

Produção de dihidroxiacetona a partir da glicerina residual da produção de biodiesel: uma visão teórica

SABINO, Vitória Carolina Campos
BELLATO, Pedro Henrique Campos
NASCIMENTO, Daniela Defavari do
BORTOLETO, Gisele Gonçalves

Resumo

A glicerina, ou glicerol, se apresenta como uma das substâncias químicas mais versáteis comercializada atualmente. Pode ser empregada nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de cosméticos, têxteis, celulósicas, indústria de tabaco, de tintas, lubrificantes, explosivos, entre outras. Em atendimento a essa grande demanda industrial, parte da glicerina hoje é produzida a partir de matérias primas fósseis, mas mais recentemente, pode-se considerar que grande parte da glicerina advém de processos industriais, como o de produção do biodiesel. Esses processos normalmente geram o produto, mas com grande quantidade de impureza e por isso, com baixo valor agregado. Assim, o desenvolvimento de processos para converter esse glicerol de baixo valor em produtos de mais valorizados é uma excelente oportunidade para melhorar a viabilidade econômica para comercialização tanto da glicerina como do próprio biodiesel. Nesse contexto, destaca-se a molécula de 1,3-di-hidroxiacetona (DHA), potencial precursor na síntese de diferentes compostos químicos de grande interesse para as indústrias farmacêutica e de química fina, em particular, como agente bronzeador em produtos para bronzeamento artificial. A DHA pode ser sintetizada quimicamente e/ou bioquimicamente a partir do glicerol, de forma que o intuito do presente trabalho é apresentar aplicações relevantes da glicerina, no que se refere à produção de compostos de alto valor agregado, mais especificamente, para a produção industrial de DHA. Os estudos teóricos que envolvem a produção de DHA utilizando glicerina como substrato, por meio de rotas fermentativas, apontam soluções para se agregar valor ao produto. Vale salientar que os processos biotecnológicos envolvidos nessas conversões não requerem grandes investimentos industriais em energia para fornecimento de altas temperaturas ou pressão aos sistemas reacionais, o que de fato se mostra como uma oportunidade industrial para aproveitamento de glicerina para produção de DHA.

Palavras-chave: glicerina, bactérias, dihidroxiacetona, fermentação

Abstract

Glycerin, or glycerol, presents itself as one of the most versatile chemicals currently commercialized. It can be used in the pharmaceutical, food, cosmetic, textile, cellulosic, tobacco, paint, lubricant, explosive industries, among others. In response to this great industrial demand, part of the glycerin today is produced from fossil raw materials, but more recently, it can be considered that much of the glycerin comes from industrial processes, such as the production of biodiesel. These processes usually generate the product, but with a large amount of impurity and, therefore, with low added value. Thus, the development of processes to convert this low-value glycerol into higher-value products is an excellent opportunity to improve the economic viability for marketing both glycerin and biodiesel itself. In this context, the 1,3-dihydroxyacetone (DHA) molecule stands out, as a known potential precursor in the synthesis of different chemical compounds of great interest for the pharmaceutical and fine chemical industries, in particular, as a tanning agent in tanning products. DHA can be synthesized chemically and / or biochemically from glycerol, so that the purpose of the present work is to present relevant applications of glycerin, with regard to the production of compounds with high benefit, more specifically, for industrial production of DHA. Theoretical studies involving the production of DHA using glycerin as a substrate, through fermentative routes, point out solutions to add value to the product. It is worth noting that the biotechnological processes

involved in these conversions do not require major industrial investments in energy to supply high temperatures or pressure to the reaction systems, which in fact shows itself as an industrial opportunity to use glycerin for the production of DHA

Key words: glycerin, bacteria, dihydroxyacetone, fermentation

Resumen

La glicerina, o glicerol, se presenta como uno de los productos químicos más versátiles que se comercializan actualmente. Puede ser utilizado en la industria farmacéutica, alimentaria, cosmética, textil, celulósica, tabaco, pinturas, lubricantes y explosivos, entre otras. En respuesta a esta gran demanda industrial, parte de la glicerina en la actualidad se produce a partir de materias primas fósiles, pero más recientemente se puede considerar que gran parte de la glicerina proviene de procesos industriales, como la producción de biodiesel. Estos procesos suelen generar el producto, pero con una gran cantidad de impurezas y, por tanto, de bajo valor añadido. Así, el desarrollo de procesos para convertir este glicerol de bajo valor en productos de mayor valor es una excelente oportunidad para mejorar la viabilidad económica para comercializar tanto la glicerina como el propio biodiésel. En este contexto, destaca la molécula de 1,3-dihidroxiacetona (DHA), con un conocido potencial de intermediario en la síntesis de diferentes compuestos químicos de gran interés para la industria farmacéutica y química fina, en particular, como curtiente en productos de bronceado. El DHA se puede sintetizar química y / o bioquímicamente a partir de glicerol, por lo que el presente trabajo tiene como finalidad presentar aplicaciones relevantes de la glicerina, en lo que respecta a la producción de compuestos con alto valor agregado, más específicamente, para la producción industrial de DHA. Estudios teóricos que involucran la producción de DHA utilizando glicerina como sustrato, a través de rutas fermentativas, señalan soluciones para agregar valor al producto. Cabe señalar que los procesos biotecnológicos involucrados en estas conversiones no requieren grandes inversiones industriales en energía para suministrar altas temperaturas o presión a los sistemas de reacción, lo que de hecho se muestra como una oportunidad industrial para utilizar glicerina para la producción de DHA.

