

OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS HOMOGÊNEOS: NaOH E CaO

F. J. S. BARROS¹, F. L. MARQUES¹, R. S. VIEIRA¹, e F. M. T. de LUNA¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: fernando_barros17@yahoo.com.br

RESUMO - Este trabalho objetiva avaliar catalisadores básicos homogêneos na reação de oligomerização do glicerol. As reações foram processadas em reator batelada, utilizando-se glicerol P.A e NaOH ou CaO como catalisadores. As reações ocorreram com fluxo de nitrogênio, a 245°C e duração de 6 horas. Para fins comparativos, também realizou-se um teste sem catalisador. A caracterização via infravermelho evidenciou a redução acentuada do pico característico do grupo OH, para a reação catalisada por NaOH, bem como a possível formação de acroleína. Os ensaios reológicos mostraram que o produto catalisado por CaO possui menor viscosidade em relação ao glicerol, enquanto que o catalisado pelo NaOH apresentou viscosidade similar ao mesmo. A partir da viscosidade intrínseca dos compostos verificou-se que o composto sintetizado com CaO apresentou maior massa molar viscosimétrica, cerca de 15 vezes a massa do glicerol.

1. INTRODUÇÃO

O glicerol é o principal subproduto da reação de transesterificação para a produção do biodiesel. Para cada dez litros de biodiesel, cerca de um litro de glicerina é produzido, o que equivale a um acúmulo mundial em larga escala desse subproduto (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

De acordo com Umpierre e Machado (2013) este excedente de glicerol limita definitivamente sua estocagem em longo prazo e sua degradação microbiana em taxas suficientemente altas. Portanto, o glicerol é um produto cada vez mais abundante, que deve ser convertido industrialmente através de novas rotas catalíticas e de menor impacto ambiental em comparação com as rotas tradicionais.

A indústria de tintas foi a primeira a intensificar o consumo da glicerina como material para a produção de resinas alquídicas ou como reticulante, disputando a aplicação com o conhecido pentaeritritol sintético. O uso nas tintas comporta de 20% a 30% da glicerina loira, bidestilada, produzida no Brasil (FAIRBANKS, 2009).

Dentre as possíveis reações para a valorização do glicerol, encontra-se as reações de polimerização, com notado destaque para a obtenção de di e triglicerol. Segundo Behr et

al (2008) estes são éteres com grande potencial de utilização na síntese de materiais poliméricos. Normalmente, a formação de oligômeros de glicerol (diglicerol e triglicerol) ocorre via reação entre o grupamento hidroxila primária, conduzindo a formação de oligômeros com cadeia linear.

Este trabalho visa avaliar o desempenho de catalisadores básicos homogêneos na reação de oligomerização do glicerol sem a presença de solvente. As amostras foram analisadas via Infravermelho e tiveram suas viscosidades dinâmica e intrínseca determinadas, também foi obtida a massa molecular viscosimétrica.

2 .MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se nas reações Glicerol P.A (Vetec), e como catalisadores NaOH (Vetec) e CaO (Vetec), também 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 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 termostatzado e a partir dela 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; 0,09), a partir de uma solução mãe de 0,20% (m/v) 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 η_o é a viscosidade do solvente (água) sem polímero e ρ_o e ρ_{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 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;

Mv: Massa molecular viscosimétrica.

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

2.2 Viscosidade Dinâmica

Para a determinação da viscosidade dos 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 este trabalho foi utilizado o spindle de referência 34, um cilindro de diâmetro externo de 9,39 mm e 24,23 cm de comprimento.

Para a realização das análises reológicas, foi utilizado, para cada medida, 11 mL de amostra, submetida a estabilização prévia por 15 minutos. O equipamento mede a viscosidade de fluidos através da taxa de cisalhamento. Além dos poligliceróis 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. A faixa de varredura usada nas análises foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 8,0 cm^{-1} . Amostras líquidas foram preparadas por disposição de alíquota no próprio suporte de KBr.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Viscosidade Intrínseca

A Figura 1 mostra os gráficos obtidos no teste reológico e utilizados para o cálculo dos valores de viscosidade intrínseca e massa molecular viscosimétrica (M_v), apresentados na Tabela 1, obtidos pelo método descrito anteriormente.

