



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO  
PAULO

DENISE CRISTINA NOVAS DE SOUZA

ESTUDO DAS VARIÁVEIS RELACIONADAS À SÍNTESE DE POLIGLICERÓIS A  
PARTIR DO GLICEROL

MATÃO  
2018

DENISE CRISTINA NOVAS DE SOUZA

Estudo das variáveis relacionadas à síntese de poligliceróis a partir do glicerol

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Tecnologia em Biocombustíveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Câmpus Matão como pré-requisito para obtenção do grau de tecnólogo, sob orientação da Profa. Vanessa Cristina Gonçalves Camillo e co-orientação da Profa. Carolina Lourencetti.

MATÃO  
2018

S729e

Souza, Denise Cristina Novas de

Estudo das variáveis relacionadas à síntese de poligliceróis a partir do glicerol / Denise Cristina Novas de Souza, 2018. 48f.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Cristina Gonçalves Camillo e co-orientação Profa. Dra. Carolina Lourencett

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis) – Instituto Federal de São Paulo. Campus Matão, Matão, 2018.

1. Glicerol. 2. Poliglicerol. 3. Reação de Polimerização. 4. Cinética Química. I. Instituto Federal de São Paulo. Campus Matão II. Título.

8 8737

CDD 662

DENISE CRISTINA NOVAS DE SOUZA

Estudo das variáveis relacionadas a síntese de poligliceróis a partir do glicerol

Banca Examinadora:

*V. G. Camillo*

Profa. Dra. Vanessa Cristina Gonçalves Camillo - Presidente  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Matão/SP

*Daniara C. Fernandes*

Profa. Dra. Daniara Cristina Fernandes  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Matão/SP

*Lidiane Gaspareto Felipe*

Profa. Dra. Lidiane Gaspareto Felipe  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Matão/SP

Data do exame: 28 / 11 / 2018

Avaliação: *Aprovada*

MATÃO  
2018

Dedico este trabalho à minha filha,  
que em breve estará em meus braços,  
que ela possa um dia compreender  
que os desafios nos levam além  
quando os encaramos com fé,  
sabendo aproveitar as oportunidades à  
nossa frente.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço infinitamente a Deus que por sua graça me concedeu esta oportunidade, e pelo amor que me cercou no decorrer da minha jornada acadêmica não me deixando perecer, onde enfrentei dificuldades e venci desafios.

À minha família pelo apoio e preocupação, em especial meu esposo William que foi meu porto seguro nas horas de desespero e desânimo, pude encontrar em seu olhar a certeza de que chegaria até o fim.

À minha orientadora que acreditou em mim desde o início e com paciência e carinho me conduziu e ensinou, empenhando horas de orientação e aconselhamento no decorrer desta jornada.

Aos meus amigos com quem dividi minhas alegrias e aflições, muito obrigada pelo companheirismo e apoio que se fez presente desde momentos decisivos e até nas coisas mais simples como passar tempo juntos no laboratório.

A todos os professores que compartilharam seus conhecimentos e me incentivaram dando exemplo de persistência e dedicação.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) pela bolsa de iniciação científica concedida nos anos 2016 e 2017.

Consagra ao SENHOR todas as tuas obras e os teus planos serão bem-sucedidos.

Provérbios 16:3

## RESUMO

O aumento da produção e consumo do biodiesel é um fenômeno mundial, que torna o aproveitamento de toda sua cadeia produtiva uma necessidade emergente. Diante disso, a cinética química tem papel fundamental para a avaliação da conversão do glicerol, principal coproduto da síntese de biodiesel, em um material com alto valor agregado, o poliglicerol. Este estudo emprega diferentes condições para a polimerização do glicerol: dois tipos de catalisadores (carbonato de potássio, como catalisador homogêneo e óxido de cálcio, como catalisador heterogêneo) em duas concentrações (2 e 6 %, em mol), duas temperaturas (160 e 190 °C), atmosfera a vácuo e emprego de alumínio metálico a 2,5 %, buscando avaliar a taxa de polimerização do glicerol e correlacionar com as características físico-química do produto e, assim contribuir para o melhor entendimento das variáveis relacionadas com a síntese do poliglicerol. Dentre as condições reacionais estudadas neste trabalho, a reação 20 (conduzida com carbonato de potássio a 6 % molar de concentração, com temperatura de 190 °C, utilização de alumínio metálico e emprego de vácuo) se destaca por apresentar boa perda de massa e produto reacional com maior viscosidade observada, além disso, a análise de FTIR mostrou baixa tendência para formação de acroleína nestas condições.

**Palavras-chave:** *Glicerol, Poliglicerol, Reação de Polimerização, Cinética Química.*

## ABSTRACT

Glycerol is a co-product of biodiesel with a dramatically increasing production during the last decade. Therefore it was necessary to develop new transformations of glycerol into valuable products. In this work, we report the polymerization of glycerol to obtain the polyglycerol. This study employs different conditions for the polymerization of glycerol: two types of catalysts (potassium carbonate, as homogeneous catalyst and calcium oxide, as heterogeneous catalyst), two concentrations of catalysts (2 and 6 mol %), two temperatures (160 and 190 ° C), vacuum atmosphere and use of 2.5 % metallic aluminum, aiming to evaluate the polymerization rate of glycerol and to correlate with the physicochemical characteristics of the product and thus contribute to a better understanding of the variables related to synthesis of the polyglycerol.

**Keywords:** Glycerol, Polyglycerol, Polymerization Reaction, Chemical Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação utilizada na síntese do biodiesel.....	15
Figura 2. Produção de glicerina advinda da produção do biodiesel de 2006 a 2015.....	16
Figura 3. Reação de polimerização do glicerol.....	18
Figura 4. Estrutura química do glicerol e dos poliglicéris linear ou hiper-ramificados..	18
Figura 5. Reação de desidratação da molécula de glicerol.....	19
Figura 6. Sistema utilizado para realização da reação de polimerização do glicerol.....	24
Figura 7. Balão de fundo redondo e o termômetro imersos no óleo de silicone.....	24
Figura 8. Fluxograma da reação de polimerização do glicerol.....	25
Figura 9. Espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR utilizado para análise de resultados....	26
Figura 10. Materiais para a produção do componente ótico.....	27
Figura 11. Variáveis de maior influência na síntese do poliglicerol para 4 e 8 horas.....	30
Figura 12. Produtos reacionais A colocados na seguinte ordem: catalisador, temperatura, concentração do catalisador, presença de alumínio e atmosfera ambiente ou a vácuo.....	31
Figura 13. Produtos reacionais B colocados na seguinte ordem: catalisador, temperatura, concentração do catalisador, presença de alumínio e atmosfera ambiente ou a vácuo.....	31
Figura 14. Produtos reacionais A (4 horas de reação) agrupados de acordo com a atmosfera na a reação foi processada, sendo de 1 a 8 realizadas em atmosfera ambiente e de 9 a 16 em vácuo.....	32
Figura 15. Produtos reacionais B (8 horas de reação) agrupados de acordo com a atmosfera na a reação foi processada, sendo de 1 a 8 realizadas em atmosfera ambiente e de 9 a 16 em vácuo.....	32
Figura 16. Espectro de FTIR das amostras 1-A e B e do glicerol.....	33
Figura 17. Espectro de FTIR das amostras 3-A e B e do glicerol.....	34
Figura 18. Espectro de FTIR das amostras B, das reações de polimerização catalisadas com CaO.....	35
Figura 19. Espectro de FTIR das amostras B, das reações de polimerização catalisadas com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	36
Figura 20. Perda de massa (em gramas) em função do tempo (em horas) para as reações 17 a 20 de 0 a 72 horas.....	39
Figura 21. Perda de massa (em gramas) em função do tempo (em horas) para as reações 17 a 20 de 8 a 72 horas.....	40
Figura 22. Amostras extraídas do experimento 17.....	41
Figura 23. Amostras extraídas do experimento 18.....	41
Figura 24. Amostras extraídas do experimento 19.....	41
Figura 25. Amostras extraídas do experimento 20.....	41
Figura 26. Espectro de FTIR das amostras de 72 horas dos exp. 17, 18, 19 e 20.....	43
Figura 27. Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 17.....	44
Figura 28. Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 18.....	44
Figura 29. Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 19.....	45
Figura 30. Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 20.....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelo de planejamento disponível na pág. 33 (PEREIRA, 2015).....	22
Tabela 2. Variáveis das condições experimentais pré-estabelecidas.....	22
Tabela 3. Condições experimentais de polimerização do glicerol.....	23
Tabela 4. Condições experimentais de polimerização do glicerol para 72 horas.....	25
Tabela 5. Perda de massa versus as condições experimentais de polimerização do glicerol.....	28
Tabela 6. Correlação dos efeitos em interações principais e de dois fatores.....	29
Tabela 7. Coeficientes de Regressão.....	29
Tabela 8. Perda de massa de água em função do tempo para as reações 17, 18, 19 e 20.....	38
Tabela 9. Comparativo de perda de massa entre os experimentos 9 e 17, 11 e 18, 14 e 19 e 16 e 20.....	39
Tabela 10. Equações das retas de 0 a 72 horas e de 8 a 72 horas de reação de polimerização.....	40

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BaO	Óxido de Bário
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CH <sub>3</sub> ONa	Metóxido de sódio
CNF	Nanofibra de carbono
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DENATRAN	Departamento Nacional de Transito
FT-IR	Fourier- transform infrared spectroscop
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potássio
KBr	Brometo de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de lítio
LiOH	Hidróxido de lítio
MgCO <sub>3</sub>	Carbonato de magnésio
MgO	Óxido de magnésio
MME	Ministério de Minas e Energia
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
°C	Grau Celsius
PD&I	Programa de desenvolvimento e inovação
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
rpm	Rotações por minuto
SrO	Óxido de estrôncio
ZnO	Óxido de zinco
[C]	Catalisador
Δ	Temperatura

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.	METODOLOGIA.....	21
3.1.	Reação de polimerização do glicerol utilizando o planejamento fatorial.....	21
3.1.1.	Planejamento Fatorial Fracionário.....	21
3.1.2.	Reação de polimerização do glicerol.....	23
3.2.	Estudo cinético da reação de polimerização do glicerol.....	25
3.3.	Caracterização físico-química dos produtos das reações de polimerização..	26
4.	RESULTADOS E DICUSSÕES.....	28
4.1.	Reação de polimerização do glicerol utilizando o planejamento fatorial.....	28
4.1.1.	Planejamento fatorial <i>versus</i> perda de massa.....	28
4.1.2.	Análise das características físicas dos produtos reacionais.....	30
4.1.3.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	33
4.2.	Estudo cinético da reação de polimerização do glicerol.....	38
4.2.1.	Análise da perda de massa em função do tempo.....	38
4.2.2.	Análise das características físicas dos produtos reacionais.....	41
4.2.3.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	42
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento significativo da frota de veículos em circulação, que foi acompanhado pelo aumento da demanda de combustível. Segundo dados do Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), a frota no estado de São Paulo, por exemplo, aumentou em 89,3 % entre setembro de 2005 a setembro de 2015, sendo que mais de 1,5 milhões de veículos são movidos exclusivamente a diesel.

A indústria petroquímica, que além de diesel produz muitos outros produtos de grande importância, trabalha com fontes finitas, de alto custo de obtenção e altamente poluidoras. Neste contexto entra o biodiesel, um combustível de origem renovável e com menor impacto ambiental, versátil e sustentável devido à possibilidade de substituir total ou parcialmente o diesel oriundo de petróleo (MOTA, 2009).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias primas, que incluem a maioria dos óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, bem como óleo residual. Em termos de vantagens sobre o diesel de origem fóssil, o biodiesel tem habilidade de reduzir particulados totais do motor (fumaça, combustível, derivados de óleos, lubrificantes e aerossóis contendo ácido sulfúrico), é biodegradável, seu manuseio e armazenamento são mais seguros, pois possui alto ponto de fulgor e ainda confere lubrificidade ao motor (KNOTHE, 2006).

