
MONITORAMENTO TECNOLÓGICO RELATIVO A PROCESSOS E PRODUTOS DA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

Camila Santana Carriço*, Fernanda Teixeira Cruz, Camila Abreu Teles, Raildo Alves Fiuza Júnior

*Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Ondina CEP: 40170-280
(*camila.quimica@yahoo.com.br)*

RESUMO

O glicerol é um coproduto da produção de biodiesel, e por este motivo, estudos com objetivo de transformá-lo em produtos de maior interesse industrial e econômico vem sendo desenvolvidos, de modo a valorizar a produção do biocombustível. A desidratação do glicerol é rota de aproveitamento muito interessante, pois seus produtos de reação têm alto valor agregado e tem diversas aplicações na indústria. Desde a década de 20 observa-se o depósito de patentes envolvendo a desidratação do glicerol, principalmente na última década. Países como Japão, China, Reino Unido e Estados Unidos, por serem grandes produtores de biodiesel e/ou se preocuparem com energia limpa, vem depositando um grande número de patentes acerca deste tema. As empresas Nippon Catalytic Chem Ind (Japão) e a Arkema France (França) são as principais responsáveis pelo depósito de patentes, cujo principal produto de interesse é a acroleína, um aldeído acíclico de alto valor agregado.

Palavras Chave: glicerol, desidratação.

ABSTRACT

Glycerol is a by-product of the biodiesel production, and for this reason, some studies are being performed to transform it into valuable products to industrial and economic interest in order to add value to biofuel production. Glycerol dehydration is a very interesting route, which produces high added value that enable many industrial applications. Since the 20s is observed the deposit of patents with dehydration of glycerol, especially in the last decade. Japan, China, United Kingdom and United States are some countries interested in this technology, since they are biodiesel producers and / or concerned with clean energy, having a large number of patent applications. Nippon Catalytic Chem Ind (Japan) and Arkema France (France) companies are primarily responsible for patenting, and their main product of interest is acrolein, an aldehyde acyclic with high value added.

Key Word: glycerol, dehydration.

Área tecnológica: Energias Renováveis

INTRODUÇÃO

Os combustíveis de origem fóssil, como o diesel, além de emitir grande quantidade de gases poluentes, são esgotáveis e suas maiores jazidas se localizam em regiões politicamente conturbadas, o que provoca constantes variações em seu preço. Segundo dados na Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2010), o Brasil em 2010 importou cerca de 48 milhões de barris de petróleo equivalentes em óleo diesel, ao custo de US\$ 4,332 bilhões. Por este motivo, a busca por combustíveis alternativos menos poluentes, mais econômicos e que possam ser produzidos localmente, gerando empregos e renda é cada vez mais estimulada e nesse contexto, uma alternativa que se tem destacado é o uso de biocombustíveis, combustíveis que podem ser obtidos através de fontes de energia renováveis de origem vegetal ou animal.

O biodiesel é um biocombustível que tem sido amplamente utilizado como combustível por ser obtido a partir de óleos vegetais, gordura animal ou plantas oleaginosas, além de sua não toxicidade e biodegradabilidade, sendo assim uma alternativa ambientalmente amigável ao uso do diesel derivado do petróleo. O glicerol é gerado como coproduto da reação de transesterificação, o qual 10 m³ de são obtidos a cada 90 m³ de biodiesel produzido (GONÇALVES et al., 2008). Desta forma, o aproveitamento deste glicerol excedente da produção de biodiesel tem sido alvo de pesquisa em diversas áreas, com intuito de transformá-lo em produtos de maior interesse industrial e econômico.

O glicerol pode ser convertido a diversos produtos por processos de conversão catalítica como a esterificação, transesterificação, eterificação, oxidação, acetalização, pirólise, desidratação, entre outros (MOTA; PESTANA, 2011). Dentre os diversos processos de conversão do glicerol destaca-se a desidratação, que produz diversos produtos, como acroleína, acetaldeído, 1-hidroxiacetona, acetona, propanal, ácido acético, ácido acrílico, que são majoritariamente produtos de grande interesse industrial. É importante destacar que o principal produto de desidratação do glicerol é a acroleína, um composto de grande interesse da Química Fina, podendo ser utilizada como herbicida matéria-prima para a produção de ácido acrílico, produtos farmacêuticos, fibras, polímeros, detergentes e super absorventes. (KATRYNIOK et al., 2010)

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo de monitoramento tecnológico para avaliar o panorama mundial da desidratação do glicerol para o aproveitamento desta matéria-prima excedente da produção de biodiesel, além dos produtos relacionados sobre aspectos relevantes deste tema através de dados coletados em documentos de patentes.

DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

O glicerol é produzido por via fermentativa ou química. A produção por síntese microbiana é feita pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica (JENNINGS et al., 1984). Já o glicerol obtido via síntese química é obtido como subproduto da produção do propileno de ésteres alquílicos (biodiesel). O glicerol, coproduto da reação de produção de biodiesel, tem uma vasta quantidade de reações químicas objetivando o aproveitamento desta matéria-prima para uma variedade de processos industriais. Uma das rotas mais práticas de transformação do glicerol é a desidratação, cujos principais produtos obtidos são acroleína e acetol, que além de serem facilmente obtidos, tem alto valor agregado e possuem uma diversa aplicação na indústria. A reação de desidratação do glicerol pode ser usualmente realizada pelo aquecimento do glicerol de 250 a

300°C. A utilização de catalisadores ácidos favorece a seletividade aos produtos de interesse, além de reduzir a energia de ativação do sistema (MOTA; PESTANA, 2011).

ESCOPO

O estudo de monitoramento tecnológico foi realizado no Banco de patentes do escritório europeu (EPO - Espacenet) através de uma pesquisa de varredura dos assuntos abordados neste trabalho. As palavras-chaves utilizadas foram glycer* e dehydrat* e os códigos da classificação internacional de patentes, B01J e C07C, correspondentes a Processos Químicos ou Físicos e Compostos Acíclicos ou Carbocíclicos, respectivamente. Combinando as palavras-chaves e o código B01J foram encontradas 345 patentes, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Número de patentes identificadas relacionadas à desidratação do glicerol de acordo com as palavras-chaves e códigos utilizados. Fonte: Autoria própria.

Palavra Chave		Códigos		Espacenet
glycer*	dehydrat*	B01J	C07C	
X				60.731
	X			73.295
X	X			1.414
X		X		1.980
X			X	5.613
X	X	X		115
X	X		X	345

B01J - Processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral

C07C - Compostos acíclicos ou carbocíclicos

Das 345 patentes encontradas, apenas 223 foram analisadas, devido à duplicação de alguns resultados quando a pesquisa foi realizada, e os dados obtidos foram avaliados para o tratamento estatístico apresentado na referida prospecção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desde a década de 20 observa-se o depósito de patentes envolvendo a desidratação do glicerol, que tem crescido consideravelmente na última década, conforme ilustrado na Figura 1. Uma mudança no foco dos trabalhos e nos produtos reacionais foi percebida com a evolução anual de depósitos de patentes neste tema. Inicialmente, eram estudadas tecnologias de purificação do glicerol e seu aproveitamento como coproduto da produção de biodiesel, enquanto nas últimas décadas, aumentou-se o enfoque na produção de acroleína e ácido acrílico, e alguns outros produtos de maior valor agregado.

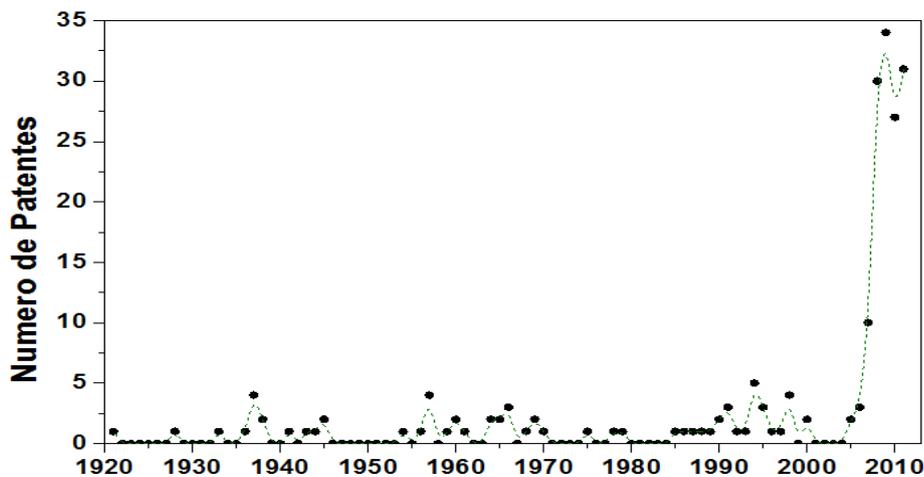


Figura 1. Evolução do depósito de patentes relacionados à desidratação do glicerol por ano. Fonte: Autoria própria.

