

# UTILIZAÇÃO DA DOLOMITA CALCINADA COMO CATALISADOR NA OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

F. J. S. BARROS<sup>1</sup>, F. L. MARQUES<sup>1</sup>, F. M. T. de LUNA<sup>1</sup> e R. S. VIEIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: fernando\_barros17@yahoo.com.br

**RESUMO** - Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso da dolomita calcinada como catalisador na reação de oligomerização do glicerol. Inicialmente, o material foi submetido a calcinação por 2 horas a 800°C. As reações catalisadas pela dolomita calcinada foram conduzidas em Reator Parr, utilizando glicerol P.A, sob fluxo de nitrogênio, aquecimento a 245°C e tempo de reação de 6 horas. Para fins comparativos também realizou-se um teste sem a presença do catalisador. Testes reológicos evidenciaram a redução da viscosidade dos produtos obtidos via processo catalítico, em relação aos obtidos sem catalisador e ao glicerol utilizado. A espectroscopia de infravermelho evidenciou a redução dos grupamentos hidroxila e a formação de acroleína e acetonas.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis alternativos também reforça a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os coprodutos de produção do biodiesel, como a glicerina. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (MOTA, 2009).

Hoje no Brasil a produção de glicerol já alcança aproximadamente 250 mil ton/ano. Essa produção excede em muito a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais, a qual, é principalmente baseada no consumo de glicerol para cosméticos e produtos alimentícios, além da revenda para consumo direto (UMPIERRE; MACHADO 2013).

A glicerina bruta, originada como coproduto da produção do biodiesel, apresenta cerca de 30% de impurezas em sua composição, como catalisadores, álcoois, ácidos graxos e sais. Estas impurezas dependem da natureza do óleo vegetal ou da gordura animal utilizada e do tipo de catálise empregada na preparação deste biocombustível (LOPES, 2011).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95%

de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (KNOTHE et al., 2006).

De acordo com Pagliaro e Rossi (2008), a presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas. A Figura 1 apresenta resumidamente alguns produtos de maior valor agregado resultantes de uma gama variada de reações e processos químicos à base de glicerol.

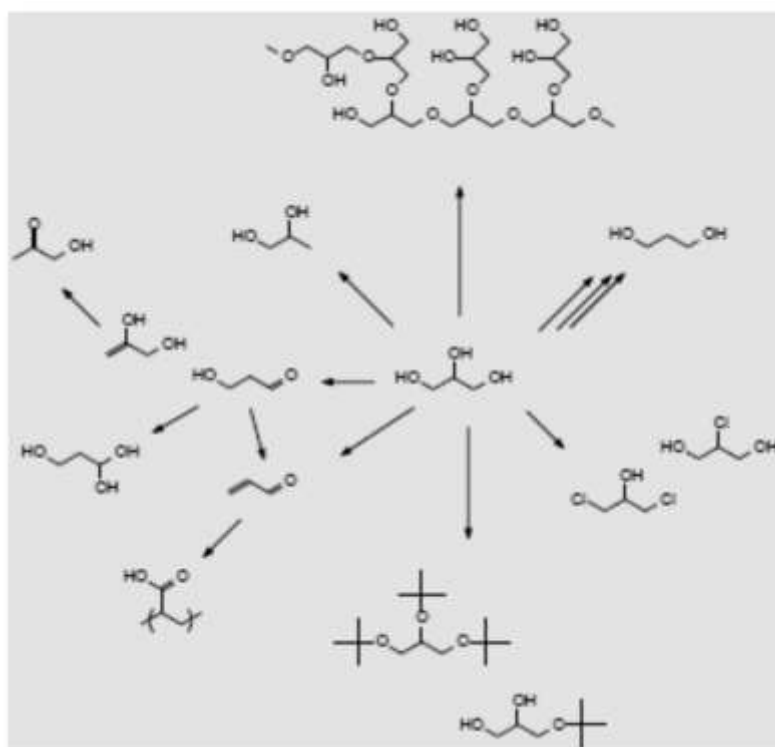


Figura 1 - Produtos da Valorização do Glicerol

Fonte: Umpierre ; Machado (2013)

Dentre os diversos produtos de alto valor agregado passíveis de serem sintetizados a partir do glicerol encontram-se seus oligômeros: diglicerol e triglicerol.

Normalmente utiliza-se catálise homogênea básica para obtenção de éteres de glicerol. A busca por catalisadores heterogêneos com alta atividade e seletividade representa um dos principais desafios. Processos heterogêneos apresentam diversas vantagens como facilidade de separação e reaproveitamento dos sistemas catalíticos; e elevada seletividade (UMPIERRE; MACHADO, 2013)

Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso da dolomita como catalisador heterogêneo na oligomerização do glicerol sem a presença de solvente.