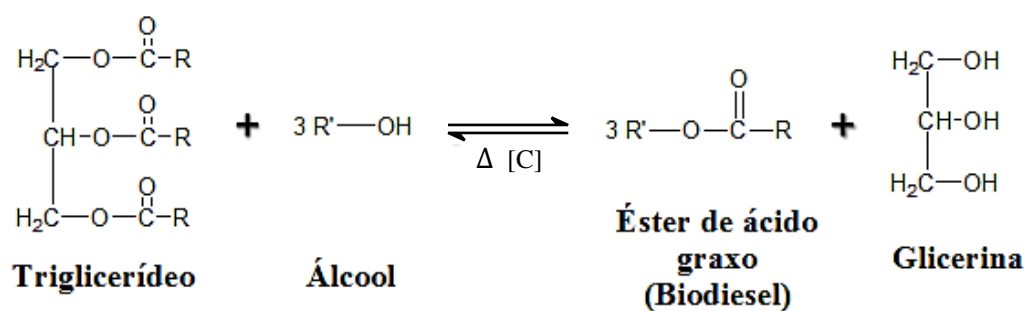
O biodiesel é vendido no mercado misturado ao diesel de petróleo em mais de 30 mil postos de abastecimento espalhados pelo país. A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2 % (B2), em todo o território nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5 % (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Em julho de 2014 passou para 6 % (B6) e em setembro do mesmo ano para 7 % (B7) (MME, 2015), aumentando progressivamente até chegar ao B10 em março deste ano, com estimativa de consumo de 5,3 bilhões de litros de biodiesel (MME, 2018).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) salienta que a produção desse biocombustível saltou de 69 milhões de litros em 2006 para 2,7 bilhões de litros em 2011, credenciando o Brasil como um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, juntamente com a Alemanha e os Estados Unidos, contudo os dois últimos

produzem e consomem este combustível renovável há muito mais tempo. Este programa nacional conta com suporte de recursos para pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) em toda cadeia produtiva, abrangendo desde a fase agrícola até os processos de produção industrial, incluindo coprodutos e armazenamento (MME, 2015).

Na reação de obtenção do biodiesel, óleos vegetais ou gorduras animais são submetidos a uma transesterificação, Figura 1, que consiste na reação da matéria prima (triacilglicerol) com um álcool (usualmente metanol, mas também são usados o etanol e o propanol) na presença de um catalisador (usualmente uma base), resultando em uma mistura de ésteres alifáticos (biodiesel) e glicerina (KNOTHE, 2006).

**Figura 1.** Reação de transesterificação utilizada na síntese do biodiesel.



Fonte: elaborado pela autora.

O volume de glicerina advinda da produção do biodiesel apresenta crescimento sem precedentes no Brasil. Na Figura 2 pode-se observar o crescimento no período 2006 a 2015. Estima-se que esses números cresçam ainda mais, pois segundo projeções do MME (Ministério de Minas e Energia) a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel, que hoje é de 10 % (B10), será aumentada para 15 % (B15) em 1º de março de 2019 (ANP, 2016).

A glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, também chamada de glicerina loira, normalmente sofre um processo de purificação, no qual passa por um tratamento ácido para a neutralização do catalisador utilizado na reação de transesterificação, remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo, além de água, metanol e sais dissolvidos. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80 % de glicerol (KNOTHE, 2006).

**Figura 2.** Produção de glicerina advinda da produção do biodiesel de 2006 a 2015.



Fonte: elaborado pela autora segundo dados da ANP.

O termo glicerol aplica-se somente à substância química propan-1,2,3-triol (KNOTHE, 2006). Para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido em uma reação de transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina loira (MME, 2015), resultando em 8 m<sup>3</sup> de glicerol após o processo de purificação. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil totalizou uma produção de 3,94 bilhões de litros de biodiesel em 2015 (APROBIO 2016), colocando 350 milhões de litros de glicerol no mercado como consequência da síntese do biodiesel.

Este coproduto do biodiesel encontra aplicações em diversas áreas de produção industrial como, por exemplo, em cosméticos (40 %), na indústria alimentícia (24 %), na síntese de ésteres (18 %), em aplicações farmacêuticas (7 %) e outros (11 %) (BIODIESELBR, 2006).

A demanda de glicerol por seus mercados consumidores tradicionais mostrou-se constantes ao longo da última década. Por outro lado, as taxas de aumento da produção de biodiesel apontam um acelerado crescimento na obtenção do coproduto, levando a um desequilíbrio no mercado e na desvalorização do glicerol. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel depende do consumo deste volume extra de glicerol que vem sendo inserido no mercado, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à sua cadeia produtiva.

O presente trabalho trouxe à luz a problemática da utilização do glicerol como coproduto da produção do biodiesel, tendo em mente a necessidade de fomentar seu aproveitamento, bem como a conquista de uma melhor colocação no quadro econômico. Para isso, objetiva-se estudar a cinética química da conversão do glicerol, explorando as variáveis que a influenciam, para a formação do polímero do glicerol chamado de poliglicerol.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição), e consiste em uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição ligadas por ligação covalente chamada de mero (CANEVAROLO JR, 2002).

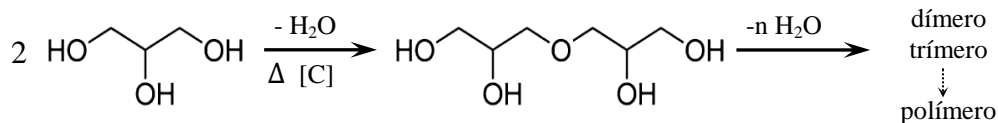
A síntese de polímeros consiste na reação ou conjunto de reações nas quais moléculas simples, chamadas de monômeros, reagem entre si e formam a macromolécula de alta massa molecular pretendida (CANEVAROLO JR, 2002). Neste trabalho, o monômero utilizado é o glicerol.

A polimerização do glicerol vem sendo estudada e reportada por diferentes pesquisadores ao longo dos anos, mas ainda, encontram-se variáveis não estabelecidas no processo de polimerização, o que evidencia a necessidade de continuar a busca por um método preciso e viável economicamente. Para isso, visou-se utilizar os principais fatores destacados na literatura (como influenciadores da reação) e analisá-los quanto ao efeito na polimerização e em sua cinética, bem como nas características finais do polímero sintetizado.

A cinética química trata das velocidades e dos mecanismos das reações químicas, sendo um dos objetivos determinar o tempo em que as reações ocorrem, visto que muitas reações químicas de interesse econômico são lentas demais para serem viáveis (SOUZA, 2008).

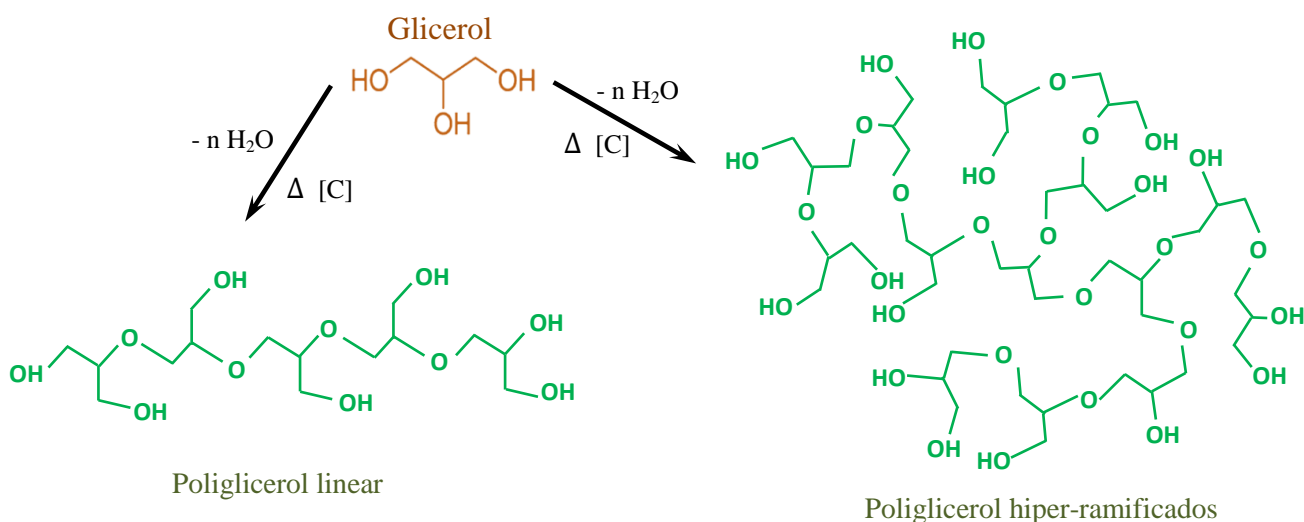
As reações químicas ocorrem mediante as colisões moleculares efetivas entre as espécies reagentes. Tais colisões podem ser aceleradas alterando a natureza dos reagentes, a concentração dos reagentes, a temperatura, utilizando catalisadores, entre outros (SOUZA, 2008).

A reação de polimerização do glicerol ocorre por condensação entre dois grupos funcionais do tipo hidroxila, com a formação de ligações do tipo éter e a eliminação de uma molécula de baixo peso molecular (água), como ilustrado na Figura 3 (CANEVAROLO JR., 2002; VALERIO, 2015).

**Figura 3.** Reação de polimerização do glicerol.

Fonte: extraído e adaptado de MEDEIROS 2011.

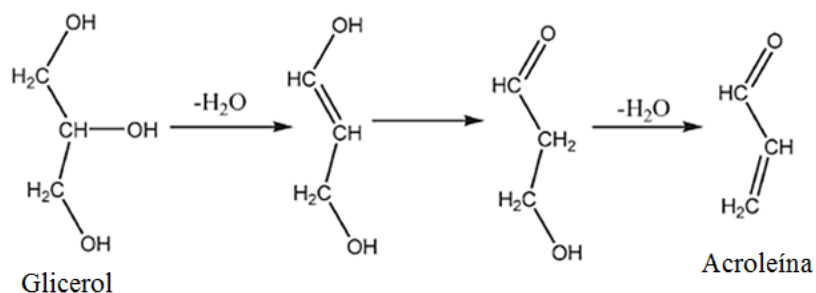
Ao final da reação pode-se obter uma mistura de oligômeros e/ou poligliceróis lineares e hiper-ramificados, em proporções diversas. O tipo e quantidade de produtos estão relacionados às condições experimentais utilizadas. A estrutura química de poligliceróis lineares e hiper-ramificados estão apresentadas na Figura 4.

**Figura 4.** Estrutura química do glicerol e dos poligliceróis linear ou hiper-ramificados.

Fonte: Elaborado pela autora.

Como citado acima, a perda de uma molécula de água é decorrente das reações intermoleculares de polimerização, porém pode ocorrer uma reação intramolecular, como mostrada na Figura 5, onde uma molécula de glicerol ao ser aquecida sofre a desidratação, liberando duas moléculas de água, formando assim a acroleína como um produto secundário da polimerização do glicerol.

**Figura 5.** Reação de desidratação da molécula de glicerol.



Fonte: ZHOU, 2007

Segundo Zhou *et al.*, a acroleína é um produto rentável e alternativo para a produção de ésteres de ácido acrílico, para sua obtenção são utilizados catalisadores ácidos, principalmente o ácido sulfúrico, sendo favorecida pela presença de oxigênio atmosférico (ZHOU, 2007). No entanto, durante a polimerização do glicerol a formação da acroleína é indesejada, pois concorre com a formação dos polímeros e pode influenciar negativamente nas características finais do poliglicerol como, por exemplo, odor e toxicidade, o que inviabiliza o uso do poliglicerol.

Barrault *et al.* demonstrou que os catalisadores ácidos homogêneos são ativos nas reações de polimerização do glicerol, mas não apresentaram seletividade quanto ao tipo de cadeia formada. Já os catalisadores mesoporosos e os catalisadores básicos não são tão ativos, mas apresentaram uma seletividade de 100 % para a formação de di- e triglicerol com uma conversão de 80 % de glicerol. Também foi observado que o catalisador óxido de magnésio (MgO) resulta em um rendimento de polimerização de 80 % com seletividade de 50 % para diglicerol e 12 % para triglicerol, enquanto outros catalisadores tiveram menor rendimento. Assim, Barrault *et al.* mostrou que o MgO é um catalisador heterogêneo com características favoráveis à polimerização do glicerol (BARRAULT, 2002).

A catálise básica para a reação de polimerização do glicerol tem sido bastante estudada, bem como o uso de óxidos alcalinos. Segundo Kirby *et al.*, a conversão do glicerol é influenciada pelo tipo de óxido utilizado na catálise segundo a ordem decrescente BaO > SrO > CaO > MgO, com elevada seletividade para di- e triglicerol (KIRBY, 2015).

Martin *et al.* ressaltou que, apesar dos hidróxidos serem bases mais fortes que os carbonatos, o carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) teve maior eficiência de catálise na polimerização do glicerol do que o hidróxido de potássio (KOH), o que foi atribuído à maior solubilidade do catalisador em glicerol. Assim, Martin *et al.* apresentou a seguinte

ordem decrescente de atividade:  $K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > KOH > NaOH > CH_3ONa > Ca(OH)_2 > LiOH > MgCO_3 > MgO > CaO > CaCO_3 > ZnO$ , para reações de polimerização realizadas utilizando a concentração de 2,5 % molar do catalisador em relação ao glicerol, a temperatura de 260 °C e o tempo reacional de 4 horas. Zhou *et al.* também relatou que os carbonatos são mais ativos do que hidróxidos na polimerização do glicerol, sendo que uma mistura de poligliceróis lineares e cíclicos foi obtida na presença de catalisadores homogêneos como, por exemplo, o  $K_2CO_3$  (MARTIN, 2011; ZHOU, 2007).

