

Otimização da polimerização do glicerol: avaliação da reologia

Débora Rodrigues Serra¹, Fabrício Machado Silva², Larissa Andreani Carvalho³, Leonardo Fonseca Valadares⁴

Resumo

A produção de biodiesel vem crescendo ao longo dos anos e tende a crescer ainda mais. Com isso, há também um aumento do volume de glicerol produzido, acarretando em uma redução do valor comercial do glicerol, o que gera a necessidade de agregar valor a esse coproduto. Com o objetivo de desenvolver um produto útil e rentável para o aproveitamento do glicerol, esse trabalho aplicou o planejamento fatorial para otimizar a sua polimerização com o menor número de experimentos possíveis. As condições de reação variadas para a produção de poliglicerol com as propriedades necessárias foram a temperatura e a concentração do ácido sulfúrico, utilizado como catalisador. Por meio das análises de reometria foi possível determinar que houve um aumento considerável na viscosidade e uma modificação nas propriedades reopéticas do produto obtido a 180 °C e 2% de ácido sulfúrico, sendo essas as melhores condições para a produção do poliglicerol.

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; PINTO, 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, 2012). Em virtude da quantidade crescente

¹ Química, mestre em Química, Universidade de Brasília, debora.serra@colaborador.embrapa.br

² Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, Universidade de Brasília, fmachado@unb.br

³ Química, doutora em Química, analista da Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br

⁴ Químico, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, leonardo.valadares@embrapa.br

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, 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 et al., 2010). O objetivo deste trabalho foi otimizar essa polimerização variando a concentração do catalisador e a temperatura da reação. Utilizou-se as mesmas amostras apresentadas no Encontro de Pesquisa e Inovação de 2015, porém foram realizadas análises de reometria e reologia, e os materiais e métodos utilizados estão representados a seguir.

Materiais e métodos

Utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, em que os fatores estudados foram: temperatura e concentração do catalisador, os níveis (-) foram $140\text{ }^\circ\text{C}$ e 1% de H_2SO_4 e os níveis (+) foram $220\text{ }^\circ\text{C}$ e 3% de H_2SO_4 e o ponto central com 2% de H_2SO_4 e $180\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser visto na Tabela 1, e a matriz de planejamento está mostrada na Tabela 2, para especificar a ordem e as condições dos experimentos. 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 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ e etanol, para evitar a contaminação da bomba. De acordo com o planejamento, as reações ocorreriam por 4 horas, sob sistema de vácuo com fluxo de nitrogênio a, aproximadamente, 10 litros por minuto. Foram feitas análises reológicas para caracterização dos produtos obtidos.

Tabela 1. Tabela de fatores e seus níveis iniciais.

Fatores	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
Temperatura (°C)	140	180	220
Concentração de catalisador (mol%)	1	2	3

Tabela 2. Matriz de planejamento.

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Interação 12
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+
5	0	0	0
6	0	0	0
7	0	0	0

Resultados e discussão

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, em virtude das 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. 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 uma meia hora e apresentou-se como um líquido escuro extremamente viscoso. Já as duas seguintes apresentaram-se como sólidos pretos. Uma reação ocorreu por meia hora e a outra por duas horas, até que se transformassem em sólidos. Os produtos obtidos podem ser vistos na Figura 1.

