

# Otimização da polimerização do glicerol: avaliação da reologia

*Débora Rodrigues Serra<sup>1</sup>, Fabrício Machado Silva<sup>2</sup>, Larissa Andreani Carvalho<sup>3</sup>, Leonardo Fonseca Valadares<sup>4</sup>*

## 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

<sup>1</sup> Química, mestre em Química, Universidade de Brasília, debora.serra@colaborador.embrapa.br

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

<sup>3</sup> Química, doutora em Química, analista da Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br

<sup>4</sup> 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 °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, 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 °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.

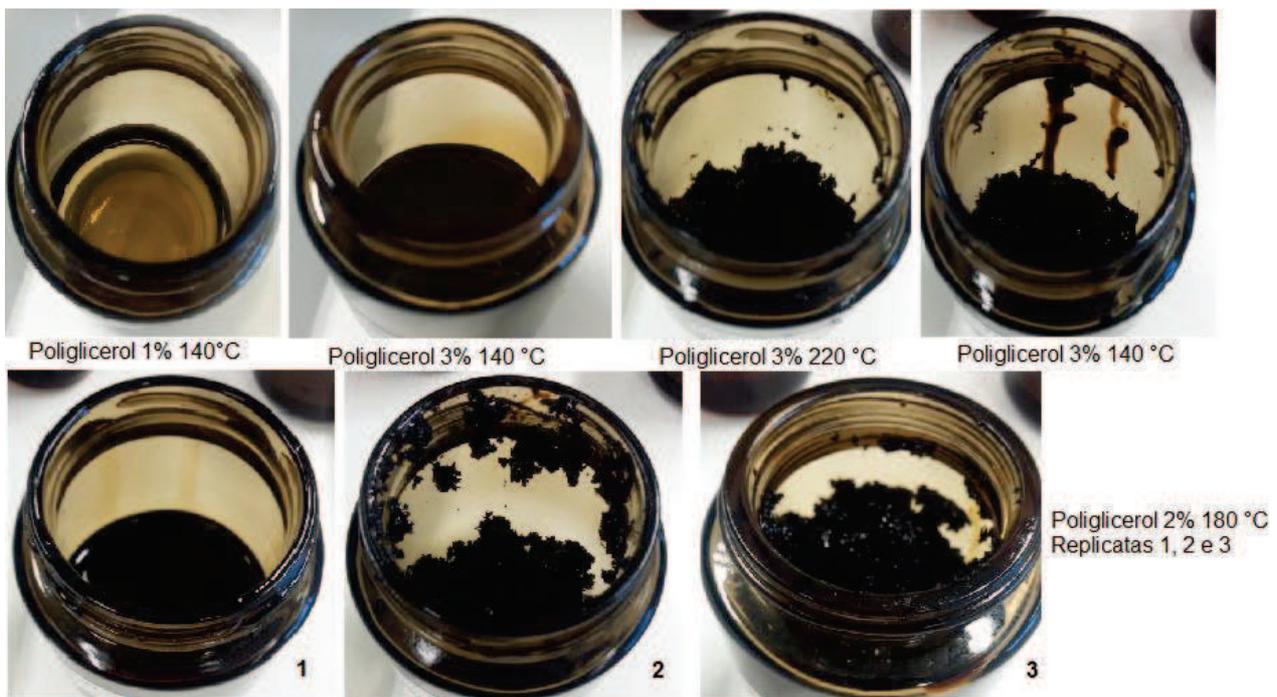
Fatores	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
Temperatura (°C)	140	180	220
Concentração de catalisador (mol%)	1	2	3