A Figura 2 relaciona o número de documentos de patentes depositados relacionados à desidratação do glicerol por país/região de origem (deposito). Os maiores produtores de patentes são Japão, China, Reino Unido e Estados Unidos, por serem grandes produtores de biodiesel e/ou se preocuparem com energia limpa. Observou-se que o interesse destes países é principalmente na produção de acroleína e ácido acrílico. O Brasil, em parceria com outros países, participou de 7 destes estudos, no entanto, estas patentes foram depositadas nos Estados Unidos, França e Reino Unido.

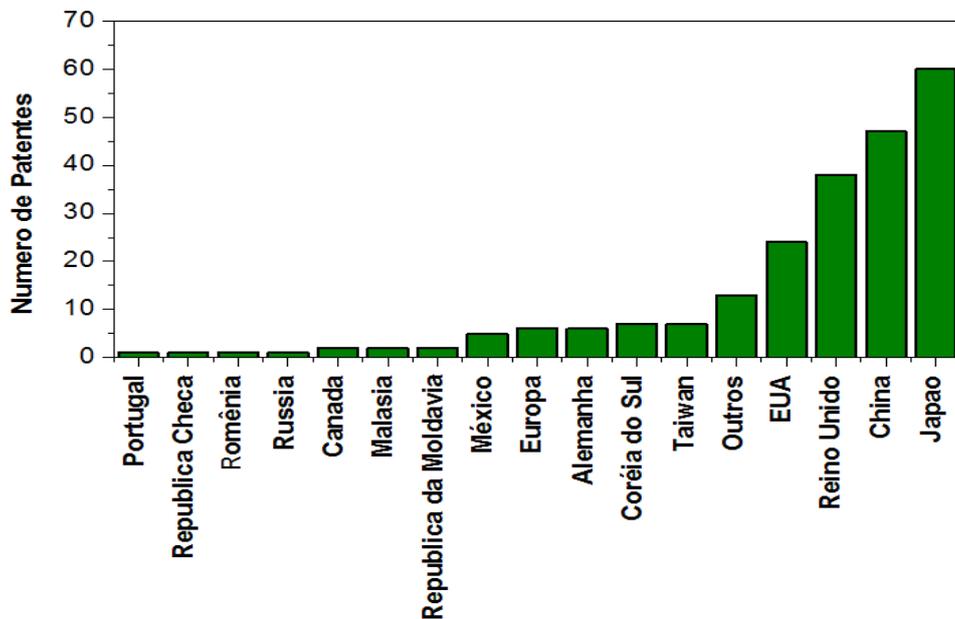


Figura 2. Distribuição do depósito de patentes relacionados à desidratação do glicerol por país. Fonte: Autoria própria.

As investigações são realizadas majoritariamente por empresas, representando quase 90% dos depósitos, como mostrado na Figura 3, porém, apesar da pesquisa na academia ainda ser não tão significativa, foi observado que está progredindo nos últimos 10 anos.

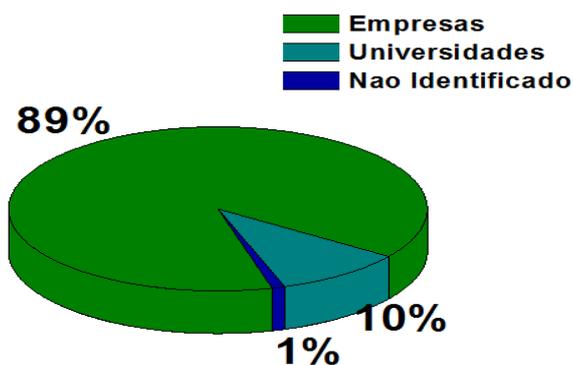


Figura 3. Distribuição dos depósitos de patentes relacionados à desidratação do glicerol por natureza do depositante. Fonte: Autoria própria.

As principais empresas que realizam o procedimento de desidratação do glicerol são a Nippon Catalytic Chem Ind (Japão) e a Arkema France (França), e percebeu-se uma grande variedade de empresas e universidades do Japão envolvidas em atividades com a desidratação do glicerol (Figura 4).

