

Artigo

Gliceroquímica e Valorização do Glicerol**Umpierre, A. P.;*** Machado, F.*Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (1), 106-116. Data de publicação na Web: 29 de novembro de 2012<http://www.uff.br/rvq>**Glycerochemistry and Glycerol Valorization**

Abstract: This paper presents a brief review on the current state of glycerochemistry, the chemistry of glycerol. Glycerol is a side product of the glycerides transesterification to produce biodiesel. Besides the fact on a permanent demand of glycerol in modern society, the income rates imposed by the production of biodiesel could not be absorbed, and the need of converting glycerol into valuable products is one of the technological problems that limit the introduction of biodiesel as an alternative to the petroleum diesel. There is a plethora of chemical conversion alternatives for the valorization of glycerol, however the problem itself is a technological one: the development of economically acceptable industrial technology of valorization.

Keywords: Glycerol; chemical conversion; valorization; oxidation; polymerization.

Resumo

O glicerol é um coproduto da transesterificação de glicerídeos a biodiesel. Apesar de haver uma demanda perene de glicerol na sociedade moderna, as quantidades de glicerol impostas pela produção de biodiesel não podem ser absorvidos, e a necessidade de converter o glicerol a produtos de maior valor agregado é um dos gargalos tecnológicos para a introdução de biodiesel ao diesel de petróleo. Há diversas rotas químicas para a valorização do glicerol, mas o problema que se apresenta é de caráter tecnológico: desenvolver tecnologias de valorização viáveis economicamente em níveis industriais.

Palavras-chave: Glicerol; conversão química; valorização; oxidação; polimerização.

* Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 04478, CEP: 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ aumpierre@unb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130010](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130010)

Gliceroquímica e Valorização do Glicerol

Alexandre P. Umpierre,* Fabricio Machado

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 04478, CEP: 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

* aumpierre@unb.br

Recebido em 10 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 23 de novembro de 2012

1. O que é gliceroquímica?
2. Oxidação catalítica do glicerol
3. Produtos da polimerização do glicerol e de seus derivados
4. Considerações finais

1. O que é gliceroquímica?

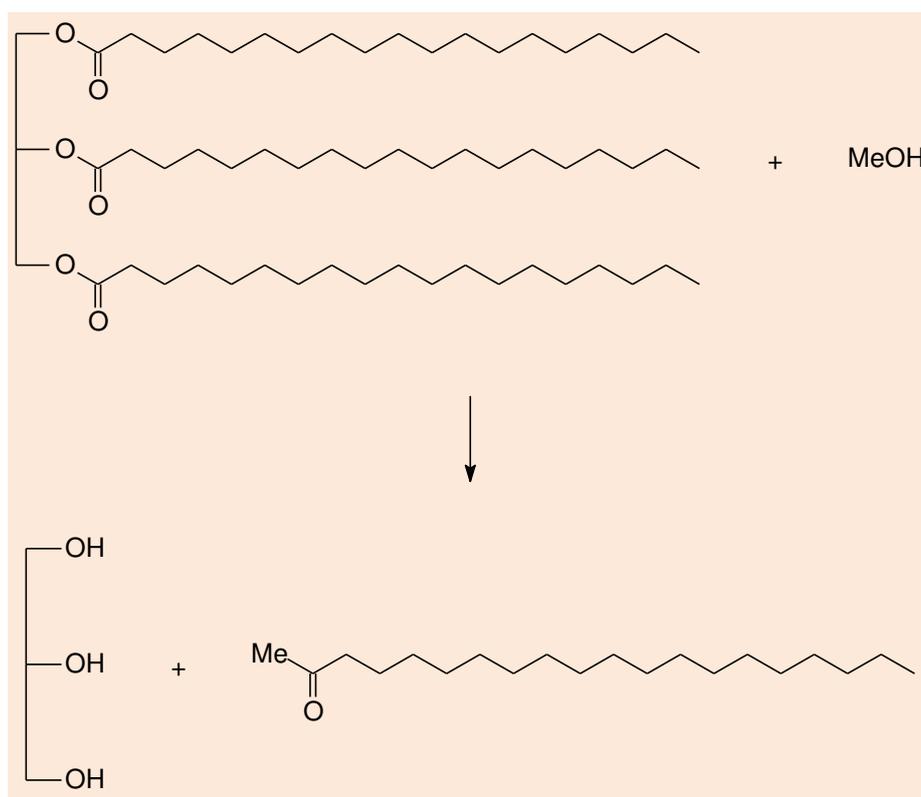
Gliceroquímica é a área da química voltada para a transformação da glicerina, particularmente quanto a sua transformação química. O nome glicerina é uma designação para soluções aquosas comerciais do glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, podendo variar desde concentrações baixas (aproximadamente 40 wt%) até o produto quase puro (aproximadamente 99 wt%). À temperatura ambiente, o glicerol é um líquido transparente de sabor adocicado, inodoro, um pouco mais denso que a água, e bastante viscoso. Suas propriedades físicas podem ser bem entendidas a partir da sua estrutura molecular, que permite uma série de ligações de hidrogênio: uma molécula de água pode realizar até três ligações de hidrogênio, enquanto uma molécula de glicerol pode realizar até seis dessas ligações. Além disso, a presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas. O Esquema 1