Quanto ao estudo da influência da temperatura na polimerização do glicerol, Kirby *et al.* realizou reações com variação da temperatura entre 180 a 260 °C, utilizando  $CaO$ ,  $CaCO_3$  e  $Ca(OH)_2$  combinados com nanofibra de carbono (CNF) e tempo reacional de 8 e 24 horas. Foi observado que nas reações a 220 °C houve a diminuição da coloração do produto final e na formação de acroleína, enquanto que as reações conduzidas entre 180 a 200 °C apresentaram uma redução significativa de 10 % na taxa de conversão de glicerol, o que foi atribuída à queda na atividade do catalisador nestas temperaturas. Assim, Kirby *et al.* concluiu que a temperatura ideal de polimerização nas condições estudadas era entre 200 a 220 °C (KIRBY, 2015).

Portanto, neste trabalho o glicerol será utilizado como o monômero de partida para a síntese de poligliceróis. Para isso, um estudo sistemático das reações de polimerização será realizado a partir da análise da quantidade de polímero formado em função das condições experimentais, utilizando como dados a perda de massa e a caracterização estrutural. Nesses experimentos serão variados: a temperatura, o tempo reacional, a concentração e tipo do(s) catalisador(es) e presença ou ausência de alumínio metálicos (LEMKE, 2003), em atmosfera ambiente ou em vácuo com agitação constante. Também serão levadas em consideração alterações visuais como, por exemplo, mudança de cor e viscosidade. Posteriormente, a cinética das reações de polimerização também será estudada utilizando as condições experimentais selecionadas na primeira etapa do trabalho.

### **3. METODOLOGIA**

Este trabalho foi dividido em duas etapas. A etapa inicial, cuja metodologia está apresentada no item 3.1, consistiu no estudo das variáveis que influenciam na reação de polimerização do glicerol e, para isso, utilizou-se o planejamento fatorial fracionário. Na segunda etapa (item 3.2), as condições selecionadas na etapa inicial do trabalho foram utilizadas para o acompanhamento cinético da reação de polimerização do glicerol. Os produtos dessas reações foram caracterizados conforme apresentado no item 3.3 deste trabalho.

#### **3.1. Reação de polimerização do glicerol utilizando o planejamento fatorial.**

##### **3.1.1. Planejamento Fatorial Fracionário.**

O planejamento fatorial fracionário é uma ferramenta estatística que permite a utilização e combinação de variáveis na realização de experimentos, para otimizar a análise dos resultados. Desta forma, empregou-se o planejamento fatorial fracionário da ordem de  $2^{5-1}$ , como exemplificado na Tabela 1 (PEREIRA, 2015). A perda de massa é uma característica das reações de polimerização por condensação sendo que, como já discutido anteriormente, as reações de polimerização do glicerol são caracterizadas pela perda de massa devido à eliminação de moléculas de água.

Com base na revisão bibliográfica realizada foram pré-definidas as variáveis a serem estudadas nas reações de polimerização do glicerol: temperatura (160 e 190 °C), catalisadores (CaO e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), concentração dos catalisadores (2 % e 6 % molar em relação ao glicerol), atmosfera (ambiente e a vácuo) e acréscimo de Al (sem e com 2,5 % molar em relação ao glicerol). A partir destas variáveis estabelecidas (Tabela 2) elaborou-se as condições experimentais que foram estudadas neste trabalho para polimerização do glicerol (Tabela 3).

Os reagentes utilizados são produtos comerciais com as seguintes especificações: glicerol da marca Synth com 99,8 % de pureza, carbonato de potássio da marca Cinética com 99 % de pureza, alumínio da marca Vetec com 99,5 % de pureza e óxido de cálcio da

marca Dinâmica com 95 % de pureza, sendo que este teve a pureza corrigida nos cálculos para ajuste de concentração.

Após a conclusão desta etapa experimental, os dados de perda de massa foram analisados no Microsoft Excel 2010 seguindo o modelo estatístico apresentado na literatura (PEREIRA, 2015).

**Tabela 1.** Modelo de planejamento disponível na pág. 33 (PEREIRA, 2015).

Experimento	V1	V2	V3	V4	V5
01	-	-	-	-	+
02	+	-	-	-	-
03	-	+	-	-	-
04	+	+	-	-	+
05	-	-	+	-	-
06	+	-	+	-	+
07	-	+	+	-	+
08	+	+	+	-	-
09	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	+
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	+

V – variável

Fonte: extraído e adaptado de PEREIRA, 2015.

**Tabela 2.** Variáveis das condições experimentais pré-estabelecidas.

Variáveis		-	+
V1	Temperatura	160 °C	190 °C
V2	Catalisador	CaO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
V3	Concentração molar do Catalisador	2 %	6 %
V4	Atmosfera	Ambiente	Vácuo
V5	Alumínio metálico	Sem	2,5 %

Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 3.** Condições experimentais de polimerização do glicerol.

Experimento	Temperatura (°C)	Catalisador	Concentração (em mol/glicerol)	Atmosfera	Alumínio
1	160	CaO	2 %	Ambiente	2,5 %
2	190	CaO	2 %	Ambiente	Sem
3	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Ambiente	Sem
4	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Ambiente	2,5 %
5	160	CaO	6 %	Ambiente	Sem
6	190	CaO	6 %	Ambiente	2,5 %
7	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Ambiente	2,5 %
8	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Ambiente	Sem
9	160	CaO	2 %	Vácuo	Sem
10	190	CaO	2 %	Vácuo	2,5 %
11	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Vácuo	2,5 %
12	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Vácuo	Sem
13	160	CaO	6 %	Vácuo	2,5 %
14	190	CaO	6 %	Vácuo	Sem
15	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Vácuo	Sem
16	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Vácuo	2,5 %

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.2. Reação de polimerização do glicerol.

Os experimentos de 1 a 16 descritos na Tabela 3 foram conduzidos com tempo reacional total de 8 horas com coleta de amostra após 4 horas e ao final da reação. Tais experimentos foram realizados utilizando o mesmo procedimento experimental conforme descrito abaixo e ilustrado no fluxograma da Figura 8.

Para as reações de polimerização, inicialmente pesou-se um balão de fundo redondo de 250 mL e acrescentou-se aproximadamente 10 g de glicerol, que foi submetido a um pré-aquecimento em banho com óleo de silicone a 130 °C por 30 minutos, sob agitação constante de 120 rpm, em rotaevaporador com banho frio de 5 °C para retenção da água condensada (Figura 6). A temperatura foi controlada com auxílio de um termômetro, que ficou imerso no banho durante toda a reação de polimerização (Figura 7). Após o pré-aquecimento, acrescentou-se o catalisador e Al (para as reações com Al), aumentou-se a temperatura para 160 ou 190 °C e manteve-se a atmosfera a vácuo ligando o compressor de ar (segundo especificações da Tabela 3 para cada experimento). A quantificação da perda de massa consistiu em subtrair a massa final da massa inicial do sistema reacional. A

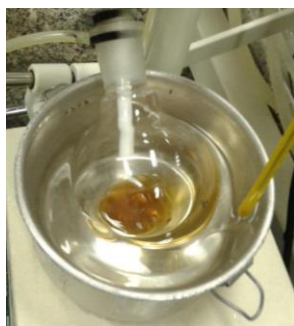
massa inicial é constituída por: massa do balão de fundo redondo + massa do glicerol + massa do catalisador + massa de Al (quando utilizado).

**Figura 6.** Sistema utilizado para realização da reação de polimerização do glicerol.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 7.** Balão de fundo redondo e o termômetro imerso no óleo de silicone.

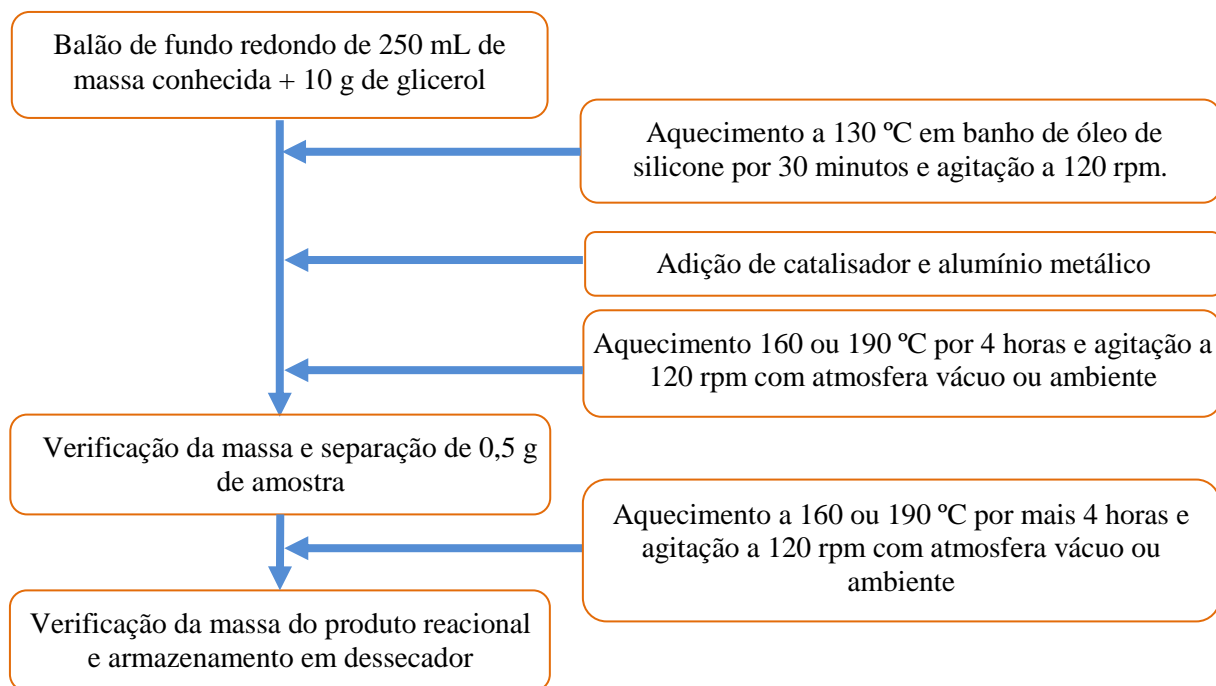


Fonte: Elaborado pela autora.

A contagem do tempo inicial de 4 horas somente foi iniciada quando a temperatura estipulada foi atingida (160 ou 190 °C). Após as 4 horas de reação o sistema é desligado, o balão de fundo redondo, ainda quente, é retirado do rotaevaporador e fechado com tampa para evitar a entrada de umidade. Depois, o balão é lavado externamente para a completa retirada de resíduo de óleo de silicone do banho e pesado em balança analítica. A perda de massa é anotada e uma amostra de aproximadamente 0,5 g é retirada com auxílio de uma pipeta de *Pasteur* (sendo denominada amostra A). A massa do sistema reacional é novamente determinada e anotada (sem a alíquota retirada). O sistema reacional é colocado novamente no rotaevaporador e a reação é reiniciada para a contagem de mais 4 horas, totalizando as 8 horas de reação. Ao término da reação, o procedimento de limpeza externa e determinação da massa são repetidos. O produto final da reação é transferido para um recipiente para ser armazenado em dessecador (sendo denominada amostra B). As

alíquotas retiradas com 4 horas de reação (amostra A) e os produtos finais (amostra B), após 8 horas de reação, foram caracterizados conforme descrito no item 3.3.

**Figura 8.** Fluxograma da reação de polimerização do glicerol.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2. Estudo cinético da reação de polimerização do glicerol.

A partir da análise dos dados obtidos no planejamento fatorial e na caracterização dos produtos das reações de polimerização 1 a 16 (A e B) foram selecionados 4 experimentos para realização de reações de polimerização durante o intervalo de tempo de 72 horas, estes mantendo atmosfera à vácuo e uso do alumínio metálico na concentração de 2,5%, conforme a Tabela 4.<sup>1</sup>

**Tabela 4.** Condições experimentais de polimerização do glicerol durante 72 horas.

Experimento	Temperatura	Catalisador	Concentração (mol/ glicerol)	Atmosfera	Alumínio
17	160 °C	CaO	2 %	Vácuo	2,5 %
18	160 °C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Vácuo	2,5 %
19	190 °C	CaO	6 %	Vácuo	2,5 %
20	190 °C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Vácuo	2,5 %

Fonte: Elaborado pela autora.

<sup>1</sup>Exp. 17 semelhante ao exp. 9, mas com Al; Exp. 18 igual ao exp. 11; Exp. 19 semelhante ao exp. 14, mas com Al; Exp. 20 igual ao exp. 16;

A metodologia utilizada para a condução dos experimentos apresentados na Tabela 4 foi igual ao apresentado no item 3.1.2, mas com duração de 72 horas. Assim, utilizou-se a massa inicial de glicerol 30 g, sendo mantidas as coletas de amostras de 0,5 g a cada 4 horas.

