais matérias-primas da indústria química, com uma produção global de 80 milhões de toneladas por ano. Cerca de 2/3 do propeno produzido é destinado à produção de polipropileno, um polímero termoplástico com diversas aplicações. O propileno é, normalmente, produzido a partir de fontes fósseis, sendo o craqueamento da nafta o processo principal. Além disso, propeno também pode ser produzido a partir de metanol com uso de catalisadores zeolíticos ácidos. Esta é uma via indireta de produção de propeno a partir do gás natural ou do carvão, porque o metanol é normalmente produzido a partir destas fontes fósseis. O propeno pode ser ainda produzido a partir da desidrogenação de propano sobre catalisadores de metais nobres.

O estudo da hidrogenólise de glicerol a propeno foi realizado sobre catalisadores metálicos suportados. Foi observada conversão de, aproximadamente, 100 % para todos os catalisadores testados. Porém, a seletividade aos produtos variou de acordo com a composição de cada catalisador. Sobre Ru ou Pd suportados em carvão ativo os principais produtos foram propano e metano/etano, respectivamente. Sobre catalisador de Ni/Mo suportado em carvão ativo o produto principal foi propano, enquanto Zn/Mo e Cu/Mo suportados em carvão ativo produziram compostos oxigenados intermediários, como hidroxacetona, 1-propanol, 2-propanol, acetona,

dentre outros. Todavia, o catalisador de Fe/Mo suportado em carvão ativo apresentou 90 % de seletividade a propeno, com os demais 10% sendo propano, etano/metano. Este resultado pode ser explicado em termos da baixa reductibilidade dos catalisadores Fe/Mo, mostrado através de resultados de análises de difração de raios-x e de redução à temperatura programada que indicaram uma forte interação entre os metais.<sup>27</sup>

O mecanismo da reação sugere a participação dos centros metálicos ou do óxido metálico e sítios ácidos do suporte. O glicerol é inicialmente desidratado nos sítios ácidos para acetol, que é então hidrogenado para 1,2-propanodiol. A interação do diol com os sítios ácidos leva a acetona, que é hidrogenada para produzir isopropanol. A etapa final envolve a desidratação do álcool a propeno (Figura 11). Esta é a rota preferencial para a formação de propeno, porque a rota envolvendo a hidrogenólise do 1,3-propanodiol e 1-propanol apresenta taxas significativamente mais lentas com o catalisador Fe/Mo, sob as condições de reação usadas. Além disso, a hidrogenação do propeno a propano é branda, devido à redução incompleta do metal. É importante mencionar que acetol, propanodiol, acetona e isopropanol podem ser formados variando-se a temperatura da reação, velocidade espacial e pressão parcial de hidrogênio, de acordo com o mecanismo reacional proposto.<sup>28</sup>

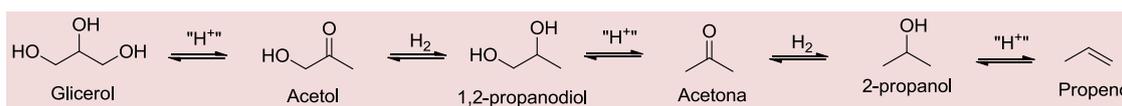


Figura 11. Hidrogenólise do glicerol a propeno

## 7. Desidratação do glicerol a acroleína e ácido acrílico

A desidratação do glicerol via catálise ácida pode seguir dois caminhos: desidratação da hidroxila primária formando hidroxi-acetona, também conhecida como acetol, ou desidratação da hidroxila secundária produzindo 3-hidroxi-propanal, o

qual pode sofrer uma segunda desidratação e formar acroleína (Figura 12). Este último produto é um importante intermediário químico em indústrias de vários setores. A oxidação da acroleína sob catalisadores a base de vanádio e molibdênio tem como produto principal o ácido acrílico, que é usado na fabricação de polímeros, tintas e adesivos. Este insumo tem produção global de aproximadamente 4,5 milhões de toneladas por ano.<sup>29</sup>