apresenta resumidamente alguns produtos de maior valor agregado resultantes de uma gama variada de reações e processos químicos à base de glicerol.¹

Apesar disso, ao invés de ser convertido quimicamente a produtos de maior valor agregado, a maior parte do glicerol produzido atualmente é diretamente consumido em condimentos alimentares e produtos cosméticos. Até pouco tempo, existia uma situação de estabilidade entre a demanda e o consumo do glicerol, mas o reaparecimento do biodiesel como potencial fonte de energia renovável introduziu uma nova variável na equação: a produção de glicerol em grandes quantidades. A conversão do glicerol na indústria é realizada por processos fermentativos de baixo rendimento, caros e ambientalmente inviáveis pelas normas atuais. Essas rotas utilizam oxidantes fortes como permanganato de potássio ou quantidades estequiométricas de ácidos crômico e nítrico.² Tais rotas são previsivelmente inaceitáveis frente às legislações ambientais atuais, mesmo com os níveis de produção convencionais. Com a

De toda a matéria-prima usada para produzir biodiesel, através de transesterificação, 10 % em massa é convertida em glicerol. Hoje no Brasil a produção de glicerol já alcança aproximadamente 250 mil ton/ano. Essa produção excede em muito a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais, que é principalmente baseada no consumo de glicerol para cosméticos e produtos

alimentícios, além da revenda para consumo direto. E ainda, o volume do excedente de glicerol limita definitivamente sua estocagem em longo prazo e sua degradação microbiana em taxas suficientemente altas. Portanto, o glicerol é um produto já e cada vez mais abundante, que deve ser convertido industrialmente através de novas rotas catalíticas e de menor impacto ambiental em comparação com as rotas tradicionais.



Esquema 2. Transesterificação de óleos e gorduras

A viabilidade da produção de biodiesel a partir de oleaginosas passa pela conversão química do glicerol, preferencialmente através de rotas catalíticas. Uma revisão sobre esse assunto já foi publicada pelos autores em um exemplar recente da revista BiodieselBr.⁴ Setores industriais vinculados ao

segmentos alimentícios, farmacêuticos e de cosméticos são os principais mercados consumidores do glicerol e dos seus derivados, cuja projeção de consumo e aplicações mais importantes podem ser consideradas com base na Figura 1.

