

**Autora: Luana Vernier**

Série: segunda (2017) do Ensino Médio

Prof.: Alexandre A. Vicente, Daniela C. Barsotti

Colégio: Puríssimo Coração de Maria

Cidade: Rio Claro

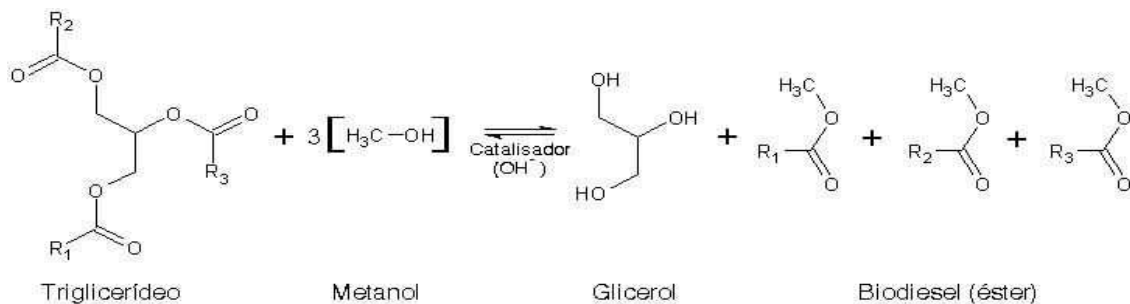
## A química sustentável da glicerina

“**Sustentare**” é uma palavra de origem latim, que traduzida para o português significa sustentabilidade. Este termo foi criado pela ONU em 1987 e é definido como sendo: **“o uso sustentável de recursos naturais, de modo que as necessidades atuais sejam supridas e que as necessidades das gerações futuras possam ser atendidas também”**. Em outras palavras, pode-se dizer que sustentabilidade é uma característica que permite a um sistema ou processo se manter por um período de tempo<sup>1</sup>, sendo este idealmente de longo prazo.

Principalmente nos dias atuais, a concretização real da sustentabilidade é uma necessidade premente, uma vez que a ocorrência de alarmantes índices de poluição observados em todo o nosso planeta – por exemplo: o aquecimento global e a chuva ácida, provocados pelo excesso de gases estufa (GEEs) liberados na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural; a poluição dos mares, de rios e do solo pelo descarte do lixo de forma inadequada e sem o devido tratamento, assim como do esgoto doméstico e industrial; o desmatamento e a destruição dos mais variados habitats naturais e o risco real do esgotamento das fontes não renováveis de energia e de matérias-primas a curto prazo – demonstram que se algo não for feito neste instante, a manutenção das gerações futuras bem como de todos os demais seres vivos e do próprio planeta Terra estarão seriamente ameaçados.

A Química, mais uma vez, é convocada para atuar na busca de soluções adequadas e viáveis para a concretização do almejado desenvolvimento sustentável. Dessa forma, o uso de biomassas bem como o desenvolvimento de processos químicos menos poluentes aos seres humanos e ao meio ambiente, por meio das chamadas biorrefinarias, mostram-se como uma viável solução para isso. Podemos definir biomassa<sup>2</sup> como toda matéria de origem orgânica (obtida a partir de qualquer vegetal ou animal) que possa servir de substituto aos produtos fósseis tanto na geração de energia como fonte de matéria-prima para as mais diferentes indústrias, as quais se incluem as indústrias químicas. Poderíamos citar como exemplos de biomassas a cana de açúcar, a madeira e os óleos vegetais. Em resumo, as biorrefinarias podem ser definidas como indústrias que convertem a biomassa em energia, biocombustíveis, alimentos e/ou em insumos químicos.<sup>3</sup>

O uso das biorrefinarias para a obtenção de produtos como no caso do etanol e do biodiesel, já é uma realidade em nosso país. Desde a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), em 2004, pelo Governo Federal, o uso do biodiesel como um componente da matriz energética brasileira, mais especificamente em adição ao diesel comum, vem crescendo cada dia mais. Além de ser uma interessante alternativa do ponto de ambiental, a produção do biodiesel pode se tornar uma importante fonte de matéria-prima para as indústrias químicas graças à glicerina ou glicerol, coproduto da síntese do biodiesel (figura 1).<sup>4,5</sup>