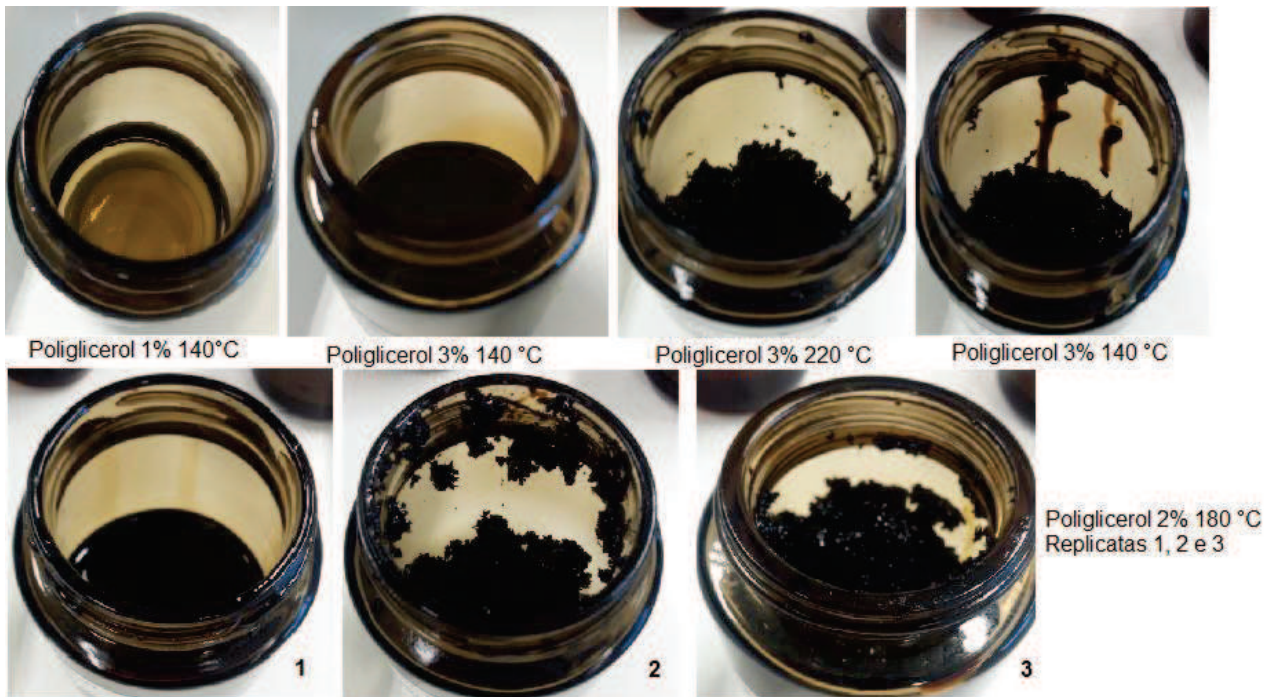


Figura 1. Produtos obtidos na primeira fase de experimentos.

As análises de reometria e reologia foram realizadas apenas para as quatro amostras líquidas obtidas e utilizou-se o reômetro Brookfield LVDV – III Ultra com termosel e o spindle SV-34.

Colocou-se aproximadamente 10 mL de cada uma das amostras líquidas e do glicerol no recipiente adequado para uso no termosel e mediu-se 25 pontos para cada uma das seis temperaturas analisadas em cada amostra, sendo elas a temperatura ambiente, 21,6 °C; 25 °C; 24,6 °C e 21,6 °C para as amostras de Poliglicerol 2% 180 °C, Poliglicerol 3% 140 °C, Poliglicerol 1% 140 °C e glicerol, respectivamente, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C. As velocidades utilizadas foram diferentes para cada uma das amostras em virtude das suas viscosidades. Na ordem da maior para a menor viscosidade aparente, foram 0,1 rpm, na seguinte 15 rpm, depois 55 rpm e por último 45 rpm. Os gráficos obtidos estão mostrados nas Figuras 2 e 3, tendo sido necessário separar o gráfico da amostra mais viscosa por causa da diferença de escala.