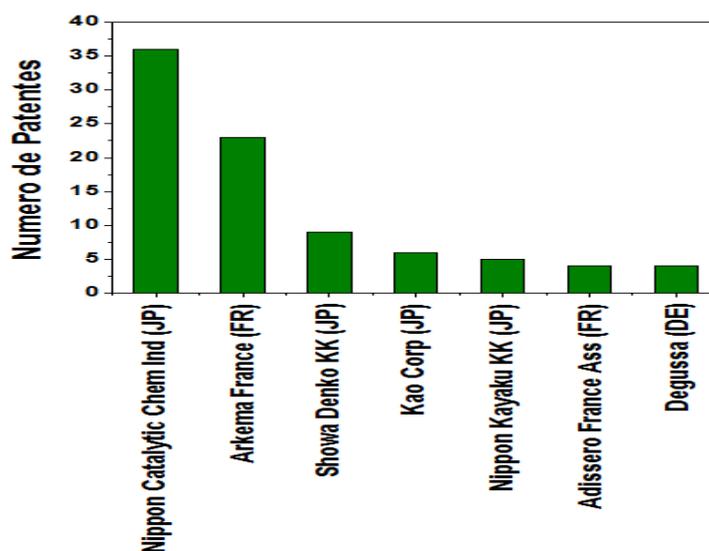


Figura 4. Distribuição dos depósitos de patentes relacionados à desidratação do glicerol por empresa depositante. Fonte: Autoria própria.

O pesquisador francês Jean-Luc Dubois, assessor da empresa Arkema France, é o pesquisador com maior destaque na produção de relacionadas à desidratação de glicerol, tendo parceria com pesquisadores do Japão, Alemanha e China, conforme ilustrado na Figura 5. Além dele, o pesquisador Takanori Aoki é responsável pelo maior número de patentes relacionadas à desidratação do glicerol no Japão.

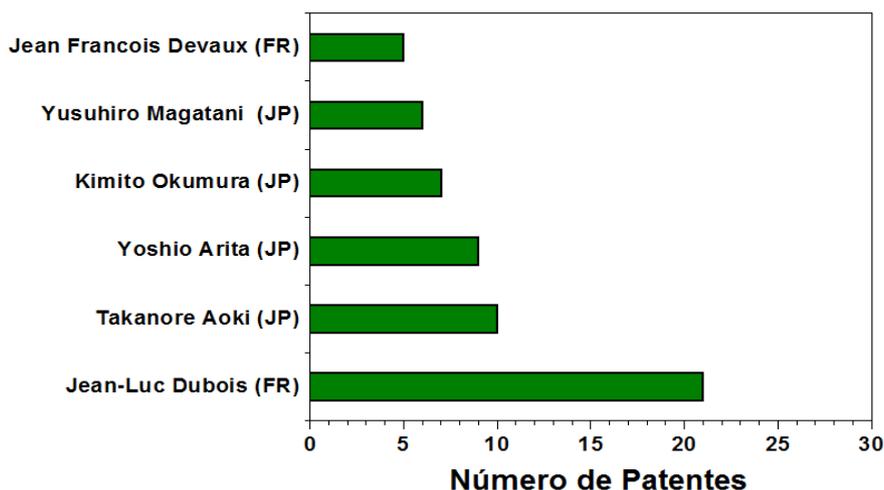


Figura 5. Distribuição dos depósitos de patentes relacionados à desidratação do glicerol por inventor. Fonte: Autoria própria.

O principal produto da desidratação do glicerol é a acroleína, um aldeído α,β -insaturado altamente eletrofílico utilizado como herbicida, matéria-prima para a produção de ácido acrílico, medicamentos, tratamento de fibras, síntese de polímeros super absorventes, detergentes, entre outras finalidades, o qual obteve maior quantidade de patentes publicadas com enfoque na sua produção (ADKIN; HARTUNG, 1941). Além de sua ampla aplicação na indústria, supõe-se que a tecnologia de síntese deste produto seja foco de diversas investigações seja pelo seu alto valor agregado.

Outro produto da desidratação do glicerol, o acetol, obteve apenas 4 patentes com estudo na sua produção. O ácido acrílico, obtido através da oxidação da acroleína, foi o segundo produto de maior interesse nas patentes relacionadas à desidratação do glicerol. Observou-se também algumas patentes investigando os processos de purificação do glicerol obtido como coproduto da produção de biodiesel. Muitos outros produtos como acetatos, acrilatos e alcoóis, dentre outros, também foram produzidos através da desidratação do glicerol, no entanto em menor quantidade.

A Figura 7 mostra a distribuição de patentes por códigos segundo a Classificação Internacional de Patentes, conhecida pela sigla IPC (International Patent Classification). Observou-se uma maior incidência do código C07C do que B01J e suas respectivas classificações derivadas. Percebeu-se uma maior incidência do código C07C45, que corresponde à preparação de compostos tendo (C=O) ligados somente a átomos de carbono ou de hidrogênio/preparação de quelatos desses compostos.

Esta classificação em maior quantidade está em concordância com os dados ilustrados anteriormente sobre os produtos de maior interesse na reação de desidratação do glicerol, os quais

possuem o grupo carbonila. Pelo mesmo motivo, o código C07C47 também aparece em grande quantidade, e corresponde a compostos tendo grupos CHO, visto que o produto de reação em maior quantidade nas patentes, a acroleína, é um aldeído.

