



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM

**GLICEROQUÍMICA: UMA REVISÃO SOBRE AS APLICAÇÕES E AS
POTENCIAIS INOVAÇÕES NO USO DO GLICEROL COMO REAGENTE EM
TRANSFORMAÇÕES ORGÂNICAS**

CAMPINA GRANDE - PB

2019

WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM

**GLICEROQUÍMICA: UMA REVISÃO SOBRE AS APLICAÇÕES E AS
POTENCIAIS INOVAÇÕES NO USO DO GLICEROL COMO REAGENTE EM
TRANSFORMAÇÕES ORGÂNICAS**

Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, entregue como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. José Arimateia Nóbrega

CAMPINA GRANDE - PB

2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

A524g Amorim, Wandson Lukas do Nascimento.
Gliceroquímica [manuscrito] : uma revisão sobre as aplicações e as potenciais inovações no uso do glicerol como reagente em transformações orgânicas / Wandson Lukas do Nascimento Amorim. - 2019.
37 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Prof. Dr. José Arimateia Nóbrega, Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."
1. Química verde. 2. Glicerol. 3. Purificação do glicerol. I.
Título

21. ed. CDD 660

TERMO DE APROVAÇÃO

WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM

GLICEROQUÍMICA: UMA REVISÃO SOBRE AS APLICAÇÕES E AS POTENCIAIS INOVAÇÕES NO USO DO GLICEROL COMO REAGENTE EM TRANSFORMAÇÕES ORGÂNICAS

Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, entregue como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Orgânica.

Aprovado (a) em: 11 / 12 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

José Arimateia Nobrega
Prof. Dr. José Arimateia Nobrega (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Maria Roberta de Oliveira Pinto
Profa. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Soraya Alves de Moraes
Profa. Dra. Soraya Alves de Moraes
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Dedico à Deus que me criou e me deu inteligência e sabedoria para chegar até aqui. Seu fôlego de vida foi o meu sustento e me deu coragem e força para chegar até aqui. Aos meus pais, familiares, professores e amigos que são a minha base e sempre me apoiaram nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço porque reconheço a importância e a contribuição das pessoas em minha vida. Agradeço, pois é um ato simples e um gesto sincero que gera um enorme impacto. Agradeço, pois alimenta a alma e traz positividade.

Pela conclusão deste trabalho, gostaria de agradecer a Deus, Ele me enxergou bem melhor que eu e, para chegar até aqui, me deu forças, coragem, ânimo, me deu vida, um dos maiores dons. Agradeço a Ele que é o autor da minha vida e que me fez passar por diferentes momentos que me impulsionaram a chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Dona Lena e Seu Wando, que não mediram esforços e sempre me ajudaram e me apoiaram em todos os momentos que passei para chegar até aqui. Agradeço aos meus avós, tanto maternos quanto paternos, que são meus motivos de inspiração, de persistência e de resistência, como também aos meus irmãos, primos e primas, tios e tias, minhas sobrinhas e todos os meus familiares que sempre que puderam me motivaram a atingir o sonho da conclusão do meu primeiro curso superior.

A todos os meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento acadêmico, seja por palavras de ânimo, por sorrisos ou por abraços.

Ao professor Arimateia, meu orientador, pela disponibilidade, pelo apoio, pela ajuda, pelas leituras e pela sua orientação tanto na construção desse trabalho de conclusão de curso quanto nas oportunidades de pesquisa, o agradeço por todo conhecimento a mim passado durante esses anos.

Agradeço as oportunidades que tive durante a minha graduação: às minhas orientadoras das monitorias de disciplinas da grade curricular do Curso de Química Industrial, as minhas orientadoras em projetos de extensão, aos meus orientadores em projetos de desenvolvimento e pesquisa, bem como no estágio obrigatório, como também, a Coordenação do Curso de Química Industrial e a todo o Departamento de Química do Centro de Ciências e Tecnologia pelo ensino e acolhimento.

Por fim, agradeço às professoras que compõem a presente banca, professora Roberta e professora Soraya que de bom grado acolheram meu convite e se disponibilizaram a contribuir com o começo de uma nova etapa em minha vida.

EPÍGRAFE

*É preciso força pra sonhar e perceber
Que a estrada vai além do que se vê.
Esse é só o começo do fim da nossa vida
Deixa chegar o sonho, prepara uma avenida
Que a gente vai passar.*

(Marcelo Camelo)

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo fazer um levantamento teórico e bibliográfico acerca dos atuais estudos relacionados ao uso do glicerol como reagente em transformações químicas, seguindo principalmente as rotas reativas da gliceroquímica que, por sua vez, é a área da Química que se dedica ao estudo exclusivo das formas de sintetizar novos produtos com alto valor agregado a partir do glicerol, sobretudo quando se obtém acetatos de glicerol através da reação de acetilação e/ou esterificação. Nesse sentido, é possível justificar o uso desse insumo, levando em consideração a grande quantidade de glicerol lançada no mercado e que muitas vezes não é absorvida pelos seus consumidores, sendo que este excedente de glicerol é gerado, na sua grande maioria, pelas indústrias de biodiesel que crescem a cada ano por conta do interesse ecológico que esse produto possui. Estudos recentes demonstram a eficácia na síntese de acetados de glicerol, bem como os rendimentos proporcionados com o uso de catalisadores ácidos, sendo uma possibilidade adequar as etapas do procedimento reacional, da síntese de produtos esterificados de glicerol, aos termos da Química Verde, considerando a ausência de solventes, o uso de substâncias baratas e que são rejeitos industriais para promover tais reações. Por fim, nessa perspectiva, é evidenciado que a acetilação do glicerol possui um grande potencial diante do uso de catalisadores verdes como o ácido sulfâmico, como também de ácidos orgânicos de maior peso molecular e com anéis aromáticos em sua estrutura, com a possibilidade de formação de produtos que possuem significativo interesse.

Palavras-chave: Química Verde, Glicerol, Purificação do glicerol.

ABSTRACT

The present work aims to make a theoretical and bibliographical survey about the current studies related to the use of glycerol as a reagent in chemical transformations, following mainly the reactive routes of glycerchemistry which, in turn, is the area of chemistry dedicated to the study. unique way to synthesize new high value-added products from glycerol, especially when obtaining glycerol acetates through the acetylation and / or esterification reaction. In this sense, it is possible to justify the use of this input, taking into account the large amount of glycerol released to the Market and which is often not absorbed by its consumers, and this surplus of glycerol is generated mostly by biodiesel that grow each year because of the ecological interest that this product has. Recent studies show the efficiency in the synthesis of glycerol acetates, as well as the yields provided with the use of acid catalysts, being possible to adapt the steps of the reaction procedure, the synthesis of glycerol esterified products, according to the Green Chemistry, considering the absence of solvents, the use of cheap substances that are industrial waste to promote such reactions. Finally, from this perspective, it is evident that glycerol acetylation has a great potential in view of the use of green catalysts such as sulfamic acid, as well as of higher molecular weight organic acids and with aromatic rings in their structure, with the possibility of formation of products of significant interest.

Keywords: Green Chemistry, Glycerol, Glycerol purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da molécula de glicerol.....	13
Figura 2 – Rota industrial da produção de glicerol a partir do propeno.....	14
Figura 3 – Obtenção do glicerol por reação de transesterificação.....	15
Figura 4 – Processo de produção de biodiesel e recuperação do glicerol.....	16
Figura 5 – Rotas de obtenção de novos produtos a partir do glicerol.....	20
Figura 6 – Possível esquema mecanístico da hidrogenólise do glicerol.....	22
Figura 7 – Reação de desidratação do glicerol.....	23
Figura 8 – Reação de oxidação do glicerol.....	25
Figura 9 – Reação de eterificação do glicerol com etanol.....	26
Figura 10 – Acetilação do glicerol com ácido acético.....	27
Figura 11 – Mecanismo de acetilação completa do glicerol.....	31
Figura 12 - Mono-acetilação do glicerol com ácidos orgânicos aromáticos.....	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. GLICEROL OU GLICERINA	11
2.2. TIPOS DE GLICEROL	13
2.3. A INDÚSTRIA E AS FORMAS DE OBTENÇÃO DO GLICEROL.....	14
2.4. PURIFICAÇÃO DO GLICEROL	16
2.5. PRINCIPAIS USOS DO GLICEROL	17
2.6. GLICEROQUÍMICA.....	19
2.6.1. Hidrogenólise do glicerol.....	20
2.6.2. Desidratação do glicerol	22
2.6.3. Oxidação do glicerol.....	23
2.6.4. Eterificação do glicerol	25
2.6.5. Esterificação (acetilação) do glicerol.....	26
3. METODOLOGIA	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5. CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o tratamento dos insumos e produtos gerados em larga escala nas indústrias químicas tem se tornado cada vez mais evidente na atualidade. Além disso, não só apenas o tratamento para aplicações convencionais é um fator importante para as indústrias, mas também a criação de aplicações alternativas que respeitem o meio ambiente, vem se tornando um alvo nas pesquisas e tem tomado cada vez mais espaço, uma vez que, gera novos produtos com uma aplicabilidade significativa e que se encaixa com os princípios da Química Verde.