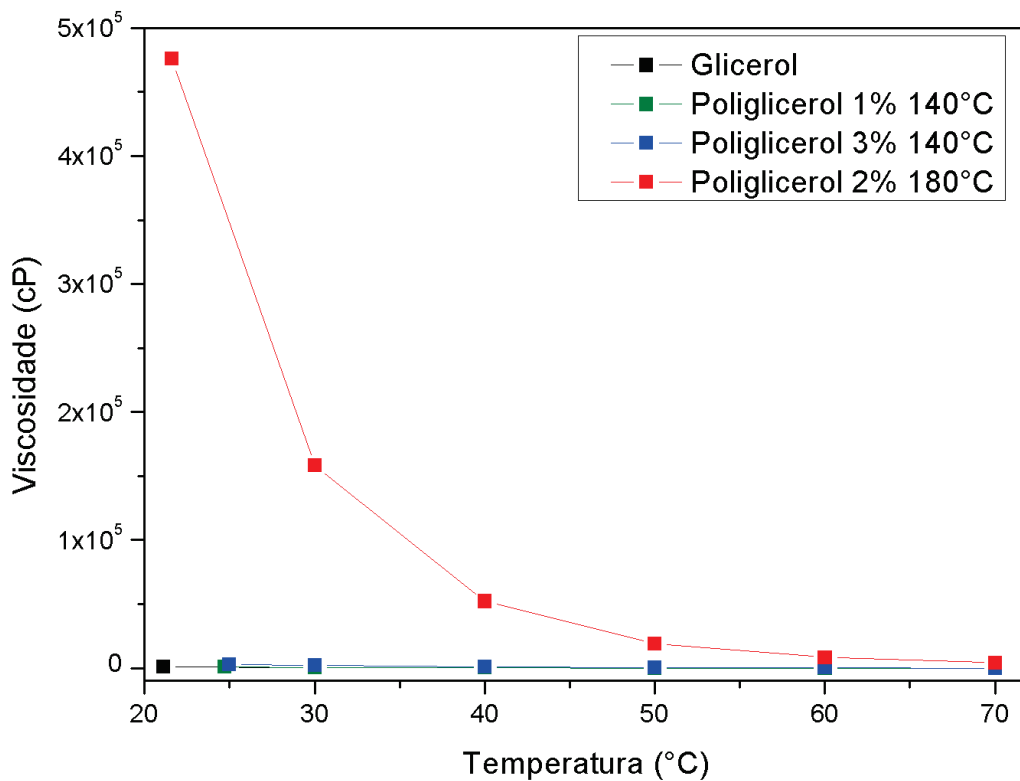


Figura 2. Comparação entre as viscosidades dos produtos obtidos e o glicerol.