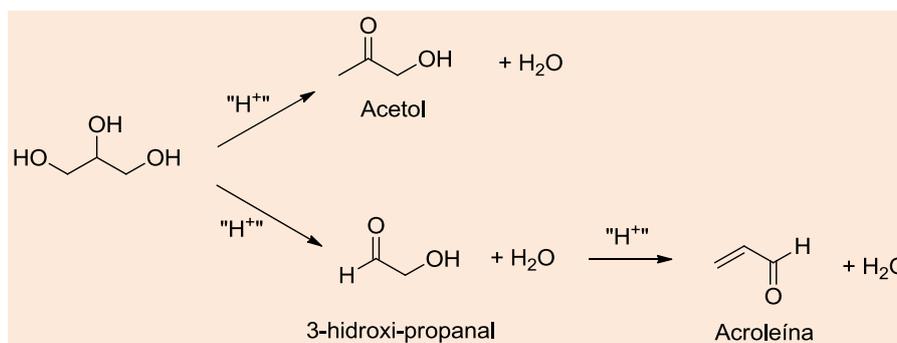


Figura 12. Desidratação do glicerol a acroleína e acetol

Acroleína e ácido acrílico são produzidos industrialmente pela oxidação do propeno. Inicialmente, a olefina é oxidada a acroleína na presença de catalisadores a base de óxidos de bismuto e molibdênio. Numa segunda etapa a acroleína é oxidada a ácido acrílico sobre catalisadores à base de óxidos de molibdênio e vanádio. A acroleína também pode ser obtida através da desidratação do glicerol na presença de catalisadores ácidos. Esta reação pode ocorrer em fase líquida com a utilização de ácidos minerais. Contudo, a reação em fase gasosa, sob fluxo contínuo de gás e com a utilização de catalisadores heterogêneos, vem sendo estudada com mais atenção nos últimos tempos. Diferentes catalisadores ácidos, como zeólitas, óxidos metálicos, argilas e heteropoliácidos já foram testados.<sup>30</sup>

A desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico foi estudada com o uso de zeólita H-Beta impregnada com vanádio (Figura 13). A reação foi realizada em um reator de leito fixo usando ar como gás de arraste. Acroleína foi o principal produto obtido, sendo observados, ainda, acetaldeído e hidroxiacetona. O ácido acrílico foi formado em aproximadamente 25 % de seletividade a 275 °C. É interessante notar que uma mistura física da zeólita H-BETA e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não produziu ácido acrílico. Os resultados foram explicados através de análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), que mostraram uma boa dispersão de vanádio no interior dos poros da zeólita impregnada, enquanto na mistura física a maior parte do vanádio encontra-se na superfície externa, ocasionando reações de oxidação do glicerol.<sup>31</sup>

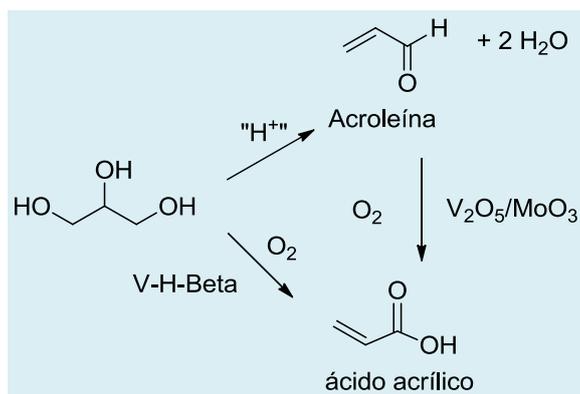


Figura 13. Transformação do glicerol em acroleína e ácido acrílico

## 8. Carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol é usado como solvente para plásticos e resinas, mas a cada dia se encontra novos usos para esta substância. Ele é, também, um potencial biolubrificante, devido à sua aderência a superfícies metálicas e resistência à oxidação, hidrólise e pressão. Pode ser preparado diretamente com altos rendimentos a partir da reação do glicerol com dimetilcarbonato catalisada por lipases.<sup>32</sup> Existem outras rotas

para a sua produção, como a reação do glicerol com ureia. Este último processo é mais conhecido, mas envolve longos períodos de reação (6 a 8 horas) e altas temperaturas (160 °C). Um procedimento simples para a produção do carbonato de glicerol envolve a reação do glicerol com *N,N'*-carbonil-diimidazol (CDI) (Figura 14). O produto pode ser obtido com 100 % de rendimento após 15 minutos de reação à temperatura ambiente. Uma desvantagem é o custo do CDI e a dificuldade de separação do imidazol formado do meio reacional.<sup>33,34</sup>