É importante enfatizar ainda que, tanto os usos convencionais quanto os usos alternativos, geram fortes impactos econômicos para as indústrias no que diz respeito ao retorno financeiro, sendo assim, nada do que foi produzido na indústria se perde, o que, por sua vez, obedece a lei vital das indústrias que prezam pela menor perda possível e maior lucratividade e qualidade.

Dentro desses insumos e produtos gerados em larga escala pode ser destacado o glicerol, que é tanto produzido isoladamente quanto se constitui como um subproduto vindo das indústrias de biodiesel. De acordo com UMPIERRE e MACHADO (2013), apesar do glicerol ter grandes demandas e procura perante a sociedade, a quantidade lançada no mercado é muito maior do que se pode absorver, sendo justificado a criação de métodos alternativos de síntese de novos compostos com alto valor agregado.

Nesse contexto, a gliceroquímica é uma das áreas da Química que está em evidente crescimento, pois através de suas rotas, esta possibilita novas finalidades ao glicerol, fazendo com que a quantidade excedente de glicerol lançado no mercado seja destinada para fins que tragam rentabilidade, novas aplicações e muito valor agregado, sendo que os produtos obtidos através das reações estudadas nessa área podem ser destinados aos mais diversos setores da indústria, principalmente, os produtos da síntese por acetilação ou esterificação do glicerol (PEREIRA, 2018).

Portanto, o presente estudo tem como objetivo fazer um levantamento teórico e bibliográfico a respeito da gliceroquímica, destacando e evidenciando as rotas e processos reativos que envolvem a esterificação e/ou acetilação do glicerol, trazendo à tona os estudos mais recentes, bem como métodos alternativos ao processo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. GLICEROL OU GLICERINA

Segundo SANTOS (2009), em 1779, o químico sueco, Carl W. Scheele, através da reação de aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva, isolou uma substância líquida altamente viscosa que ele mesmo nomeou de “o doce príncipe das gorduras”.

Entretanto, na época, a descoberta desta substância não gerou grande impacto na área científica ou industrial. Em 1811, o químico Michel Eugene Chevrel nomeou esta substância por glicerol, cuja origem é da palavra grega “glykos” que significa doce e, em 1866, a primeira utilização industrial da substância foi na produção de trinitroglicerina, ou TNT, que é utilizado na fabricação de dinamite. No final do século XIX, a produção de glicerol aumentou continuamente (SANTANA *et. al.*, 2016).

O glicerol, pode também ser chamado de glicerina, dependendo do seu grau de pureza, sendo o mesmo um composto orgânico, mais especificamente um poliálcool com duas hidroxilas primárias e uma secundária, todas hidrofílicas, sendo um líquido a temperatura ambiente, higroscópico, pois absorve a umidade que está contida no ar atmosférico, viscoso e de sabor adocicado (MORAIS, 2015).

Segundo ALARCON (2018), quimicamente, o glicerol é um composto tri-hidroxilado com três carbonos, cujo nome sistemático, de acordo com a IUPAC, é 1,2,3-propanotriol. É um líquido incolor, inodoro, de sabor adocicado e muito viscoso, derivado de fontes naturais, da indústria de biodiesel e da indústria petroquímica, sendo o mesmo solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. O glicerol é muito utilizado como aditivo alimentar, tendo várias propriedades e pode funcionar como: antioxidante, emulsificante, umectante e estabilizante, sendo ainda, utilizado em xaropes na indústria farmacêutica, devido a sua alta viscosidade.

Além das propriedades gerais que garantem o seu uso nas mais diversas áreas da indústria, o glicerol possui propriedades físico-químicas importantes que definem a sua singularidade, como é possível observar na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas do Glicerol a 20°C

Fórmula molecular	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	92,093
Densidade (g.cm ⁻³)	1,261
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de fusão (°C)	18,2
Ponto de ebulição (°C)	290
Valor energético (kcal.g ⁻¹)	4,32
Ponto de fulgor (°C)	160
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	64,00
Coeficiente de temperatura (mN.(mK) ⁻¹)	-0,0598

Fonte: CARVALHO e CEOLATO, 2014.

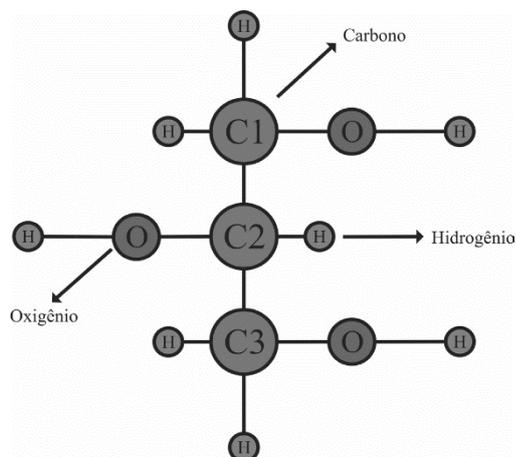
De acordo com LIMA (2019), o glicerol é um produto muito versátil e possui muitas aplicações. Dois terços de seus usos industriais estão nos alimentos e bebidas (23%), cuidados pessoais (24%), saúde bucal (16%) e fumo (12%). Em termos de transformação química o glicerol ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas e poliuretanos.

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como uma substância atóxica e também considerado como substância GRAS (Generally Regraded as Safe) pela Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos, sendo permitido o seu uso em alimentos enlatados e, no Brasil, o uso do glicerol em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 45, de 3 de novembro de 2010 (ALARCON, 2018).

CALVET (2015), relata que o glicerol possui propriedades químicas singulares que lhe possibilita aplicações nos mais diversos setores industriais, porém tal aplicação está condicionada ao seu grau de pureza, cujo processo de purificação é custoso, sendo cada vez mais necessárias propostas alternativas para o seu aproveitamento.

Portanto, segundo CARVALHO e CEOLATO (2014), para que o glicerol seja utilizado e aplicado nos mais diversos procedimentos se faz necessária sua purificação, já que o mesmo, quando é obtido da indústria do biodiesel, por exemplo, possui uma alta carga de contaminantes como ácidos graxos e outros tipos de álcoois residuais. Na Figura 1, têm-se uma imagem representativa da molécula de glicerol.

Figura 1 – Representação da molécula de glicerol.



Fonte: Adaptado de MENDES e SERRA, 2012.

2.2. TIPOS DE GLICEROL

O glicerol ou glicerina pode se apresentar em quatro diferentes tipos, dependendo do seu grau de pureza, portanto de acordo com PINHEIRO *et. al.* (2010), o termo glicerina está ligado ao produto glicerol em sua forma comercial, com pureza acima dos 95%, sendo que o mesmo pode ser encontrado nas formas:

- Bruta: quando no glicerol estão contidos resíduos do processo de fabricação do biodiesel, como catalisadores, álcoois, água, ácidos graxos e sabões;
- Loira: quando se têm um grau de pureza que varia entre 75-85% e é obtida após tratamento ácido da forma bruta com remoção dos ácidos graxos;
- Grau farmacêutico: obtida após a destilação duplicada à vácuo da forma loira e tratamento com substâncias absorventes, apresentando pureza acima dos 99%;
- Grau alimentício: glicerina isenta de etanol que pode ser obtida pela hidrólise de óleos e gorduras.

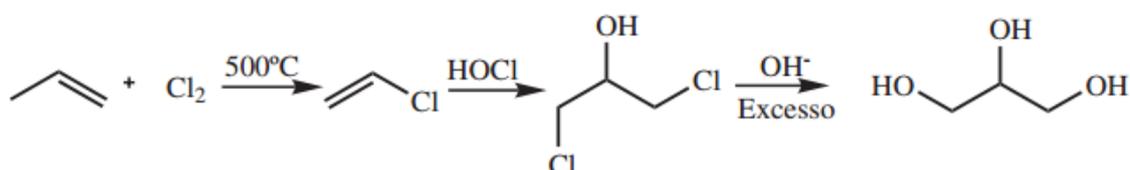
Portanto, em geral, é possível dizer que a forma bruta e a forma loira do glicerol constituem-se como as formas não purificadas do mesmo, sendo assim, as outras duas formas, as purificadas, cabendo a cada subdivisão dessas, os seus usos específicos (SANTOS, 2009).

2.3. A INDÚSTRIA E AS FORMAS DE OBTENÇÃO DO GLICEROL

Na atualidade, uma quantidade muito alta de glicerol vem sendo lançada no mercado consumidor, sendo que essa substância pode ser produzida de formas diferentes que vão desde a sua síntese orgânica controlada até a produção como insumo na indústria do biodiesel.