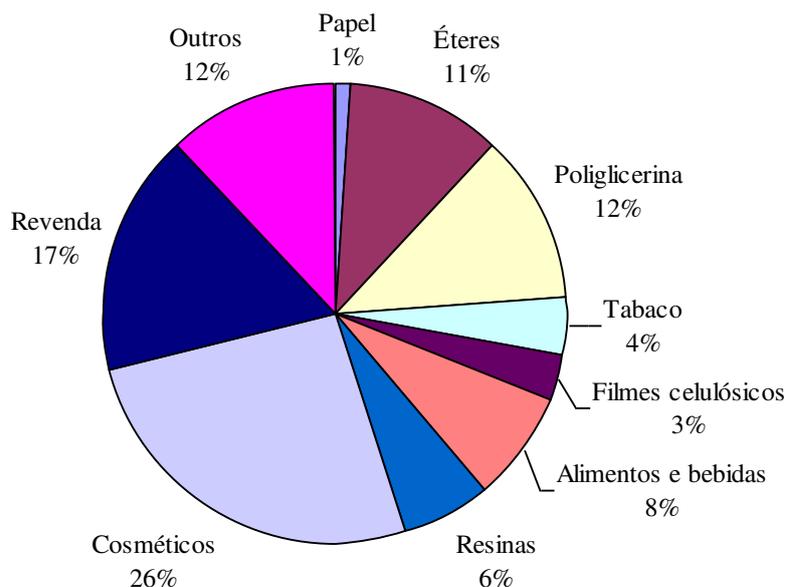


Figura 1. Tendência dos principais mercados consumidores de glicerol e seus derivados. (Adaptado de Bondioli⁵)

Quaisquer que sejam as reações ou processos químicos propostos para resolver o problema, algumas restrições são óbvias: deve haver demanda para os produtos de reação e deve haver viabilidade econômica para compensar os custos de produção. A polimerização do glicerol e de seus derivados é uma alternativa já bastante explorada por alguns grupos de pesquisa. Esses polímeros podem ser biodegradáveis e biocompatíveis, além de exibir boas propriedades mecânicas. Uma alternativa capaz de absorver grandes quantidades de glicerol é sua conversão em gás de síntese (mistura estequiométrica de CO e H₂) via craqueamento associada a reações de Fischer-Tropsch (produção de cadeias hidrocarbônicas de tamanho controlado). O craqueamento é um processo endotérmico realizado por catalisadores de Pt a 350 °C,⁶ e o processo Fischer-Tropsch é exotérmico. Essa associação dos processos de craqueamento do glicerol e do processo Fischer-Tropsch constitui um processo econômico do ponto de vista energético.⁷ Outras alternativas são a hidrogenólise e a desidratação.⁸