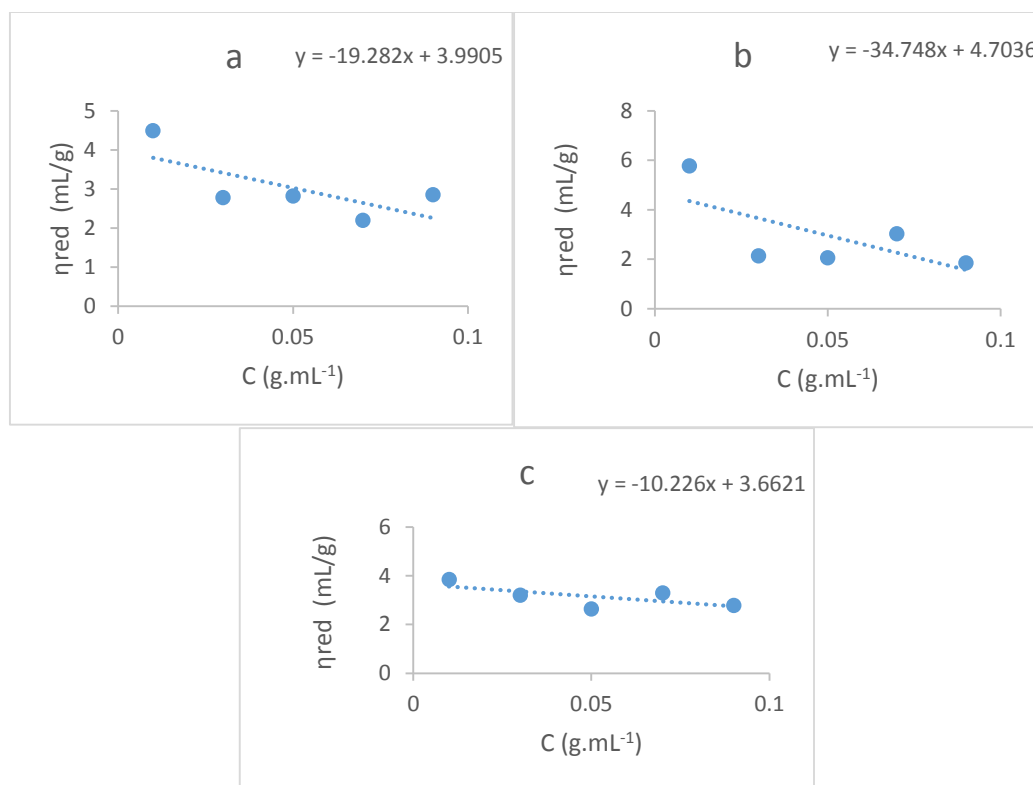


Figura 1 – Curvas Viscosidade Reduzida x Concentração: a) Sem Catalisador + 6h + 245°C com fluxo de N_2 b) Catalisador por CaO + 6h + 245°C com fluxo de N_2 c) Catalisado por NaOH + 6h + 245°C com fluxo de N_2 .

Tabela 1 – Viscosidade Intrínseca e Massa molar média

Catalisador utilizado	Percentual de Catalisador (%)	Viscosidade Intrínseca (mL/g)	Mv (g.mol ⁻¹)
NaOH	2	3.66	956.48
CaO	2	4.70	1414.23
Sem catalisador	-	3.99	1093.83

O produto obtido via catálise com CaO apresentou elevada massa molecular viscosimétrica, e maior grau de polimerização que os demais, cerca de 15 vezes a massa do glicerol, face o composto catalisado pelo NaOH (10 vezes) e o teste sem catalisador (12 vezes). Este resultado aponta para uma maior eficiência do CaO na oligomerização do glicerol.

3.2 Viscosidade Dinâmica

A tabela 2 mostra os resultados obtidos nos ensaios de viscosidade dinâmica.

Tabela 2– Viscosidade Dinâmica dos produtos

Amostra	Percentual de Catalisador (%)	Viscosidade Dinâmica (cP)
Glicerol P.A	-	278.9
Produto catalisador por NaOH	2	300.7
Produto catalisador por CaO	2	86.83
Produto Sem catalisador	-	76.18

Observa-se que nos testes com CaO e sem catalisador houve significativa redução da viscosidade dos produtos em relação ao glicerol, enquanto que no teste com NaOH o resultado foi semelhante a do reagente. A redução nas viscosidades é esperada haja visto que a medida que a reação de polimerização avança, as cadeias carbônicas dos éteres formados se tornam maiores e mais complexas, devido principalmente a formação de ramificações e algumas ligações entre cadeias paralelas de oligômeros e/ou polímeros, o que modifica suas propriedades, tais como a viscosidade.