Como dito anteriormente, a primeira evidência da produção de glicerol é datada de 1779, quando Scheele promoveu o aquecimento da mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva e isolou uma substância viscosa e de sabor adocicado, sendo que o mesmo ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos e vegetais, sendo o glicerol sendo isolado por reações de saponificação, ou seja, quando esses óleos sofrem reações com bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio nos processos de produção de sabões. Além disso, o glicerol é produzido em escala industrial, desde 1949, a partir do propeno, como é possível observar na reação indicada na Figura 2 (LOPES, 2015).

Figura 2 – Rota industrial da produção de glicerol a partir do propeno.



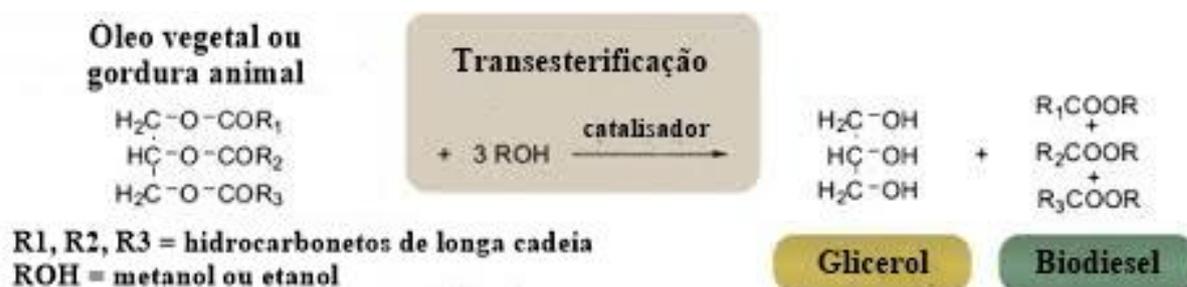
Fonte: Adaptado de LOPES, 2015.

Ainda de acordo com LOPES (2015), a etapa inicial dessa reação é a cloração que deve ser feita em alta temperatura, sendo que na mesma, estão envolvidos tanto radicais livres como intermediários para formação do cloreto de alila que, por sua vez, reage com ácido hipocloroso formando um produto de adição à dupla, denominada de halodrina que, quando tratada com excesso de base leva ao glicerol, sendo essa rota responsável por 25% da produção de glicerol nos EUA e 12,5% da capacidade produtiva mundial, porém essa rota de produção vem sendo abandonada de forma gradativa por conta da oferta de glicerol proveniente da indústria do biodiesel.

UMPIERRE e MACHADO (2013), descrevem que, de toda a matéria-prima usada para produção de biodiesel cerca de 10% em massa é convertida em glicerol.

O glicerol proveniente da indústria do biodiesel é formado a partir de uma reação denominada de transesterificação, sendo que nesse tipo de reação há uma inversão entre as funções álcool e éster entre as longas cadeias dos glicérides e do álcool utilizado como reativo, sendo muitas vezes necessário um catalisador que, por sua vez, potencializa a formação do biodiesel e do glicerol, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Obtenção do glicerol por reação de transesterificação.



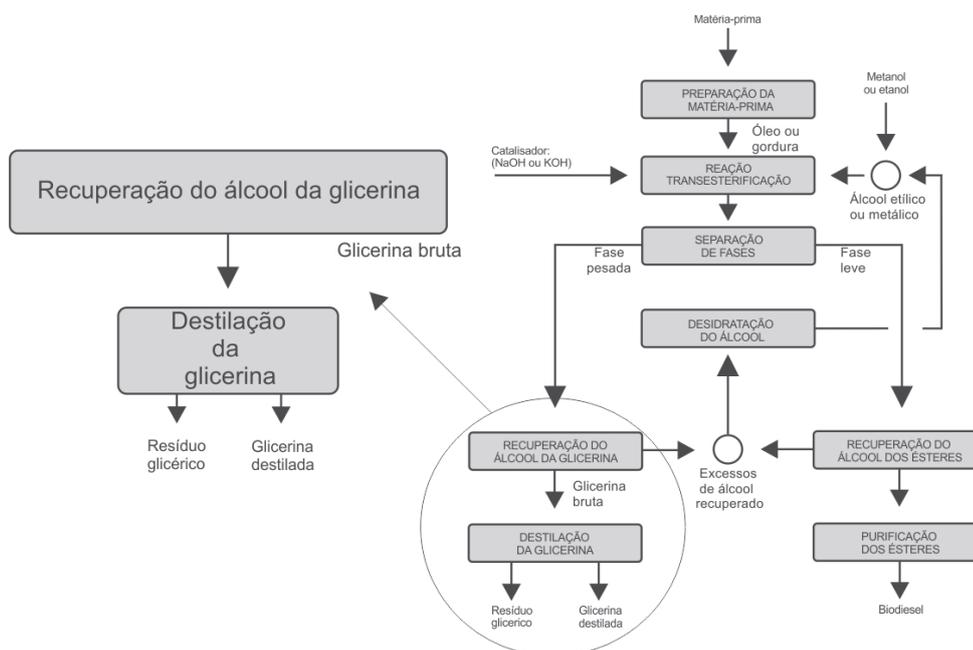
Fonte: Adaptado de LEONETI et. al., 2012.

De acordo com MENDES e SERRA (2012), a implantação da nova Lei Federal Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que obriga o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum, o chamado B2, aumentando gradativamente esse percentual, podendo chegar até os 20%, em 2020, de acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis), fez com que houvesse um grande aumento da produção de biodiesel o que, por sua vez, projeta uma larga produção de glicerol a partir dessa rota.

Na Figura 4, é possível observar um fluxograma da produção de biodiesel juntamente com o tratamento inicial do glicerol formado nesse processo.

Além dos processos de produção e síntese de glicerol anteriormente citados, existem também métodos fermentativos de conversão ao glicerol, porém menos utilizados, pois possuem baixo rendimento e fazem o uso de oxidantes fortes como o permanganato de potássio (KMnO_4) ou quantidades estequiométricas de ácido crômico (H_2CrO_4) e ácido nítrico (HNO_3), sendo essas rotas previsivelmente inaceitáveis por conta dos danos ambientais que as mesmas podem causar, não seguindo as leis vigentes de respeito ao meio ambiente (UMPIERRE e MACHADO, 2012).

Figura 4 – Processo de produção de biodiesel e recuperação do glicerol.



Fonte: Adaptado de MENDES e SERRA, 2012.

2.4. PURIFICAÇÃO DO GLICEROL

Sendo a maior parte do glicerol proveniente da fabricação do biodiesel, é normal que o mesmo venha acompanhado de muitas impurezas, o que, por sua vez, influencia diretamente na qualidade desse produto, sendo esse fator muitas vezes um obstáculo para sua utilização sem um tratamento prévio (LOPES, 2015).

Atualmente, a purificação do glicerol pode ser feita por diferentes métodos, sendo uns mais e outros menos tradicionais e, tais processos não são tão viáveis do ponto de vista econômico, sendo eles: a destilação, a filtração, o tratamento químico, a extração, a cristalização, a adsorção, a diálise e a troca iônica. Geralmente a combinação de dois métodos melhora a eficácia do processo de purificação, sendo que o melhor método de purificação a ser aplicado ou o mais ideal depende exclusivamente de como o glicerol chega ao processo (CALVET, 2015).

SANTOS (2009), separa a purificação do glicerol, de forma geral, em dois métodos: um convencional que, por sua vez, envolve processos de acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação e, outro denominado de troca iônica que envolve o uso de resinas para o refino do glicerol, sendo indicado, nesse caso, um tratamento prévio para que o processo com as resinas seja ainda mais eficiente.

De acordo com TAN *et. al.* (2013), a destilação ainda é o método mais utilizado para purificação da glicerina, pois possui o melhor rendimento, mesmo diante do alto consumo de energia para atingir o estado de vaporização do glicerol até a sua decomposição térmica.

No Tabela 2, é possível observar as especificações sobre o grau de purificação de glicerol para uso de acordo com normas nacionais e internacionais.

Tabela 2 – Grau de purificação do glicerol disponível no mercado

Grau	Tipo de glicerol	Preparação e utilização
I	Qualidade técnica: ~99,5%	Preparado pelo processo sintético e usado como um bloco de construção para vários produtos químicos, mas não aplicável a formulação de um fármaco ou alimento.
II	Grau USP: 96-99,5%	Preparado a partir de fontes de gordura animal ou óleo vegetal, apropriado para produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos.
III	Grau Kosher ou USP/FCC: 99,5-99,7%	Preparado a partir de fontes de óleo vegetal, adequado para uso em alimentos e bebidas Kosher.

Fonte: AYOUB e ABDULLAN, 2012.

2.5. PRINCIPAIS USOS DO GLICEROL

Por conta de suas propriedades, o glicerol, em sua forma pura é utilizado como matéria-prima em uma série de produtos da indústria de cosméticos, farmacêutica e química (LOPES, 2015).