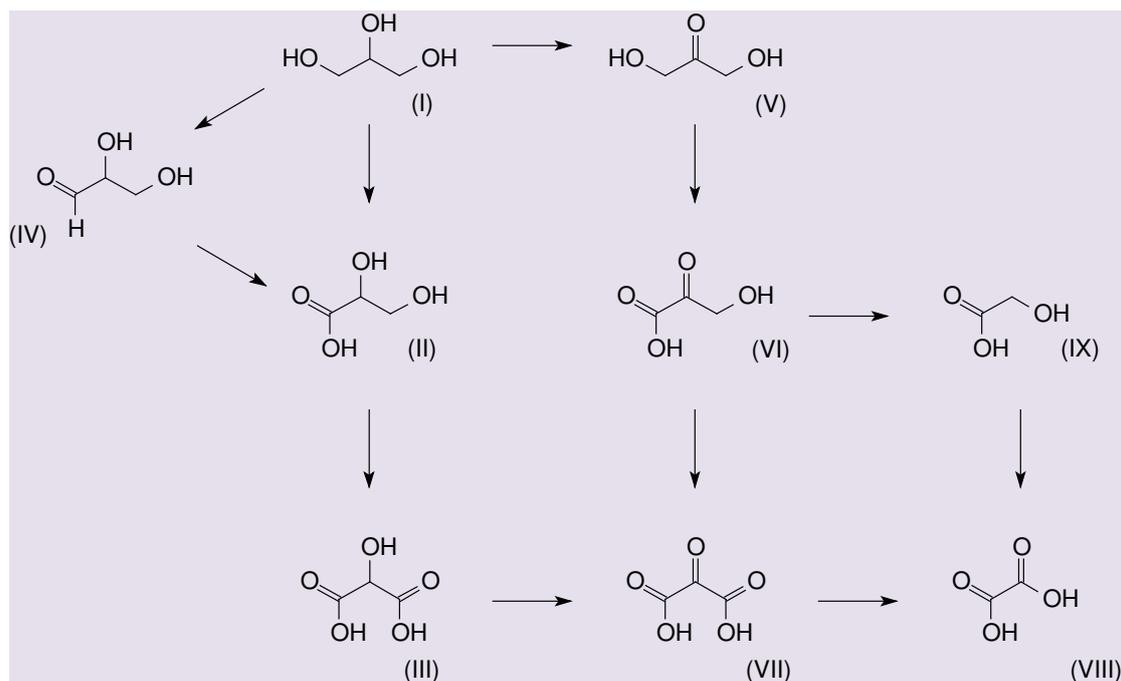
2. Oxidação catalítica do glicerol

Uma alternativa para a valorização do glicerol é a sua oxidação catalítica. Essa rota produz uma variedade de produtos com relativo controle de seletividade. Através da escolha judiciosa dos catalisadores e das condições de reação, é possível orientar as atividades relativas do sistema catalítico para as oxidações dos alcoóis primários ou do álcool secundário. De forma geral, a oxidação preferencial dos alcoóis primários conduz a formação de gliceraldeído, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico, e a oxidação do álcool secundário conduz à formação de di-hidroxiacetona. A oxidação combinada dos alcoóis primários e secundário leva à formação de ácidos mesoxálico, tartrônico etc. Todos esses produtos de oxidação têm maior valor agregado que o glicerol.

Catalisadores de Pd e Pt suportados estão entre os mais ativos para a oxidação de alcoóis e polióis,⁹⁻¹³ enquanto outros metais sofrem desativação pelo oxigênio mais rapidamente.¹⁴ O grande desafio frente a estes sistemas é o controle da seletividade da reação.¹⁵ A oxidação do glicerol (I) por catalisadores de platina é apresentada no

Esquema 3. A oxidação dos alcoóis primários leva à formação de ácido glicérico (III) e ácido tartrônico (IV), ambos intermediários obtidos industrialmente pela oxidação de glicerol por ácido nítrico.¹⁶ Além disso, o gliceraldeído (II) é um intermediário da oxidação de glicerol a ácido glicérico. A oxidação do álcool secundário produz di-hidroxiacetona (V), e a

subseqüente oxidação das funções primárias leva à formação dos ácidos hidroxipirúvico (VI) e mesoxálico (VII), ambas são moléculas altamente funcionalizadas. A superoxidação de glicerol gera ácido oxálico (VIII). Além disso, ácido glicólico (IX) já foi observado na oxidação do glicerol por Bianchi *et al.*¹⁷.



Esquema 3. Oxidação de glicerol por catalisadores de platina

A oxidação catalítica de glicerol é realizada por catalisadores suportados de Pd, Pt e Au dispersos em solução aquosa do glicerol em presença de oxigênio molecular em temperaturas que variam tipicamente entre 50 °C e 100 °C. A diluição em água (tipicamente entre 40 vol% e 60 vol%) é uma exigência operacional em função da viscosidade do glicerol. Além disso, a maior parte da glicerina a ser convertida industrialmente vem diluída em água da transesterificação de óleos. Os catalisadores usados para oxidação são catalisadores heterogêneos clássicos, preparados pelos métodos convencionais de coprecipitação e impregnação. Embora o Au seja bastante resistente à oxidação, o oxigênio responsável pela oxidação dos carbonos da cadeia do

glicerol também pode levar à oxidação de Pd e de Pt, levando a desativação dos catalisadores. Essa propensão à oxidação de Pd e de Pt exige que a concentração de oxigênio molecular seja controlada a fim de maximizar a atividade e o número de rotação. Além disso, o pH do meio exerce forte influência na atividade e na seletividade catalítica, especialmente para catalisadores a base de Pd. Nesses sistemas, a oxidação dos alcoóis primários é favorecida em meio alcalino (tipicamente pH entre 8 e 10), e a oxidação do álcool secundário é favorecida em meio ácido (tipicamente pH entre 3 e 5). Todas essas exigências operacionais não podem ser atendidas em um reator de batelada convencional. Por isso, os melhores resultados da oxidação catalítica do glicerol

sobre Pd e/ou Pt são obtidos em reatores contínuos ou semicontínuos, com controle de pH e fluxo contínuo de oxigênio ou ar sintético a baixas pressões. Essas são exigências simples em um processo industrial. Mas ainda assim, a vida útil dos catalisadores é comparativamente baixa e um processo industrial tal qual é realizado em escala de laboratório exigiria uma tecnologia de separação para regeneração. Separar a parte sólida de uma suspensão sem perdas é um processo relativamente oneroso.