Segundo Mota et al., 2009, a esterificação do glicerol possui a característica de produzir composto que apresentam menor viscosidade, 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.

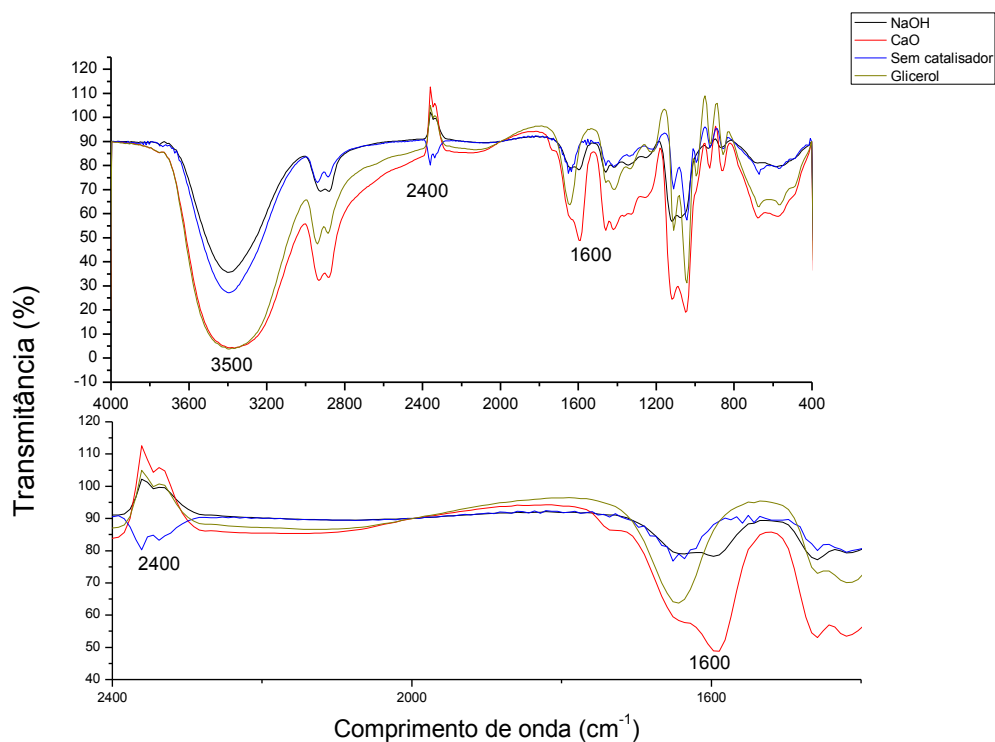


Figura 2 - Espectro infravermelho do glicerol puro, dos produtos obtidos via catalise com NaOH, CaO e sem catalisador

Os espectros de infravermelho dos poligliceróis formados apresentaram uma banda na região de alto número de onda (3500 cm^{-1}) característica da deformação axial simétrica e assimétrica do grupo hidroxila OH. A reação catalisada por NaOH apresentou maior redução desta banda, indicativo de um maior desprendimento das hidroxilas na formação dos oligômeros. Esta técnica possibilitou, também, observar o aparecimento de picos em torno de 1600 cm^{-1} , região característica da molécula de acroleína $\nu(-C=C-)$. O surgimento de picos nas regiões de acetonas foi observado em 1644 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} .

4. CONCLUSÃO

A partir das técnicas utilizadas foi possível verificar a oligomerização do glicerol e quantificar a massa molecular dos compostos. Destacam-se os resultados obtidos com CaO, que apresentou um maior grau de polimerização, cerca de 15 vezes a massa do glicerol. 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 consequentemente a formação de oligômeros, bem como a presença de acroleína e acetonas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Capes e à Funcap pelas bolsas concedidas.

6. REFERÊNCIAS

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. *Green Chem.*, 2008.

FAIRBANKS, M. Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. *Química e Derivados*, Ed. nº 487, p. 1-12, 2009.

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

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.