### 3.3. Caracterização físico-química dos produtos das reações de polimerização.

Os primeiros aspectos analisados foram os de ordem visual como, por exemplo, a mudança da cor, presença de corpo de fundo e viscosidade quando comparados ao glicerol. Uma segunda análise realizada foi espectroscopia na região do infravermelho (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FT-IR).

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no Espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR pertencente ao IFSP campus Matão apresentado na Figura 9.

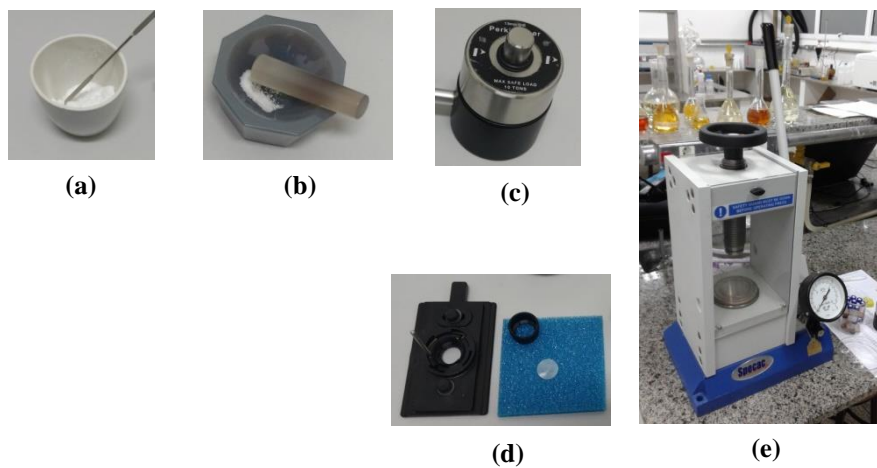
**Figura 9.** Espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR utilizado para análise de resultados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a realização da análise utilizou-se pastilhas de brometo de potássio (KBr). Para a confecção das pastilhas, o KBr em pó foi seco em estufa à 105 °C por aproximadamente 20 horas e, depois foi macerado em almofariz e prensado em prensa hidráulica (Figura 10). Filmes finos das amostras foram depositados sobre pastilhas e caracterizados no modo de transmitância (SKOOG, 2015).

**Figura 10.** Materiais para a produção do componente ótico: (a) cristais de KBr; (b) almofariz; (c) forma para moldar a pastilha; (d) pastilha e suporte para acomodação no aparelho e (e) prensa hidráulica.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 4. RESULTADOS E DICUSSÕES

### 4.1. Reação de polimerização do glicerol utilizando o planejamento fatorial.

#### 4.1.1. Planejamento fatorial *versus* perda de massa.

Conforme já discutido, a perda de massa (água) é um indicativo da reação de polimerização do glicerol e, por isso, podemos utilizá-la para quantificar a reação de polimerização relacionando-a com o planejamento fatorial fracionário realizado. Assim, a Tabela 5 relaciona a perda de massa com as condições experimentais de polimerização do glicerol.

**Tabela 5.** Perda de massa versus as condições experimentais de polimerização do glicerol.

Experimento	Temperatura (°C)	Catalisador	Concentração do Catalisador (mol/glicerol)	Atmosfera	Alumínio	Perda de massa (g)	
						4 h (Amostra A)	8 h (Amostra B)
1	160	CaO	2 %	Ambiente	2,5 %	0,0873	0,1710
2	190	CaO	2 %	Ambiente	Sem	0,1505	0,4139
3	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Ambiente	Sem	0,0889	0,2135
4	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Ambiente	2,5 %	0,4183	0,6794
5	160	CaO	6 %	Ambiente	Sem	0,1401	0,2947
6	190	CaO	6 %	Ambiente	2,5 %	0,8692	1,2815
7	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Ambiente	2,5 %	0,1444	0,3151
8	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Ambiente	Sem	0,4825	0,9960
9	160	CaO	2 %	Vácuo	Sem	0,5980	0,7516
10	190	CaO	2 %	Vácuo	2,5 %	0,2791	0,7292
11	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Vácuo	2,5 %	0,8936	1,0038
12	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 %	Vácuo	Sem	0,8079	1,1238
13	160	CaO	6 %	Vácuo	2,5 %	0,2820	0,4917
14	190	CaO	6 %	Vácuo	Sem	0,4464	0,7939
15	160	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Vácuo	Sem	0,9003	1,2058
16	190	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 %	Vácuo	2,5 %	2,0350	2,6799

Fonte: Elaborado pela autora.

Tais dados foram utilizados para a determinação das variáveis de maior influência nesta reação de polimerização e a partir de cálculos realizados com auxílio do Microsoft Excel 2010 cujos resultados estão dispostos nas Tabelas 6 e 7.

**Tabela 6.** Correlação dos efeitos em interações principais e de dois fatores.

Efeitos Estimados			4 horas: R <sup>2</sup> =0,9909			8 horas: R <sup>2</sup> =0,9738		
			Contraste	Contraste <sup>2</sup>	%	Contraste	Contraste <sup>2</sup>	%
Interações Principais	V1	Temperatura	0,294	0,0866	9,334	0,531	0,2823	20,148
	V2	Catalisador	0,365	0,1331	14,342	0,411	0,1691	12,070
	V3	Concentração	0,247	0,0610	6,577	0,372	0,1380	9,854
	V4	Atmosfera	0,483	0,2329	25,105	0,552	0,3045	21,735
	V5	Alumínio	0,174	0,0304	3,274	0,195	0,0379	2,709
Interações de dois fatores	V12	Temp. Catal.	0,135	0,0182	1,959	0,154	0,0237	1,691
	V13	Temp. Conc.	0,297	0,0884	9,525	0,330	0,1087	7,759
	V14	Temp. Atm.	-0,071	0,0050	0,538	-0,063	0,0039	0,282
	V15	Temp. Al	0,254	0,0647	6,969	0,316	0,0997	7,118
	V23	Catal. Conc.	0,091	0,0083	0,899	0,173	0,0298	2,125
	V24	Catal. Atm.	0,393	0,1545	16,649	0,401	0,1604	11,449
	V25	Catal. Al	0,129	0,0165	1,783	0,090	0,0081	0,578
	V34	Conc. Atm.	0,024	0,0006	0,063	0,019	0,0004	0,026
	V35	Conc. Al	0,166	0,0276	2,971	0,175	0,0305	2,177
	V45	Atm. Al	0,010	0,0001	0,011	0,063	0,0039	0,279
			Soma		74,955	Soma		75,256

Fonte: Elaborado pela autora.

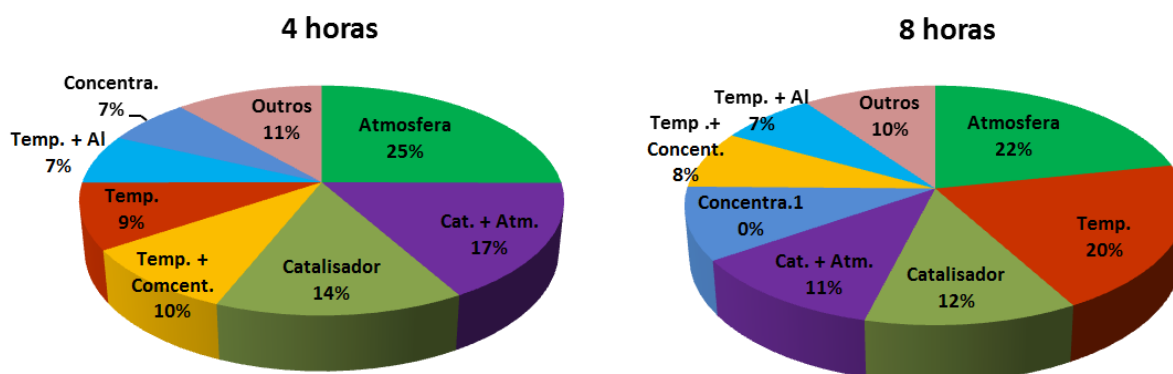
**Tabela 7.** Coeficientes de Regressão.

Coeficientes de Regressão	4 horas	8 horas
Variância Experimental	0,1350	0,0338
Erro Experimental	0,3674	0,1837
Variância Efeito	0,0338	0,0338
Erro Efeito	0,1837	0,1837
Valor de t (8 g.l. e 95 %)	-1,8595	-1,8595
T crítico	-0,3416	-0,3416

Fonte: Elaborado pela autora.

Os cálculos de efeito e contraste (Tabela 6) do planejamento fatorial realizado mostraram que dentre as condições estudadas, as variáveis de maior influência na síntese do políglicerol (Figura 11) para 4 horas foram a atmosfera (V4) com 25,10 %, catalisador (V2) com 14,34 % e temperatura (V1) com 9,33 %. Já para as reações de 8 horas foram a atmosfera (V4) com 21,74 %, temperatura (V1) com 20,15 % e catalisador (V2) com 12,07 %. Na sequência podemos destacar as interações de duas variáveis, sendo que para 4 horas tem-se a interação do catalisador e da atmosfera (V24) com 16,65 % e, da temperatura e da concentração (V13) com 9,52 %. Já para a reação de 8 horas tem-se a interação do catalisador e da atmosfera (V24) com 11,45 %, e da temperatura e da concentração (V13) com 7,76 %.

**Figura 11.** Variáveis de maior influência na síntese do políglicerol para 4 e 8 horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Pode-se observar que a atmosfera tem maior influência na reação estudada (4 e 8 horas), se sobressaindo tanto nas interações principais quanto nas interações de dois fatores. No entanto, a influência de tal variável deve ser analisada de maneira diferenciada, uma vez que o vácuo facilita a retirada da água do meio reacional. Assim, a menor perda de água na ausência do vácuo pode ser atribuída a dois fatores: i-) menor ocorrência da reação de polimerização; e/ou ii-) menor eficiência na retirada da água gerada durante a reação de polimerização, devido a ausência da bomba de vácuo.

Portanto, ao se desprezar a influência da atmosfera temos os seguintes fatores de maior influência na reação de 4 horas (catalisador e temperatura, respectivamente) e 8 horas (temperatura e catalisador, respectivamente). Isso demonstra que o tipo do catalisador utilizado tem maior relevância para reações de polimerização realizadas em pequenos intervalos de tempo, enquanto a temperatura tem maior influência em reações realizadas em longos intervalos de tempo.

#### 4.1.2. Análise das características físicas dos produtos reacionais.

Alguns aspectos físicos desses produtos reacionais foram analisados visualmente, tais como mudança de cor, presença de corpo de fundo ou precipitado e viscosidade quando comparado ao glicerol, que em temperatura ambiente é incolor, inodoro e com viscosidade semelhante a de um líquido oleoso.

\* *Análise em relação a coloração:* As Figuras 12 e 13 apresentam as imagens de amostras dos produtos reacionais das reações 1 a 16 A (4 horas) e B (8 horas), respectivamente. Pode ser observada uma variação de tonalidades, que vão desde amarelo claro (amostra 01-

A) e à tons marrons (amostra 06-A). A coloração escura dentre outros fatores, é associada à ocorrência da degradação do glicerol no meio e à presença da acroleína (KIRBY, 2015). A formação da acroleína pode ser influenciada pela presença de oxigênio atmosférico no meio reacional (LEMKE, 2003). Isso pode ser confirmado observando as Figuras 14 e 15, nas quais as amostras dos produtos reacionais foram agrupadas de acordo com atmosfera na qual a reação foi realizada, sendo observado que uma maior quantidade das reações realizadas em atmosfera ambiente apresenta coloração mais escura em relação às realizadas a baixa pressão.

**Figura 12.** Produtos reacionais A colocados na seguinte ordem: catalisador, temperatura, concentração do catalisador, presença de alumínio e atmosfera ambiente ou a vácuo.

Catalisador	CaO				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>											
Temperatura	160 °C		190 °C		160 °C		190 °C									
Amostras A (4 horas)																
[Cat]	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%
Presença de Al	Al	--	--	Al	--	Al	Al	--	--	Al	Al	--	Al	--	--	Al
Atmosfera	ambiente		vácuo		ambiente		vácuo		ambiente		vácuo		ambiente		vácuo	

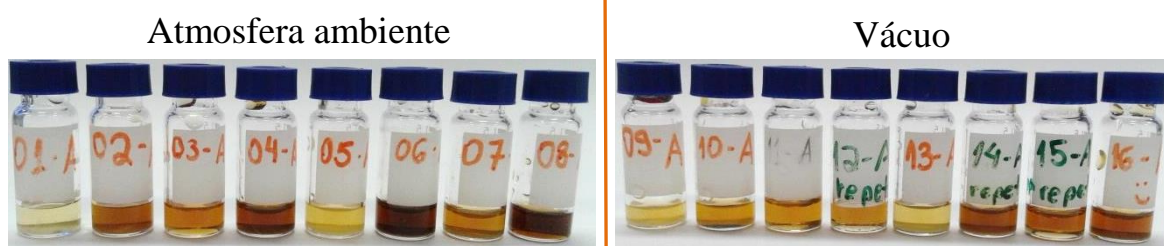
Fonte: Elaborado pela

**Figura 13.** Produtos reacionais B colocados na seguinte ordem: catalisador, temperatura, concentração do catalisador, presença de alumínio e atmosfera ambiente ou a vácuo.