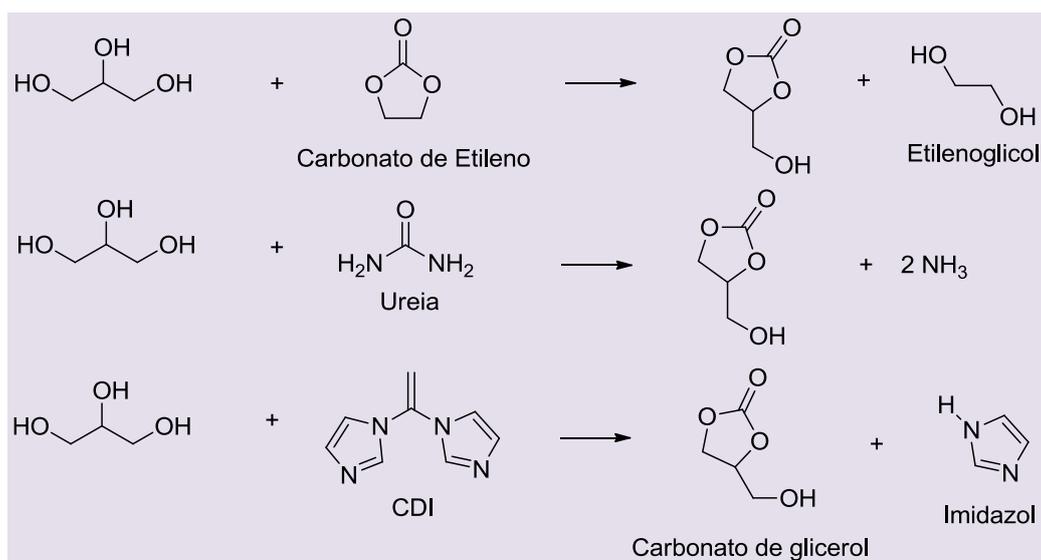
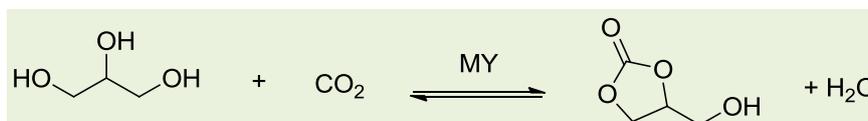


Figura 14. Três diferentes de procedimentos para síntese do carbonato de glicerol

A carbonatação direta do glicerol com CO<sub>2</sub> é uma rota promissora para a produção do carbonato de glicerol. Complexos de estanho foram utilizados como catalisador, apresentando um baixo rendimento, em torno de 6 %, a 180 °C, 50 bar e 15 horas de reação. Este valor é próximo do equilíbrio termodinâmico da reação nas condições empregadas.<sup>35,36</sup>

Nosso grupo estudou a carbonatação do glicerol com CO<sub>2</sub> a 180 °C, durante 3 h a 100 bar, na presença de catalisadores à base de

zeólitas impregnadas com sais metálicos (Figura 15). A zeólita NaY de partida foi inativa nestas condições, porém as zeólitas impregnadas com Ag, Zn e Sn se mostraram ativas, apresentando rendimento de carbonato de glicerol ao redor de 5,8 %, também próximo do valor de equilíbrio reacional. A fase ativa parecem ser os óxidos metálicos formados na superfície externa da zeólita, conforme análises de XPS e difração de raios X.



**Figura 15.** Produção direta de carbonato de glicerol a partir de CO<sub>2</sub> na presença de zeólita impregnada em metal (MY)<sup>37</sup>

## 9. Considerações Finais

Nas próximas décadas o glicerol provavelmente ocupará uma importante posição como matéria-prima renovável para a indústria química. O aumento da oferta de glicerol, oriundo da crescente produção de biodiesel, tem feito crescer o interesse da comunidade científica e de empresas no desenvolvimento de processos de conversão do glicerol e produtos químicos de maior valor agregado.

O interesse na química do glicerol vem aumentando as possibilidades para sua utilização, que pode ajudar a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo. A utilização de matéria-prima renovável para produção de produtos químicos vem para agregar valor à cadeia produtiva dos biocombustíveis. Atualmente, o etanol já é utilizado comercialmente no Brasil para produção de eteno. No futuro, o país poderá produzir outros insumos químicos a partir do glicerol, agregando valor à cadeia de produção do

biodiesel e contribuindo para um mundo mais sustentável.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPERJ, CAPES, FINEP e INCT de Energia e Ambiente.

## Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 1 setembro 2016.

<sup>2</sup> Lima, A. L.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 2877. [CrossRef]

<sup>3</sup> ANP, boletim mensal, Fevereiro de 2016.