Palabras clave: glicerina, bacterias, dihidroxiacetona, fermentación.

INTRODUÇÃO

A glicerina, ou glicerol, é um composto orgânico que pertence ao grupo dos álcoois, mais especificamente um triálcool, com 3 carbonos, cujo nome sistemático (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol. Apresenta-se como um líquido incolor, inodoro, higroscópico, oleoso, polar, com gosto adocicado e alta viscosidade, que pode derivar de fontes naturais ou petroquímicas. Seu nome é derivado da palavra grega *glykys*, que significa doce.

O glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis comercializada atualmente. Sua descoberta se deu em 1799, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, durante uma reação de saponificação do azeite de oliva (MOTA et al. 2017). Foi primordialmente preparada após o aquecimento do óleo de oliva com litargírio (PbO), usado no esmalte para cerâmicas. “Na lavagem com água, obtém-se uma solução adocicada, que dá, com a evaporação da água, um líquido pesado e viscoso” (BEATRIZ, A; ARAÚJO, Y. J. K; DE LIMA, D. P; 2011), que foi denominado pelo seu descobridor “o princípio doce das gorduras”. No ano de 1846, Ascanio Sobrero, um químico italiano, produziu pela primeira vez a nitroglicerina, que posteriormente, em 1867, foi absorvida em diatomita, por Alfred Nobel, o que tornou seguro seu manuseio como dinamite (LICHTMAN,2017). Essa série de descobertas e estudos aumentaram a demanda da glicerina, que começou a ser empregada nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de cosméticos, têxteis, celulósicas, indústria de tabaco, de tintas, lubrificantes e explosivos, como fora citado antes.

A partir de 1948, passou-se a produzir glicerina sinteticamente a partir de matérias primas fósseis, como por exemplo o propileno. Todavia, atualmente, as plantas de produção de glicerol não estão sendo mais necessárias, considerando que hoje, grande parte da glicerina é advinda de outras fontes, como o biodiesel.

A crescente demanda por combustíveis fósseis aumenta a preocupação com o aquecimento global, o que colocou em pauta no mercado energético mundial a procura por novas fontes de energia. Diante disso surgiram os chamados biocombustíveis, ou combustíveis verdes, que são combustíveis derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Nesse viés, buscando adaptações que se encaixem, o Brasil tem investido cada vez mais em tecnologias para se adequar ao mercado futuro, como a produção de Etanol, que já está consolidada no país como uma fonte de energia alternativa a gasolina, obstante, para outras fontes energéticas,

como o Diesel ainda é necessário um maior desenvolvimento, de forma que investimentos consideráveis vêm sendo aplicados nos últimos anos, na produção de Biodieséis.

O biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, usando álcoois simples (metanol ou etanol) e catalisadores alcalinos ou ácidos. O processo gera glicerol como subproduto. Especificamente, a quantidade de glicerol gerado é de cerca de 10% do biodiesel produzido (Yazdani e Gonzalez, 2008). Assim, para cada 9.9776 Kg/L de biodiesel produzido, 0.9978 Kg/L de glicerol, também denominado de glicerina, são gerados como subproduto.

A glicerina bruta da produção de biodiesel apresenta grandes desafios econômicos e ambientais. É caro ser purificada e seu descarte inadequado pode contaminar o ambiente litosférico. Ainda, seu excedente reduz o preço do glicerol, que afeta as indústrias produtoras e refinadoras desse composto químico. Consequentemente, a viabilidade econômica da indústria de biodiesel permanece na balança, a menos que o valor de mercado do subproduto de glicerol seja aprimorado. Portanto, o desenvolvimento de processos para converter essa glicerina de baixo valor em produtos de maior valor agregado, é uma excelente oportunidade para melhorar a viabilidade econômica da produção de biodiesel.

Nesse cenário, destaca-se a 1,3-di-hidroxiacetona (DHA), uma molécula simples, de três carbonos, com conhecido potencial para intermediário na síntese de diferentes compostos químicos de grande interesse para as indústrias farmacêutica e de química fina (Zelikin e col., 2006, Feng e col., 2012). Em particular, a DHA é comumente utilizada como agente bronzeador em produtos para bronzeamento artificial, sem necessidade de exposição ao sol (Wittgenstein e Berry, 1960; Wei e col., 2007, Ma e col., 2010).

A DHA pode ser sintetizada quimicamente a partir de formaldeído ou glicerol, cataliticamente e/ou eletrocataliticamente, empregando catalisadores metálicos como a platina, por exemplo. Entretanto, também pode ser sintetizada por via microbiana, a partir do glicerol. Tradicionalmente este processo ocorre via fermentação por células da bactéria *Gluconobacter oxydans*, que graças as suas peculiaridades metabólicas mostram-se adequadas e eficientes ao processo de oxidação incompleta do glicerol à DHA (Hekmat e col., 2003; Hu e col., 2010; Mishra e col., 2008). Porém, apesar de ser industrial, esse processo tem como principal limitação a inibição de sua produção tanto pelo substrato – glicerol – quanto pelo produto – DHA (da Silva e col., 2009; Gätgens e col., 2007; Bauer e col., 2005; Hekmat e col., 2003).