**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 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.

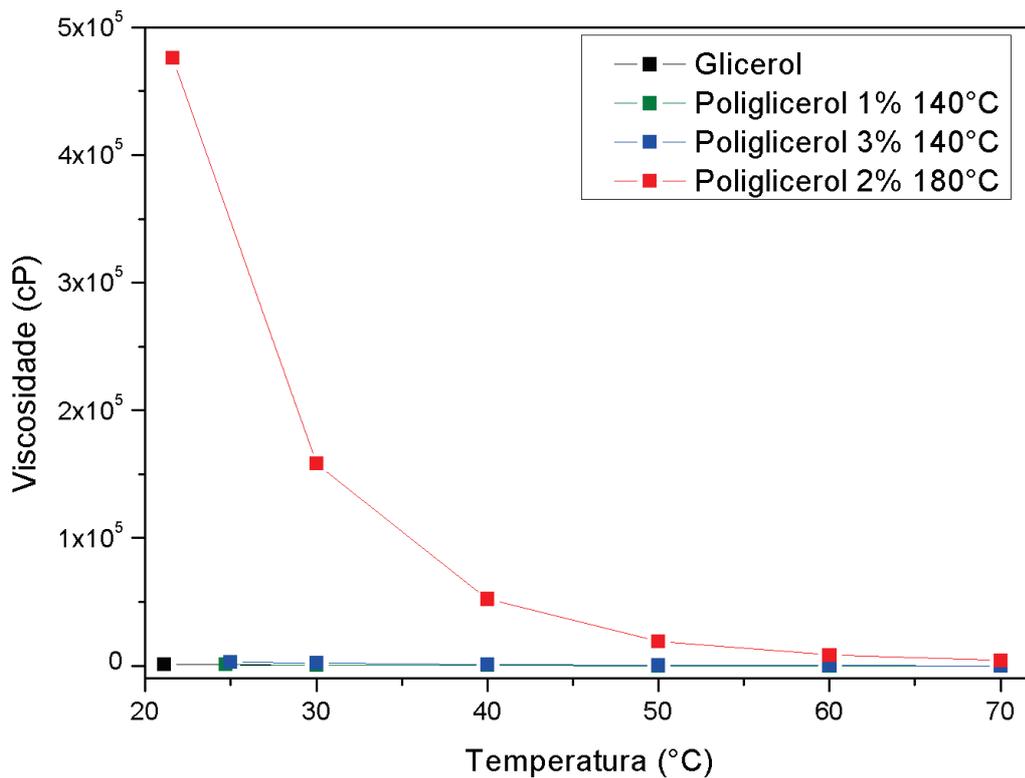


Figura 2. Comparação entre as viscosidades dos produtos obtidos e o glicerol.

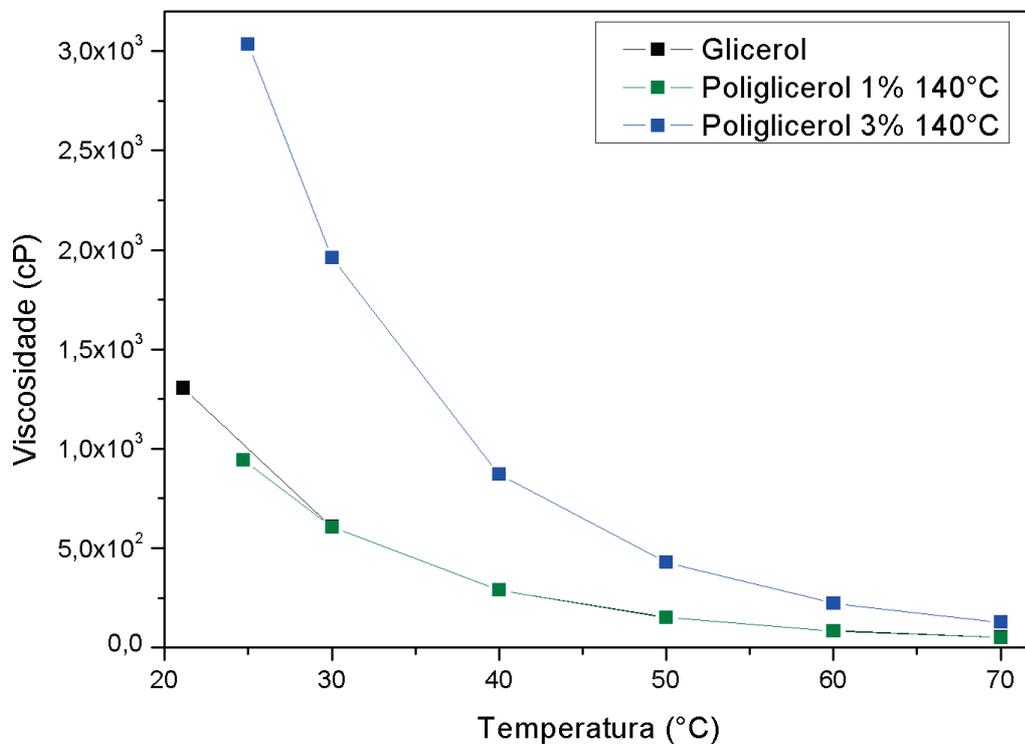


Figura 3. Comparação entre as viscosidades dos produtos obtidos e o glicerol.