O glicerol é um composto cujos derivados são de grande aplicação para diversas indústrias, sendo a maior parte de seu consumo associada à cosmética e fármacos, sendo empregado principalmente em cápsulas, xaropes, supositórios, anestésicos, antibióticos, antissépticos e emolientes para cremes e pomadas devido a sua viscosidade (MENDES e SERRA, 2012).

ABREU *et. al.* (2015), relata que a Transparency Market Research (TMR) publicou em dezembro de 2014 que 37% do glicerol foi consumido em 2011 por indústrias farmacêuticas e de higiene pessoal.

SANTANA *et. al.* (2016), destaca que, devido às propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e ausência de odor do glicerol, esta substância pode ser considerada como de grande variedade de aplicações. As principais indústrias consumidoras de glicerol no Brasil são as de cosméticos, sabão e fármacos, onde o glicerol é usado na forma bruta, principalmente como umectante.

De acordo com SANTOS (2009), o glicerol, pode ser ainda largamente utilizado na indústria de tabaco controlando a umidade e o ressecamento do produto e ainda na composição dos filtros de cigarros, sendo ainda utilizado como um agente crioprotetor em microrganismos, impedindo a formação de cristais de gelo na célula, sendo assim ele mantém a estabilidade da parede celular e a vitalidade da mesma durante o processo de congelamento para conservação.

Na Tabela 3, é possível observar os percentuais em relação ao uso do glicerol em âmbito nacional.

Tabela 3 – Usos do glicerol na indústria nacional

Usos em:	%
Cosméticos, saboarias e fármacos	28
Revenda	15
Ésteres	13
Poliglicerina	12
Alimentos e bebidas	8
Resinas alquídicas	6
Filme de celulose	5
Tabaco	3
Papel	1
Outros	10

Fonte: Adaptado de LOPES, 2015.

2.6. GLICEROQUÍMICA

A gliceroquímica é o ramo da química que estuda as transformações e usos gerais do glicerol de maneira alternativa para síntese de novos produtos com valor agregado.

De acordo com UMPIERRE e MACHADO (2013), a gliceroquímica é a área da química voltada para a transformação do glicerol, particularmente quanto a sua transformação química, portanto, é o uso desse produto obtido em larga escala e que se encontra em grandes quantidades para o desenvolvimento de novos produtos que, por sua vez, tenham um novo fim que evitem o descarte do glicerol, evitando assim danos ambientais.

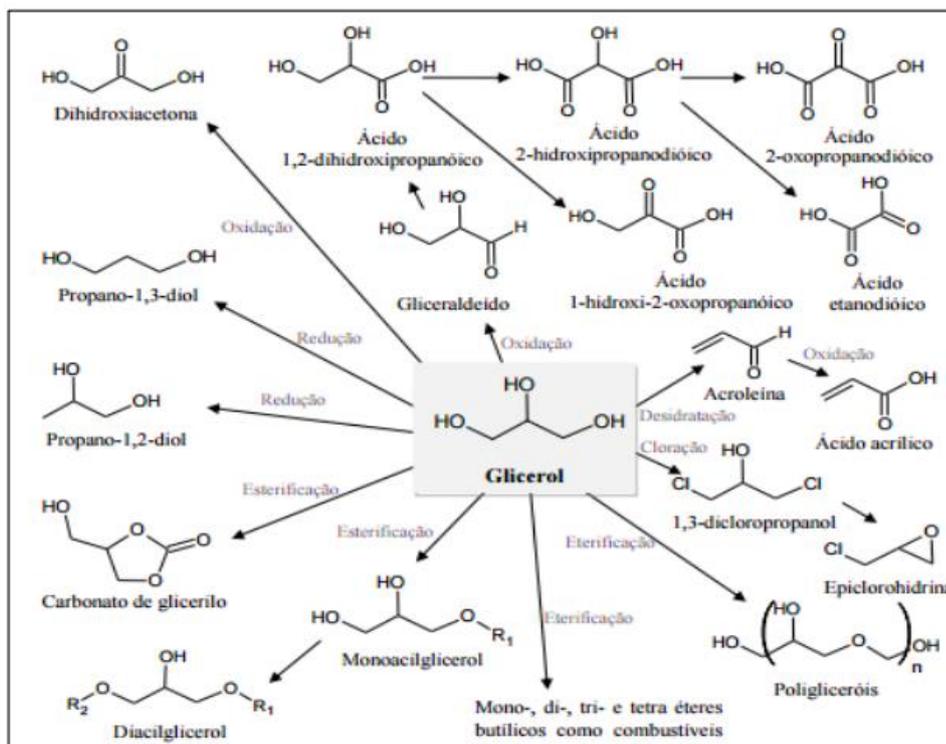
ABREU *et. al.* (2015), destaca ainda que a gliceroquímica é o ramo que trata o glicerol como reagente principal de reações químicas para obtenção de outros compostos químicos de maior valor agregado, sendo que em muitas dessas reações devem ser utilizados catalisadores que efetivem a formação dos produtos, bem como garantam a conversão da glicerina nesses novos produtos.

Nessa perspectiva, LIMA (2019), relata que uma forma de agregar valor ao glicerol residual é através da gliceroquímica, que estuda as diferentes rotas químicas pelas quais é possível aproveitar esse glicerol de baixa qualidade vindo das indústrias de biodiesel, transformando-o em outros produtos, sendo que dentre as rotas químicas catalíticas existentes, destacam-se a desidratação do glicerol, a sua oxidação, hidrogenólise, eterificação, acetilação, halogenação e a reforma a vapor do glicerol. A transformação do glicerol em combustíveis oxigenados por eterificação e esterificação está entre as reações químicas que atraem o interesse de muitos pesquisadores.

MOTA *et. al.* (2009), apresenta em seus escritos os principais processos de obtenção de novos produtos a partir do glicerol proveniente da indústria do biodiesel, separando principalmente as rotas catalíticas de síntese de novos produtos a partir do glicerol residual, sendo importante destacar e enfatizar a hidrogenólise, a desidratação, a oxidação, a eterificação e a esterificação (acetilação) do glicerol que serão descritas com maior clareza posteriormente.

Na Figura 5, é possível enxergar as diferentes rotas que podem ser seguidas para obtenção de novos produtos a partir do glicerol.

Figura 5 – Rotas de obtenção de novos produtos a partir do glicerol.



Fonte: Adaptado de PASTORE, 2017.

Vale salientar ainda que, de acordo com a Figura 5, a maioria desses processos alternativos utilizando o glicerol geram novos produtos e estes, por sua vez, possuem muito valor agregado, como também despertam o interesse de pesquisadores e cientistas no que diz respeito a maneira de como os mesmos podem ser utilizados. Além de novos produtos, nas rotas da gliceroquímica também é possível sintetizar produtos já conhecidos e com grande interesse comercial como o 1,2-propanodiol e o propeno que são obtidos de forma alternativa à indústria petroquímica para produção de polímeros, incluindo polímeros de glicerol (SANTANA *et. al.*, 2016).

2.6.1. Hidrogenólise do glicerol

Segundo MOTA *et. al.* (2009), a hidrogenólise do glicerol é uma das reações mais estudadas na literatura, pois a mesma gera produtos importantes para a indústria

dos polímeros, sendo uma via alternativa à indústria petroquímica na produção de 1,2 e 1,3-propanodiol (1,2-PD e 1,3-PD).

De acordo com JORRÍN (2010), a hidrogenólise do glicerol transcorre em ambientes com altas temperaturas e pressões, nos quais são introduzidos átomos de hidrogênio para provocar a quebra das ligações C-C e C-O de forma seletiva, obtendo dessa forma os produtos de interesse.

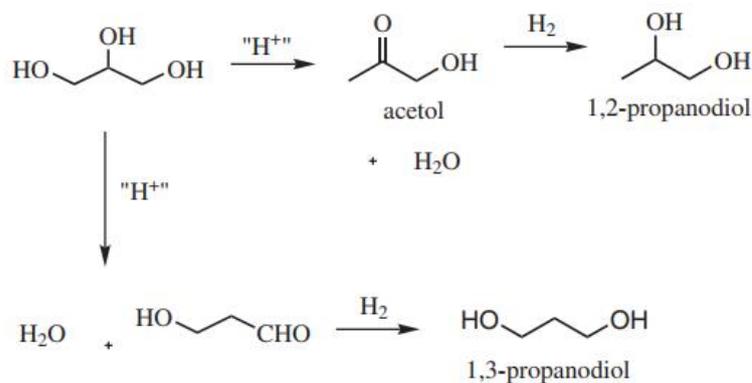
FIUZA JR (2012), discorre que, a hidrogenólise é uma reação muito estudada para a produção de dióis a partir do glicerol, sendo que o 1,2-PD é formado pela hidrogenação de um produto intermediário nessa reação, o acetol, que, por sua vez, é sintetizado pela desidratação inicial do glicerol, sendo que essa desidratação ocorre pela eliminação ou pela clivagem homolítica da ligação entre carbono e oxigênio (C-O), geralmente, suportada em uma superfície metálica de um catalisador.