1 GLICERINA E SUAS APLICAÇÕES

Em virtude da sua estabilidade química e baixo poder calorífico, a utilização direta do glicerol como combustível é limitada. Porém, devido a sua versatilidade, não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é insumo e matéria prima para a indústria química, possuindo uma ampla aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, de tabaco e alimentícias, as quais utilizam seus derivados na forma de ésteres, poli glicerina e resinas, enquanto sua utilização como produto final é limitada a quantidades menores. O glicerol é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel, sendo que aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido corresponde ao glicerol (DASARI et al., 2005). Este coproduto, também chamado de glicerina, na forma pura possui inúmeras aplicações industriais, como por exemplo em aditivos para a indústria de cosméticos, de medicamentos, de alimentos e indústria química em geral (VASCONCELOS, 2012). No entanto, esta quantidade não é totalmente absorvida e o excedente de glicerina vem saturando o mercado, sendo sua oferta maior que a procura, levando assim a queda do preço desse coproduto e a estocagem do mesmo sem um destino certo (SANTOS, 2011). Uma alternativa viável para o excedente de glicerina é a exportação, pois em 2014 o Brasil exportou um total de 211 mil toneladas, tendo a China como o maior destino, com cerca de 80% do total (EPE, 2015).

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. Enfatiza-se neste artigo os avanços tecnológicos no que concerne à importância do reaproveitamento do glicerol residual, para a geração de produtos com valor agregado que promovam a comercialização deste nos diversos ramos da indústria. O 1,2 propanodiol, também conhecido como propileno glicol (PG) é um produto com aplicações em indústrias de alimentos, bebidas, cosméticos, farmacêuticas, entre outras. Ele é produzido tradicionalmente na indústria petroquímica pelo processo de hidratação de óxido de propileno (CHIU, 2006). PG é um líquido incolor, solúvel em água, de viscosidade média e não tóxico.

Em se tratando de usos da glicerina na indústria alimentícia, a glicerina é utilizada como espessante de sobremesas e molhos, como umectantes na fabricação de refrigerantes, doces e balas e como um meio facilitador de transferência de calor, permitindo que o alimento possa ser resfriado rapidamente e não perdendo algumas de suas características desejáveis. Devido ao seu caráter umectante, é empregada também na indústria de cosméticos, em produtos de hidratação, como xampus e condicionadores de cabelo, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós-se,

géis, loções de barbear, desodorante e maquiagem (bases, batons etc.) (PAGLIARO et al., 2007; SINGHABHANDHU, 2010).

Na indústria farmacêutica é empregada na formulação de elixires, pomadas, cremes, xaropes para tosse, expectorantes, antibióticos e antissépticos, plastificantes para cápsula de medicamentos e seus derivados são utilizados como tranquilizantes, agentes para controle de pressão e anestésicos.

A glicerina também é empregada nas indústrias têxteis, amaciando e flexibilizando os tecidos, e na lubrificação do processamento de fibras (MOTA et al., 2009; SINGHABHANDHU, 2010).

Durante o processamento de produtos das indústrias de tabaco, também são consumidas grandes quantidades de glicerina, pois ela ajuda a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto (MOTA et al., 2009; SINGHABHANDHU, 2010).

É também empregada na indústria celulósica, sendo usada como plastificante para elevar a resistência e a maleabilidade do papel (BATISTA, 2008).

Ainda, apresenta empregabilidade até na fabricação de explosivos, a partir da nitração da glicerina, gerando a nitroglicerina (BATISTA, 2008)

No Brasil, ainda não há uma legislação específica no tocante ao descarte da glicerina, apenas para efluentes industrial em geral. As possíveis formas de descarte são o despejo nos rios e a queima, porém, essas duas formas de descarte acarretam graves problemas ambientais. Algumas indústrias usam a glicerina para produzir energia, por outro lado, algumas empresas estocam o material, sem dar um destino específico ao mesmo (BATISTA, 2008).

2 BIORREFINARIAS

Atualmente, se tornou recorrente o uso de resíduos industriais como matérias-primas para outros produtos. Esta prática está inserida no escopo de biorrefinaria, onde tudo é reaproveitado, sendo capaz de gerar outros produtos de valor agregado e de mitigar resíduos potencialmente poluidores. Uma biorrefinaria por exemplo, é capaz de produzir biocombustíveis, energia e produtos químicos de base renovável. Segundo o National Renewable Energy Laboratory (NREL) dos Estados Unidos, uma biorrefinaria é uma unidade que integra os processos de conversão da biomassa e equipamento para produzir múltiplos combustíveis, químicos e energia. Nos dias de hoje, há ao menos quatro tipos de biorrefinarias classificadas de acordo com o tipo de biomassa em que ela processa. As biorrefinarias verdes são baseadas em biomassa verde (gramíneas, cereais

imaturos etc.). As biorrefinarias de planta inteira são baseadas em grãos comestíveis que são fontes de amido. Há também as biorrefinarias lignocelulósicas e as aquáticas, a qual se baseia na biomassa das algas.