A glicerina que quimicamente é definida como um triálcool de cadeia alifática e muito solúvel em água, devido à formação de pontes de hidrogênio entre seus os grupos hidroxilas (-OH) e as moléculas de água, pode se tornar uma interessante fonte de matéria-prima para a obtenção de substâncias mais nobres, isto é, que poderão ser aproveitadas pelas indústrias químicas na preparação de produtos com maior valor agregado como medicamentos, plásticos, corantes etc. Algumas dessas substâncias são: acroleína, epícloridrina, ácido acrílico, glicol, poligliceróis, poliésteres, gliceraldeído, 1,2-propanodiol etc., por via química (reações químicas tradicionais). Já por via biológica, com o uso de microrganismos ou enzimas, temos: ácido cítrico, ácido succínico, ácido propiônico etc.<sup>6,7</sup>

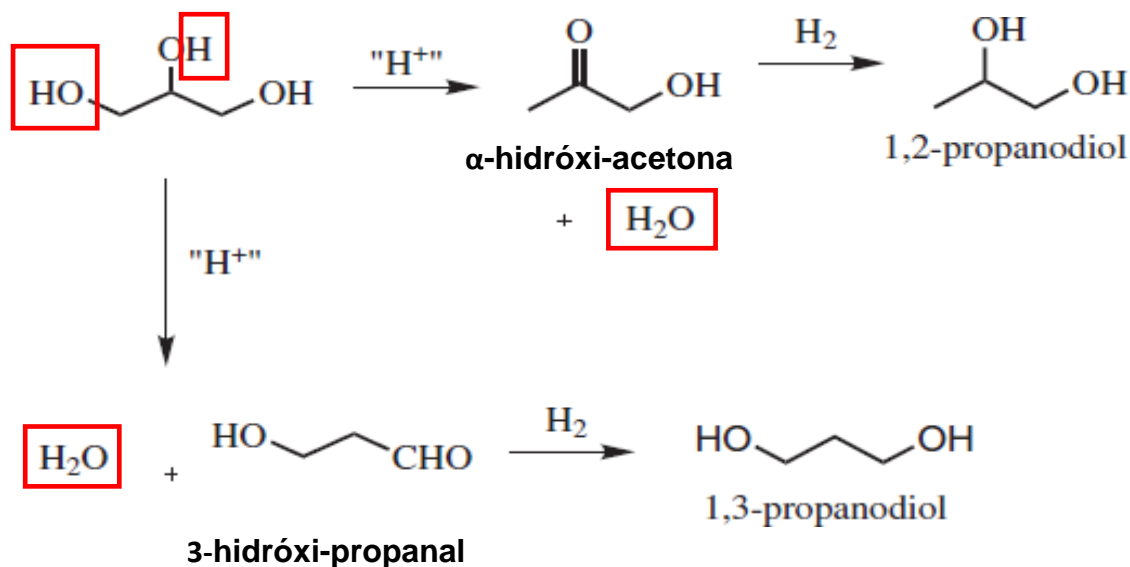
A utilização de biomassas como, por exemplo: óleo de coco, de palma, de dendê, de mamona, enfim, dos óleos vegetais em geral para a fabricação do biodiesel trouxe inúmeras vantagens para a sociedade atual.<sup>7</sup> Do ponto de vista ambiental, além de ser uma fonte de combustível renovável e menos poluente, pois não libera óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) para a atmosfera como ocorrem com os derivados do petróleo, o cultivo dessas também contribui para a redução da quantidade de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) por meio de sua absorção da atmosfera pelo processo da fotossíntese. Do ponto de vista social e econômico, apresenta-se também como uma ótima oportunidade pela incorporação de uma nova e segura fonte de renda para os pequenos agricultores.<sup>7</sup>

