

VALORIZAÇÃO DO GLICEROL ATRAVÉS DA DESIDRATAÇÃO EM ACETOL E ACROLEÍNA EMPREGANDO ZEÓLITAS HIERARQUIZADAS POR TRATAMENTO ALCALINO: UMA REVISÃO

Valuation of glycerol through acetol and acrolein dehydration using hierarchized zeolite through alkaline treatment: a review

Daniele da Silva Oliveira^{1*}; Amanda Duarte Gondim²; Vinícius Patricio da Silva Caldeira³; Sibebe Berenice Castellã Pergher¹

¹LABPEMOL, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Câmpus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN. **E-mail*: danielequimica@hotmail.com

²LABPROBIO, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Câmpus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN.

³LACAM, Departamento de Química, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Câmpus Universitário, Mossoró, RN.

Data do recebimento: 25/06/2021 - Data do aceite: 13/08/2021

RESUMO: O aumento na produção de biodiesel levou a um excesso de glicerol bruto como subproduto, tornando um obstáculo na cadeia de produção de biodiesel, o que criou novos desafios para seu uso sustentável. Portanto, a conversão de glicerol em produtos químicos de maior valor agregado deve ser estudada para melhorar a viabilidade econômica da indústria de biodiesel e valorizar o glicerol. Este artigo traz uma revisão sobre a importância e a necessidade da valorização do glicerol produzido a partir do biodiesel, apresentando os possíveis desafios e oportunidades da desidratação de glicerol em acetol e acroleína, e o desempenho das zeólitas hierarquizadas através de tratamento alcalino na aplicação dessa reação. A desidratação de glicerol é bastante promissora devido ao alto valor do acetol e da acroleína, no mercado, e também por esses produtos serem intermediários químicos para produção de outros produtos de valor agregado. A utilização das zeólitas hierarquizadas, através do tratamento alcalino na desidratação de glicerol em acetol e/ou

acroleína, tem chamado grande atenção devido à melhoria da atividade catalítica, redução das limitações difusionas e aumento da vida útil do catalisador. Contudo, a relação entre a mesoporosidade e o desempenho catalítico ainda precisa ser bastante explorado.

Palavras-chave: Desidratação do glicerol. Acetol e Acroleína. Zeólita Hierarquizada.

ABSTRACT: The increase in biodiesel production has led to an excess of crude glycerol as a by-product, making an obstacle in the biodiesel production chain, which has created new challenges for its sustainable use. Therefore, the conversion of glycerol into higher added-value chemicals should be studied to improve the economic viability of the biodiesel industry and enhance the value of glycerol. This article presents a review of the importance and the need for the valorization of the glycerol produced from biodiesel, presenting possible challenges and opportunities of dehydrating glycerol to acetol and acrolein, and the performance of hierarchical zeolites through alkaline treatment in the application of this reaction. Glycerol dehydration is very promising due to the high value of acetol and acrolein on the market, and also because these products are chemical intermediates for the production of other value-added products. The use of hierarchical zeolites through the alkaline treatment in the dehydration of glycerol to acetol and/or acrolein has attracted great attention due to the improvement of the catalytic activity, reduction of diffusion limitations and increase of the catalyst useful life. However, the interaction between mesoporosity and catalytic performance remain to be further explored.

Keywords: Dehydration of glycerol. Acetol and Acrolein. Hierarchical Zeolite.

Introdução

O elevado aumento da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e/ou gordura animal ocasionou a saturação do mercado de glicerol, causando a queda no seu preço e o desafio ambiental de armazenar esse subproduto. Cerca de 10 % em peso da produção total do biodiesel é referente à produção de glicerol, tornando um obstáculo na cadeia de produção de biodiesel (SUN et al., 2017; MONTEIRO, et al., 2018; XU, et al., 2019).

Se o glicerol bruto puder ser utilizado diretamente e convertido em produtos qui-

micos com alto valor agregado, seria benéfico para o desenvolvimento sustentável do biodiesel. Com isso, várias pesquisas têm sido desenvolvidas na utilização de glicerol para obtenção de produtos de maior valor agregado (BANU et al., 2020; LI; WU, 2020; MAZARÍO et al., 2020; REINOSO; BOLDRINI, 2020; ZHOU et al., 2020).

Nos últimos anos, a desidratação catalítica do glicerol para obtenção de acetol e acroleína tem chamado grande atenção, por ser um processo catalítico interessante, não apenas devido à coprodução crescente de glicerol na produção de biodiesel, mas também devido às perspectivas emergentes de fornecer uma rota sustentável para a produção desses produtos.

O acetol e a acroleína são produtos de alto valor e são intermediários químico versátil e essências na obtenção de outros produtos de grande interesse industrial (CARRIÇO et al., 2016; REN et al., 2019; MAZARÍO et al., 2020).

O uso de zeólitas na desidratação de glicerol é uma alternativa promissora, com elevado desempenho, devido às suas propriedades como alta área específica, elevada estabilidade térmica e hidrotérmica e acidez de Lewis e Brønsted. Mas esses catalisadores microporosos, geralmente, são severamente restringidos pela rápida desativação por causa da formação de coque (KIM; JUNG; PARK, 2010; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014; CARRIÇO et al., 2016; CONTRERAS et al., 2017).