## 2 .MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se nas reações Glicerol P.A (Vetec), e como catalisadores a dolomita natural e calcinada, adquirida da Itamil Itaoca Minerações. Além disso, foi realizado um teste sem a presença de catalisador. As reações ocorreram em um reator Parr, a 245°C, com atmosfera inerte provocada pela passagem de nitrogênio, por um período de 6 horas.

### 2.1 Ativação do Catalisador

A dolomita foi ativada por calcinação a 800°C por 2 horas em um forno da FDG equipamentos. As amostras foram caracterizadas quanto a distribuição de tamanho de partículas, utilizando um analisador de tamanho de partícula por difração laser Mastersizer 2000 da Malvern Instruments .

### 2.2 Viscosidade Intrínseca

A determinação da viscosidade intrínseca, foi realizada a  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , utilizando-se um viscosímetro capilar Cannon - Fenske 50, colocado em um banho termostaticado e a partir deste valor, foi calculada a massa molecular média. Pelo método de extrapolação gráfica à diluição infinita, a determinação experimental foi feita pela medição do tempo de escoamento de cinco soluções poliméricas diluídas (0,01; 0,03, 0,05; 0,07; 0,09g/mL), a partir de uma solução mãe de 0,20 g/mL da amostra em água. Os testes foram realizados em duplicata.

Os cálculos da viscosidade específica e reduzida para cada solução e a determinação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , foram baseados nas seguintes expressões.

$$\text{Viscosidade relativa: } \eta_{rel} = \eta_{sol}/\eta_o = t_{sol}/t_o \quad (1)$$

onde  $\eta_o$  é a viscosidade do solvente (água) sem polímero e  $\rho_o$  e  $\rho_{sol}$  são as densidades. Nesta relação, assume-se que as densidades da solução e do solvente são iguais, haja visto tratar-se de uma solução extremamente diluída.

$$\text{Viscosidade específica: } \eta_{sp} = (\eta_{sol} - \eta_o)/\eta_o = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

$$\text{Viscosidade reduzida: } \eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (3)$$

onde  $c$  é a concentração em  $\text{g mL}^{-1}$

$$\text{Viscosidade intrínseca: } [\eta] = \lim (c \rightarrow 0) \eta_{sp}/c \quad (4)$$

A relação entre viscosidade intrínseca e massa molar é dada pela correlação de Staudinger-Mark-Houwink apresentada na Equação 5:

$$[\eta] = K M_v^a \quad (5)$$

Em que:

[ $\eta$ ]: Viscosidade intrínseca;

K: constante referente ao polímero;

a : constante referente ao polímero;

M<sub>v</sub>: Massa molecular viscosimétrica.

Na ausência dos parâmetros da correlação de Mark – Houwink – Staudinger, foram utilizados valores para K e a de um polímero que interagisse de forma similar com o mesmo solvente do poliglicerol, neste caso o Poliálcool Vinílico (PVA). Os valores para K e a são respectivamente: K = 0,0453 mL/g e a = 0,64.

## 2.2 Viscosidade Dinâmica

Para a determinação da viscosidade dinâmica dos diferentes produtos obtidos foi utilizado um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo DV-III ULTRA). O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (spindles), selecionados conforme a viscosidade do fluido. Para os óleos utilizados neste trabalho foi utilizado um cilindro de diâmetro externo de 9,39 mm e 24,23 cm de comprimento (Spindle de referência 34).

Para a realização das análises reológicas, foi utilizado, para cada medida, 11 mL de amostra (de acordo com orientação do fabricante), submetida a estabilização por 15 minutos antes da análise. O equipamento mede a viscosidade de fluidos através da taxa de cisalhamento (Shear Rate). Além do produto da reação, também foi analisado o glicerol utilizado como reagente.

## 2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Para essa análise foi utilizado o equipamento IR-PRESTIGE 21 SHIMADZU FTIR com células de KBr disponível. A faixa de varredura usada nas análises foi de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 8,0 cm<sup>-1</sup>. Amostras líquidas foram preparadas por disposição de alíquota no próprio suporte de KBr.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Ativação do Catalisador

Os resultados dos testes de análise de tamanho de partícula estão apresentados na tabela 1.

**Tabela 1 – Análise de tamanho de partícula**

Amostra	uniformidade	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio (µm)
Dolomita natural	0,773	1,37	10.266
Dolomita calcinada	0,735	1,24	11.07

Os resultados mostraram que a calcinação aumentou ligeiramente o diâmetro médio de partículas do catalisador e reduziu a uniformidade e a área superficial específica.

### 3.2 Viscosidade Intrínseca

A Figura 1 mostra os gráficos obtidos no teste reológico e utilizados para o cálculo dos valores de viscosidade intrínseca e massa molar média, apresentados na Tabela 2, obtidos pelo método descrito anteriormente para os poligliceróis.