Catalisador	CaO				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>											
Temperatura	160 °C		190 °C		160 °C		190 °C									
Amostras B (8 horas)																
[Cat]	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%	2%	6%
Presença de Al	Al	--	--	Al	--	Al	Al	--	--	Al	Al	--	Al	--	--	Al
Atmosfera	ambiente		vácuo		ambiente		vácuo		ambiente		vácuo		ambiente		vácuo	

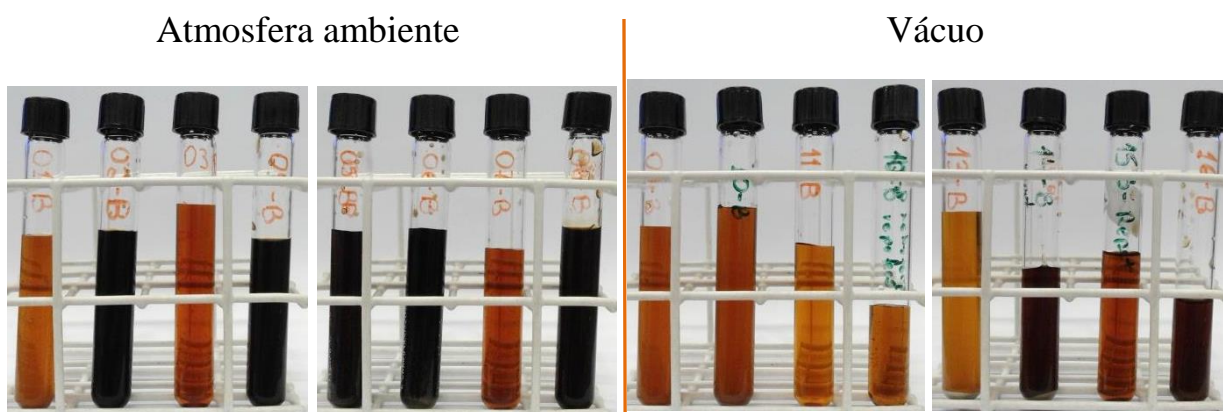
Fonte: Elaborado pela

**Figura 14.** Produtos reacionais A agrupados de acordo com a atmosfera na qual a reação foi processada, sendo de 1 a 8 realizadas em atmosfera ambiente e de 9 a 16 a vácuo



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 15.** Produtos reacionais B agrupados de acordo com a atmosfera na qual a reação foi processada, sendo de 1 a 8 realizadas em atmosfera ambiente e de 9 a 16 a vácuo



Fonte: Elaborado pela autora.

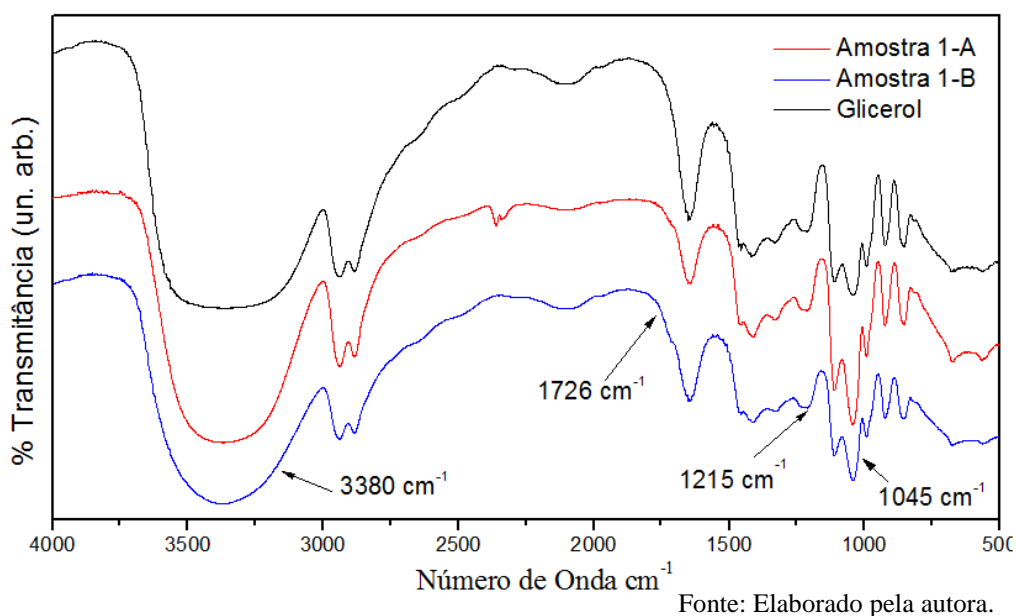
\* *Análise em relação à presença de corpo de fundo:* Pode-se identificar a presença de Al como corpo de fundo nos produtos das reações de polimerização em que o mesmo foi utilizado. Também foi possível observar a presença de CaO precipitado nos produtos das reações conduzidas com este catalisador, pois é um catalisador heterogêneo, sendo de maior evidência na amostra 14-B.

\* *Análise em relação à viscosidade:* As amostras A (de 4 horas) apresentaram maior fluidez que as amostras de B (8 horas). A amostra 16 B apresentou um aspecto muito viscoso sendo possível moldá-la com auxílio de uma espátula.

#### 4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR das amostras 1-A e B e do glicerol para comparação. É importante observar que a amostra 1 é o produto reacional da polimerização catalisada com CaO. A banda de deformação axial de O-H, na região entre 3550 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta um estreitamento nos espectros da amostra 1 (A e B), mas não são observadas alterações significativas nas bandas de deformação axial simétrico da ligação C-O de álcool secundário (1215  $\text{cm}^{-1}$ ) e da ligação C-O de álcool primário (1045  $\text{cm}^{-1}$ ), tais alterações como estreitamento nas banda referidas ou diminuição na intensidade das mesmas seriam indicativo da ocorrência da polimerização. Também é possível observar o aparecimento de um ombro em 1725  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da amostra 1 característico de deformação axial de C=O, sendo este mais significativo na amostra 1-B. Este ombro pode ser atribuído a formação de acroleína durante a reação de polimerização ou outros produtos de degradação do glicerol.

**Figura 16.** Espectro de FTIR das amostras 1-A e B e do glicerol.

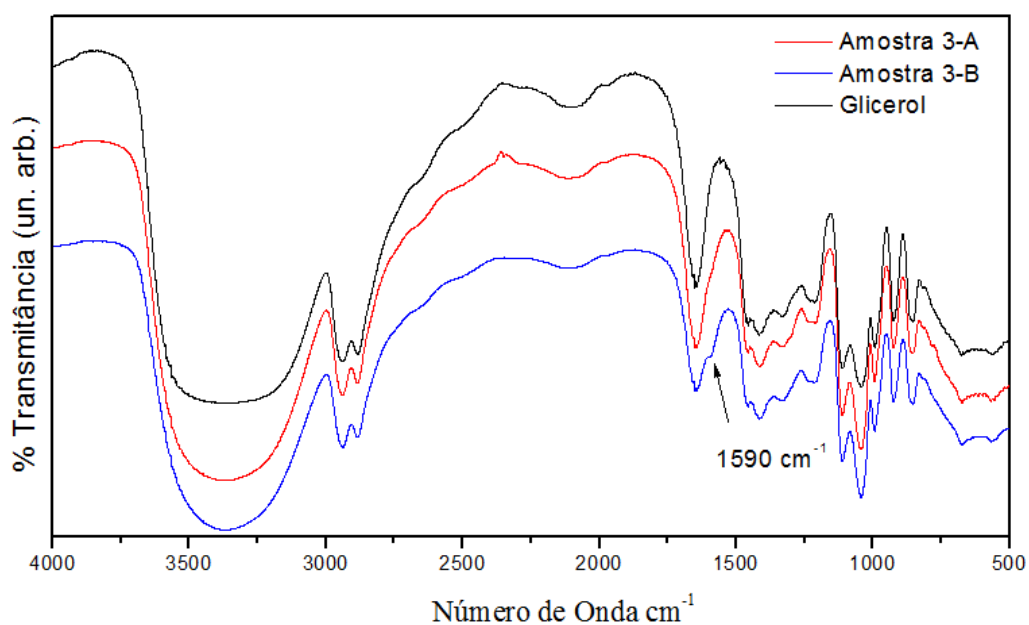


A Figura 16 apresenta o espectro de FTIR da amostra 3-A e B e do glicerol para comparação. É importante observar que a amostra 3 é o produto reacional da polimerização catalisada com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Assim como nos espectros da amostra 1, os espectros 3-A e B não apresentaram alterações significativas em relação ao espectro do glicerol. A principal alteração foi o aparecimento de um ombro na região de 1590  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da amostra 3-A e B, sendo mais significativo no espectro da amostra 3-B. Possivelmente, essa banda

deve-se a deformação fora de fase do grupo  $\text{CO}_3$  do carbonato, mas tal atribuição deve ser melhor estudada.

Além disso, nos espectros da amostra 3 não foi observado o ombro na região de  $1725\text{ cm}^{-1}$ , o que pode indicar que não há formação de acroleína ou degradação do glicerol durante a reação de polimerização do glicerol quando utiliza-se  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como catalisador.

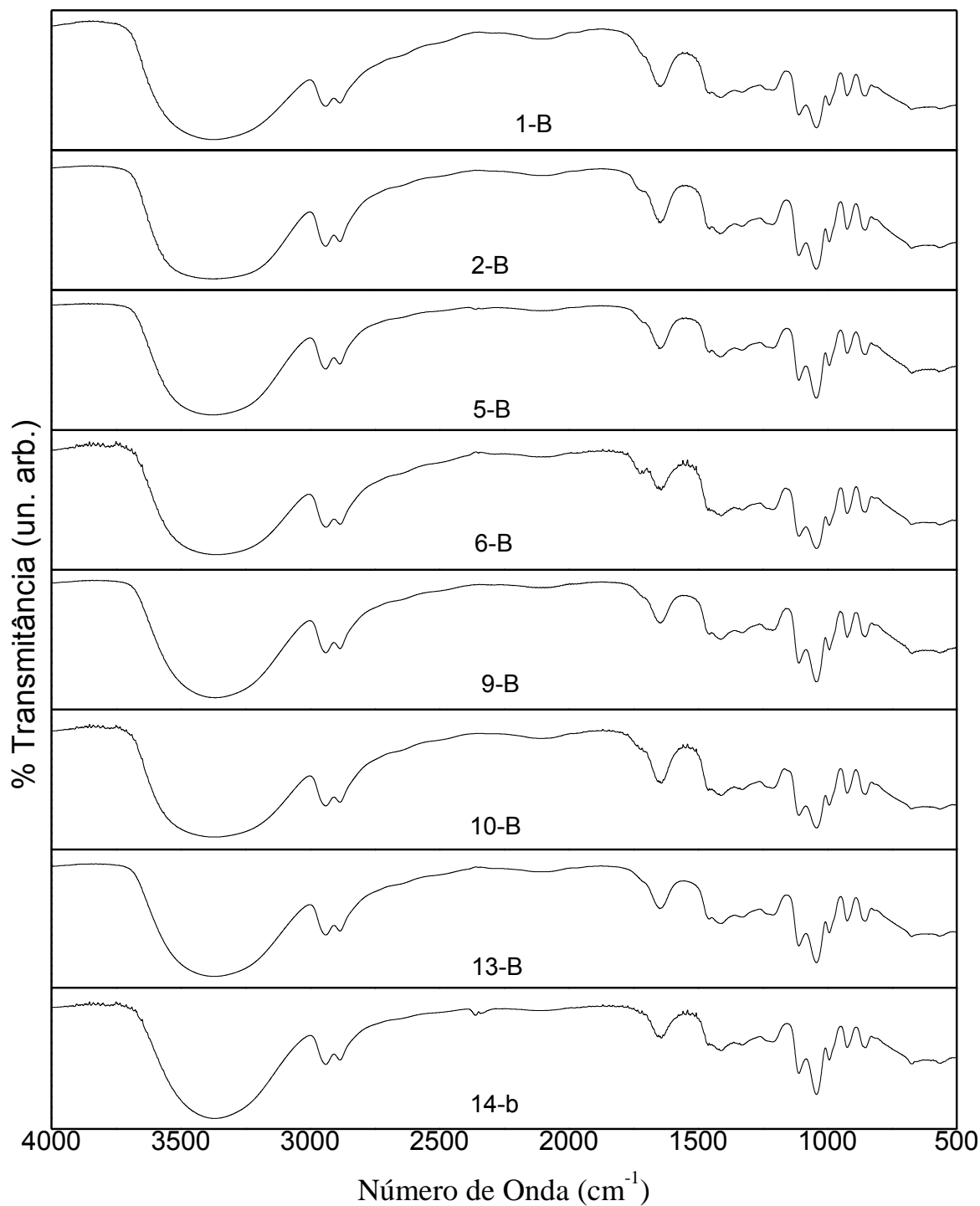
**Figura 17.** Espectro de FTIR das amostras 3-A e B e do glicerol.



