

Otimização da polimerização do glicerol

Débora R. Serra^{1}, Larissa Andreani¹ e Leonardo F. Valadares¹*

Introdução

O biodiesel é um combustível obtido a partir de fontes renováveis que não possui compostos sulfurados e aromáticos, apresenta alta capacidade calorífica, grande quantidade de cetanos e é biodegradável (SANTOS et al., 2009). O biodiesel pode ser obtido por transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos, provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, com álcoois na presença de um catalisador para gerar ésteres e glicerina. Estima-se que a produção de biodiesel aumentará nos próximos anos, podendo chegar a 14,3 bilhões de toneladas em 2020, gerando aproximadamente 1,4 bilhões de toneladas de glicerina (VASCONCELOS et al., 2012). Devido à quantidade crescente de glicerina produzida, seu preço reduziu consideravelmente, logo é importante desenvolver métodos para o aproveitamento desse coproduto. A glicerina pode ser utilizada por meio de sua polimerização, que é realizada com catálise ácida. Essa polimerização produz éteres com possível aplicação como surfactantes não-iônicos, ideais para aplicação em cosméticos e na indústria alimentícia (UMPIERRE; MACHADO, 2010/2011). Também podem ser utilizados em substituição aos polióis, como aditivo para tintas e cimentos, como lubrificantes e como matéria-prima para a produção de poliuretanos (MEDEIROS, 2010). O objetivo desse trabalho foi otimizar essa polimerização variando a concentração do catalisador e a temperatura da reação.

Métodos

Realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, onde os fatores estudados foram: temperatura e concentração do catalisador, os níveis (-) foram 140 °C e 1% de H_2SO_4 e os níveis (+) foram 220 °C e 3% de H_2SO_4 e o ponto central com 2% de H_2SO_4 e 180 °C. Utilizou-se glicerol P.A. da marca Sigma Aldrich e ácido sulfúrico com 95% de pureza da marca Dinâmica. O sistema reacional foi montado utilizando uma placa de agitação abaixo de uma manta aquecedora, e um balão de três bocas de 250 mL. Em uma das bocas do balão conectou-se o fluxo de nitrogênio, medido por um rotâmetro. Na segunda boca conectou-se um termopar para o controle da temperatura e na terceira conectou-se um *Dean-Stark* ligado a um condensador e a este uma bomba de vácuo com um *trap* recoberto com gelo a -80 °C e etanol, para evitar a contaminação da bomba. De

¹ Embrapa Agroenergia, PqEB, Av. W3 Norte (final), Brasília/DF, Brasil, 70770-901;

*debor.serra@colaborador.embrapa.br; leonardo.valadares@embrapa.br

acordo com o planejamento, as reações ocorreriam por 4 horas, sob sistema de vácuo com fluxo de nitrogênio a aproximadamente 10 litros por minuto. Os produtos foram analisados por espectrofotometria de infravermelho com o espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer.

Resultados e Conclusões

As reações realizadas a 220 °C ocorreram por aproximadamente uma hora, pois a reação começou a borbulhar de maneira brusca, sendo o tempo de reação variado, de forma não planejada, devido às condições do experimento. Os produtos obtidos dessas reações apresentaram-se como sólidos pretos com um odor forte. Já os produtos obtidos a 140 °C se apresentaram como líquidos viscosos sendo que a reação realizada com 1% de catalisador apresentou uma cor amarelada e a realizada com 3% mostrou-se com uma cor marrom. A primeira reação no ponto central ocorreu por apenas meia hora e apresentou-se como um líquido escuro extremamente viscoso. Já as duas seguintes apresentaram-se como sólidos pretos, sendo que uma reação ocorreu por meia hora e a outra por duas horas, até que se transformassem em sólidos. Pelos espectros de infravermelho conclui-se que em altas temperaturas ocorreu conversão de hidroxilas em éteres, que podem ser visualizados no pico em aproximadamente 1110 cm^{-1} . Porém houve a formação de carbonilas terminais, ou seja, aldeídos, representadas pelo pico em aproximadamente 1730 cm^{-1} . Apesar de não ser evidenciado a formação de aldeídos nas reações realizadas em baixas temperaturas, também não foi reparado a formação de éteres.

Foi obtido líquido no *Dean-Stark* apenas nas reações realizadas em altas temperaturas e nas reações do ponto central. Os espectros de infravermelho dos dois líquidos obtidos apresentam frequências de transmitância muito próximas à da água, porém com alguns picos fracos e largos entre 1000-1500 cm^{-1} que podem ser atribuídos ao ácido utilizado nas reações.

Para todas as reações obteve-se resíduo no *trap*. Na reação realizada com 3% de catalisador e 140 °C, o resíduo apresentou um pico característico de carbonila, em 1730 cm^{-1} e houve uma redução do pico de hidroxila em 3300 cm^{-1} em relação ao espectro do glicerol. Na reação realizada com 1% de catalisador e 140 °C não houveram alterações significativas no espectro em relação ao espectro do glicerol, concluindo-se que o glicerol do meio reacional foi arrastado pelo vácuo. Em ambas as reações realizadas a 220 °C há dois picos característicos de hidroxila em água, um próximo a 3290 cm^{-1} e o outro próximo de 1240 cm^{-1} , porém todos os outros picos não apresentaram mudança significativa em relação ao glicerol, concluindo-se que o sistema de vácuo arrastou parte da água formada, que deveria ter sido condensada no *Dean-Stark*, e parte do glicerol utilizado na reação. Já nas reações do ponto central os espectros dos resíduos obtidos no *trap* foram semelhantes aos obtidos no *Dean-Stark*, concluindo-se que a água que não condensou para o *Dean-Stark* foi arrastada pelo sistema e condensou-se no *trap*.

Conclui-se que as reações conduzidas a 140 °C, utilizando 1 e 3% de H₂SO₄, apresentaram alterações nos aspectos físicos (cor e viscosidade), indicando a formação de oligômeros. Contudo, as reações conduzidas acima de 180 °C geraram sólidos com formação de carbonilas terminais, indicando que esta é uma condição drástica, indesejada para a formação dos polímeros.

Apoio Financeiro

Esse trabalho foi financiado pelos fundos do projeto Produtos da reação oxidativa de glicerina e seus polímeros doados por FINEP/CNPq.

Referências

MEDEIROS, M. Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: uma alternativa de combustível líquido. **Revista Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 58-62, 2009. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_1/11-EEQ-3707.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2015.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Valorização do glicerol. **Revista BiodieselBR**, dez. 2010 / jan. 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/020/direto-do-laboratorio-20.htm>>. Acesso em: 01 fev. 2015.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. **Revista BiodieselBR**, jun. 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>>. Acesso em: 01 fev. 2015.