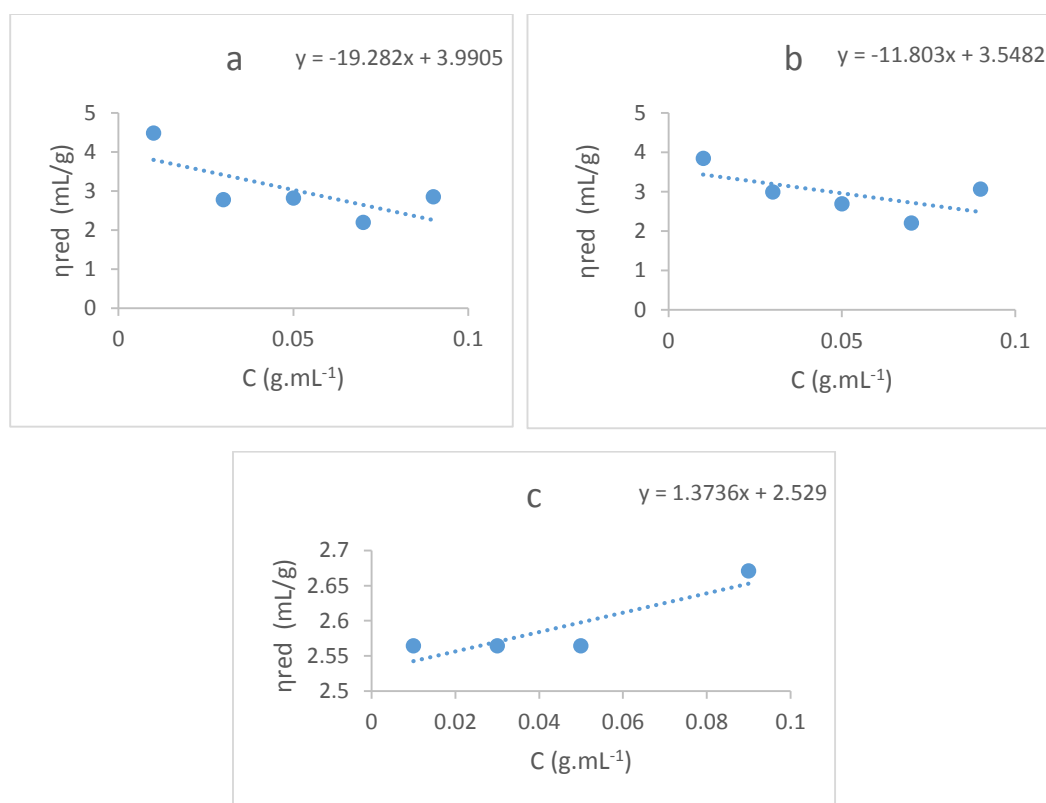


Figura 1 – Curvas Viscosidade Reduzida x Concentração: a) Sem Catalisador+6h+245°C com fluxo de N<sub>2</sub> b) Catalisador pela dolomita +6h+245°C com fluxo de N<sub>2</sub> c) Catalisado pela dolomita calcinada +6h+245°C com fluxo de N<sub>2</sub>

Tabela 2 – Viscosidade Intrínseca e Massa molar média

Catalisador utilizado	Percentual de Catalisador (%)	Viscosidade Intrínseca (mL/g)	Massa Molar Média (g.mol <sup>-1</sup> )
Dolomita	2	3.54	910,40
Dolomita calcinada	2	2.53	536.36
Sem catalisador	-	3.99	1093.83

A calcinação da dolomita não se mostrou efetiva no aumento da oligomerização do glicerol, haja visto que gerou o produto com menor massa molar média. O produto catalisado pela dolomita apresentou massa molar média cerca de 17% menor que a do produto sem presença de catalisador, esses resultados revelam serem necessários novos testes afim de verificar se com o aumento do tempo de reação estes comportamentos se repetem.

### 3.2 Viscosidade Dinâmica

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de viscosidade dinâmica.

Tabela 3– Viscosidade Dinâmica dos produtos

Amostra	Percentual de Catalisador (%)	Viscosidade Dinâmica (cP)
Glicerol P.A	-	278.9
Produto catalisado pela dolomita	2	45.19
Produto catalisador pela dolomita calcinada	2	47.59
Produto sem catalisador	-	76.18

Percebe-se que houve significativa redução da viscosidade dos produtos em relação ao glicerol utilizado, cerca de 3.6 vezes menor para o produto formado sem uso de catalisador e em torno de 6 vezes para os obtidos utilizando o catalisador, tanto natural como calcinado. Segundo Mota et al., 2009, a esterificação do glicerol possui a característica de produzir compostos que apresentam menor viscosidade e maior volatilidade, fato que contribui bastante na miscibilidade com outras substâncias.