A hidrogenólise é uma reação química de quebra da estrutura molecular que ocorre em presença de um catalisador metálico em um ambiente com altas temperaturas e pressões, onde são inseridos átomos de hidrogênio que, ao mesmo tempo que quebram de forma seletiva ligações químicas entre C-C e C-O, se ligam também aos fragmentos da molécula resultante, sendo que, na hidrogenólise do glicerol é possível produzir 1,2-PD, 1,3-PD e ainda etileno-glicol, sendo que a síntese de cada um desses produtos depende do tipo de suporte, da espécie metálica adsorvida na superfície do suporte e das condições aplicadas ao meio reacional como a pressão de hidrogênio, a temperatura, a concentração de glicerina, entre outros fatores (SANTOS, 2013).

ANDRADE *et. al.* (2019), descreve que, a hidrogenólise é um dos processos mais estudados, envolvendo o glicerol como reagente, na atualidade e que ainda é carente de novas pesquisas, sendo que esse processo é amplamente aceito na literatura tanto quando envolve a produção de dióis pelas rotas básicas quanto pelas rotas ácidas, dependendo das condições aplicadas na reação, sendo que ambas as rotas envolvem os processos de desidratação e posterior hidrogenação que, por sua vez, acontece com gás hidrogênio (H₂) vindo do ambiente externo visando uma síntese que respeite o meio ambiente.

Na Figura 6, é possível visualizar o mecanismo simplificado da reação de hidrogenólise do glicerol para obtenção de dióis.

Figura 6 – Possível esquema mecanístico da hidrogenólise do glicerol.



Fonte: Adaptado de MOTA et. al., 2009.

2.6.2. Desidratação do glicerol

A desidratação do glicerol pode acontecer de dois diferentes modos, ou pela desidratação da hidroxila central ou pela desidratação de uma das hidroxilas terminais. No primeiro caso têm-se a formação do 3-hidroxi-propanal como intermediário e posterior formação da acroleína, já no segundo caso têm-se a formação da α -hidroxi-acetona, também conhecida como acetol (MOTA *et. al.*, 2009).

Segundo PEITER *et. al.* (2016), a acroleína ou 2-propenal pode ser obtida da desidratação do glicerol que, por sua vez é aplicada na produção do ácido acrílico, sendo este ácido um monômero muito utilizado na síntese de polímeros extremamente absorventes para o uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos entre outros, sendo este processo pouco difundido, uma vez que gera altos custos e há grandes dificuldades de obtenção de catalisadores que realizem a conversão direta do glicerol em ácido acrílico.

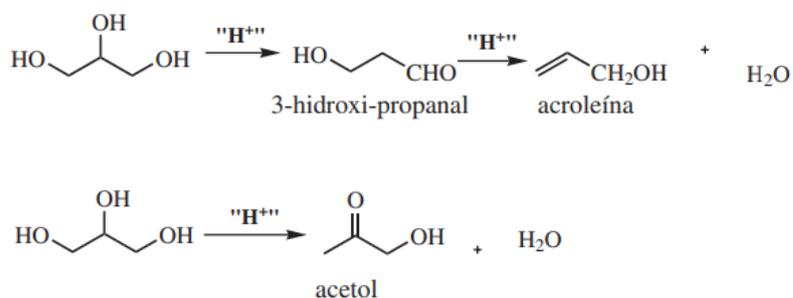
MOTA *et. al.* (2017), acrescenta que, a acroleína é um importante intermediário químico em indústrias de vários setores, principalmente, na síntese de ácido acrílico através de sua oxidação sob certas condições e utilizando catalisadores específicos, sendo de suma importância considerar estudos utilizando a rota da gliceroquímica através da desidratação oxidativa do glicerol na presença de catalisadores ácidos.

De acordo com FERNANDES (2018), a desidratação catalítica é uma das alternativas mais atrativas de conversão do glicerol, considerando, nesse caso, a síntese da acroleína, sendo essa rota uma maneira de substituir a síntese desse insumo por rotas químicas como, por exemplo, a sua produção através da oxidação catalítica do propeno obtido a partir da indústria petroquímica.

Nesse sentido, SANTOS (2019), relata que, dentre os processos de conversão catalítica do glicerol, a sua desidratação possui destaque no sentido de que pode formar dois intermediários específicos: a acroleína (propenal) e o acetol (hidroxiacetona). A acroleína, ainda segundo SANTOS (2019), possui uma ampla gama de aplicações, sendo utilizada na produção de ésteres de ácido acrílico, resinas de poliésteres, poliuretanas, propilenoglicol e ácido acrílico, já o acetol pode passar por diversas reações de desidratação, oxidação, hidrogenação, desidrogenação e polimerização, sendo o mesmo muito utilizado nas indústrias alimentícias e têxteis.

Na Figura 7, é possível observar a reação de síntese da acroleína e do acetol através da desidratação do glicerol.

Figura 07 – Reação de desidratação do glicerol.



Fonte: Adaptado de MOTA et. al., 2009.

2.6.3. Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol se constitui como uma das rotas mais alternativas da gliceroquímica, sendo a mesma capaz de promover a síntese de diversos produtos com grande valor agregado como aldeídos, cetonas e diversos ácidos carboxílicos, sendo o método mais tradicional de oxidação, àquele que envolve a fermentação do glicerol com *Gluconobacter oxydans* com a produção de 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA),

podendo esta, por sua vez, ser sintetizada por métodos mais alternativos e interessantes envolvendo a oxidação eletrocatalítica (MOTA *et. al.*, 2009).

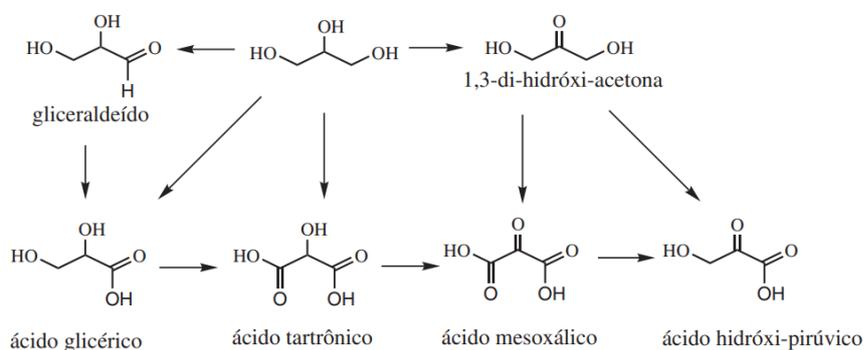
PEITER *et. al.* (2016), relata que, a oxidação da glicerina pode produzir diversos compostos, sendo um deles o gliceraldeído que é um intermediário no metabolismo dos carboidratos que pode ser produzido pela oxidação do glicerol sobre catalisadores de platina que, por sua vez, são mais efetivos para oxidação da hidroxila primária.

Segundo FERNANDES (2018), a oxidação é uma rota química de transformação do glicerol em produtos químicos finos, como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, sendo que a variedade desses produtos é regulada por alguns fatores como o tipo de catalisador utilizado, as condições de oxidação, as reações simultâneas que acontecem, entre outros aspectos relacionados.

OLIVEIRA (2018), acrescenta que, a presença das hidroxilas na molécula do glicerol, a tornam muito suscetível a reações de oxidação, sendo que a mesma está apta à formação tanto de aldeídos e ácidos carboxílico quanto de cetonas, portanto, a oxidação seletiva do glicerol é uma área que vem crescendo em termos de intensa pesquisa, permitindo, por sua vez, a diminuição de gastos na produção de compostos com valor agregado que beneficiam tanto o meio ambiente quanto trazem retorno econômico.

Nesse ponto de vista, SOARES (2018), expressa que a oxidação do glicerol é uma rota tecnológica alternativa que favorece indiretamente a produção de biodiesel através da produção de substâncias de alto valor agregado, destacando que vários trabalhos na literatura identificaram produtos oxidação incompleta do glicerol em meios ácidos e em meios básicos, observando que, de forma geral, os produtos obtidos são obtidos, nesses casos, são ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, fortalecendo que tal reação de oxidação pode ser influenciada significativamente por parâmetros como pressão, temperatura, massa de catalisador, pH, entre outros parâmetros.

Na Figura 8, é possível visualizar o uso do glicerol reações de oxidação e os diversos produtos formados a partir dele.

Figura 8 – Reação de oxidação do glicerol.

Fonte: Adaptado de MOTA et. al., 2009.

2.6.4. Eterificação do glicerol

A eterificação do glicerol, segundo MOTA *et. al.* (2009), produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade, fazendo com que os éteres de glicerol tenham inúmeras aplicações, principalmente, como aditivos para combustíveis e solventes.

MOTA *et. al.* (2017), descreve que, boa parte dos estudos de eterificação do glicerol apresentados na literatura envolvem o uso do álcool terc-butílico, sendo que as reações de eterificação utilizando esse álcool assistidas por catalisadores sólidos ácidos proporcionam uma maneira promissora de transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado que podem ser utilizados como aditivos oxigenados para combustíveis.