Para termos ideia do potencial desse mercado, em 2013, a fabricação do biodiesel gerou aproximadamente 350 mil toneladas de glicerina.<sup>8</sup> Contudo, estimativas atualizadas projetam para 2019 um valor acima de 400 mil toneladas.<sup>8</sup> Desse valor, cerca 40 mil toneladas serão consumidas pelo mercado interno sobrando mais de 350 mil, as quais em sua grande parte continuarão sendo destinadas para a exportação. Já o excedente de glicerina que não segue para a exportação está se tornando um grave problema para as indústrias químicas e para o meio ambiente. Para as indústrias, a grande disponibilidade de glicerina no mercado praticamente inviabilizará sua produção devido aos baixos preços – lei da oferta e da procura.<sup>8</sup> Para o meio ambiente, como no país não há uma lei específica para o descarte da glicerina, duas formas de descarte são possíveis: o despejo em rios ou a combustão. No entanto, ambas as formas geram graves problemas ambientais, uma vez que sua degradação nos rios irá consumir grandes quantidades de gás oxigênio (alta demanda química de oxigênio – DBO) e a sua queima, a liberação de compostos cancerígenos para a atmosfera.<sup>8</sup>

Desse modo, com o objetivo de dar ao glicerol fins mais nobre, muitos pesquisadores vêm estudando a sua conversão em produtos químicos de elevado valor econômico. Nesse trabalho

destacamos a produção do 1,2 e 1,3-propanodiol e do ácido acrílico.<sup>6,7,8</sup>

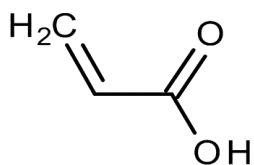
A síntese do 1,2 ou do 1,3-propanodiol a partir do glicerol pode ser feita realizando a sua hidrogenólise (reação com hidrogênio), na temperatura de 180 °C e com pressões da ordem de 80 barr.<sup>7,8</sup> Nesse processo, utiliza-se também de catalisadores como o cobre, paládio ou rutênio suportados em óxido de zinco (ZnO), carvão ativo (C) ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O solvente para a síntese é a água.<sup>7,8</sup> Um possível mecanismo para a formação de tais produtos está equacionado a seguir:



Na primeira etapa do processo observa-se a perda de moléculas de água (desidratação) a partir das hidroxilas presentes no glicerol. Se a molécula de água formada envolver o grupo hidroxila (-OH) da extremidade da cadeia e o átomo de hidrogênio da hidroxila central, haverá a formação do acetol (α-hidroxi-acetona). No entanto, se houver a perda da hidroxila do carbono central e o hidrogênio da hidroxila terminal, haverá a formação do 3-hidroxi-propanal. Em seguida, na presença de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), haverá a redução da cetona em um álcool secundário e do aldeído, em álcool primário, formando respectivamente o 1,2 e o 1,3-propanodiol.<sup>7</sup>

O 1,2-propanodiol obtido tem suas principais aplicações como anti-congelante e na preparação de polímeros. Já o 1,3-propanodiol pode ser utilizado para a produção de inúmeros compostos de diversificadas aplicações como fibras sintéticas, tintas, lubrificantes, anti-congelante e até cosméticos.<sup>7,8</sup>

Partindo-se do glicerol, outro importante produto que poderia ser obtido é o ácido acrílico ou ácido propenoico, cuja fórmula está mostrada abaixo. O ácido acrílico, por sua vez, é muito



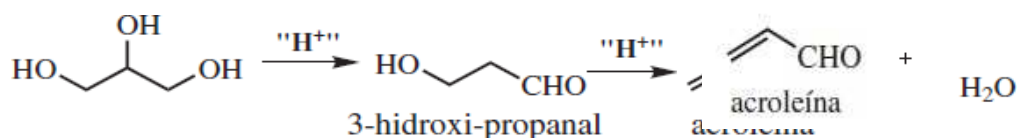
utilizado para a produção de polímeros superabsorventes, os quais são empregados em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos entre outros. <sup>7</sup> Além de inúmeras aplicações, o desenvolvimento de um processo de produção do ácido acrílico a partir da glicerina seria muito bem-vindo devido ao fato de não termos