As biorrefinarias são muitas vezes comparadas com as refinarias de petróleo apesar de utilizarem matéria biológica como matéria prima, substituindo o petróleo e se inserir no escopo da engenharia, química e biotecnologia. O conceito Biotecnologia refere-se ao uso de células ou sistemas bioquímicos em processos de produção de bens ou de prestação de serviços. “É toda tecnologia de processo ou produto que lance mão, em pelo menos uma de suas etapas, da ação de microrganismos, células animais ou vegetais, ou de substâncias produzidas por estes agentes biológicos, sendo caracterizada por sua multidisciplinaridade” (Rehn & Reed (1993)).

Além de serem úteis no setor da agroindústria de alimentos, os microrganismos e enzimas possuem aplicação nas indústrias químicas, de energia e de materiais. Os microrganismos são essenciais para atender de forma eficaz as demandas na transição de uma economia baseada em matérias-primas de origem fósseis para a biotecnologia. Segundo Bruno Brasil (Collares, 2016), pesquisador da Embrapa Agroenergia, "Microrganismos são vistos em uma biorrefinaria como um agente transformador de matéria-prima. A diversidade de microrganismos existentes no Brasil traz uma enorme versatilidade metabólica para gerar novos produtos".

De acordo com o pesquisador da Embrapa Joao Ricardo Moreira de Almeida, a seleção e a avaliação de novas linhagens de bactérias e leveduras para aplicação em processos fermentativos permitirão avanços biotecnológicos na área de biodiesel e biorrefinarias no país (Almeida, 2011). Nesse contexto, a glicerina bruta (coproduto do biodiesel gerado em larga escala), por exemplo, terá um melhor aproveitamento resultando melhoria da economia do processo, contribuindo também para o estabelecimento de novas rotas bioquímicas de produção de químicos com alto valor agregado.

3 PRODUTOS QUÍMICOS DERIVADOS DO GLICEROL

O glicerol apresenta uma molécula de natureza reduzida, por isso, os microrganismos são capazes de convertê-la em metabólitos, tendo seus rendimentos semelhantes aos alcançados com o metabolismo de açúcares. Observa-se que diversos produtos químicos potencialmente capazes de serem produzidos pela fermentação de glicerina bruta são produzidos a partir do petróleo ou pela fermentação microbiana. (Tabela 1)

Tabela 1 - Mercado de produtos químicos e processos de produção atuais

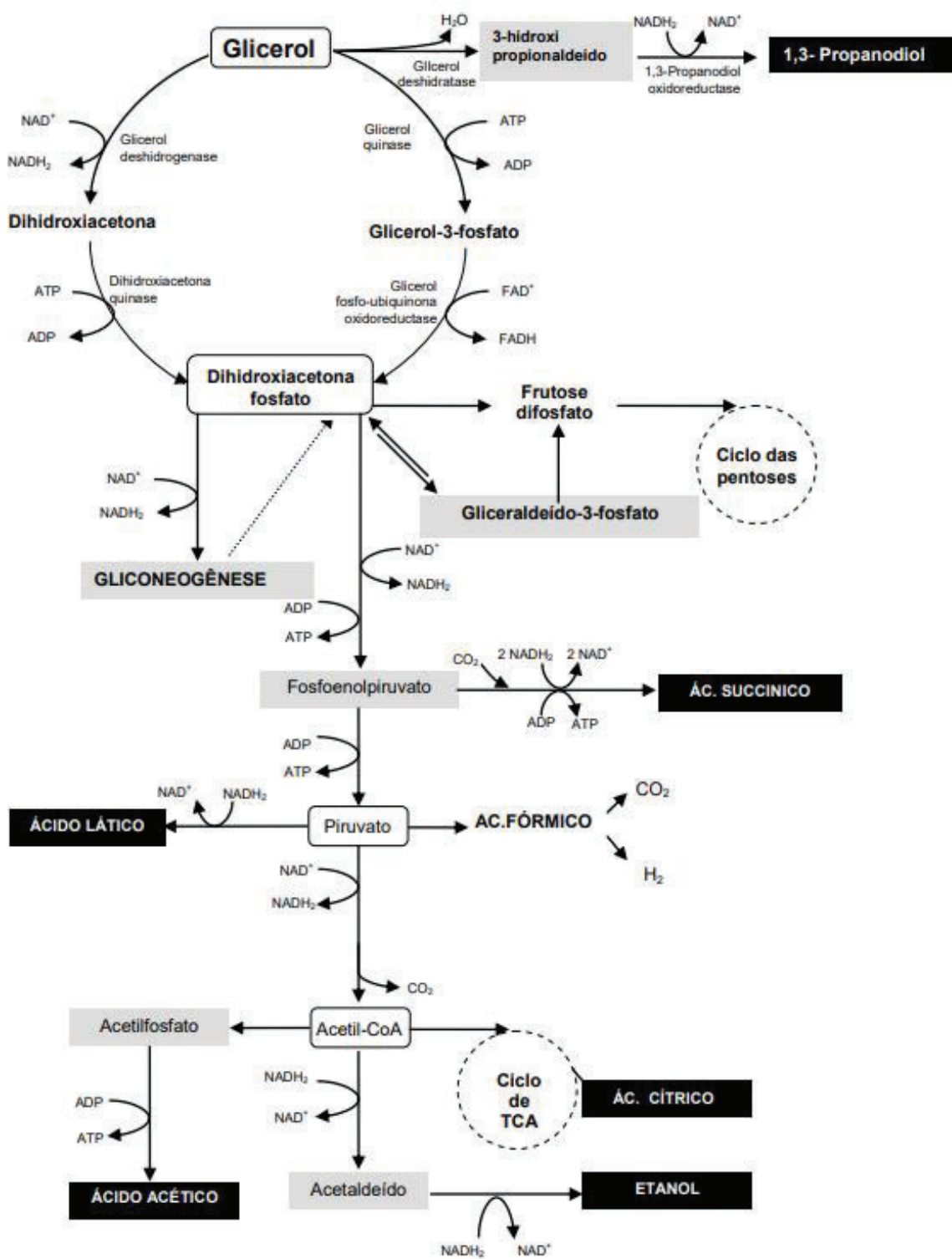
Produto	Produção Anual (ton)	Processo de produção	Referência
1,3-Propanodiol	130.000	Petroquímica	(NNDCC, 2008)
Etanol	61.000.000	Fermentação Microbiana	(NNFCC, 2010)
n-Butanol	2.800.000	Petroquímica	(NNDCC, 2008)
2,3-Butanodiol	1.250.000	Petroquímica	(ICIS, 2011)
Ácido láctico	350.000	Fermentação Microbiana	(NNDCC, 2011)
Ácido succínico	16 - 30.000	Petroquímica	(NNFCC, 2010)
Ácido cítrico	1.600.000*	Fermentação Microbiana	(SAUER et al., 2008)