A hierarquização de zeólita, por tratamento alcalino, pode ser considerada um método promissor para melhorar o desempenho catalítico das zeólitas na desidratação de glicerol em acetol e/ou acroleína, por ser um método simples de baixo custo (quando comparados a outros) e eficiente na geração de porosidade secundária na faixa dos mesoporos e/ou dos macroporos (LARI et al., 2017; LI et al., 2017; LAGO et al., 2018).

Além da contribuição da acessibilidade aprimorada dos locais ativos para a atividade de reação, a intensificação da difusão na zeólita hierárquica pode ajudar a reduzir o tempo de permanência de intermediários / produtos e, assim, inibir a formação adicional de coque, aumentando a vida útil do catalisador (POSSATO et al., 2013; DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; LARI et al., 2017; LI et al., 2017; LAGO et al., 2018).

No presente trabalho foi realizada uma revisão sobre a importância e a necessidade da valorização do glicerol produzido a partir de biodiesel, apresentando os possíveis desafios e oportunidades da desidratação do glicerol em acetol e acroleína (produtos de

maior valor agregado), e o desempenho das zeólitas hierarquizadas através de tratamento alcalino na aplicação dessa reação.

Glicerol

Glicerol da produção de biodiesel

A demanda por fontes alternativas de energia tem recebido bastante atenção, nos últimos anos, devido à disponibilidade limitada de matérias-primas fósseis para produção de combustível, à poluição gerada pelos combustíveis derivados de petróleo (questões ambientais), e ao conceito de sustentabilidade (BEHR et al., 2008; SHI et al., 2017).

A conversão de matérias-primas alternativas, limpas e renováveis, como a biomassa, em combustíveis e produtos químicos, tornou-se uma maneira atraente de lidar com questões ambientais e contribuir para a diversidade de fontes de energia (STÖCKER, 2008; MAZARÍO et al., 2020).

Nos últimos anos, uma ampla variedade de biocombustíveis surgiu no mercado: bioetanol, biobutanol, biodiesel, biogás ou gases de pirólise, como promissoras alternativas renováveis. A característica comum desses biocombustíveis é a quantidade reduzida de gases de efeito estufa gerados ao usá-los em diferentes aplicações (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007; SHI et al., 2017; LARI et al., 2018).

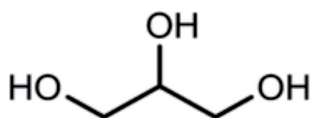
O biodiesel foi identificado como uma opção notável por ser ecológico e reduzir as emissões de gases poluentes. O biodiesel é um biocombustível produzido, principalmente, pela transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. No processo de transesterificação, os triglicerídeos reagem com um álcool, em meio catalítico ácido ou básico, e produzem o biodiesel e o glicerol como subproduto (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013; BINDEA et al., 2018; MITREA et al., 2019).

A produção mundial de biodiesel está aumentando continuamente devido ao crescimento e à demanda por combustíveis e pela indústria de transporte. Em 2017, foram produzidos mais de 30 bilhões de litros de biodiesel. Correspondentemente, foram produzidos aproximadamente 6 bilhões de litros de glicerol (REN21, 2018). A produção mundial de glicerol aumentou cinco vezes entre 2006 e 2018, atingindo 36 bilhões de litros (MONTEIRO et al., 2018; MURAZA et al., 2019).

O aumento mundial na produção de biodiesel leva a um imenso aumento no glicerol como subproduto, e esse aumento causa um rápido declínio no preço do glicerol (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013; MURAZA et al., 2019).

Glicerol, conhecido também por glicerina e 1,2,3-propanotriol, é um triol líquido incolor, inodoro e viscoso, derivado de matérias-primas naturais e petroquímicas. Sua densidade é $1,261 \text{ g L}^{-1}$ e seus pontos de fusão e ebulição são $18,2$ e $290 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, em pressão atmosférica, seguida por decomposição, sendo estável em condições normais de armazenamento. Por ser uma molécula polar, é completamente solúvel em água e álcoois, levemente solúvel em solventes comuns, como éter e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos. Tem uma elevada viscosidade, devido à formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014; KONG; AROUA; DAUD, 2016; MONTEIRO et al., 2018). Pode-se observar a imagem da molécula de glicerol na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura da molécula de glicerol.



O glicerol é responsável por cerca de 10 % em peso do biodiesel produzido, ou seja, obtêm-se 100 kg de glicerol para cada tonelada de biodiesel (REN et al., 2019). O glicerol obtido a partir da produção de biodiesel contém impurezas que inviabilizam seu uso em mercados que exigem alto grau de pureza, como na indústria farmacêutica e alimentícia (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016; ANUAR; ABDULLAH, 2016; MURAZA et al., 2019).

A composição do glicerol resultante é: glicerol 65-85 %, metanol 23,4-37,5 %, cinza 4-6 %, água 1-3 %, sódio 0,1-4 %, potássio 0,1-5 %, ferro 7-11 mg kg^{-1} e fósforo 60-110 mg kg^{-1} (STOSIC et al., 2012; THANASILP et al., 2013; CIRIMINNA et al., 2014; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014; KONG; AROUA; DAUD, 2016).