3. Produtos da polimerização do glicerol e de seus derivados

O glicerol tem grande potencial para ser utilizado como matéria-prima na síntese de materiais poliméricos, seja *in natura* (em combinação com poliácidos e/ou ácidos graxos), ou pela sua modificação química (funcionalização), dando origem a importantes substâncias químicas, como por exemplo, o propanodiol, propileno glicol, ésteres, olefinas, éteres, epóxidos, carbonatos, ácidos carboxílicos, etc. Polímeros de elevado interesse industrial podem ser obtidos via polimerização de compostos químicos oriundos da funcionalização química do glicerol, destacando-se os poliésteres, os poliésteres, as resinas alquídicas e epóxidas, as poliolefinas, poliuretanas, etc.¹⁸ A Tabela 1 ilustra diferentes tipos de compostos químicos derivados do glicerol comumente empregados na síntese de materiais poliméricos.

Resinas Alquídicas

Comparativamente, a síntese de resinas alquídicas pode ser considerada um processo simples, principalmente por não exigir

qualquer transformação química do glicerol, de forma que o mesmo pode ser combinado com outros compostos químicos para dar origem a resinas poliméricas de grande interesse. Apesar disso, um dos grandes desafios tecnológicos relacionados à síntese destas resinas diz respeito à descoberta de sistemas catalíticos mais eficientes, que permitam a síntese destes materiais em temperaturas moderadas, quando comparadas aquelas normalmente adotadas nos processos industriais. O desenvolvimento de novos sistemas catalíticos mais eficientes pode trazer vantagens como: **1)** redução de consumo de energia térmica e consequentemente elevação de margem de lucro; **2)** possibilidade de polimerização em sistemas heterogêneos, cujas características operacionais permitem um melhor controle do processo de polimerização, relacionado a uma melhor capacidade de troca térmica, além da possibilidade de controle das propriedades finais do material polimérico.

Resinas alquídicas podem ser obtidas de reações de policondensação entre polialcoóis e ácidos polibásicos ou ácidos graxos insaturados. Esta classe de resinas poliméricas é largamente empregada como tintas e revestimentos. A Tabela 2 ilustra diferentes matérias-primas que podem ser utilizadas para obtenção de resinas alquídicas.

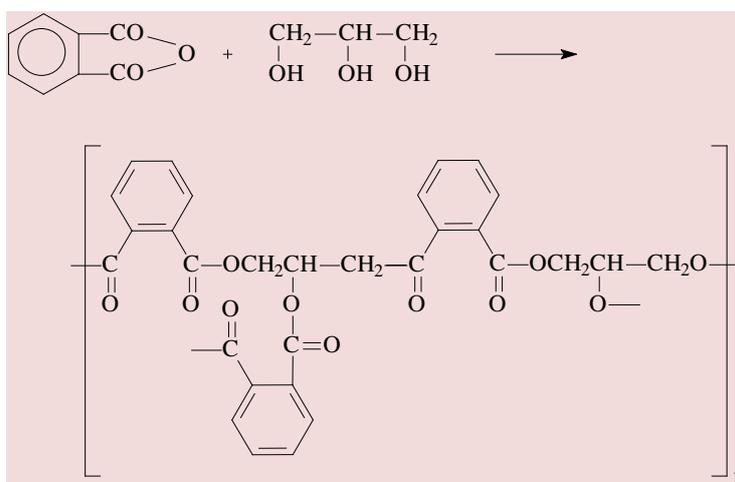
Diferentes resinas poliméricas podem ser obtidas a partir da combinação dos reagentes apresentados na Tabela 2, em reações conduzidas com catalisadores apropriados. A reação entre o glicerol e o anidrido ftálico para formação do poli(ftalato de glicerol) apresentada no Esquema 4 é um exemplo clássico de formação de uma resina alquídica. Não é incomum também a preparação de resinas alquídicas via reações oxidativas, provenientes da substituição parcial de ácidos polibásicos por ácidos graxos como, por exemplo, o ácido linolênico.^{19, 33}