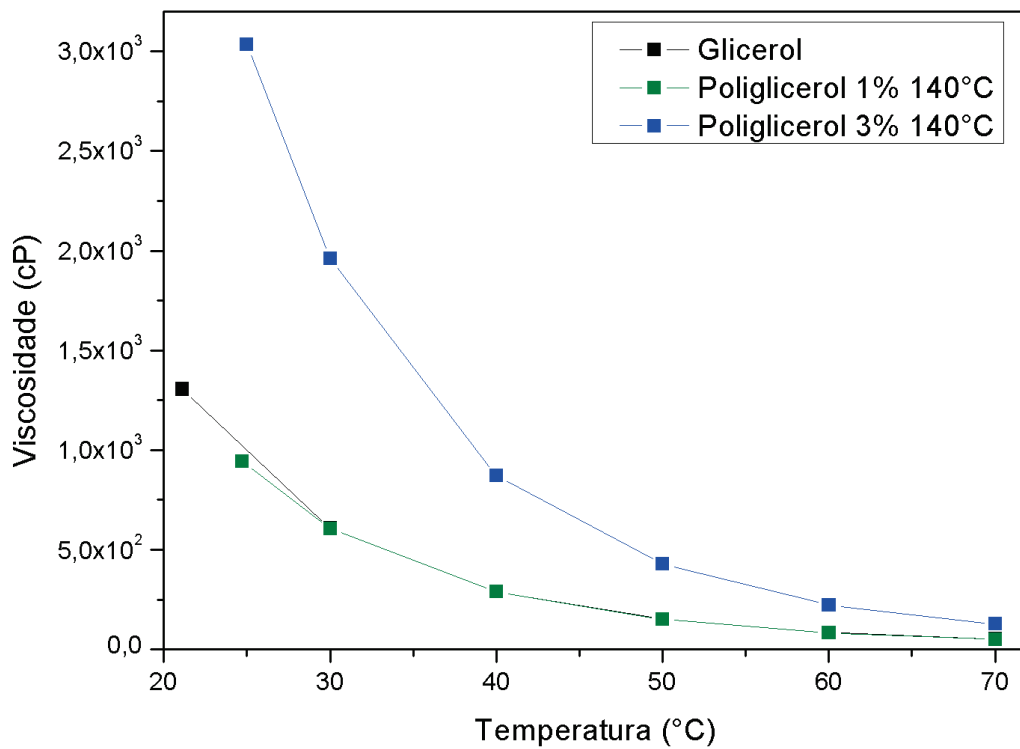


Figura 3. Comparação entre as viscosidades dos produtos obtidos e o glicerol.

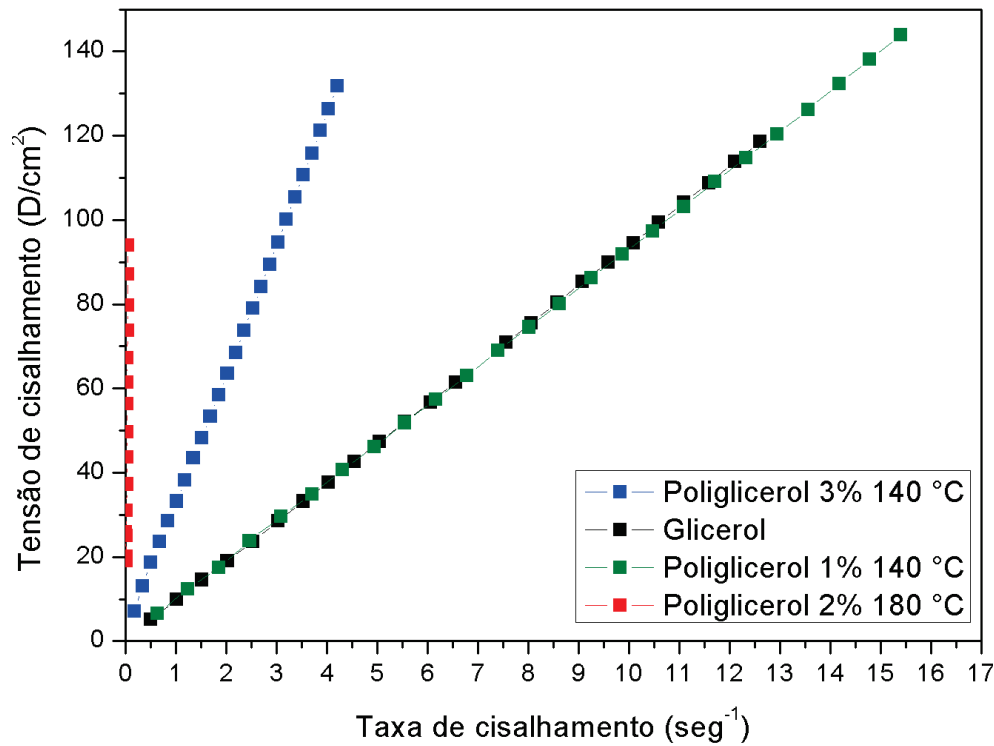


Figura 4. Curvas de fluxo dos produtos líquidos obtidos e do glicerol.