Fonte: Elaborado pela autora.

Visando uma melhor avaliação das alterações químico-estruturais em função das condições experimentais utilizadas nas reações de polimerização, as Figuras 18 e 19 apresentam os espectros dos produtos reacionais 1 a 16-B, sendo que a Figura 18 apresenta os espectros dos produtos das reações catalisadas com  $\text{CaO}$  e a Figura 19 apresenta os espectros dos produtos das reações catalisadas com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Figura 18. Espectro de FTIR das amostras B das reações de polimerização catalisadas com CaO.

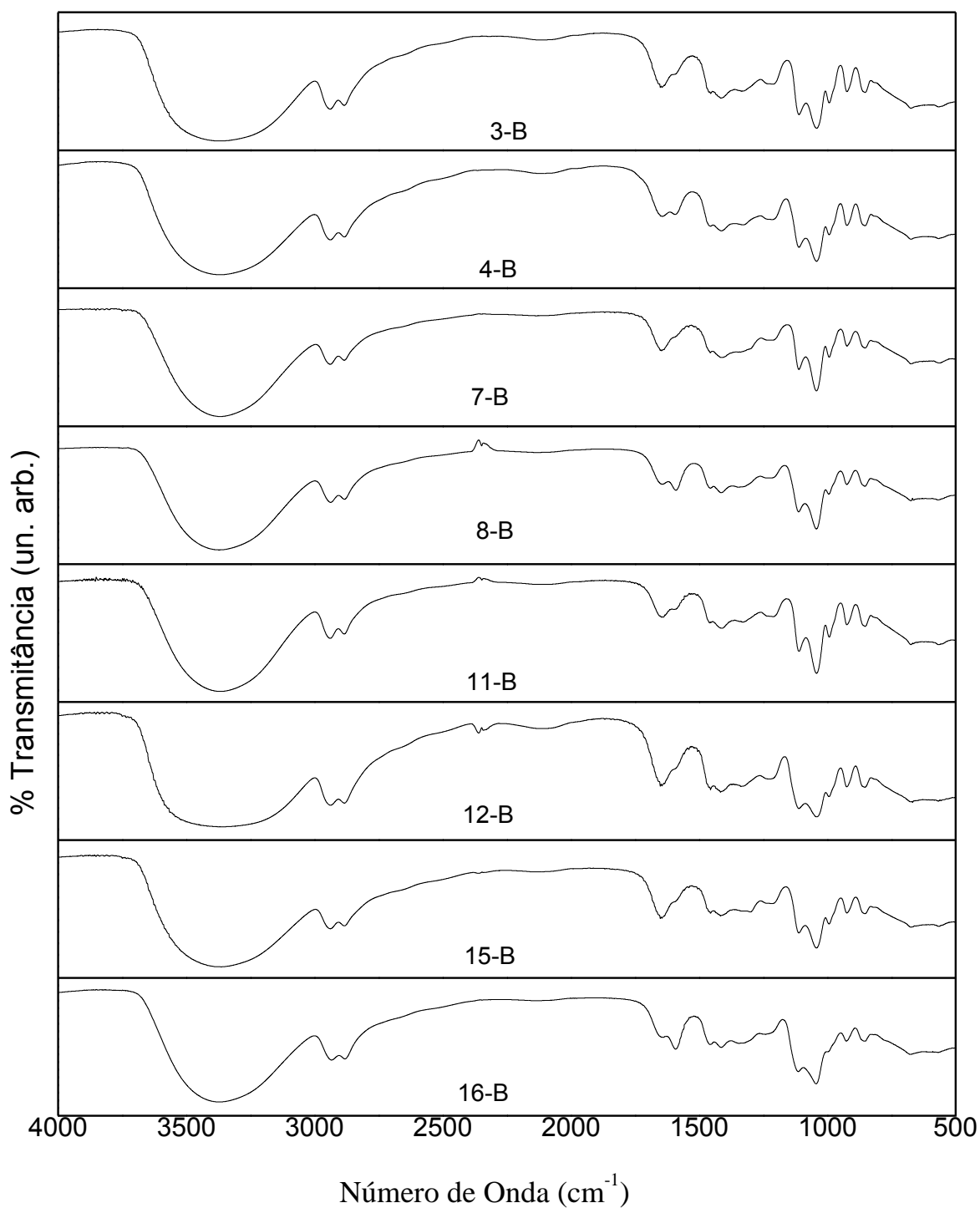


Fonte: Elaborado pela autora.

A análise dos espectros apresentados na Figura 18 demonstra que o ombro em 1725 cm<sup>-1</sup> característico de deformação axial de C=O de aldeído da acroleína é mais significativo nas amostras 1, 2, 5 e 6 (reações realizadas em atmosfera ambiente, ou seja, em presença de oxigênio) e, ainda, de maior intensidade nas amostras 2 e 6 (reações

realizadas a 190 °C). Isso é um indicativo que as reações de polimerização do glicerol catalisadas por CaO tem a tendência de formar a acroleína, como subproduto da reação, na presença de oxigênio e altas temperaturas.

**Figura 19.** Espectro de FTIR das amostras B das reações de polimerização catalisadas com  $K_2CO_3$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise dos espectros apresentados na Figura 19 demonstra que o ombro na região de  $1590\text{ cm}^{-1}$  está presente em todas as amostras das reações realizadas com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sendo que tem o formato de um pico, ou seja, é mais significativo nas amostras 4, 8, 11 e 16. Dentre estas amostras, as amostras 4, 8 e 16 são produtos de reações realizadas a  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , o que demonstra que essa condição experimental contribui para o aparecimento dessas bandas. Além disso, pode-se observar que as amostras 7, 8, 15 e 16 são produtos das reações nas quais se utilizou maior porcentagem em massa do catalisador (6 %), assim esperava-se que essa banda tivesse maior intensidade nessas amostras se a mesma fosse atribuída a deformação fora de fase do grupo  $\text{CO}_3$  do carbonato (catalisador), conforme discutido anterior.

É importante observar que os espectros apresentados na Figura 19 não apresentam o ombro em  $1725\text{ cm}^{-1}$  característico de deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$  de aldeído da acroleína, assim é suposto que a acroleína não é formada durante a reação de polimerização catalisada por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nas condições estudadas neste trabalho.

Também pode ser observado no espectro da amostra 16-B uma diminuição significativa da banda de deformação axial da ligação  $\text{C}-\text{O}$  de álcool secundário simétrico ( $1215\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação  $\text{C}-\text{O}$  de álcool primário ( $1045\text{ cm}^{-1}$ ). Como também discutido anteriormente, essa amostra apresentou consistência menos fluida dentre todos os produtos das reações de polimerização, indicando possivelmente a maior ocorrência da reação de polimerização.

Por fim, o aparecimento da cor escura nos produtos das reações de polimerização do glicerol é geralmente atribuído, na literatura, a presença da acroleína. Contudo, a acroleína pura é uma substância de coloração incolor – amarela sendo, portanto, distante da coloração escura apresentada por algumas amostras neste trabalho (principalmente as amostras B). O fator determinante para o aparecimento dessa coloração marrom escuro neste trabalho foi, em ordem decrescente, o tempo reacional, a presença de oxigênio no meio reacional (atmosfera ambiente), temperatura ( $190\text{ }^\circ\text{C}$ ), catalisador ( $\text{CaO}$ ).

## 4.2. Estudo cinético da reação de polimerização do glicerol.

### 4.2.1. Análise da perda de massa em função do tempo.

Após a análise dos resultados das caracterizações dos produtos das reações 1 a 16, foram selecionadas 4 das 16 reações realizadas para serem realizadas durante 72 horas de duração, visando ampliar a análise da polimerização em longos intervalos de tempo frente às condições reacionais empregadas. A utilização do alumínio metálico na concentração de 2,5 % molar e vácuo foram mantidos nesta etapa, dando assim origem à Tabela 4 apresentada no ítem 3.2 deste trabalho. Na Tabela 8 são apresentadas as perdas de massa acumulada a cada 4 horas das reações com duração de 72 horas. A Tabela 9 mostra a perda de massa em porcentagem nas 04 e 08 horas de reação fazendo um comparativo entre os experimentos 9 e 17, 11 e 18, 14 e 19 e 16 e 20, que foram condições semelhantes entre os pares.

**Tabela 8.** Perda de massa de água em função do tempo para as reações 17, 18, 19 e 20.

Tempo (h)	Perda de massa acumulada (g)			
	Reação 17	Reação 18	Reação 19	Reação 20
4	0,2220	0,5657	1,6649	8,1167
8	1,1317	1,7756	1,9026	8,3773
12	1,9825	2,5840	1,9327	8,8450
16	2,7745	3,3708	1,9749	9,1831
20	3,4336	4,0667	2,1173	9,2922
24	4,2421	4,7467	2,2858	9,4941
28	5,0430	5,4859	2,4054	9,6333
32	5,6677	6,1626	2,6994	9,7851
36	6,3402	6,7982	2,9193	10,0142
40	7,0478	7,4435	3,0435	10,2035
44	7,8641	8,1342	3,1986	10,3191
48	8,6702	8,9029	3,6357	10,4094
52	9,3476	9,5723	3,7710	10,6094
56	9,9629	10,1922	4,1274	10,7174
60	10,6524	10,8429	4,3958	10,8713
64	11,3761	11,5338	4,7100	10,9728
68	12,0434	12,2136	4,8751	11,1272
72	12,7089	12,7962	5,2301	11,1968

Fonte: Elaborado pela autora.

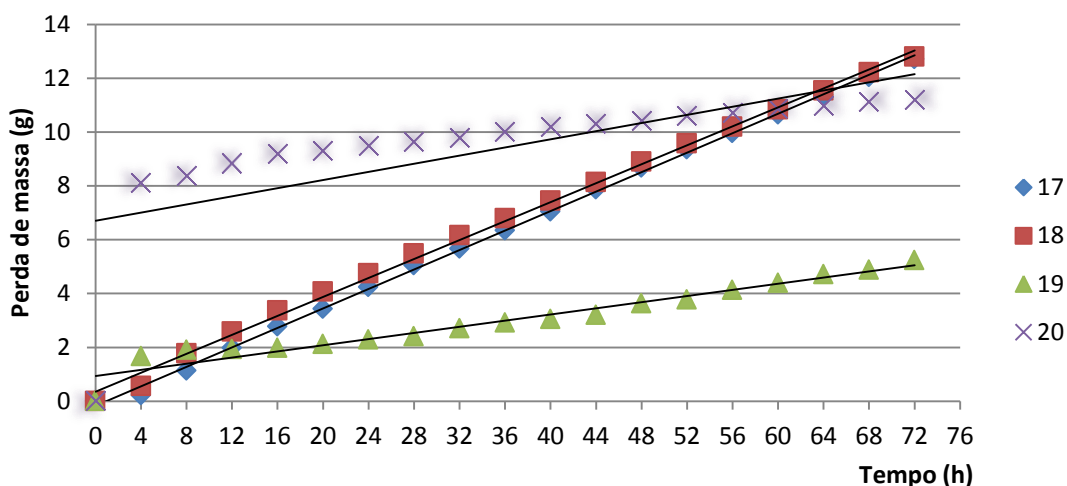
**Tabela 9.** Comparativo de perda de massa entre os experimentos 9 e 17, 11 e 18, 14 e 19 e 16 e 20.

	Experimentos semelhantes		Experimentos iguais		Experimentos semelhantes		Experimentos iguais	
	09	17	11	18	14	19	16	20
Massa inicial (g)	10	30	10	30	10	30	10	30
Perda em % para 4 horas	5,98	0,74	8,90	1,88	4,40	5,50	20,00	27,00
Perda em % para 8 horas	7,52	5,92	10,00	5,92	7,90	6,34	26,80	21,90

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos dados apresentados na Tabela 8 foi construída a Figura 20 de perda de massa em função do tempo. Desta forma podemos observar que os experimentos 17 e 18 (160° C e 2 % molar de catalisador), mesmo utilizando catalisadores distintos, apresentaram linearidade e perdas de massa semelhantes e superiores às outras duas reações, que foram realizadas com maior concentração de catalisadores e maior temperatura. Os experimentos 19 e 20 (190 °C e 6 % molar de catalisador) embora tenham perdas de massa bastante distintas, apresentam os coeficientes angulares aproximados quando ignoradas as primeiras horas de reação, conforme vemos na Figura 21, assim é possível apontar que a inclinação da reta se comporta de formas distintas na fase inicial da reação e no decorrer dela, que neste caso, podemos dizer que a inclinação da reta foi influenciada pela combinação da temperatura e concentração molar do catalisador empregado na reação de polimerização do glicerol. No planejamento fatorial fracionário essa interação (temperatura e concentração) também exerceu influencia significativa na reação tanto para 4 quanto para 8 horas de reação.