Tabela 1. Compostos de interesse industrial para síntese de polímeros^{3,18-32}

Substância	Catalisador	Rota de Obtenção	Polímero
Carbonato de glicerol	K ₂ CO ₃ Sais de zinco Óxidos de estanho	Reação entre glicerol e dicarboimidazol Reação entre glicerol e uréia Reação entre glicerol e CO ₂	Poliéteres ramificados (poligliceróis), policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas
Éster de glicerol	MgO ou Cs-MCM-41	Esterificação de oligômeros do glicerol com ácidos carboxílicos	Poligliceróis
Propileno glicol (1,3-propanodiol)	<i>Catalisadores heterogêneos:</i> níquel, platina, rutênio suportados em aluminas. <i>Catalisadores homogêneos:</i> complexos com ródio-carbonila. <i>Biocatalisadores:</i> <i>Escherichia Coli</i> recombinante, <i>Clostridium butyricum</i> .	Hidrogenação de glicerol	Poliésteres, policarbonatos e poliuretanas
Propeno	Catalisadores metálicos suportados	Hidrogenação do glicerol	Polipropileno e copolímeros
Ácido acrílico	Zeólitas, aluminas, compósitos de nafion, ácido fosfórico ou ácido sílico-túngstico.	Desidratação do glicerol seguida oxidação da acroleína	Poli(ácido acrílico) e copolímeros
Glicerol	Complexos de catalisadores metálicos, catalisadores metálicos suportados em líquido iônicos <i>Catalisadores ácidos:</i> H ₂ SO ₄ ou H ₃ PO ₄) <i>Catalisadores básicos:</i> NaOH ou KOH	Combinação com poliácidos e / ou ésteres de óleos vegetais - Reações de policondensação e oxidativas Ácido sebácico e ácido láctico	Resinas alquídicas Poliésteres Oligômeros do glicerol e polímeros termofixos
Epicloridrina	HCl e NaOH	Reação com HCl, seguida de desidrocloração com NaOH	Resinas epóxidas

Tabela 2. Matérias-primas utilizadas para obtenção de resinas alquídicas. (Adaptado de Sandler & Karo¹⁹)

Polialcoóis	Ácidos - Anidridos	Óleos Vegetais
Glicerina (glicerol)	Ácido ftálico	Óleo de linhaça
Etileno glicol	Ácido isoftálico	Óleo de soja
Dietileno glicol	Ácido tereftálico	Óleo de mamona desidratado
Propileno glicol	Ácido trimelítico	Óleo de Cártamo
Trimetiloletoano	Ácido fumárico	Talóleo
Trimetilolpropano	Ácido adípico	
Pentaeritritol	Anidrido ftálico	
	Anidrido maleico	
	Anidrido trimelítico	