### 3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A figura 2 apresenta os espectros obtidos via FTIR.

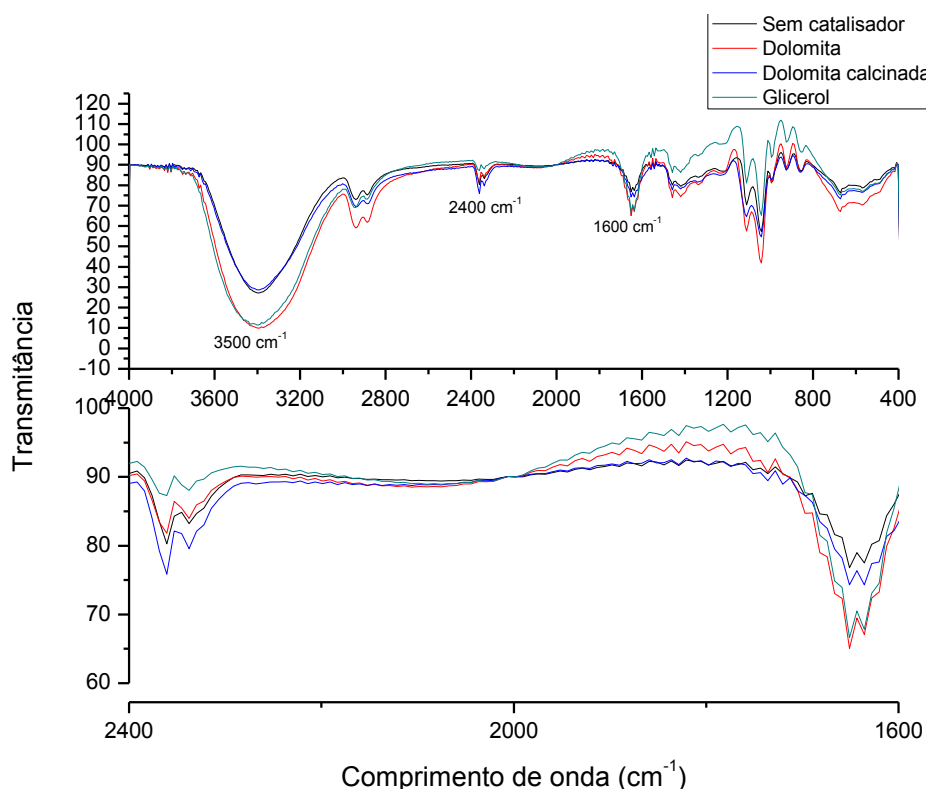


Figura 2 - Espectro infravermelho do glicerol puro, dos produtos obtidos via catalise com a dolomita, dolomita calcinada e sem catalisador.

O espectro de infravermelho dos poligliceróis formados e do glicerol apresentaram uma banda na região de alto número de onda ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) característica da do grupo hidroxila OH. Em todos os testes houve redução da mesma, indicativo da formação dos oligômeros (perda de hidroxila ligada a carbono primário)

A reação catalisada pela dolomita apresentou maior redução desta banda, indicativo de um maior desprendimento das hidroxilas na formação dos oligômeros bem como de outros compostos.

Não foi possível observar a deformação das bandas que representam os álcoois primários e secundários. O surgimento de uma banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  denota o aparecimento de moléculas que possuem dupla ligação. O estiramento  $\nu\text{ C=C}$  neste caso nos confirma a formação de moléculas de acroleína.

O surgimento de picos nas regiões de acetonas foi observado em  $1644\text{ cm}^{-1}$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

A partir das técnicas utilizadas foi possível verificar a oligomerização do glicerol e quantificar a massa molar dos compostos. O produto obtido via catalise pela dolomita não calcinada atingiu maior grau de polimerização (aproximadamente 10 vezes a massa do glicerol) em relação a dolomita calcinada. Os testes de viscosidade dinâmica apontaram para a diminuição da viscosidade dos poligliceróis em relação ao glicerol, em concordância com a literatura. As análises de infravermelho evidenciaram a redução dos grupamentos hidroxila, e conseqüentemente a formação de oligômeros, bem como a presença de acroleína e acetonas.

## 5. AGRADECIMENTOS

À Capes e à Funcap pelas bolsas concedidas.

## 6. REFERÊNCIAS

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

LOPES, A.N.; CECHINEL, C.A.; WENTZ, A.P. Coproduto do Biodiesel – Novas Aplicações para Glicerina. *Diálogos & Ciência – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências – Rede de Ensino*. n. 27, 2011.

MOTA, C. J. A; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V.L. C; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. v. 32. nº 3. p. 639-648, 2009.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material. *Green Chemistry Series*. Royal Society of Chemistry, 1st edition, p.104, 2008.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. *Rev. Virtual Quim.*, p. 106-116. 2013. Disponível em <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em 20 de Março de 2014.