Como os processos de purificação são muito caros, apenas uma pequena quantidade do glicerol derivado da transesterificação é tratada para aplicações farmacêuticas e alimentícias, sendo a maior parte usada como fonte de energia, queimada em caldeiras (CHENG; FOO; ADESINA, 2012; DANOV et al., 2015) ou exportada, agregando pouco valor ao glicerol.

Produção de glicerol no Brasil

O Brasil é um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por apresentar grande área disponível e clima favorável para o cultivo de diversas oleaginosas, que podem ser usadas na produção de biodiesel. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) propôs o aumento de biodiesel adicionado ao diesel fóssil gradativo até 15 %, em 2023, representando um aumento de 85 % da demanda doméstica (MME, 2018).

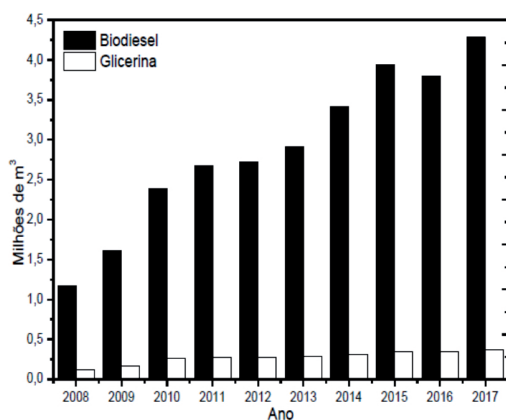
Com o lançamento do programa Renova-Bio, que promove a expansão dos biocombustíveis no Brasil, aprovado pela lei 13.576, de 26 de dezembro de 2017, e o Programa

Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) a produção de biodiesel no Brasil aumentou e a tendência é continuar aumentando. Com isso, também cresceu a produção de glicerol (Agenda de Inovação Para a Cadeia de Produção do Biodiesel, 2019).

Conforme o anuário de 2018, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel cresce a cada ano, no Brasil, com 13 % de aumento de 2016 para 2017, como pode ser observado na Figura 2. Consequentemente, a quantidade de glicerol resultante das indústrias de biodiesel é cada vez maior, sendo difícil de ser destinado no mercado brasileiro, particularmente, por apresentar grande quantidade de impurezas, oriundas do processo industrial e, os métodos de purificação existentes, serem de elevado custo.

A maior parte do glicerol obtido da produção de biodiesel no Brasil tem sido exportado para países da Ásia, como a China, por um valor super baixo. Assim, a conversão de glicerol em produtos químicos de maior valor agregado deve ser estudada para melhorar a viabilidade econômica da indústria de biodiesel e valorizar o glicerol.

Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel e glicerol entre 2008-2017 no Brasil



Fonte: ANP (2018)

Conversão do Glicerol em Produtos Químicos de Maior Valor Agregado

A transformação e a valorização do glicerol é um tema de grande interesse e que tem sido estudados por muitos grupos de pesquisa que trabalham com catálise. Esse esforço acadêmico resultou em glicerol integrando a lista das dozes moléculas de plataforma mais importantes derivadas da biomassa. Muitas possibilidades de valorização dessa molécula usando catálise heterogênea foram desenvolvidas nos últimos anos (JOHNSON; TACONI, 2007; ZHOU et al., 2008; LARI et al., 2018; MAZARÍO et al., 2020).

O glicerol tem potencial promissor para ser catalisado em vários produtos químicos de valor agregado, devido as três hidroxilas (OH) que possibilitam diversas rotas para sua conversão química ou bioquímica, obtendo produtos químicos de alto valor agregado, tornando o glicerol um dos principais componentes das biorrefinarias desta década (THANASILP et al., 2013; KONG; AROUA; DAUD, 2016; POSSATO et al., 2017; REN et al., 2019).

Diversos processos catalíticos foram testados para a transformação de glicerol em produtos químicos de valor agregado. Processos tais como acetilação (ALMAS et al., 2019; TONUTTI et al., 2020; BANU et al., 2020), desidratação (REN et al., 2019; MAZARÍO et al., 2020), esterificação (LIU et al., 2019; MARWAN et al., 2019; REINOSO; BOLDRINI, 2020), hidrogenólise (CHIMENTÃO et al., 2020; LI; WU et al., 2020; ZHOU et al., 2020), oxidação (ABIS et al., 2019; CHEN et al., 2019; ZHOU et al., 2020), entre outros.

A acetilação de glicerol, utilizando ácido acético como reagente e catalisador ácido, obtém monoacetina, diacetina e triacetina

como produtos, que pode ser aplicado em vários processos (HUANG et al., 2014; TONUTTI et al., 2020).

A esterificação de glicerol com ácido acético é uma boa alternativa para transformar o glicerol residual em produtos de alto valor agregado. Mono, di e triacetilglicerol são os principais produtos obtidos na esterificação de glicerol. Os derivados acetilados do glicerol são produtos químicos valiosos que têm grandes aplicações industriais (EMINE; NURAY, 2019; MARWAN et al., 2019).