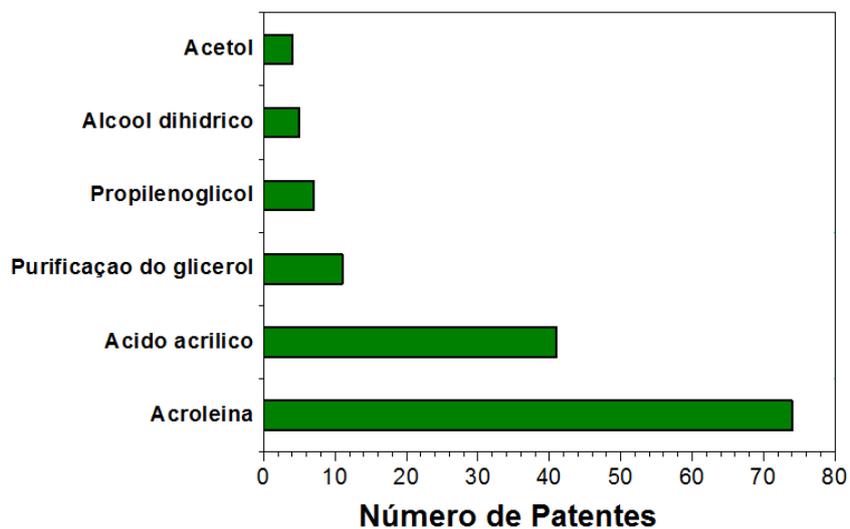


Figura 6. Distribuição dos depósitos de patentes relacionados à desidratação do glicerol por produtos. Fonte: Autoria própria.

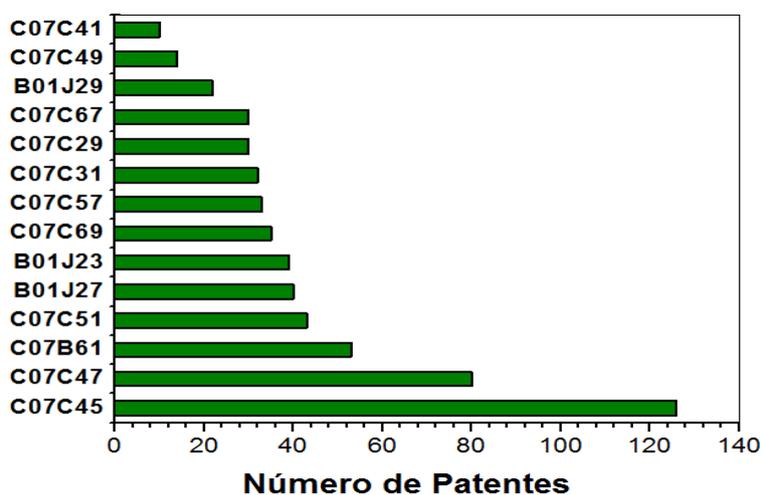


Figura 7. Distribuição dos depósitos de patentes relacionados à desidratação do glicerol por códigos. Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

A reação de desidratação do glicerol vem sendo alvo de investigação desde a década de 20 e cresce consideravelmente a cada ano em diversas partes do mundo. O país com maior desenvolvimento tecnológico nesta área é o Japão, cuja massa crítica desta área de desenvolvimento está neste país por ter a maior quantidade de pesquisadores no ramo de pesquisa de desidratação do glicerol.

A maior parte das patentes nesta reação é proveniente de empresas, e dentre elas a maior depositante e a japonesa Nippon Catalytic Chem Ind.

A produção de acroleína e ácido acrílico são os produtos de maior interesse na desidratação do glicerol, por seu alto valor agregado e sua ampla utilização nas indústrias de polímeros, adsorventes e Química Fina. Por esse motivo, o código de maior incidência corresponde aos códigos C07C45, que corresponde à preparação de compostos tendo (C=O) ligados somente a átomos de carbono ou de hidrogênio/preparação de quelatos desses compostos e C07C47, correspondente a compostos tendo grupos CHO.

REFERÊNCIAS

ADKIN, H.; HARTUNG, W. H. Acrolein. **Organic Syntheses**, v. 1, 1941.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em: 23 de outubro de 2012.

GONCALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133, p. 673-677, 2008.

JENNINGS, D.H. Polyol metabolism in Fungy. **Advances in Microbial Physiology**, London, v. 25, p. 149-193, 1984.

KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. **Co-produtos da Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, 2011.