**Esquema 4.** Obtenção de resina alquídica a partir da reação entre anidrido ftálico e glicerol

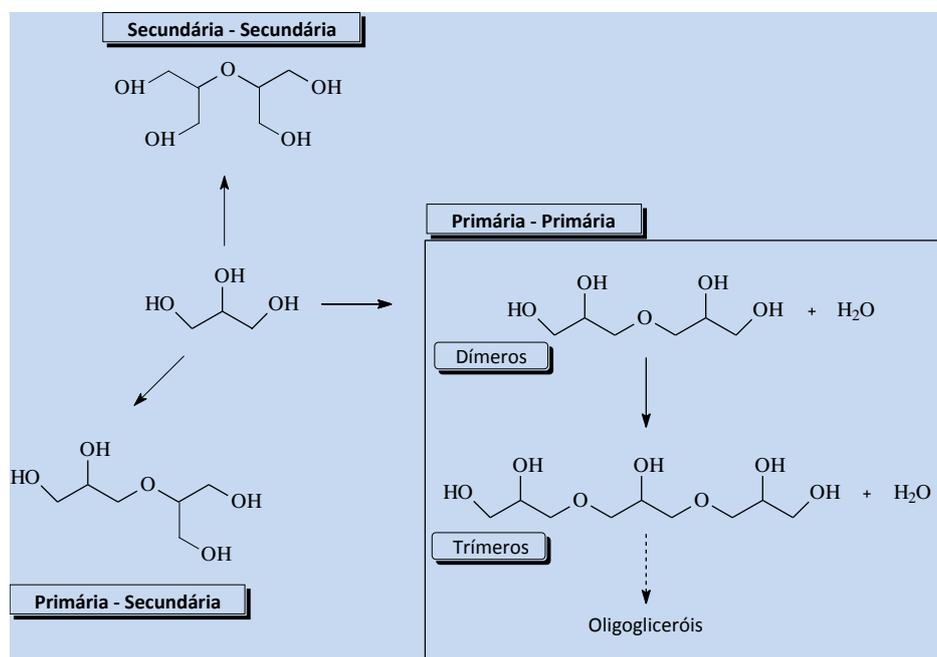
Poligliceróis

Éteres com grande potencial de utilização na síntese de materiais poliméricos podem ser obtidos através da oligomerização do glicerol. Normalmente, a formação de oligômeros de glicerol (diglicerol e triglicerol) ocorre via reação entre o grupamento hidroxila primária, conduzindo a formação de oligômeros com cadeia linear.¹⁸ Embora a hidroxila primária seja mais reativa, o que favorece a formação preferencial de dímeros e trímeros lineares, durante o processo de oligomerização do glicerol, outros éteres provenientes da reação de condensação entre hidroxilas primária-secundária, secundária-secundária também são obtidos.³ O Esquema 5 ilustra as possibilidades de formação de oligogliceróis.

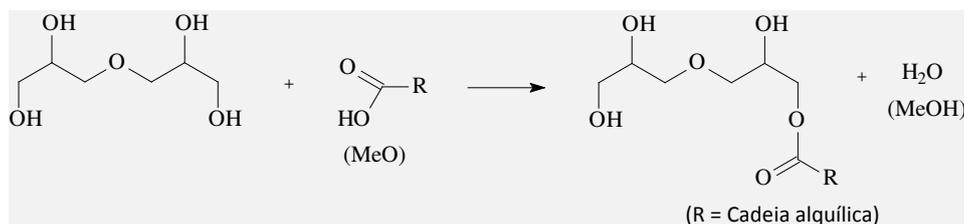
Normalmente utiliza-se catálise homogênea básica para obtenção de éteres de glicerol. A busca por catalisadores heterogêneos com alta atividade e seletividade representa um dos principais desafios. Processos heterogêneos apresentam diversas vantagens como facilidade de separação e reaproveitamento dos sistemas catalíticos; e elevada seletividade.

Do ponto de vista de utilização efetiva para síntese de materiais poliméricos de interesse industrial, geralmente os éteres de glicerol são modificados através de reações de esterificação com ácidos carboxílicos, originando ésteres de oligogliceróis (ver Esquema 6). Tais ésteres são largamente empregados na síntese de poliésteres de glicerol, materiais poliméricos atrativos por apresentarem como principais características, boa biodegradabilidade,

elevada estabilidade térmica e excelente transparência.



Esquema 5. Formação de dímeros e trimeros do glicerol



Esquema 6. Formação de monoéster de diglicerol¹⁸

4. Considerações finais

A valorização do glicerol representa um grande desafio para a indústria química brasileira. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias capazes de agregar valor a cadeia do glicerol deve propiciar um cenário satisfatório para o aumento da quantidade de biodiesel produzido no Brasil, e a consequente geração de glicerol como coproduto de reação. A conversão do glicerol em insumos e matérias-primas para outros setores da indústria química, via oxidação catalítica ou da sua polimerização e de seus derivados, são reconhecidamente tecnologias bastante

indicadas para conversão do glicerol a produtos de maior valor agregado, e que podem ser associadas à tecnologia do biodiesel via transesterificação de oleaginosas, garantindo sua sustentabilidade ambiental e econômica.