### Ácidoacrílico

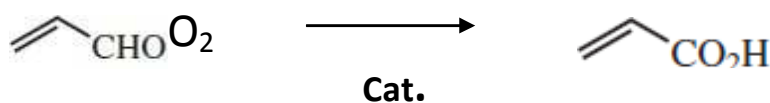
nenhuma indústria estabelecida no país e a grande economia de divisas que seria obtida ao deixarmos de importá-lo. <sup>7</sup>

As reações envolvidas para a obtenção do ácido acrílico a partir do glicerol são as seguintes:

1º) **Desidratação da glicerina.** Nessa primeira etapa na presença de um ácido forte como o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), na temperatura de 300°C, pressões elevadas e de catalisadores, a solução aquosa de glicerol é transformada em acroleína. <sup>7</sup> Primeiramente, podemos observar a perda de uma molécula de água com a formação do grupo aldeído (-CHO) em uma das pontas da cadeia. Em seguida, outra molécula de água é retirada do intermediário da reação (3-hidroxi-propanal), resultando na formação de uma ligação dupla entre os átomos de carbono da outra extremidade da cadeia (acroleína). <sup>7</sup>



2º) **Oxidação catalítica da acroleína.** Na segunda etapa, a acroleína tem o seu grupo aldeído oxidado a ácido carboxílico (-COOH) na presença de ar (O<sub>2</sub>) e de catalisadores (óxidos mistos de vanádio e de molibdênio), resultando assim no ácido acrílico. <sup>7</sup>



Segundo os pesquisadores, o processo ideal para a produção do ácido acrílico a partir da glicerina envolveria a sua obtenção em uma única etapa. Isto seria possível com o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais, isto é, que possam desidratar seletivamente o glicerol a acroleína seguida da sua oxidação a ácido acrílico. <sup>7</sup>

O grande volume de glicerina produzido junto com o biodiesel tornou a mesma uma matéria-prima abundante e de baixo custo. Além de ser proveniente de fontes renováveis, o uso da glicerina para a obtenção de inúmeras substâncias que são intermediárias de processos de produção de alto valor agregado vem ganhando cada vez mais destaque nas pesquisas em todo o mundo. Com o aperfeiçoamento desses processos, a glicerina se apresenta como uma promissora substituta do petróleo e que a curto prazo poderá contribuir para o desenvolvimento

de uma indústria química menos agressiva ao meio ambiente e aos seres humanos.

#### **BIBLIOGRAFIA:**

1. Sustentabilidade. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Sustentabilidade#Hist.C3.B3ria>
2. Biomassa. [https://www.google.com.br/search?q=biomassa&rlz=1C1GGRV\\_enBR751BR751&oq=biomassa&aqs=chrome.0.69i59j0l5.1935j0j1&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com.br/search?q=biomassa&rlz=1C1GGRV_enBR751BR751&oq=biomassa&aqs=chrome.0.69i59j0l5.1935j0j1&sourceid=chrome&ie=UTF-8)
3. Alvim, J.C.; Alvim, F.A.L.S.; Sales, V.H.G.; Sales, P.V.G.; Oliveira, E.M.; Costa, A.C.R.; Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. *J. Bioen. Food Sci*, 01 (3):61-77,2014. [https://www.researchgate.net/publication/270571972\\_Biorrefinarias\\_Conceitos\\_classificacao\\_materias\\_primas\\_e\\_produtos](https://www.researchgate.net/publication/270571972_Biorrefinarias_Conceitos_classificacao_materias_primas_e_produtos)
4. Glicerol. [https://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol#Produ.C3.A7.C3.A3o\\_de\\_Glicerol](https://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol#Produ.C3.A7.C3.A3o_de_Glicerol)
5. Biodiesel. <https://www.infoescola.com/quimica/biodiesel/>
6. Rodrigues, J.A.R.; Do engenho à biorrefinaria. a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1242-1254, 2011. [http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=4370](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4370)
7. 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. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009. [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300008&script=sci\\_abstract&tlng=es](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300008&script=sci_abstract&tlng=es)
8. Peiter, G.C.; Alves, H.J; Seqinel, R.; Bautitz, I.R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energia Renováveis*. <http://revistas.ufpr.br/rber/article/view/46501>