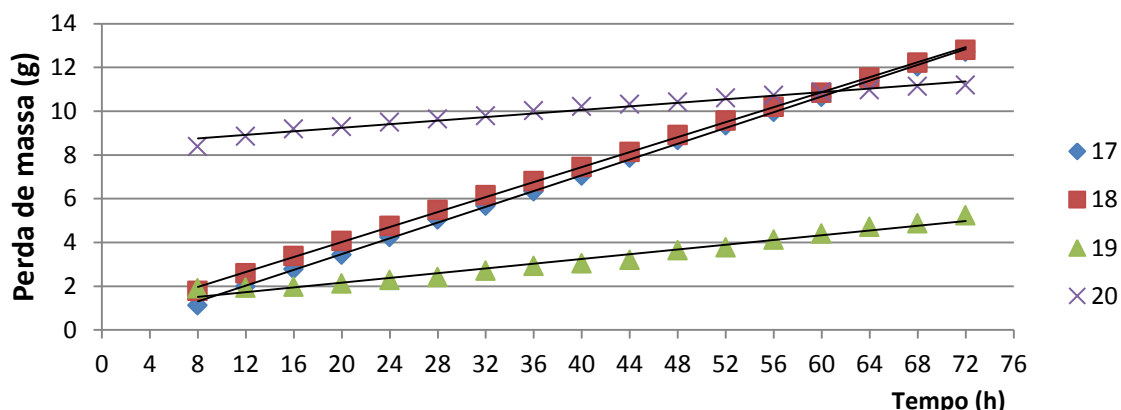
**Figura 20.** Perda de massa (em gramas) em função do tempo (em horas) para as reações 17 a 20 de 0 a 72 horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

O experimento 20 se destaca pela perda inicial de massa nas primeiras 4 horas, sendo a perda de massa superior aos outros experimentos em 40 horas de reação. Observa-se também que após 8 horas de reação há um declínio na perda de massa sendo possível observar uma linearidade no decorrer da reação até o término das 72 horas, como mostrado na Figura 21. Quando desconsideradas as 8 horas iniciais de reação (Figura 21) podemos notar o aumento do  $R^2$  (Tabela 10) indicando melhor ajuste da linearidade, o coeficiente angular da reta, nesta condição, se aproxima do coeficiente angular do experimento 19 mostrando que ambas se comportam de semelhante forma, mesmo sendo reações conduzidas com catalisadores distintos, ou seja a temperatura e a concentração exercem efeitos correlatos na reação de polimerização do glicerol, sendo os experimentos 19 e 20 com temperatura de 190 °C e 6 % de catalisador. Essa relação também pode ser observada comparando os coeficientes angulares das retas das reações 17 e 18, ambos com temperatura de 160 °C e 2 % de catalisador.

**Figura 21.** Perda de massa (em gramas) em função do tempo (em horas) para as reações 17 a 20 de 8 a 72 horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 10.** Equações das retas de 0 a 72 horas e de 8 a 72 horas de reação de polimerização.

Experimento	De 0 a 72 horas de reação		De 8 a 72 horas de reação	
	Equação da reta	$R^2$	Equação da reta	$R^2$
17	$y = 0,181x - 0,1718$	0,9991	$y = 0,1802x - 0,1319$	0,9994
18	$y = 0,176x + 0,3564$	0,9976	$y = 0,1711x + 0,603$	0,9995
19	$y = 0,0573x + 0,933$	0,9464	$y = 0,0543x + 1,0761$	0,9746
20	$y = 0,0757x + 6,7037$	0,4818	$y = 0,0408x + 8,431$	0,9765

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.2.2. Análise das características físicas dos produtos reacionais.

\* *Análise em relação a coloração:* As figuras 22, 23, 24 e 25 representam as amostras colhidas no decorrer das reações 17 a 20 (a cada 4 horas), onde é possível verificar as alterações de ordem visual.

Pode-se observar o escurecimento gradativo das amostras no decorrer do tempo reacional, sendo que o escurecimento se apresentou mais acentuado nas reações conduzidas a 190 °C com a maior concentração molar de catalisador (6 %), isto é, nos experimentos 19 e 20.

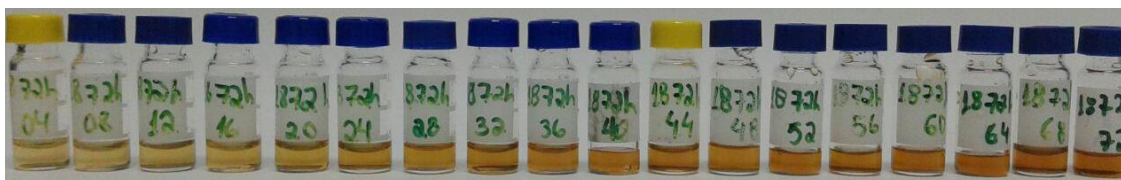
Visualmente é possível identificar nas amostras a presença do Al metálico e do catalisador CaO e, nas reações em que foi empregado, sedimentados devido ao seu caráter heterogêneo e imiscível em glicerol.

**Figura 22.** Amostras extraídas do experimento 17.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 23.** Amostras extraídas do experimento 18.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 24.** Amostras extraídas do experimento 19.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 25.** Amostras extraídas do experimento 20.



Fonte: Elaborado pela autora.

Outro aspecto importante a ser descrito é a rapidez com que as mudanças de coloração ocorreram, uma vez que uma mudança de coloração de incolor para amarelo ocorre assim que o catalisador  $K_2CO_3$  é acrescentado ao glicerol. Isso se deve à total solubilidade do  $K_2CO_3$  em glicerol. Já nas reações com o CaO essa mudança rápida de coloração não ocorreu, indicando que a interação entre o glicerol e o CaO é mais lenta devido sua insolubilidade no glicerol, confirmando o achado na literatura (MARTIN, 2011).

\* *Análise em relação à viscosidade:* uma análise visual permite concluir que as amostras apresentam, em temperatura ambiente, aspecto mais viscoso à medida que o tempo reacional aumenta, ou seja, quanto maior o tempo reacional maior a viscosidade da amostra. O experimento 20 se destaca, pois, mesmo não alcançando a maior perda de massa, apresenta o material reacional de maior viscosidade observada. Tal fato pode ser atribuído à característica estrutural do polímero obtido, mas para sua confirmação se faz necessário a análise estrutural por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1H$ ).

O experimento 18 apresentou a segunda maior viscosidade observada, seguida dos experimentos 19 e na sequência o experimento 17.

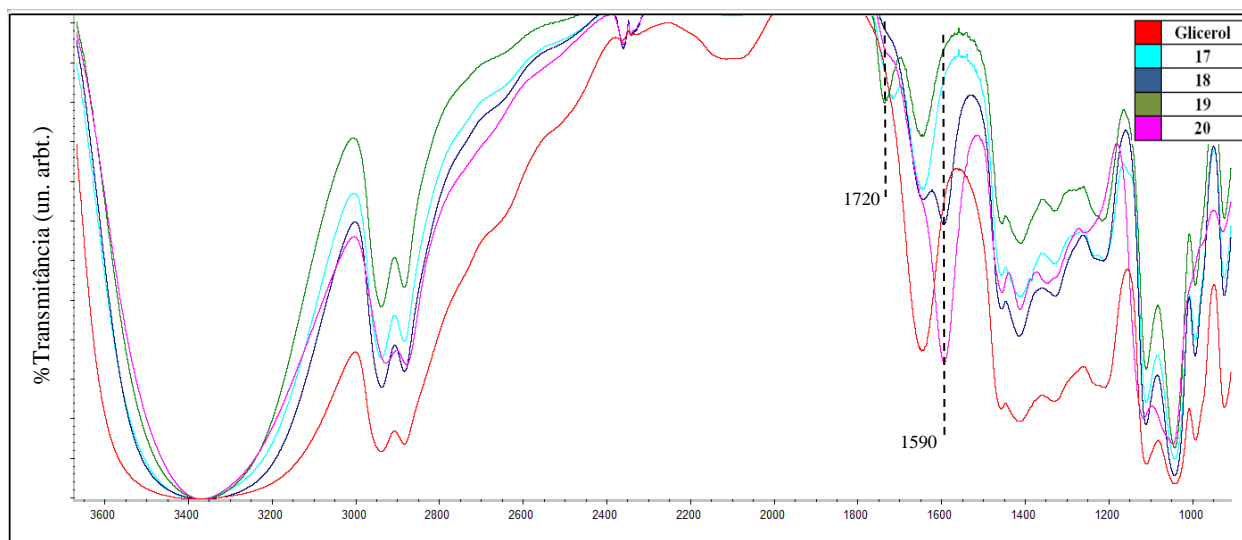
#### **4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).**

A Figura 26 apresenta os espectros de FTIR das amostras de 72 horas de reação dos experimentos 17, 18, 19 e 20 e do glicerol para comparação. É importante lembrar que os experimentos 17 e 19 são produtos reacionais da polimerização catalisada com CaO e os experimentos 18 e 20 são produtos reacionais da polimerização catalisada com  $K_2CO_3$ . Pode ser observado que o experimento 18 apresenta um pico na região de  $1590\text{ cm}^{-1}$  sendo mais intenso no experimento 20. Este fato pode ser mais bem observado nas figuras 28 e 30. Como já sugerido anteriormente, em que se analisa a medida em 4, 36 e 72 horas, é possível que essa banda deva-se à formação fora de fase de  $CO_3$  do carbonato (catalisador) e o fato dessa banda ser mais significativa no experimento 20 pode ser atribuído à maior temperatura ( $190\text{ }^\circ\text{C}$ ) e maior porcentagem em massa do catalisador (6 %) empregadas na reação.

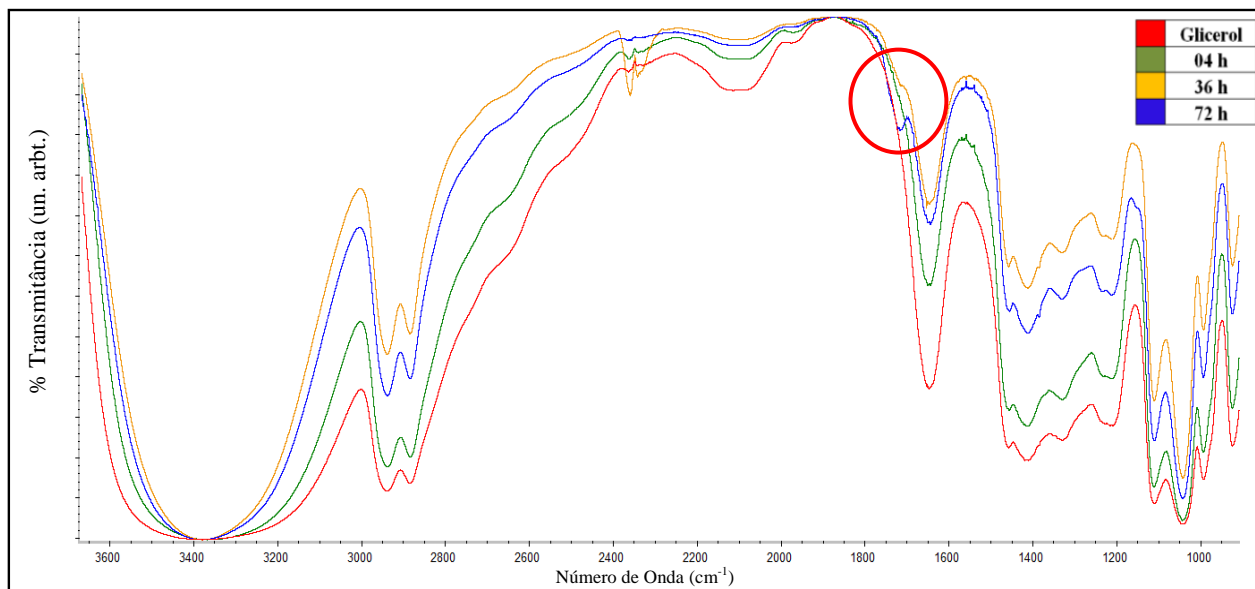
A banda de deformação axial de O-H, na região entre  $3550 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , apresenta estreitamento nos espectros de 72 horas para os experimentos 17, 18, 19 e 20, mas apenas o espectro do experimento 20 apresenta alteração significativa na bandas de deformação axial da ligação C-O de álcool secundário simétrico ( $1215 \text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação C-O de álcool primário ( $1045 \text{ cm}^{-1}$ ).