A hidrogenólise do glicerol pode produzir produtos químicos úteis C_3 que contêm muitos produtos industrialmente importantes, como 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, álcool alílico, 1-propanol, propileno e etileno glicol (SUN et al., 2016; FENG et al., 2019; CHIMENTÃO et al., 2020; LI; WU et al., 2020; ZHOU et al., 2020).

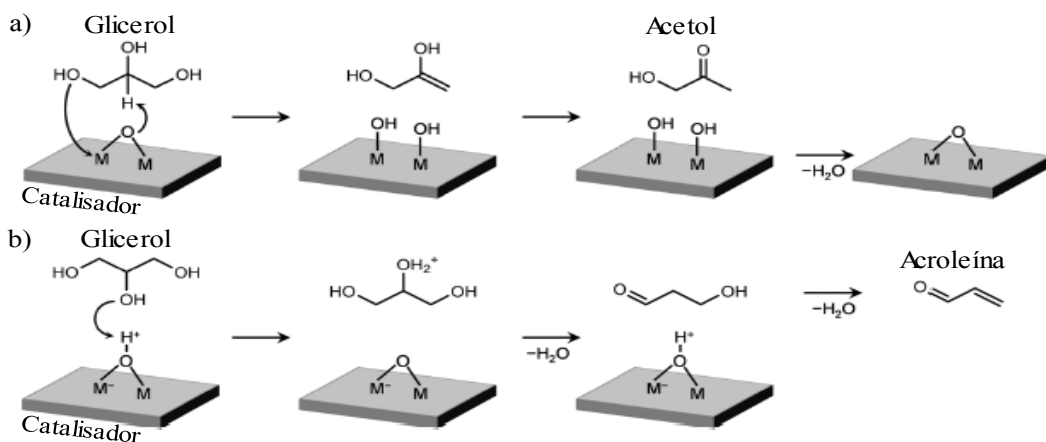
A oxidação seletiva do glicerol pode produzir produtos oxigenados, como ácido láctico, gliceraldeído, ácido glicérico, di-hidroxiacetona, ácido tartrônico, entre outros, que podem ser usados nas indústrias químicas e farmacêuticas (DETONI; SILVA; SOUZA, 2020; ZHOU et al., 2020).

Nos últimos anos, a desidratação catalítica do glicerol em acetol e/ou acroleína tem chamado grande atenção dos pesquisadores, pelo fato desses produtos apresentarem alto valor, serem intermediário químico versátil e essências na obtenção de outros produtos de grande interesse industrial (CARRIÇO et al., 2016; REN et al., 2019; MAZARÍO et al., 2020).

Ambos os compostos apresentam propriedades químicas notáveis devido a cada um apresentar dois grupos funcionais: uma ligação dupla C - C conjugada com um grupo carbonila como aldeído na molécula de acroleína, enquanto a estrutura do acetol envolve um grupo hidroxila e uma carbonila na forma de uma cetona (MOHAMAD; AWANG; YUNUS, 2011; CONTRERAS et al., 2017).

A desidratação de glicerol é uma reação catalítica derivada de catalisadores ácidos. Vários catalisadores ácidos foram aplicados nessa reação, como heteropoliácidos (KATRYNIOK et al., 2010), óxidos metálicos mistos (MAZARÍO et al., 2020), fosfatos e pirofosfatos (LOPEZ-PEDRAJAS et al., 2017; RUOPPOLO; LANDI, 2020), zircônia sulfatada (CAVANI et al., 2010), SBA-15

Figura 3 - Mecanismos de desidratação do glicerol sobre a) locais ácidos de Lewis e b) locais ácidos de Brønsted



Fonte: Adaptado de LARI et al. (2018)

funcionalizado com sulfônicos (DALLA COSTA et al., 2016) e zeólitas (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014; DIALLO et al., 2018).

Catalisadores contendo sítios dominantes de ácido de Lewis contribuem para a produção de acetol e os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted para produção acroleína a partir da desidratação de glicerol, como pode ser observado na Figura 3 (JIA et al., 2010; KINAGE et al., 2010; FOO et al., 2014; LARI et al., 2018). Quando o local ácido de Lewis está próximo ao local ácido de Brønsted, os dois locais ácidos cooperam na desidratação do glicerol e aumentam a formação de acroleína (WANG et al., 2014).

As zeólitas são catalisadores promissores devido à sua alta área específica, elevada estabilidade térmica e hidrotérmica e à sua acidez de Lewis e Brønsted apropriada combinada à estrutura dos poros de complexidade projetável, o que geralmente resulta em alta conversão de glicerol (KIM; JUNG; PARK, 2011; WANG et al., 2014; CARRIÇO et al., 2016; CONTRERAS et al., 2017).

No entanto, durante a reação, os microporos zeolíticos podem ser bloqueados por deposição de coque, impedindo o acesso aos locais ativos (KIM; JUNG; PARK, et al., 2010; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014).