Ainda nessa perspectiva, SILVA (2017), propõe que, as transformações do glicerol podem ser mais eficazes e com altos rendimentos na presença de catalisadores ácidos heterogêneos, principalmente, na transformação seletiva do glicerol em mono-alkil-glicerol éteres (MAGEs), sendo que, tais produtos sintetizados pela reação de eterificação do glicerol com álcoois alquílicos, são intermediários de alto valor agregado e que possuem várias aplicações.

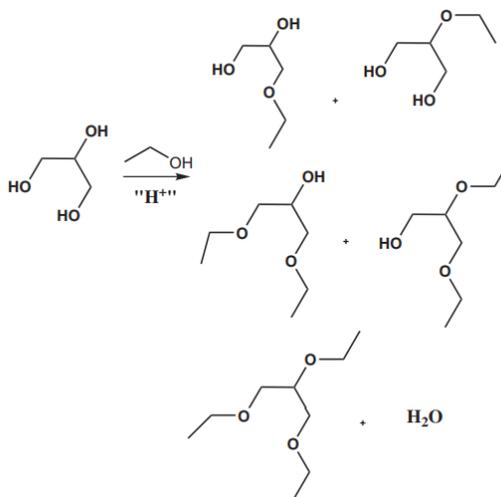
LEMOS (2018), traz uma proposta a mais e relata que, a reação de obtenção de éteres de glicerol pode ocorrer com diversos reagentes e essa característica faz com que sejam sintetizados produtos quimicamente diferentes, sendo possível a produção de poligliceróis, ou seja, a promoção de polimerização por eterificação.

SOUZA (2015), ainda propõe que, a reação de eterificação acontece quando se têm a substituição de um hidrogênio por um grupo alquil em uma hidroxila, o que,

por sua vez, é bastante aplicado ao glicerol pela suscetibilidade de suas hidroxilas, sendo uma rota alternativa de síntese de éteres de glicerol.

Na Figura 9, é possível ver a reação de eterificação do glicerol utilizando um álcool assistida por um catalisador ácido.

Figura 9 – Reação de eterificação do glicerol com etanol.



Fonte: Adaptado de MOTA et. al., 2009.

2.6.5. Esterificação (acetilação) do glicerol

A esterificação ou acetilação do glicerol é uma das rotas da gliceroquímica que possui um grande destaque, pois através desta reação podem ser produzidos ésteres de glicerol que possuem uma vasta aplicação. Os monoésteres e diésteres do glicerol (mono e diacilglicerol), geralmente, já são encontrados naturalmente em gorduras parcialmente hidrolisadas, sendo que aqueles com maior peso molecular são solúveis em óleo e insolúveis em água e, ainda, os triacilglicerois são considerados como componentes primários das gorduras e dos óleos vegetais (MOTA *et. al.*, 2009).

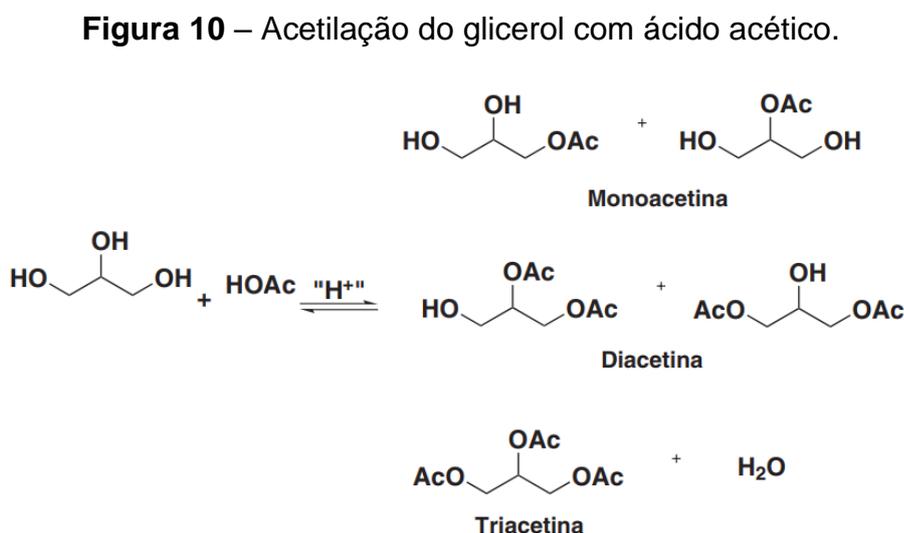
De acordo com LOPES (2015), a alternativa de acetilação do glicerol é vista como uma funcionalização promissora, sendo que a mesma descreve a reação que introduz um grupo acetil (CH₃COO-) num composto orgânico com a formação de um éster, nesse caso, com o glicerol. Esse processo é frequentemente realizado com ácido acético sintetizando produtos denominados de acetatos de glicerol e estes, por sua vez, possuem grandes aplicações industriais.

Nessa perspectiva, CARVALHO e CEOLATO (2014), relatam que a reação de esterificação é um processo reversível, onde o produto principal é um éster, sendo que dentre os métodos mais utilizados para que essa reação seja efetivada se destaca a reação de esterificação de Fischer que utiliza um ácido carboxílico e um álcool para síntese de um éster e água sob aquecimento e na presença de um catalizador que acelera a reação.

A acetilação do glicerol com ácido acético geralmente forma até 5 produtos: a 1-monoacetina, a 2-monoacetina, a 1,3-diacetina, a 1,2-diacetina e a triacetina. Tais produtos podem ser sintetizados por dois métodos mais comuns, um deles é utilizando o ácido acético, e o outro utilizando anidrido acético, sendo este último muito mais reativo e capaz de ser usado sem a presença de um catalisador em altas temperaturas com altas taxas de conversão (MORAIS, 2017).

GOMES (2017), acrescenta ainda que, a acetilação do glicerol tem sido foco de uma diversidade de estudos, demonstrando, assim, a importância em ambos os meios, tanto acadêmico quanto industrial, de seus produtos consistindo em uma ótima alternativa de valorização do glicerol excedente no mercado.

Na figura 10, têm-se um esquema que demonstra o mecanismo da reação de conversão do glicerol em diferentes acetatos.



Fonte: Mota et. al., 2009.

3. METODOLOGIA

Neste estudo classificado como Pesquisa Bibliográfica foi realizado uma busca na literatura especializada em Química Orgânica, com maior ênfase na área da síntese de compostos orgânicos. O tema objeto deste trabalho monográfico foi alvo de intensa pesquisa bibliográfica fazendo uso de diversas plataformas de busca científica. Os aspectos mais representativos da temática Gliceroquímica, como usos, formas de obtenção e propriedades gerais foram analisados em periódicos científicos referenciados e bem qualificados.

Após a realização da pesquisa bibliográfica, os artigos encontrados que versavam sobre o tema “Acetilação da Glicerina” foram descritos de forma detalhada com a proposta de estabelecer um estudo de caso mais definido e representativo, como também abrir um campo de discussão que permita estabelecer novas abordagens sintéticas para a obtenção dessa classe de composto orgânico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diante do exposto anteriormente, é possível perceber que a acetilação do glicerol a partir de reações de esterificação é uma das rotas da gliceroquímica que possui maior rentabilidade e destaque, bem como se apresenta em diversos estudos na atualidade, trazendo a realidade da síntese de produtos de grande interesse.

Nesse sentido, a literatura atual demonstra que a reutilização do glicerol como um reagente para produção de novos compostos com alto valor agregado é um processo atraente nas indústrias de conversão de biomassa e nas biorrefinarias, principalmente, quando o foco é a produção da triacetina (triacetato de glicerol), sempre levando em consideração a sua aplicação como ótimo aditivo para combustíveis, sendo que o processo de síntese desse produto, em especial, é de grande valia para o meio científico, uma vez que, nas fontes mais recentes, estudos tentam desenvolver métodos catalíticos mais eficientes, que tenham maior rendimento e boa seletividade para sua síntese direta (KARNJANAKOM *et. al.*, 2018).