Fonte: Microrganismos para produção de químicos a partir da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel, Embrapa. Adaptado de (Almeida, 2011).

A conversão microbiana de glicerol através de rotas biotecnológicas em produtos de maior valor agregado, é uma alternativa para uma maior valorização da produção de biodiesel. (PAPANIKOLAU et al., 2002; ITO et al., 2005; ZHAO; CHEN; YAO, 2006). Além disso, reutilizar o glicerol contribui para minimizar impactos ambientais negativos gerados pelo seu descarte e acúmulo (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Portanto faz se necessário o desenvolvimento e investimento em novas tecnologias para valorização do glicerol, o que resultará na continuação e ampliação da cadeia produtiva de biodiesel.

Nesse contexto, tem sido proposto vários meios para a produção de diversos produtos. Através do glicerol é possível produzir desde ração para alimentação animal, propeno para produção de polímeros biodegradáveis, produção de etanol e hidrogênio por processos biotecnológicos e outros ácidos através da oxidação do glicerol. A Figura 2 ilustra a rota bioquímica da fermentação do glicerol.

Figura 2 - Vias metabólicas de assimilação de glicerol por microrganismos e seus possíveis produtos (Adaptado de: GANCEDO; GANCEDO, 1968; HAUGE; KING; CHELDELIN, 1955; XIU et al., 2007)



Fonte: Aproveitamento biotecnológico do glicerol derivado da produção de biodiesel para a obtenção de biomassa e ribonucleotídeos.

Segundo Costa (2010) após a entrada do glicerol na célula, por difusão, este pode ser metabolizado por pelo menos dois modos paralelos compreendendo quatro enzimas codificadas pelo regulon *dha*. O primeiro modo é a oxidação do glicerol pela glicerol-dehidrogenase (GDH) a dihidroxiacetona (DHA) com a geração de equivalentes redutores (NADH₂), o qual é então fosforilado pela dihidroxiacetona kinase (DHAK) e direcionado para o metabolismo central. Depois o piruvato é então convertido a acetilcoenzima A (acetil-CoA), dióxido de carbono e hidrogênio pelo complexo piruvato desidrogenase. O piruvato também pode ser convertido a acetil-Coa e formato, que pode ser prontamente convertido a hidrogênio e a dióxido de carbono por bactérias tais como *Escherichia coli*. Acetil-Coa é finalmente convertido a acetato, butirato e etanol dependendo do microrganismo e das condições do ambiente. NADH₂ é utilizado na formação de butirato e etanol e o NADH₂ residual pode ser oxidado produzindo hidrogênio e NAD. O ATP é gerado na formação do butirato e acetato do acetil CoA. Um segundo modo, numa via presente em alguns organismos, é a desidratação do glicerol a 3-hidroxi propionaldeído (3-HPA) pela gliceroldehidratase (GDHt), o qual é convertido a 1,3 propanodiol pela enzima 1,3 propanodiol oxidoreductase (PDOR com a oxidação de NADH₂).