Assim, a acidez e a porosidade da zeólita são as propriedades que mais influencia na desidratação de glicerol. As zeólitas puramente microporosas, apresentam resistência à difusão de moléculas em seus microporos, o que pode levar à desativação desse catalisador (NEVES et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

Para resolver essa limitação da zeólita foram desenvolvidas as zeólitas hierarquizadas, que são materiais zeolíticos que exibem porosidade com, no mínimo, dois níveis de diâmetro de poros e interligados. Essa porosidade pode estar na faixa dos super-microporos, dos

mesoporos ou até mesmo dos macroporos (NA; SOMORJAI, 2015; CHAO et al., 2018; FELICZAK-GUZIK, 2018).

Diferentes estratégias de obtenção de zeólitas hierarquizadas têm sido desenvolvidas, tanto pela síntese direta, utilizando moldes rígidos (*hard templates*), não rígidos (*soft templates*), não moldes (*non-template*), quanto por modificações pós-síntese por tratamento hidrotérmico, alcalino (dessilicação) ou ácido (desaluminação), entre outros (CHAL et al., 2011; LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, et al., 2014; DU et al., 2018; FELICZAK-GUZIK, 2018).

Nos últimos anos, um método de hierarquização que vem chamando bastante atenção, por ser simples e viável em comparação com outros, é o tratamento alcalino (método pós-síntese). O tratamento alcalino tem sido utilizado em diversas zeólitas a fim de se obter mesoporosidade (HOFF et al., 2017; QI et al., 2017).

Portanto, a utilização de zeólita hierarquizada, por tratamento alcalino, na desidratação de glicerol, apresenta-se como uma alternativa promissora para maior conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado.

Utilização de Zeólita Hierarquizada por Tratamento Alcalino na Desidratação do Glicerol

Desidratação do glicerol em acroleína utilizando zeólita hierarquizada por tratamento alcalino

As zeólitas hierarquizadas por tratamento alcalino mantêm as propriedades zeolíticas como alta estabilidade térmica e hidrotérmica, elevada área específica, acidez, e ainda exibem seletividade de forma, com um menor comprimento do caminho de difusão dos microporos e um acesso aprimorado aos

microporos através dos mesoporos gerados (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; LAGO et al., 2018).

Possato e colaboradores (2013) averiguaram a desidratação do glicerol em acroleína usando zeólita ZSM-5 hierarquizada por tratamento alcalino (dessilicação). A dessilicação promoveu a formação de espécies de alumínio extra-estrutural que afetou a conversão de glicerol e a distribuição dos produtos. Contudo, os resultados mostram que foram obtidos catalisadores menos bloqueados com maior estabilidade a longo prazo, permitindo uma rápida difusão e, conseqüentemente, melhora na cinética da reação.

Segundo Decolatti, Dalla Costa e Querini (2015), o tratamento alcalino por dessilicação na zeólita H-ZSM5 abre novos caminhos para *design* do catalisador por características de difusão aprimoradas e, portanto, uma melhor utilização do cristal zeolítico para a desidratação do glicerol em acroleína. Ainda, de acordo com esses autores, a melhoria da atividade e seletividade à acroleína obtida com zeólita hierarquizada é notável e deve-se tanto à redução das limitações difusivas quanto ao aumento do número de sítios ácidos acessíveis à reação. A estabilidade aprimorada é atribuída à área de superfície aumentada, o que faz com que a formação de coque tenha um efeito inibitório atenuado.

Lari e colaboradores (2017) relataram o estudo da zeólita ZSM-5 hierárquica impregnada com nanopartículas de prata na desidratação de glicerol em acroleína e redução deste em álcool alílico. A zeólita foi modificada por tratamentos ácidos e alcalinos, que diminuíram a quantidade de centros de ácido de Lewis enquanto preservavam a quantidade de centros de ácido de Brønsted e introduziram uma rede auxiliar de mesoporos intracristalinos, aumentando assim a seletividade à acroleína (62 %) e a resistência ao coque. A prata foi identificada como um catalisador de hidrogenação superior, permitindo uma

atividade relativamente alta com > 50 % de seletividade de álcool alílico.

Li e colaboradores (2017), investigaram a desidratação de glicerol em acroleína e subseqüente condensação de acroleína e anilina em quinolina, usando zeólita beta mesoporosa preparada por tratamento alcalino (impregnada com Ni). O catalisador exibiu maior atividade catalítica atingido um rendimento de quinolina de 71,4 %, mostrando uma capacidade aprimorada de anti-desativação.

Desidratação do glicerol em acetol utilizando zeólita hierarquizada por tratamento alcalino

De acordo com Possato et al. (2013), os principais produtos de reação encontrados durante a desidratação do glicerol utilizando zeólita ZSM-5 hierarquizada por tratamento alcalino são acroleína e acetol. A mudança na abundância relativa dos sítios de ácidos de Lewis e Brønsted é uma das razões prováveis para a diferente seletividade de acroleína e acetol, porque a desidratação pode passar por diferentes processos de sorção catalítica. Quando ocorre o aumento de acidez de Lewis, após a dessilicação, a seletividade à acroleína é reduzido em favor do acetol. E quando ocorre o aumento de acidez de Brønsted após a dessilicação, a seletividade o acetol é reduzido em favor da acroleína.

