

Com base nos dados obtidos pode-se concluir que o uso da hidrotalcita como catalisador para biodiesel é promissor. A hidrotalcita sintetizada não mostrou um valor muito satisfatório quando comparada a hidrotalcita comercial. No entanto, novos testes devem ser feitos otimizando os parâmetros através de um planejamento experimental.

Deve-se ressaltar ainda que estudos devem ser conduzidos tanto com aumento de escala quanto na reutilização desses catalisadores já que a principal vantagem do catalisador heterogêneo é possibilitar sua reutilização. Além disso, os catalisadores podem ainda ser testados com óleos ácidos. Quando se utiliza óleo ácido para produção de biodiesel, normalmente é necessária uma etapa extra no processo pra esterificar os ácidos graxos livres. Encontrar um catalisador capaz de esterificar os ácidos graxos livres e transesterificar os triglicerídeos é, sem dúvida, um grande desafio e pode representar enorme ganho para o processo.

## Referências

ANDRADE, R. de C. dos S. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita**. 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

ELLABBAN, O.; ABURUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 39, p. 748-764, 2014.

GHESTI, G. F. **Preparação e caracterização de catalisadores para produção de biocombustíveis**. 2009. 123 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, DF.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, 2009.

VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

## Estudo prospectivo para a síntese de poliésteres renováveis a partir de glicerol.

Talita R.H. R. Silva<sup>1,2\*</sup>, Larissa Andreani<sup>2</sup>, Leonardo F. Valadares<sup>2</sup>

### Introdução

Devido a incentivos do governo brasileiro e à crescente preocupação com o aquecimento global, observa-se um aumento na produção de biodiesel no Brasil. A lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, estabelece o percentual de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel de 7% a partir de 1º de novembro de 2014. O glicerol, subproduto da reação de transesterificação dos ésteres de ácidos graxos, pode ter papel importante na comercialização viável do biodiesel, desde que seja valorizado economicamente por meio de aplicações de larga escala que agreguem valor à cadeia do biodiesel, por exemplo, obtendo novos materiais a partir desse coproduto. Somado a isso, o uso indiscriminado de recursos fósseis ao longo do tempo, a consequente preocupação com o meio ambiente e a estagnação em inovação de polímeros sintéticos impulsionaram o crescimento de pesquisas para a produção e aplicação de polímeros renováveis (BASTOS, 2007).

Os polímeros renováveis (ou verdes) podem ser definidos como sendo macromoléculas formadas pela repetição de grande número de unidades químicas (monômeros) possuindo massa molar da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  que empregam matérias-primas renováveis durante o processo de polimerização. Quando comparados aos polímeros convencionais, os polímeros renováveis produzem menor impacto ambiental durante seu processamento e degradação (BRITO et al., 2011), além de possuírem fontes com ciclo de vida menor e com menor tempo de biodegradação sob condições favoráveis.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a ocorrência de policondensação entre o monômero glicerol e ácido cítrico ou ácido succínico sem a adição de catalisadores, levando em conta os efeitos de temperatura e tempo na reticulação do material.

### Parte Experimental

Glicerol, ácido cítrico e ácido succínico foram obtidos da Sigma, Dinâmica e Vetec, respectivamente.

Para a policondensação de glicerol e ácido cítrico, inicialmente foi realizada a adição do ácido ao glicerol (razão molar 1:1) a 150 °C. O sistema reacional permaneceu nessa

1 Engenharia Automotiva, Faculdade UnB Gama, Brasília/DF.

2 Embrapa Agroenergia, PqEB, Av. W3 Norte (final), Brasília/DF, Brasil, 70770-901;

\*talita.silva@colaborador.embrapa.br; leonardo.valadares@embrapa.br

temperatura com agitação constante por 5 minutos e, em seguida, a solução resultante foi vertida em placa de petri de vidro. Para a policondensação de glicerol e ácido succínico, o ácido foi adicionado ao glicerol (razão molar 1:1,5) a 190 °C e, após 5 minutos, a solução resultante foi vertida em placa de petri de vidro.

Depois, as amostras foram colocadas em forno mufla e submetidas ao planejamento fatorial com 4 pontos extremos e 1 ponto central, com as seguintes condições: A) 90 °C por 4 horas; B) 90 °C por 24 horas; C) 130 °C por 14 horas; D) 170 °C por 4 horas; e E) 170 °C por 24 horas.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o equipamento FTIR Spectrum Two, Perkin Elmer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Todos os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras.

## Resultados e Conclusões

Para as condições A e B, as amostras obtidas apresentaram-se gelatinosas para o ácido cítrico e sólidas para o ácido succínico. Essa observação indica que a reticulação do glicerol na presença de ácido cítrico ocorre de forma mais lenta que a reticulação de glicerol com ácido succínico. Para as demais condições, houve a formação de polímeros sólidos com coloração variando de acordo com o tempo ao qual foram submetidas. Durante o processo de policondensação, ocorre a liberação de água do meio reacional, levando à formação de bolhas na matriz polimérica. Os polímeros contendo ácido cítrico, nas condições D e E, apresentaram matriz com grande incidência de poros. Esse resultado indica que, para esse sistema, a temperatura tem maior influência sobre o processo de polimerização em comparação com o tempo de reação, sugerindo que a 170 °C a velocidade de reticulação do sistema é bastante rápida. Os polímeros contendo ácido succínico solidificaram-se sem a presença de bolhas revelando uma reação de polimerização mais controlada, uma vez que o tempo de reação foi suficiente para que as bolhas surgissem e atingissem a superfície da matriz antes de sua total reticulação.

Os espectros de FTIR dos poliésteres preparados a partir de glicerol e ácido cítrico em todas as condições analisadas mostraram absorções que correspondem à formação do grupamento éster na região entre 1753 – 1665  $\text{cm}^{-1}$  e 1247 – 1144  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2007), comprovando a formação do polímero. Além disso, foi observada uma diminuição da banda de hidroxila com o aumento de temperatura para as condições A a E. Comparando-se as condições A e B, não foram observadas diferenças na intensidade da banda relacionada à hidroxila, em 3550 – 3142  $\text{cm}^{-1}$ . O mesmo foi observado quando se comparou os espectros das condições D e E (banda de hidroxila em 3566 a 3142  $\text{cm}^{-1}$ ), sugerindo que o tempo não

é um fator relevante na policondensação de glicerol com ácido cítrico em uma mesma faixa de temperatura.

Para os espectros dos poliésteres preparados a partir de glicerol e ácido succínico as condições A a E resultaram em materiais com absorções de infravermelho que correspondem à formação do grupamento éster entre 1750 – 1677  $\text{cm}^{-1}$  e 1228 – 1136  $\text{cm}^{-1}$ . A baixa intensidade da banda de hidroxila do poliéster da condição B (3468 – 3194  $\text{cm}^{-1}$ ) associada à alta intensidade da banda de éster indica maior grau de polimerização para esta condição quando comparada à condição A. As condições C, D e E revelaram semelhante diminuição na intensidade da banda referente à hidroxila em 3527 – 3214  $\text{cm}^{-1}$ , indicando grau de polimerização semelhante.

Ambos os sistemas demonstraram alto grau de polimerização, porém, pelo aspecto físico dos poliésteres obtidos, as melhores condições foram as reações que empregaram temperaturas de 130 °C e 170 °C.

## Apoio Financeiro

Esse trabalho foi financiado com recursos do projeto DENDEPALM/FINEP.

## Referências

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 set. 2014. Seção 1, p. 3.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 28, p. 201-234, 2007.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.