Agradecimentos

Os autores agradecem às diferentes agências que financiaram as pesquisas do Grupo de Pesquisas Rede de Estudos em Oleoquímica (CNPq, FINEP, FAPEAL, FAPDF), ao INCT-CATÁLISE e em especial à CAPES (PROCAD 2005, Projeto nº 0023051; e

PROCAD NF 2009, Projeto nº 735/2010) que permitiram a mobilidade de alunos e professores das equipes. Os autores agradecem também ao CNPq e CAPES pelas bolsas de pesquisa concedidas aos pesquisadores e alunos de graduação e pós-graduação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Pagliaro, M.; Rossi, M.; *Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*, 1a. ed., Royal Society of Chemistry: London, 2008. [CrossRef]
- ² Carrettin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Hutchings, G. J. *Chem. Commun.* **2002**, 696. [CrossRef]
- ³ a) Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 639; [CrossRef] b) Mota, C. J. A.; Pestana, C. F. M. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, *3*, 416. [Link]
- ⁴ Umpierre, A. P.; Machado, F. *BiodieselBR* **2010**, *20*, 58. [Link]
- ⁵ Bondioli, P. *Ital. J. Agron.* **2003**, *7*, 129. [Link]
- ⁶ Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3982. [CrossRef]
- ⁷ Simonetti, D. A.; Rass-Hansen, J.; Kunkes, E. L.; Soares, R. R.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1073. [CrossRef]
- ⁸ Mota, C. J. A. *BiodieselBR* **2009**, *11*, 63. [Link]
- ⁹ Besson, M.; Gallezot, P. *Catal. Today* **2000**, *57*, 127. [CrossRef]
- ¹⁰ Besson, M.; Lahmer, F.; Gallezot, P.; Fuertes, P.; Fleche, G. J. *Catal.* **1995**, *152*, 116. [CrossRef]
- ¹¹ Béziat, J. C.; Besson, M.; Gallezot, P. *Appl. Catal., A* **1996**, *135*, L7. [CrossRef]
- ¹² Mallat, T.; Baiker, A. *Catal. Today* **1994**, *19*, 247. [CrossRef]
- ¹³ Gallezot, P.; Besson, M. *Carbohydr. Europe* **1995**, *13*, 5.
- ¹⁴ Gallezot, P.; de Mésanstourne, R.; Christidist, Y.; Mattioda, G.; Schouteeten, A. *J. Catal.* **1992**, *133*, 479. [CrossRef]
- ¹⁵ Carrettin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C. J.; Attard, G. A.; Hutchings, G. J. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 131. [CrossRef]
- ¹⁶ Van der Wiele, K. *Carbohydr. Europe* **1995**, *13*, 3.
- ¹⁷ Bianchi, C. L.; Canton, P.; Dimitratos, N.; Porta, F.; Prati, L. *Catal. Today* **2005**, *102-103*, 203. [CrossRef]
- ¹⁸ Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13. [CrossRef]
- ¹⁹ Sandler, S. R. and Karo, W.; *Sourcebook of Advanced Polymer Laboratory Preparations*, 1a. ed., Academic Press: New York, 1998.
- ²⁰ Papanikolaou, S.; Fakas, S.; Fick, M.; Chevalot, I.; Galiotou-Panayotou, M.; Komaitis, M.; Marc, I.; Aggelis, G. *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 60. [CrossRef]
- ²¹ Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434. [CrossRef]
- ²² Lu, Y. S.; Larock, R. C. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 136. [CrossRef]
- ²³ Meier, M. A. R. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1073. [CrossRef]
- ²⁴ Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 788. [CrossRef]
- ²⁵ Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyes, A. T. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633. [CrossRef]
- ²⁶ Willke, T.; Vorlop, K. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 831. [CrossRef]
- ²⁷ Barrault, J.; Jerome, F. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 825. [CrossRef]
- ²⁸ Johnson, D. T.; Taconi, K. A. *Environ. Prog.* **2007**, *26*, 338. [CrossRef]
- ²⁹ Rai, R.; Tallawi, M.; Grigore, A.; Boccaccini, A. R. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1051. [CrossRef]
- ³⁰ Bettinger, C. J. *Macromol. Biosci.* **2011**, *11*, 467. [CrossRef]
- ³¹ Chen, Q.; Liang, S.; Thouas, G. A. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6484. [CrossRef]
- ³² Medeiros, M. A.; Rezende, J. D. C.; Araújo, M. H.; Lago, R. M. *Polímeros* **2010**, *20*, 188. [CrossRef]
- ³³ Gooch, J. W.; *Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins*, 1a. ed., Springer: New York, 2002. [CrossRef]