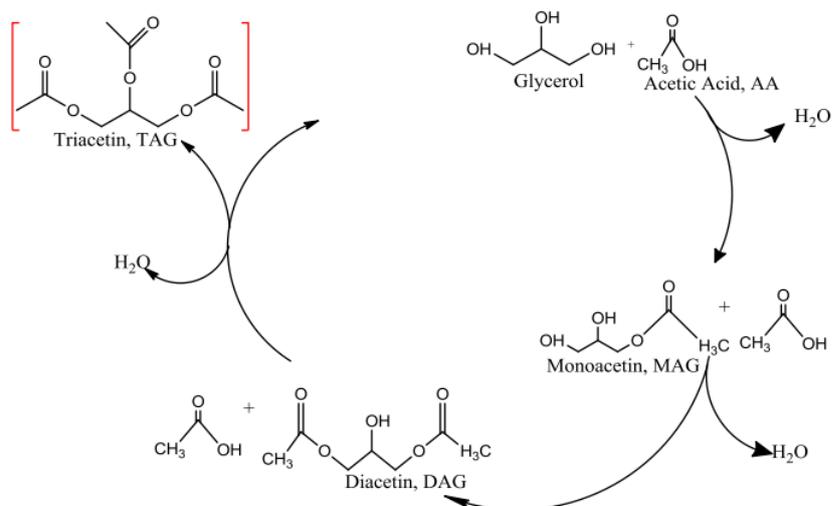
Considerando as pesquisas de estudos recentes, percebe-se que um dos fatores que mais influencia a síntese das acetinas são os catalisadores. Nessa perspectiva, na maioria dos processos de acetilação do glicerol são utilizadas substâncias catalíticas que se encontram na mesma fase dos reagentes (catálise homogênea), sendo que as mesmas, de modo geral, são ácidas e, o grau de acidez do catalisador define a seletividade na formação de uma das três acetinas características do uso do ácido acético na acetilação do glicerol. Tais estudos relatam que, o uso de tais catalisadores como, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, ácido p-toluenossulfônico e/ou ácidos iônicos líquidos, nos processos industriais causam muitos problemas de corrosão dos equipamentos, danos ambientais por sua toxicidade, como também dificuldades na sua recuperação e reciclagem, já que se encontram na mesma fase que os produtos e reagentes sobressalentes, sendo uma alternativa, o uso de catalisadores ácidos sólidos heterogêneos que conferem um bom rendimento da conversão do glicerol em acetinas através da reação de acetilação com ácido acético. Além do uso de catalisadores, é possível utilizar dispositivos físicos, como, por exemplo, o ultrassom, para auxiliar na conversão do glicerol em acetinas. O ultrassom, por sua vez, promove a turbulência e a circulação do meio reacional em microescala que gera uma diminuição na resistência de transferência de massa na presença de catalisadores heterogêneos derivados de ácidos sulfônicos que promovem a

sulfonação do glicerol, aumentando assim, a velocidade da reação e o rendimento do produto. O uso de catalisadores derivados de ácidos sulfônicos sob condições de 3,68mmol/g de acidez, à uma temperatura de 100°C, num tempo de reação de 150min para uma razão entre ácido acético e glicerol de 8:1, promove 100% de seletividade de produção de acetina, como também promove um bom rendimento na síntese do produto, sendo que tais catalisadores podem ser caracterizados como catalisadores verdes, que podem ser recuperados e reutilizados do 2º ao 10º ciclo de utilização em reações de glicerol em triacetina (KARNJANAKOM *et. al.*, 2018).

Um estudo recente de MUFRODI *et. al.* (2018), relata que a reação de acetilação do glicerol com anidrido acético sob altas temperaturas, entre 120°C e 135°C, com ou sem o uso de catalisadores sólidos ácidos, atinge seu equilíbrio em 30min. O estudo ainda faz menção do uso de outros reagentes diferentes do ácido acético, como acetona e sais de acetato, em diferentes proporções, para promoção da reação de esterificação do glicerol, frisando a utilização de catalisadores ácidos heterogêneos, dentre os quais se encontram àqueles derivados dos ácidos sulfônicos, que influenciam diretamente na seletividade e no rendimento da reação, sendo que é deixado em destaque que o tipo de catalisador, a temperatura, o tempo, a proporção entre reagentes e o mecanismo ou método reacional afetam diretamente nos resultados esperados para consolidação da acetilação do glicerol.

Nos estudos de OKOYE *et. al.* (2017), sobre os parâmetros cinéticos da reação de esterificação do glicerol, relata-se que a acetilação do glicerol recebe maior atenção dentre as rotas possíveis da gliceroquímica, pois produz ésteres que podem ser aplicados em muitos processos, sendo que os estudos recentes sobre essa reação de conversão do glicerol com ácido acético demonstram que a síntese da triacetina é preferível em relação a síntese de outros tipos de ésteres produzidos através dessa reação, porém sua seletividade é limitada por conta da resistência termodinâmica do processo e também do envenenamento da reação com a água formada durante as etapas de acetilação que, por sua vez, limita a transferência de massa e o processo de difusão dos reagentes, como é possível verificar na Figura 11.

Figura 11 – Mecanismo de acetilação completa do glicerol.



Fonte: Adaptado de OKOYE *et. al.*, 2017.

Nessa perspectiva, esse estudo descreve que os parâmetros como temperatura, razão molar, número de sítios ativos do catalisador e velocidade de agitação, influenciam diretamente na taxa da reação, ou seja, na sua velocidade, sendo que o estudo desses parâmetros é de suma importância para que os limites dos mesmos para essas reações de acetilação sejam determinados, valendo salientar que, os efeitos causados pelo aumento ou diminuição de tais parâmetros devem ser considerados, principalmente, no que diz respeito a temperatura, já que as reações para produção da triacetina são bastante endotérmicas, como também, no que diz respeito ao catalisador que, por sua vez, é colocada em foco, a possibilidade do uso de catalisadores heterogêneos ácidos que possuam a vantagem de reuso, ou seja, catalisadores que se encaixem nos parâmetros da química verde (OKOYE *et. al.*, 2017).

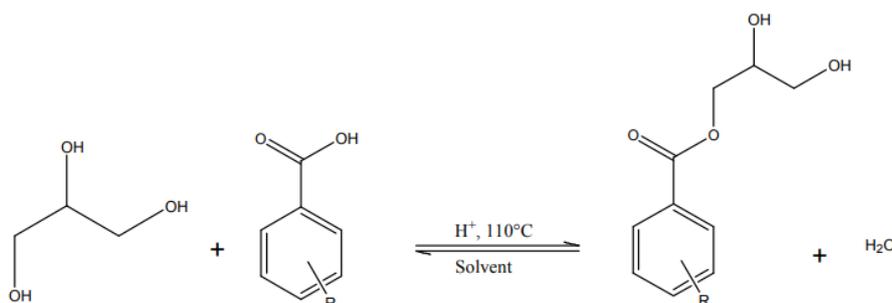
De um modo geral, os métodos atuais de acetilação do glicerol utilizam apenas o ácido acético ou seus derivados como o anidrido acético e os sais de acetato, ou ainda, reagentes como a acetona. Além desses reagentes, é possível proceder com a acetilação do glicerol com outros ácidos orgânicos de maior peso molecular, principalmente, aqueles que apresentem em sua estrutura química anéis aromáticos, como é o caso do ácido benzóico e seus derivados, como também outros como o ácido cinâmico e o ácido salicílico (KESHE *et. al.*, 2016).

Define-se, de acordo com esse estudo que, a reação de esterificação orgânica com ácidos carboxílicos aromáticos e glicerol pode ser feita na ausência de solventes

para obtenção de compostos mono-esterificados de forma seletiva e com altos rendimentos na presença de catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, sendo que estes últimos possuem uma maior conversão e rendimento do produto de interesse. Em seus experimentos, esse estudo faz uso de três catalisadores conhecidos: o ácido sulfúrico, o ácido metassulfônico e ainda uma resina denominada Amberlyst-15 que, por sua vez, é um derivado polimérico do ácido p-toluenossulfônico. Além dos catalisadores, é verificado o comportamento reacional em solventes como o tolueno, o dimetilssulfóxido e o excesso de glicerol no sistema reacional, considerando o ácido benzóico e o glicerol como reagentes principais em cinco diferentes proporções (4:1, 6:1, 8:1, 10:1 e 14:1), para um procedimento reacional a aproximadamente 110°C de temperatura, sob agitação e refluxo, repetindo o mesmo procedimento com ácido salicílico e aminobenzóico. Nesse sentido, o estudo comprova que a mono-acetilação com o uso dos três ácidos escolhidos para síntese dos acetatos aromáticos de glicerol, foi bem sucedida, sendo que a proporção de oito equivalentes de glicerol para um equivalente de ácido orgânico aromático (8:1), foi a que obteve maior eficiência e bons rendimentos, tanto com o uso da resina Amberlyst-15 quanto com o uso do ácido metassulfônico, como catalisadores nessa reação, em quantidades equivalentes a 5% dos reagentes de partida, sendo o excesso de glicerol o melhor método para auxiliar no aumento do rendimento em torno de 5 a 6 horas de procedimento reativo. Os monoésteres de glicerol, nesse caso, foram obtidos na utilização de todos os ácidos orgânicos aromáticos citados no estudo do presente autor (KESHE *et. al.*, 2016).

Na Figura 12, é possível verificar o mecanismo previsto da reação de mono-acetilação do glicerol com ácidos orgânicos aromáticos.

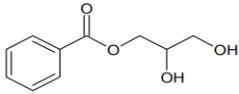
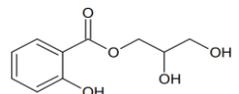
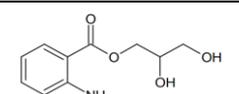
Figura 12 – Mono-acetilação do glicerol com ácidos orgânicos aromáticos.