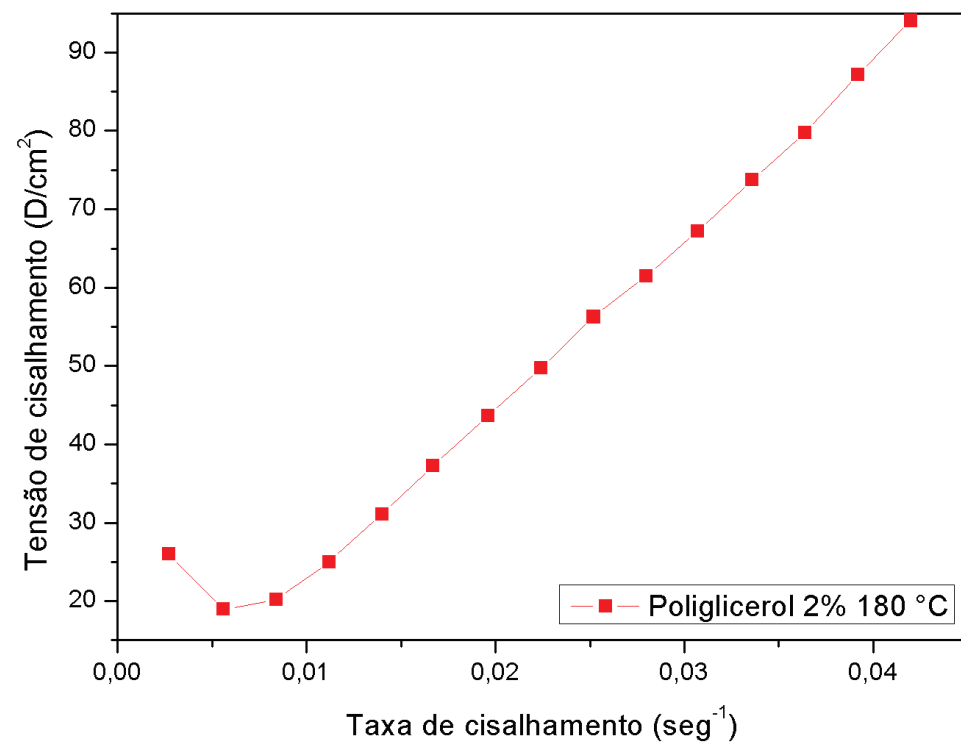


Figura 5. Curva de fluxo do poliglicerol 2% 180 °C replicata 1.

Analisando os gráficos, é possível reparar que a reação com 1% de catalisador e 140 °C não acarretou mudanças significativas na viscosidade do produto, fazendo acreditar que não houve formação de polímeros, somente de oligômeros. Já o produto da reação com 3% de catalisador gerou um produto com viscosidade aproximadamente 2 vezes maior que a do glicerol, levando-se à conclusão de que houve a formação de oligômeros de cadeias maiores. Já a reação do ponto central ficou muito mais viscoso que o glicerol, dando a entender que a seletividade para polímeros foi maior do que para oligômeros.

Também foi necessário observar o comportamento dos materiais com a variação da taxa de cisalhamento. Para isso, aumentaram-se gradativamente as velocidades adquirindo até 25 medidas para cada uma das amostras até alcançar a velocidade máxima possível para cada uma das amostras, os gráficos obtidos estão mostrados nas Figuras 4 e 5, tendo sido separados novamente pela diferença de escala.

Pelo gráfico mostrado na Figura 4, conclui-se que os produtos Poliglicerol a 1% e a 3% e o glicerol são caracterizados como fluidos dilatantes com comportamento tixotrópico, pois suas viscosidades aumentam com o aumento da taxa de cisalhamento a uma mesma temperatura e reduzem com a aplicação de uma mesma taxa de cisalhamento por um certo tempo. Já a amostra produzida a 180 °C e 2% de ácido, mostrado na Figura 6, é considerada um fluido não newtoniano dilatante com comportamento reopético a temperatura ambiente, pois sua viscosidade aumenta quando se mantém a mesma taxa de cisalhamento e, com a variação da taxa de cisalhamento, sua curva de fluxo inicialmente decai para depois começar a subir.

Conclusão

Concluiu-se então que o uso de 2% de catalisador e 180 °C são as melhores condições de reação para a polimerização do glicerol. Apesar disso, os polímeros obtidos nessa primeira etapa possuem cadeias pequenas e uma mudança da viscosidade extremamente baixa, além da formação de acroleína, evidenciada pela alteração da coloração e do odor, um composto tóxico e indesejado para esse trabalho.

Apoio financeiro

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

Referências

MEDEIROS, M. de A.; REZENDE, J. de C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. 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**, Curitiba, edição 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 Fapesp**, São Paulo, n. 196, 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>>. Acesso em: 01 fev. 2015.