Segundo Lari et al. (2017), zeólita hierarquizada impregnada com metal foi testada na conversão de glicerol na fase gasosa. Foi relatado a aplicação de um procedimento de síntese alternativo, no qual o precursor do metal foi reduzido pela adição de NaBH_4 após a impregnação na zeólita hierarquizada. Observou-se que os íons hidretos reagem fortemente com prótons na superfície da zeólita, levando à troca de sítios protônicos com sódio. Devido à baixa acidez de Brønsted ($15 \mu\text{mol g}^{-1}$) e moderada de Lewis ($83 \mu\text{mol g}^{-1}$), este material apresentou alta seletividade de acetol (78,3 %).

Lago e colaboradores (2018) estudaram o uso da zeólita H-ZSM-5 hierarquizada por tratamento alcalino na desidratação do glicerol. Foi observado que a atividade e a seletividade foram melhoradas e a estabilidade na reação foi aumentada. Notou-se que os sítios de ácido de Brønsted são desativados mais rapidamente que os locais de Lewis, e esse comportamento leva a uma menor seletividade de acroleína e maior seletividade para a formação de acetol à medida que o catalisador é desativado.

Considerações Finais

A utilização eficiente de glicerol pode trazer benefícios econômicos e ambientais significativos, especialmente para o desenvolvimento sustentável da indústria de biodiesel.

A desidratação de glicerol é muito promissora para aplicações comerciais devido ao alto valor do acetol e da acroleína no mercado e, também, por esses produtos serem intermediários químicos para produção de outros produtos de valor agregado e de interesse industrial.

Para a reação de desidratação do glicerol em acetol e/ou acroleína a escolha do catalisador adequado é de fundamental importân-

cia. O desempenho de catalisador para essa reação é influenciado pelas propriedades texturais e ácidas. As zeólitas têm sido bastante estudadas na desidratação do glicerol devido às suas propriedades intrínsecas. Contudo, esses materiais, puramente microporosos, têm resistência à difusão de moléculas na rede dos microporos, onde os locais ativos são confinados, podendo ocorrer a desativação por formação de coque.

A utilização das zeólitas hierarquizadas, através do tratamento alcalino na desidratação do glicerol em acetol e/ou acroleína, tem chamado grande atenção devido à melhoria da atividade catalítica, redução das limitações difusivas quanto ao aumento do número de sítios ácidos acessíveis à reação e, conseqüentemente, acréscimo da vida útil do catalisador.

Apesar da grande importância desse tema, existe somente um limitado número de publicações relacionadas à transformação de glicerol em acetol e/ou acroleína utilizando zeólitas hierarquizadas.

Embora se acredite que a geração de zeólitas hierarquizadas seja uma abordagem eficaz para aprimorar sua atividade e vida útil na reação de desidratação de glicerol, a relação entre a mesoporosidade e o desempenho catalítico ainda precisa ser bastante explorado.

REFERENCIAS

- ABIS, L.; DIMITRITATOS, N.; SANKAR, M.; FREAKLEY, S. J.; HUTCHINGS, G. J. The effect of polymer addition on base catalysed glycerol oxidation using gold and gold-palladium bimetallic catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 63, p. 394-402, 2020.
- Agenda de Inovação Para a Cadeia de Produção do Biodiesel. CSOB/MAPA: Brasília-DF, v. 1, p. 40, 2019.
- ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018. Rio de Janeiro: ANP, 2018.
- ALMAS, Q.; SIEVERS, C.; JONES, C. W. Role of the mesopore generation method in structure, activity and stability of MFI catalysts in glycerol acetylation. **Applied Catalysis A**, v. 571, p. 107-117, 2019.

- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, 2016.
- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208-223, 2016.
- BANU, I.; BUMBAC, G.; BOMBOS, D.; VELEA, S.; GĂLAN, A.-M.; BOZGA, G. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, v.148, p. 548-557, 2020.
- BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.
- BINDEA, M.; RUSU, B.; RUSU, A.; TRIF, M.; LEOPOLD, L. F.; DULF, F.; VODNAR, D. C. Valorification of crude glycerol for pure fractions of docosahexaenoic acid and [beta]-carotene production by using *Schizochytrium limacinum* and *Blakeslea trispora*. **Microbial Cell Factories**, v. 17, n. 1, p. 1-13, 2018.
- BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências.
- CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; DOS SANTOS, M. B.; OLIVEIRA, D. S.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 34-41, 2016.
- CAVANI, F.; GUIDETTI, S.; MARINELLI, L.; PICCININI, M.; GHEDINI, E.; SIGNORETTO, M. The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zircônia. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 100, n. 1, p.197-204, 2010.
- CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p. 1-8, 2014.
- CHAL, R.; CACCIAGUERRA, T.; VAN DONK, S.; GÉRARDIN, C. Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals. **Chemical Communications**, v. 46, n. 41, p. 7840-7842, 2010.
- CHAO, P.-Y.; HSU, C.-H.; LOGANATHAN, A.; LIN, H.-P. One-pot synthesis of sheet-like MFI as high-performance catalyst for toluene disproportionation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 8, p. 3719-3728, 2018.
- CHEN, Z.; LIU, C.; ZHAO, X.; YAN, H.; LI, J.; LYU, P.; DU, Y.; XI, S.; CHI, K.; CHI, X.; XU, H.; LI, X.; FU, W.; LENG, K.; PENNYCOOK, S. J.; WANG, S.; LOH, K. P. Promoted glycerol oxidation reaction in an interface-confined hierarchically structured catalyst. **Advanced Materials**, v. 31, n. 2, 2019.
- CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Thermodynamic analysis of glycerol-steam reforming in the presence of CO₂ or H₂ as carbon gasifying agent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10101-10110, 2012.
- CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. **Angewandte Chemie** (International ed. in English), v. 46, n. 38, p. 7164-83, 2007.
- CHIMENTÃO, R. J.; MIRANDA, B. C.; RUIZ, D.; GISPert-GUIRADO, F.; MEDINA, F.; LLORCA, J.; SANTOS, J. B. O. Catalytic performance of zinc-supported copper and nickel catalysts in the glycerol hydrogenolysis. **Journal of Energy Chemistry**, v.42, p.185-194, 2020.