<sup>4</sup> Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a partir da Glicerina de Produção

- de Biodiesel. *Química Nova* **2009**, *32*, 639. [CrossRef]
- <sup>5</sup> da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 38. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A. Rosenbach, N.; Costa, J.; da Silva, F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2733. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3547. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Ozorio, L. P.; Pianzolli, R.; Mota, M. B. S.; Mota, C. J. A. Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 931. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Shirani, M.; Ghaziaskar, H. S.; Xu, C. C. Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite® PD206 as catalyst. *Fuel Processing Technology* **2014**, *124*, 206. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Oliveira, P. A.; Souza, R. O. M. A.; Mota, C. J. A. Atmospheric pressure continuous production of solketal from the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**, *27*, 1832. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Nascimento, J. A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- <sup>12</sup> Silva, P. H. R.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Glycerol Acetals as Antifreezing Additives for Biodiesel. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 6225. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Molyneux, P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin Journal Science Technology* **2004**, *26*, 211. [Link]
- <sup>14</sup> Dodson, J. R.; Avelar, T.; Athayde, J.; Mota, C. J. A. Glycerol Acetals with Antioxidant Properties. *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86*, 905. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; *Patente Brasileira 0700063-4* **2007**.
- <sup>16</sup> Melero, J. A.; Vicente, G.; Paniagua, M.; Morales, G.; Muñoz, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Technology* **2012**, *103*, 142. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Klepacova, A.; Mravec, D.; Hajekova, E.; Bajus, M. Tert-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A* **2005**, *294*, 141. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Pico, M. P.; Romero, A.; Rodríguez, S.; Santos, A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 9500. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Pinto, B. P.; Lyra, J. T.; Nascimento, J. A. C.; Mota, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel* **2016**, *68*, 76. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; da Silva, J. F. C.; Mota, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today* **2008**, *133-135*, 673. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Melero, J. A.; Van Grieken, R.; Morales, G.; Paniagua, M. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy Fuel* **2007**, *21*, 1782. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Acetylation of glycerol with acetic anhydride. *Catalysis Communications* **2010**, *11*, 1036. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Garcia, R.; Bessom, M.; Gallezot, P. Chemoselective catalytic-oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A* **1995**, *127*, 165. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Dodson, J. R.; Leite, T. M.; Pontes, N. S.; Pinto, B. P.; Mota, C. J. A. Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2728. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Martin, A.; Armbruster, U.; Gandarias, I.; Arias, P. L. Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated

- hydrogen – A critical review. *European Journal of Lipid Science Technology* **2013**, *115*, 9. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Miyazawa, T.; Kusunoki, Y.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C plus an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis* **2006**, *240*, 213. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Gambetta, R.; Fadigas, J. C. *WO 155674 A2* **2009**.
- <sup>28</sup> Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Rocco, A. M.; Fadigas, J. C.; Gambetta, R.; Melizo, J. E. Green Propene through the Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Supported Iron-Molybdenum Catalyst: The Original History. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical* **2016**, *422*, 158. [CrossRef]
- <sup>29</sup> Kampe, P.; Giebelder, L.; Smuelis, D.; Kunert, J.; Drochner, A.; Haass, F.; Adams, A. H.; Ott, J.; Endres, S.; Shimanke, G.; Buhrmester, T.; Martin, M.; Fuess, H.; Vogel, H. Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid - structure, function and dynamics of the V-Mo-W mixed oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3577. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>30</sup> Chai, S. H.; Wang, H. P.; Liang, Y.; Xu, B. Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 1130. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Pestana, C. F.; Guerra, A. C. O.; Ferreira, G. B.; Turci, C. C.; Mota, C. J. A. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 100. [CrossRef]
- <sup>32</sup> Kim, S. C.; Kim, Y. H.; Lee, H.; Yoon, Y.; Song, B. K. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2007**, *49*, 75. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Hammond, C.; Lopez-Sanchez, J. A.; AB Rahim, M. H.; Dimitratos, N.; Jenkins, R. L.; Carley, A. F.; HE, Q.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 3927. [CrossRef]
- <sup>34</sup> Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Rodrigues, R. C. *Patente Brasileira 0706121-8* **2007**.
- <sup>35</sup> Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; Patore, C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *Journal of Molecular Catalysis A* **2006**, *257*, 149. [CrossRef]
- <sup>36</sup> Li, J.; Wang, T. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *Journal Chemistry Thermodynamics* **2011**, *43*, 731. [CrossRef]
- <sup>37</sup> Ozorio, L. P.; Pianzollo, R.; Machado, L. C.; Miranda, J. L.; Turci, C. C.; Guerra, A. C. O.; Aguiar, E. F. S. A.; Mota, C. J. A. Metal-impregnated zeolite Y as efficient catalyst for the direct carbonation of glycerol with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 187. [CrossRef]