Muitas empresas estão buscando alternativas para o uso da glicerina. Algumas empresas acabam estocando o produto, com intuito de encontrar uma finalidade viável, posto que o produto não pode ser descartado livremente no meio ambiente, por se tratar de um composto ser altamente poluidor. O glicerol pode ser transformado em éteres, acetais e ésteres com grandes aplicações industriais, sobretudo para o setor de combustíveis (MOTA et al., 2009).

Apesar da produção de éteres de glicerol pela reação de álcoois primários, como etanol, ser pouco estudada, estes éteres possuem grande potencial para misturas em combustíveis. Além disso os acetais e cetais da glicerina também podem ser misturados a combustíveis, principalmente ao diesel e biodiesel visando a melhoria de propriedades de fluidez e diminuição de particulados (MOTA et al., 2009).

Devido às características como não toxicidade e ausência de cor e odor, o glicerol tem uma ampla aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, de tabaco e alimentícias, as quais utilizam derivados do glicerol na forma de ésteres, poli glicerina e resinas. (Peiter, Alves, Sequinel, & Bautitz, 2016). O seu direcionamento é feito de acordo com o seu grau de pureza (APPLEBY, 2006). A Figura 3 relata uma distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina (MOTA, 2009).

Figura 3. Tendência dos mercados consumidores de glicerol



Fonte: Adaptado de Mota et al., 2009.

A glicerina pura é amplamente utilizada em formulações farmacêuticas. Devido a suas propriedades e por apresentar características umectantes é encontrada em muitos produtos cosméticos onde a hidratação é desejada, como em condicionadores de cabelo, xampus tônicos capilares, desodorantes, cremes de barbear entre outros produtos. É usado em xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, medicamentos para infecções de ouvido, anestésicos, pastilhas, antibióticos e antissépticos (SINGHABHANDHU, 2010).

Na indústria alimentícia a glicerina pode ser utilizada como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e de carne, ração animal seca (SANTOS, 2009).

O glicerol pode ser usado para preservar a umidade do tabaco durante seu processamento, e tem sido utilizado na produção de resina alquídica, que é um elemento importante para revestimentos de superfície e tintas de impressão. Na indústria têxtil, é usado para lubrificar, dimensionar e amaciar fios e tecidos (SINGHABHANDHU, 2010).

Não há, no Brasil, legislação específica sobre a forma de descarte dessa glicerina, apenas para efluentes industriais em geral. As duas formas de descarte convencionais possíveis são o

despejo nos rios ou queima, no entanto geram problemas ambientais graves, uma vez que no rio provoca um consumo alto de oxigênio afetando a população aquática, e na queima é liberado na atmosfera a cloreína, substância cancerígena (BATISTA, 2008)

4 GLICERINA PARA A PRODUÇÃO DE DIHIDROXIACETONA

Obtida comercialmente a partir de glicerol por fermentação microbiana, sobre as bactérias do ácido acético, a 1,3-di-hidroxiacetona (DHA; 1,3-di-hidroxi-2-propanona) é a forma mais simples de cetona dos açúcares (cetoses) e um intermediário importante no metabolismo de carboidratos, plantas e animais superiores formados durante a glicólise. No estado sólido, o DHA existe como um dímero com uma estrutura de dioxano que, após dissolução, se dissocia rapidamente em uma mistura de carbonômeros livres e monômeros hidratados (CIRIMINNA et al., 2018).

Em uma reação típica de Maillard (a reação de açúcares com aminoácidos, onipresente no cozimento e, portanto, na vida cotidiana), o DHA reage com a proteína queratina na superfície da pele, produzindo pigmentos chamados melanoidinas, compostos poliméricos que são ligados pela lisina, cadeias às proteínas do estrato córneo. Seus efeitos de escurecimento, explorados também para mascarar os efeitos do vitiligo (tratamento com creme de 6% de DHA, levando a 90% de satisfação dos pacientes com vitiligo), foram descobertos por acidente na década de 1930: tentativas de tratar pacientes com diabetes com doses orais de DHA resultou em uma coloração amarela profunda das gengivas. Diz-se que a primeira loção autobronzeadora foi comercializada em 1945 na Califórnia, embora a maioria dos relatórios concorde que os produtos bronzeadores sem sol estrearam no mercado de cosméticos dos EUA em 1959 (CIRIMINNA et al., 2018).

A conversão microbiana de glicerol em dihidroxiacetona foi observada pela primeira vez por Bertrand em 1898. Um ano depois, o microrganismo isolado por Bertrand mostrou-se idêntico com a bactéria de ácido acético, *B. xylinum*. Em seguida, Vissert Hooft observou que após 6 dias de fermentação a aeração do mosto de fermentação aumentou a extensão da produção de dihidroxiacetona (DHA); 90% com aeração vs 57% sem aeração. Isso foi confirmado por Virtanen e Barliind, acrescentando uma observação de que o pH ideal para essa conversão era de cerca de 5,0. Outros pesquisadores relataram que o pH ideal para a produção de dihidroxiacetona estava entre 4,0 - 4,8.

Em relação com a concentração de glicerol no mosto mais favorável à produção de dihidroxiacetona, foram publicados relatórios que indicavam que, ao aumentar a concentração de glicerina na formulação, uma diminuição na conversão a dihidroxiacetona foi observada.