- CONTRERAS, J.; SALMONES, J.; TAPIA, C.; ZEIFERT, B.; NAVARRETE, J.; VAZQUEZ, T.; GARCÍA, D. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over a catalyst of Pd/LaY zeolite and comparison with the chemical equilibrium. **Catalysts**, v. 7, n. 3, p.73, 2017.
- DALLA COSTA, B. O.; LEGNOVERDE, M. S.; LAGO, C.; DECOLATTI, H. P.; QUERINI, C. A. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 66-75, 2016.
- DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 180-189, 2015.
- DETONI, C.; SILVA, A. R. P.; SOUZA, M. M. V.M. Effect of Pt/HZSM-5 dealumination by high temperature reduction on glycerol oxidation, **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 3, p. 707-717, 2020.
- DIALLO, M.; LAFORGE, S.; POUILLOUX, Y.; MIJOIN, J. Highly efficient dehydration of glycerol to acrolein over isomorphously substituted Fe-MFI zeolites. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2283-2303, 2018.
- DU, X.; YANG, Y.; SHI, D.; LIN, C.; QIU, Y.; SUN, J. The construction of a series of hierarchical MWW-type zeolites and their catalytic performances for bulky aldol condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 117-124, 2018.
- EMINE, K. E.; NURAY, O. Production of value-added chemicals from esterification of waste glycerol over MCM-41 supported catalysts. **Green processing and synthesis**, v. 8, n. 1, p. 128-134, 2019.
- FELICZAK-GUZIK, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33-45, 2018.
- FENG, S.; ZHAO, B.; LIANG, Y.; LIU, L.; DONG, J. Improving Selectivity to 1,3-Propanediol for glycerol hydrogenolysis using W- and Al-incorporated SBA-15 as support for Pt nanoparticles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2661-2671, 2019.
- FOO, Gs.; WEI, D.; SHOLL, Ds.; SIEVERS, C. Role of lewis and bronsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p.3180-3192, 2014.
- HOFF, T. C.; GARDNER, D. W.; THILAKARATNE, R.; PROANO-AVILES, J.; BROWN, R. C.; TESSONNIER, J.-P. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 68-78, 2017.
- HUANG, M.-Y.; HAN, X.-X.; HUNG, C.-T.; LIN, J.-C.; WU, P.-H.; WU, J.-C.; LIU, S.-B. Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 320, p.42-51, 2014.
- JIA, C.-J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A.-H.; SCHÜTH, F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71-79, 2010.
- JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p.338-348, 2007.
- KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.

- KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1, p. 28-36, 2010.
- KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A General**, v. 393, n. 1, p. 275-287, 2011.
- KINAGE, A. K.; UPARE, P. P.; KASINATHAN, P.; HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 620-623, 2010.
- KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evolution. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533-555, 2016.
- LAGO, C. D.; DECOLATTI, H. P.; TONUTTI, L. G.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na₂CO₃. **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 16-27, 2018.
- LARI, G. M.; CHEN, Z.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Bifunctional hierarchical zeolite-supported silver catalysts for the conversion of glycerol to allyl alcohol. **ChemCatChem**, v. 9, n. 12, p. 2195-2202, 2017.
- LARI, G. M.; PASTORE, G.; HAUS, M.; DING, Y.; PAPADOKONSTANTAKIS, S.; MONDELLI, C.; PREZ-RAMREZ, J. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012-1029, 2018.
- LI, A.; HUANG, C.; LUO, C.-W.; YI, W.-J.; CHAO, Z.-S. High-efficiency catalytic performance over mesoporous Ni/beta zeolite for the synthesis of quinoline from glycerol and aniline. **RSC Advances**, v.7, n. 16, p. 9551-9561, 2017.
- LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46-66, 2014.
- LI, X.; WU, D. Synthesis of Co-doped micro-mesoporous SAPO-11 zeolite for glycerol hydrogenolysis. **The Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 2, p. 216-223, 2020.
- LIU, J.; WANG, Z.; SUN, Y.; JIAN, R.; JIAN, P.; WANG, D. Selective synthesis of triacetin from glycerol catalyzed by HZSM-5/MCM-41 micro/mesoporous molecular sieve. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 5, p.1073-1078, 2019.
- MARWAN, M.; INDARTI, E.; DARMADI, D.; RINALDI, W.; HAMZAH, D.; RINALDI, T. Production of triacetin by microwave assisted esterification of glycerol using activated natural zeolite. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 3, p.672-677, 2019.
- MAZARÍO, J.; CONCEPCIÓN, P.; VENTURA, M.; DOMINE, M. E. Continuous catalytic process for the selective dehydration of glycerol over Cu-based mixed oxide. **Journal of catalysis**, v. 385, p.160-175, 2020.
- MME-Ministério de Minas e Energia. CNPE propõe expansão do biodiesel ao diesel para até 15 % e estabelece novas regras para venda do petróleo e gás natural. Disponível em: www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias. Acesso em: 14 jun. 2019.
- MITREA, L.; RANGA, F.; FETEA, F.; DULF, F. V.; RUSU, A.; TRIF, M.; VODNAR, D. C. Biodiesel-derived glycerol obtained from renewable biomass-a suitable substrate for the growth of yeast strain ATCC 20367. **Microorganisms**, v. 7, n. 8, p. 265, 2019.
- MOHAMAD, M. H.; AWANG, R.; YUNUS, W. M. Z. W. A Review of acetol: application and production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, p. 1135-1139, 2011.

- MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p.109-122, 2018.
- MURAZA, O. Peculiarities of Glycerol Conversion to Chemicals Over Zeolite-Based Catalysts. **Frontiers in Chemistry**, 2019.
- NA, K.; SOMORJAI, G. A. Hierarchically nanoporous zeolites and their heterogeneous catalysis: Current status and future perspectives. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 193-213, 2015.
- NEVES, T. M.; FERNANDES, J. O.; LIÃO, L. M.; DEISE DA SILVA, E.; AUGUSTO DA ROSA, C.; MORTOLA, V. B. Glycerol dehydration over micro and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, p. 244-252, 2019.
- PARK, H.; YUN, Y. S.; KIM, T.Y.; LEE, K. R.; BAEK, J.; YI, J. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 1-10, 2015.
- POSSATO, L. G.; CHAVES, T. F.; CASSINELLI, W. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. **Catalysis Today**, v. 289, p. 20-28, 2017.
- POSSATO, L. G.; DINIZ, R. N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.
- QI, R. et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 191-199, 2017.
- QUISPE, C.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- REINOSO, D. M.; BOLDRINI, D. E. Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst. **Fuel**, v. 264, 2020.
- REN, X.; ZHANG, F.; SUDHAKAR, M.; WANG, N.; DAI, J.; LIU, L. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by hybrid acid sites derived from transition metal hydrogen phosphate and meso-HZSM-5. **Catalysis Today**, v. 332, p. 20-27, 2019.
- REN21, T. (2018). "Renewables 2018 Global Status Report," in: Renewables 2018 Global Status Report (GSR). The REN21 Network.
- TALEBIAN-KIAKALAEI, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, 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.
- THANASILP, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.; PENGPANICH, S.; HUNSOM, M. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemica**, v. 380, p. 49-56, 2013.
- TONUTTI, L. G.; DECOLATTI, H. P.; QUERINI, C. A.; DALLA COSTA, B. O. Hierarchical H-ZSM-5 zeolite and sulfonic SBA-15: The properties of acidic H and behavior in acetylation and alkylation reactions, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, 2020
- SHI, Y.; XING, E.; WU, K.; WANG, J.; YANG, M.; WU, Y. Recent progress on upgrading of bio-oil

to hydrocarbons over metal/zeolite bifunctional catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 12, p. 2385-2415, 2017.

STÖCKER, M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9200-9211, 2008.

STOSIC, D.; BENNICI, S.; COUTURIER, J.-L.; DUBOIS, J.-L.; AUROUX, A. Influence of surface acid-base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol. **Catalysis Communications**, v. 17, p. 23-28, 2012.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.; UEDA, W. Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.; UEDA, W. Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**, v. 19, n. 14, p.3186-3213, 2017.

WANG, Z. C.; WANG, L. Z.; JIANG, Y. J.; HUNGER, M.; HUANG, J.

Cooperativity of bronsted and lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1144-1147, 2014.

XU, N.; PAN, D.; WU, Y.; XU, S.; GAO, L.; ZHANG, J.; XIAO, G. Preparation of nano-sized HZSM-5 zeolite with sodium alginate for glycerol aromatization. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 127, n. 1, p.449-467, 2019.

ZHOU, C.-H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

ZHOU, W.; LI, Y.; WANG, X.; YAO, D.; WANG, Y.; HUANG, S.; LI, W.; ZHAO, Y.; WANG, S.; MA, X. Insight into the nature of Brønsted acidity of Pt-(WO_x)_n-H model catalysts in glycerol hydrogenolysis. **Journal of catalysis**, v. 388, p.154-163, 2020.