Fonte: Adaptado de KESHE *et. al.*, 2016.

Na Tabela 4, verifica-se os produtos obtidos a partir do estudo de KESHE *et. al.* (2016) e também os parâmetros reacionais da síntese de cada um desses três produtos com um tempo de reação de 6hs a uma temperatura de 110°C.

Tabela 4 – Produtos da mono-acetilação do glicerol com ácidos aromáticos

Produto	Quantidade de catalisador (5% eq)	Quantidade de ácido	Rendimento (%)
	0,026g:0,000123mol	0,3g:0,00246mol	69
	0,023g:0,000108mol	0,3g:0,00217mol	68
	0,0234g:0,00011mol	0,3g:0,0022mol	66

Fonte: Adaptado de KESHE *et. al.*, 2016.

Os resultados demonstrados na Tabela 4, em relação as estruturas, foram comprovados por técnicas espectroscópicas de identificação de compostos orgânicos, como FTIR e ¹H-RMN.

Uma proposta semelhante a esse estudo, utilizando o ácido benzóico e/ou ácido cinâmico, para acetilação do glicerol, é a utilização de catalisadores ácidos pouco agressivos ao meio ambiente como, por exemplo, o ácido sulfâmico que, por sua vez, é um ácido fraco, não volátil, não corrosivo e de baixo custo, considerado um catalisador eficiente verde (SILVA, 2015). Nesse procedimento, o solvente no meio reacional também não é necessário, porém, o reagente limitante ou em menor quantidade seria o glicerol que provavelmente reagiria com o ácido escolhido em proporções equivalentes forçando a substituição de uma, duas ou de todas as hidroxilas presentes no glicerol, com a formação de mono, di e triacetatos de glicerol com anéis aromáticos em sua estrutura, sendo que tal reação possui grande potencial e se encaixa em princípios da Química Verde, obedecendo a critérios como a ausência de solventes, o uso de catalisadores mais baratos, o uso de métodos alternativos para produção de compostos químicos e, ainda, a utilização de insumos ou de rejeitos para novos fins e com agregação de valor.

5. CONCLUSÃO

Pode-se considerar através do presente estudo, que teve por objetivo fazer um levantamento bibliográfico acerca das aplicações atuais e das potenciais inovações no uso do glicerol que, o mesmo possui uma grande aplicabilidade quando utilizado como reagente, haja vista que, quando utiliza-se os estudos e as reações que estão englobadas na gliceroquímica, percebe-se que esse pode ser transformado em novos produtos que possuem um alto valor agregado que podem ser empregados nos mais diversos setores industriais.

Nesse sentido, justifica-se a importância da síntese de novos produtos, como àqueles que derivam de reações de acetilação e/ou esterificação do glicerol, pois, esse insumo se encontra em quantidades cada vez maiores por conta da crescente indústria do biodiesel que desde 2005 é impulsionada para que esse produto seja um substituto do diesel (um combustível fóssil, derivado do petróleo e que lança altas cargas de poluentes no ar atmosférico).

Além disso, as rotas da gliceroquímica, principalmente, a acetilação do glicerol, considerando os estudos atuais de vários autores que norteiam essa pesquisa, demonstram que a síntese de acetatos de glicerol obedece aos termos da Química Verde, ou seja, não faz uso de solventes, busca mecanismos de reações e utilização de reagentes e catalisadores de baixo custo, bem como, atenta para o desenvolvimento de métodos alternativos para transformação de matérias-primas.

Nessa perspectiva, uma proposta recente do uso de catalisadores não convencionais, como é o caso do ácido sulfâmico que, por sua vez, é um ácido fraco, não volátil, não corrosivo e de baixo custo, considerado um catalisador verde eficiente, vem se tornando cada vez mais estudada, como também a utilização de ácidos orgânicos de maior peso molecular e que possuem anéis aromáticos em sua estrutura.

Por fim, pode-se levar em consideração um estudo mais aprofundando da reação de acetilação do glicerol, bem como o aprimoramento das condições e parâmetros reacionais para que haja uma maior formação de produtos nesse tipo de síntese, influenciando diretamente no seu rendimento, sendo possível, o estudo dos produtos formados através de métodos espectroscópicos de identificação de compostos orgânicos para caracterizar as estruturas das substâncias formadas, como também, definir as suas aplicações e atividades.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. A. S.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P. Glicerol: Bioconversão e novas tecnologias. **Anais VII SIMPROD**, V. 1, p. 481-488, 2015.
- ALARCON, R. T. **Desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, visando obtenção de materiais de interesse tecnológico**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2018.
- ANDRADE, T. S.; SOUZA, M. M. V.; MANFRO, R. L. Hidrogenólise do glicerol a propilenoglicol em meio básico utilizando catalisador de Ni-Cu suportado em zeólita Y. **Anais 20º CBCat**, 2019.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.
- CALVET, A. P. S. **Aproveitamento do co-produto do biodiesel (glicerol) para a produção de acetais**. 2015. Monografia (Graduação em Química Bacharelado) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.
- CARVALHO, M. A. G.; CEOLATO, T. A. **Esterificação de glicerina industrial**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação – Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.
- FERNANDES, J. O. **Estudo da estabilidade de zeólitas do tipo HZSM-5 na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2018.
- FIUZA JR, R. A. **Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2012.
- GOMES, J. T. S. **Produção seletiva de mono, di e tri acetatos de glicerol via catálise homogênea**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.
- JORRÍN, M. M. **Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- KARNJANAKOM, S.; MANEECHAKR, P.; SAMART, C.; GUAN, G. Ultrasound-assisted acetylation of glycerol for triacetin production over green catalyst: A liquid biofuel candidate. **Energy Conversion and Management**, V. 173, p. 262-270, 2018.
- KESHE, M.; MERZA, J.; KARAM, A. Studying the Optimum Reaction Conditions for Organic Esterification of Glycerol to Benzoic Acid and Some Devices by Using Ecofriendly Media. **Chemistry and Materials Reserch**, V. 8, p 48-54, 2016.
- LEMOS, C. O. T. **Estudo da eterificação catalítica de glicerol em reator contínuo**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

- LEONETI, A. B.; LEONETI, V. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, V. 45, p. 138-145, 2012.
- LIMA, D. S. **Conversão catalítica do glicerol**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- LOPES, D. V. M. **Acetilação catalítica de compostos polihidroxiados (glicerina) com obtenção de ésteres de glicerol**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- MORAIS, E. M. **Acetilação seletiva do glicerol utilizando sais de imidazólio como catalisadores ácidos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, V. 13, p. 01-09, 2012.
- MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. **Revista Virtual de Química**, V. 9, p. 135-149, 2017.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, V. 32, p. 639-648, 2009.
- MUFRODI, Z.; BUDIMAN, A.; PURWONO, S. Operation Conditions In Syntesize of Bioaditive From Glycerol as By-product Biodiesel: A Review. **Energy Procedia**, V. 145, p. 434-439, 2018.
- OKEYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 74, p. 387-401, 2017.
- OLIVEIRA, T. Y. B. **Oxidação do glicerol com íons prata em baixas temperaturas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- PASTORE, G. **Glycerol valorization: Towards a biorefinery**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Industrial Engineering Faculty, Politecnico di Milano, Milano, 2017.
- PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, V. 5, p. 519-537, 2016.
- PEREIRA, V. M. S. **Estudo de processos para a obtenção de triacetina a partir de glicerol**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.
- PINHEIRO, R. S.; CÉZAR, A. S.; BATALHA, M. O. Levantamento tecnológico sobre o estado da arte da glicerina: um co-produto do biodiesel. **Anais XXX ENEGEP**, V. 1, p. 01-13, 2010.
- SANTANA, K. V.; MORORÓ, M. C. C.; MANHKE, L. C.; FREITAS, J. H. E. S.; NASCIMENTO, A. E. Glicerol residual da produção de biodiesel e suas aplicações

industriais por vias químicas e biotecnológicas. **Anais VII CONGEA**, V. 1, p. 01-05, 2016.

SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina – Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano**. 2009.

Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SANTOS, B. F. **Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para Produção de Glicóis (1,2-Propanodiol e Etilenoglicol)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SANTOS, M. V.; SOUZA, M. M. V.; MANFRO, R. L. Síntese de acroleína a partir da desidratação do glicerol empregando catalisadores de heteropoliácido suportado em zeólita USY. **Anais 20º CBCat**, 2019.

SILVA, F. L. R. R. **Levantamento e proposta de metodologia para identificação dos produtos de glicerol e etanol**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química do Petróleo) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SILVA, L. C. **Síntese e reatividade de derivados de quinoxalina visando aplicações como quimiossensores e estudo cinético por análise de imagens**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SOARES, C. H. M. **Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante com produção contínua dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SOUZA, M. G. **Levantamento teórico sobre a eterificação do glicerol**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

TAN, H. W.; ABDUL, A. A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 27, p. 118-127, 2013.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, V. 5, p. 106-116, 2013.