Esses dados podem ser observados na Tabela 2, que apresentam resultados de rendimento obtidos com concentrações crescentes de glicerina no meio de fermentação.

Tabela 2 - O efeito da concentração de glicerina no mosto de fermentação sobre rendimento de dihidroxiacetona

Concentração de Glicerina (%)	Dias de fermentação	Produção de DHA (%)
6	12	80,5
6	16	99,3
6	20	96,6
8	12	60,8
8	16	82,7
8	20	88,7
10	12	32,5
10	16	48,0
10	20	57,9
10	30	60,2
12	12	18,7
12	16	41,2
12	20	40,8
12	30	42,7

Fonte: Data from Bernhner, K. and K. Schon, Hoppe-Seyl. Z., 177,107 (1928). Adaptado de GREEN et al., (1961).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a problemática do aquecimento global, o mundo está cada vez mais preocupado em adotar fontes alternativas de energia, como os biocombustíveis.

Dentro dessa perspectiva vemos o Brasil cada vez mais imerso nesse cenário e expandindo seu mercado em bioenergia. Uma das principais fontes adotadas foi o Biodiesel, que a cada ano aumenta mais sua produção e utilização. No entanto, em decorrência dessa expansão, observamos também um aumento na produção do glicerol, subproduto da transesterificação.

O glicerol proveniente da produção de biodiesel pode ter vários destinos e ser utilizados em vários setores econômicos. Podendo ser transformado em éteres, acetais e ésteres com grandes aplicações industriais, e, também há a possibilidade de convertê-lo em dihidroxiacetona, um produto de alto valor agregado, sendo uma excelente oportunidade para melhorar a viabilidade econômica da produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Relatório do SDI – Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas. São Paulo, 2008. 36 p.
- ALMEIDA, J. M. (2011). Microrganismos para produção de químicos a partir da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel. *Circular Técnica*, 4. Acesso em 02 de junho de 2020.
- APPLEBY, D. B. Glicerol. In: KNOTHE et al. *Manual do biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. p.295-309.
- AGEITEC. Glicerol. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html#:~:text=Ag%C3%A7%C3%A3o%20de%20Informa%C3%A7%C3%A3o%20Tecnol%C3%B3gica,sab%C3%A3o%20do%20azeite%20de%20oliva>. Acesso em: 10 mai. 2020.
- ALMEIDA, J. R. M. D. Microrganismos para produção de químicos a partir da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel. *Circular Técnica, Brasília*, v. 7, n. 1, p. 1-6, 2011. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/917438/1/CITE07.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2020.
- ANP. Biocombustíveis no Brasil. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/publicacoes/folderes/2415-biocombustiveis> Acesso em: 22 mai. 2020.
- APOLINÁRIO, F. D. B; PEREIRA, G. D. F; FERREIRA, Jonathan Pedro. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, *APAGAR*, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012. Disponível em:
<https://pdfs.semanticscholar.org/6957/e04441e50318fdaac0b4f5879ecc4a4abacc.pdf>. Acesso em: 7 mai. 2020.
- BATISTA, F. *Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel*. Disponível em:
<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07>. Acesso em: 12 jul. 2020.
- BIODIESELBR. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07#:~:text=A%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel%20%C3%A9,biodiesel%20%20100%20toneladas%20de%20glicerina>. Acesso em: 14 mai. 2020.

BIODIESELBR. Glicerina - Subproduto do biodiesel. Disponível em:

<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina>. Acesso em: 7 mai. 2020.

BIODIESELBR. O Que é Biodiesel? Disponível em:

<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel>. Acesso em: 8 mai. 2020.

COLLARES, D. (1 de setembro de 2016). *Embrapii investe em gestão de projetos de pesquisa*.

Disponível em Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/15970120/embrapii-investe-em-gestao-de-projetos-de-esquisa#:~:text=%22Microrganismos%20s%C3%A3o%20vistos%20em%20uma,agente%20transformador%20de%20mat%C3%A9ria%20prima.&text=O%20pesquisador%20ainda%20conta%20que,ser%20de%20minutos%20ou%20horas>. Acesso em 04 de jun. de 2020.

COSTA, J. B. (2010). *Produção Biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação do biodiesel*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.

CHUN, H. Z.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemo selective catalytic conversion of glycerol as a bio renewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, Austrália, v. 37, n. 1, p. 527-549, Nov. 2007.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, v. 281, n. 1, p. 225-231, 2005.

DOMIGUES, L. R. *Catalisadores para a valorização do glicerol: uma revisão bibliográfica*. Disponível em: https://www.unifal-mg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2014_1/Lucas%20Ribeiro.pdf. Acesso: 05 mai. 2020.

DR. Rosaria Ciriminna, Dr Alexandra Fidalgo, Laura M. Ilharco, Dr Mario Pagliaro. *Dihidroxiacetona: uma visão atualizada de um importante bioproduto*. 2018. Acesso julho, 2020.

GARCIA, C. M. *Transesterificação de óleos vegetais*. Disponível em:

http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf.

Acesso em: 05 mai. 2020.

GAUTO, M; ROSA, G. *Processos Industriais*. Disponível em:

<https://www.passeidireto.com/arquivo/76869368/cap-9-saboes-detergentes>. Acesso em: 10 mai. 2020.