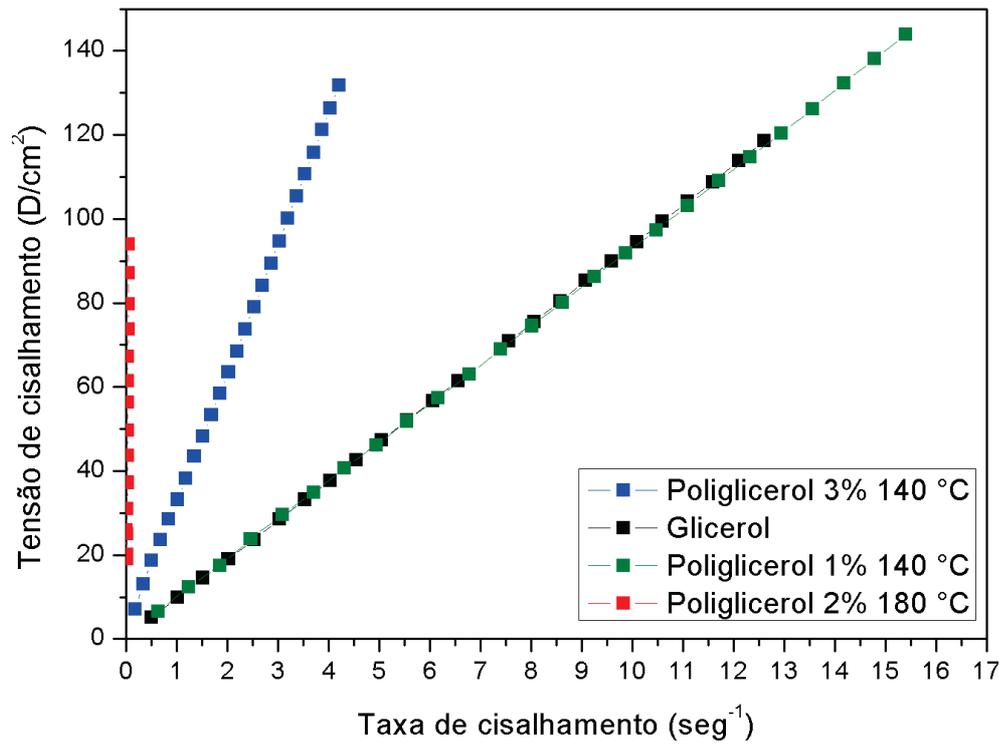


Figura 4. Curvas de fluxo dos produtos líquidos obtidos e do glicerol.

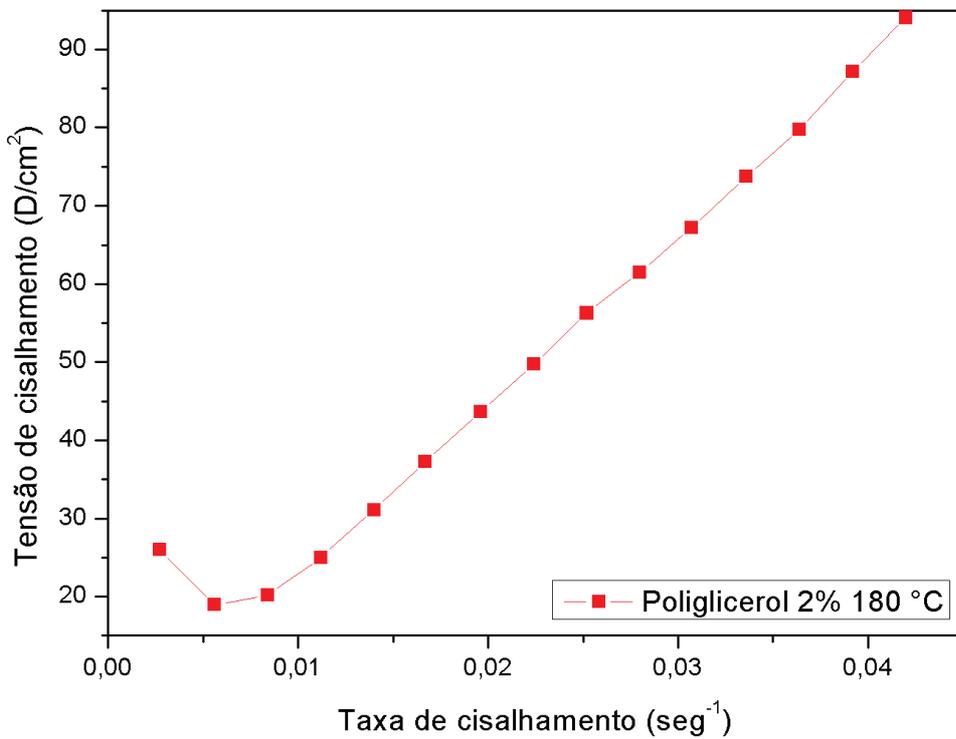


Figura 5. Curva de fluxo do poliglicerol 2% 180 °C replicata 1.

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](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.