GREEN, S. R.; WHALEN, E. A. & MOLOKIE, E. (1961). Dihydroxyacetone: Production and uses. *Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering*, 3(4), 351–355. doi:10.1002/jbmte.390030404.

HEKMAT, D.; BAUER, R.; FRICKE, J. Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone from glycerol with *Gluconobacter oxydans*. *Bioprocess Biosyst Eng* 26: 109–116, 2003.

HU, Z. C.; ZHENG, Y. G. e SHEN, Y.C.. Dissolved-oxygen-stat Fed-batch Fermentation of 1,3-Dihydroxyacetone from Glycerol by *Gluconobacter oxydans* ZJB09112, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15: 651-656, 2010.

INVESTE SP. Pesquisas com microrganismos e enzimas podem ser vantajosas para setor industrial. Disponível em: <https://www.investe.sp.gov.br/noticia/pesquisas-com-microrganismos-e-enzimas-podem-ser-vantajosas-para-setor-industrial/>. Acesso em: 9 mai. 2020.

JUEZ J. e GIMIER, L. (1995) *Ciencia cosmética: bases fisiológicas y critérios prácticos*. Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos.

JÚNIOR, C. J. C. *Síntese de um processo de conversão de glicerol em propileno glicol utilizando o software HYSYS*. Disponível em: http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_CavalcanteJr.pdf. Acesso: 10 mai. 2020.

JUNIOR, N. P; BON, E. P. D. S; FERRARA, Maria Antonieta. Tecnologia de Bioprocessos. *Séries em biotecnologia*, Rio de Janeiro, v. 1, n. 5, p. 1-63, 2008. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/vestibular/nukleo/pdfs/series-em-biotecnologia-vol-i-tecnologia-de-bioprocessos.pdf>. Acesso em: 6 mai. 2020.

LICHTMAN, Marshall A. Alfred Nobel and His Prizes: From Dynamite to DNA. *Rambam Maimonides Medical Journal*, v. 8, n. 3, e. 0035, 2017.

MA, L.; WENYU, L.; XIA, Z. & WEN, J.; Enhancement of dihydroxyacetone production. *Biochemical Engineering Journal* 49, 61–67, 2010.

MISHRA, R., JAIN, S. R., KUMAR, A. Microbial production of dihydroxyacetone *Biotechnology Advances* 26: 293–303, 2008.

MOTA, Claudio K. A, SILVA, Carolina X. A. da e GONÇALVES, Valter L. C.. *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*. 2009. Acesso julho, 2020.

MOTA, C. J. D. A; PINTO, Bianca Peres; LIMA, A. L. D. Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. 1. ed. [S.l.]: *Springer International*, 2017. p. 1-110.

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da; GONCALVES, Valter L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v.32, n.3, p.639-648, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300008&lng=pt&nrm=iso. Acesso em 10 mai. 2020.

PEITER, G. C. *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

SCIELO. *Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas*. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000200025#back. Acesso em: 12 mai. 2020.

SANTOS, Alexsandro Fernandes dos. *Novas Perspectivas da Glicerina Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano*. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SINGHABHANDHU, A., & TEZUKA, T. (2010). A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy*, 35(6), 2493–2504. doi:10.1016/j.energy.2010.02.047.

VASCONCELOS, YURI. Resíduos bem-vindos. *Revista Pesquisa FAPESP*, ed. 196, junho de 2012. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuosbem-vindos/>. Acesso em: 15 jun. 2015.

WEI, S.H.; SONG, Q.X.; WEI, D.Z. Repeated use of immobilized *Gluconobacter oxydans* cells for conversion of glycerol to dihydroxyacetone. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 37: 67–76, 2007.

WITTGENSTEIN, E.; BERRY, H.K.; Staining of skin with dihydroxyacetone. *Science*, 132:894–895, 1960.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEA, Ramon. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr Opin Biotechnol*, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEA, Ramon. Engineering *Escherichia coli* for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. *Metabolic Engineering*, v. 10, n. 6, p. 340-351, 2008.

ZELIKIN, A. N.; PUTNAM, D.; ZAWANEH, P. N. A Functionalizable Biomaterial Based on Dihydroxyacetone, an Intermediate of Glucose Metabolism; *Biomacromolecules* 7, 3239-3244, 2006.

1 SABINO, Vitória Carolina Campos é discente do Curso Superior em Tecnologia em Biocombustíveis – FATEC – Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”.
vitoriacarolinasabino@gmail.com

2 BELLATO, Pedro Henrique Campos é discente do Curso Superior em Tecnologia em Biocombustíveis – FATEC – Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Dep. “Roque Trevisan”.
Pedro_bellato@outlook.com

3 NASCIMENTO, Daniela Defavari do é Docente em Tecnologia em Alimentos e Biocombustíveis – Faculdade de Tecnologia Piracicaba “Deputado Roque Trevisan” - FATEC Piracicaba.

4 BORTOLETO, Gisele Gonçalves é Docente em Tecnologia em Biocombustíveis – Faculdade de Tecnologia Piracicaba “Deputado Roque Trevisan” - FATEC Piracicaba.