Na figura 26, também é possível observar o aparecimento de um ombro em  $1725 \text{ cm}^{-1}$  característico de deformação axial de C=O, que pode ser atribuído à formação de acroleína durante a reação de polimerização ou outros produtos de oxidação do glicerol. Para os espectros de 72 horas dos experimentos 18 e 20 (figuras 28 e 30 respectivamente), é percebida a presença desse ombro, sendo que este ombro apareceu apenas nas últimas amostras para ambos os experimentos, indicando que o longo tempo reacional levou à ocorrência dessas alterações. Para os experimentos 17 e 19 (figuras 27 e 29 respectivamente) é possível ver picos intensos no espectro de 72 horas em  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , onde é observado que para o experimento 17 ( $160^\circ\text{C}$  e 2 % molar do catalisador) o ombro aparece no espectro de 36 horas e à medida que o tempo reacional aumenta a intensidade desse ombro também se acentua até se formar, em 72 horas de reação um pico. Para o experimento 19 ( $190^\circ\text{C}$  e 6% molar do catalisador) o ombro aparece no espectro com poucas horas de reação, à medida que o tempo reacional aumenta a intensidade desse ombro também se acentua formando o pico visível no espectro de 36 horas de reação (figura 29). Assim podemos atribuir esse fato à utilização de maior temperatura e maior concentração molar do catalisador, e que a utilização do CaO tenha tendência de formar a acroleína, como subproduto da reação. Outro ponto importante a ser considerado referente à atividade do catalisador é que o experimento 19 apresentou menor perda de massa.

**Figura 26.** Espectro de FTIR das amostras de 72 horas dos experimentos 17, 18, 19 e 20.

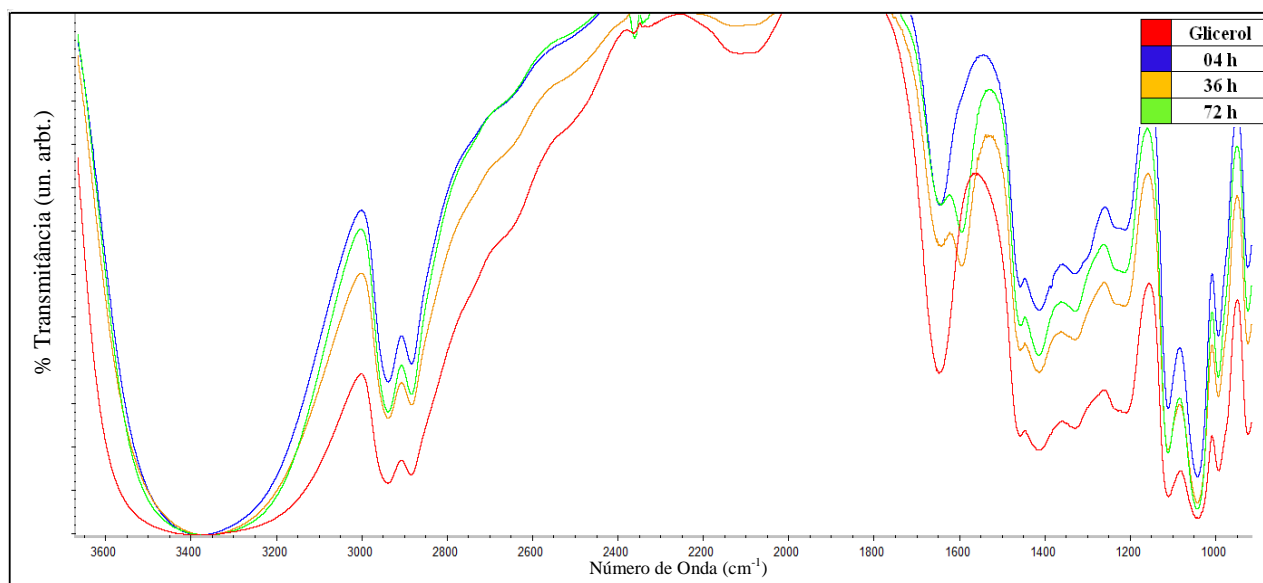


**Figura 27.** Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 17.



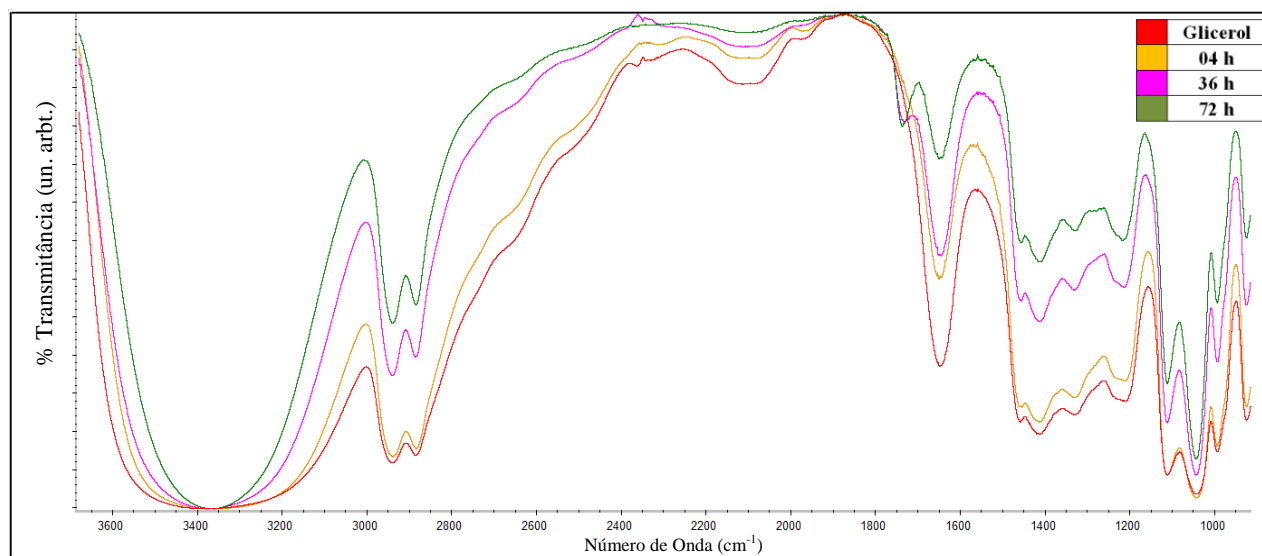
Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 28.** Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 18.



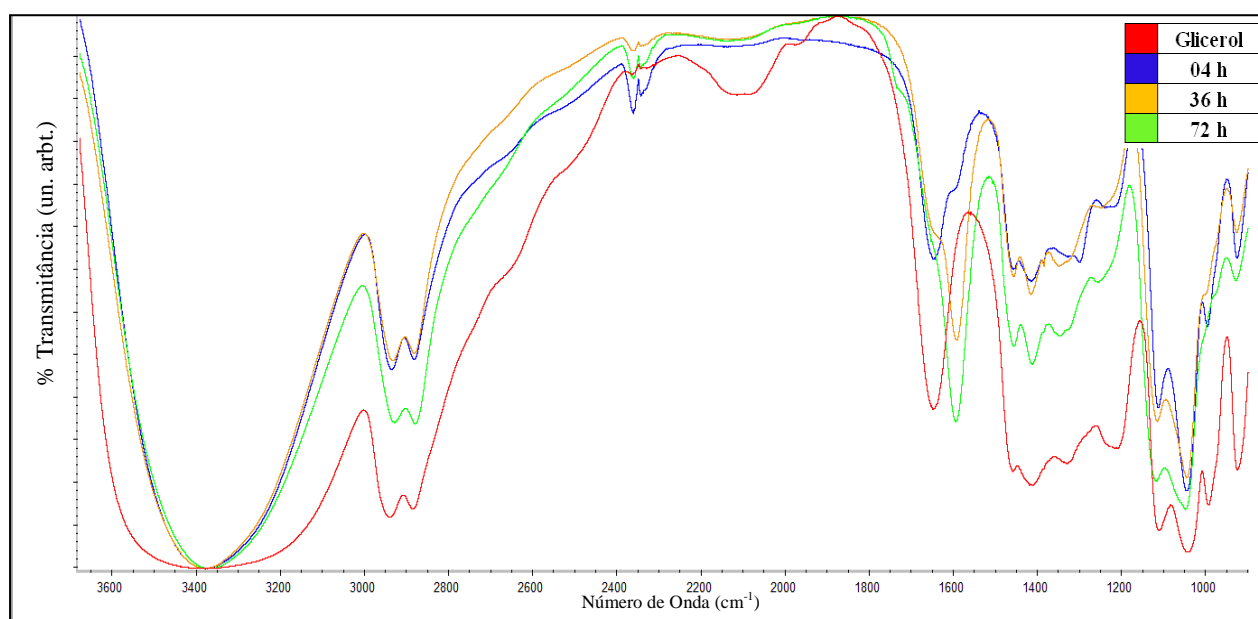
Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 29.** Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 19.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 30.** Espectro de FTIR das amostras de 4, 36 e 72 horas do experimento 20.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com utilização do planejamento fatorial e através das análises de ordem visual, perda de massa e de FTIR, podemos concluir que dentre as condições reacionais para polimerização do glicerol estudadas, a que mais se destaca é reação conduzida a 190 °C com catalisador a 6 % molar de  $K_2CO_3$ , com adição de Al metálico, a vácuo (experimento 20), pois foram as condições reacionais que apresentou o material com maior viscosidade. Quanto à tendência de formação de acroleína como reação secundária, temos o experimento conduzido a 160 °C, catalisador a 2 % molar de  $K_2CO_3$ , com adição de Al metálico, a vácuo (experimento 18) apresentando a menor tendência para este subproduto.

Essa consideração é apontada quando levada em conta maior mudança na viscosidade observada e menor tendência à formação de produtos secundários como a acroleína, no entanto cabe ressaltar, que mesmo com grande avanço, as análises realizadas se mostraram insuficientes para caracterização do produto da polimerização do glicerol, se fazendo necessário submeter as amostras a outros métodos de caracterização, como espectroscopia de ressonância magnética nuclear para conhecer as estruturas poliméricas alcançadas e de fato fazer um apontamento das condições reacionais mais adequadas para a polimerização do glicerol. Esta análise era prevista no início deste estudo, porém problemas técnicos impediram a realização das análises em tempo hábil para a conclusão deste estudo.

Quanto ao tempo reacional de polimerização, podemos apontar que seria economicamente inviável uma das etapas da produção do poliglicerol ter duração de 72 horas, mas para o estudo do comportamento da reação de polimerização do glicerol este parâmetro se mostrou essencial, pois possibilitou bom acompanhamento das mudanças no produto obtido com o decorrer do tempo, e apontar que a perda de massa é diretamente influenciada pela concentração do catalisador e a temperatura. No entanto, se nos estudos vindouros se confirmar que o experimento 20 apresenta melhor produto sintetizado a duração da reação pode ser bastante reduzida, já que houve grande perda de massa e mudança significativa na viscosidade observada já nas primeiras horas de reação.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016#Seção4Biocombustíveis>>, acesso em 10 de outubro de 2017.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-passa-para-8>>, acesso em 10 de outubro de 2017.

APROBIO - Associação dos produtores de biodiesel do Brasil. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/2016/04/04/brasil-segundo-maior-produtor-de-biodiesel-no-mundo/>>. Acesso em abril de 2017.

BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J.M.; VANHOVE, C. S. **Catalysis and fine chemistry** - Bancquart Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique. Catalysis Today ed. 75, 2002, pag 177–181 França.

BiodieselBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>> Acesso em: março de 2016

CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO - **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. ed. Artliber, 2002. ISBN 85-88098-10-5.

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>> Acesso em: outubro de 2015.

KIRBY, F.; NIEUWELINK, A. E.; KUIPERS, B. W. M.; KAISER A.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. **CaO as Drop-In Colloidal Catalysts for the Synthesis of Higher Polyglycerols**. Chem. Eur. J. 2015, 21, pag. 5101 – 5109.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

LEMKE, D. W. Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters. Cokato, Mn. USA. Patente US006620904B2. 2003.

MARTIN, A.; RICHTER M. **Oligomerization of glycerol – a critical review**. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, pag. 100–117.

MEDEIROS, M. A.; LAGO, R. M. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011 .

MME - Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>> Acesso em: outubro de 2015.

MME - Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10->](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10-)>. Acesso em setembro 2018.

MOTA, C.J.A.; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel**. Química Nova, p.639, 2009.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento Fatorial em Química – Maximizando a obtenção de resultados**. ed. EdUFSCar, 2015, ISBN – 978-85-7600-397-7.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950 p. ISBN 9788522116607.

SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. Cinética química: teoria e prática. 1 e. Campinas: Átomo, 2008. 96 p.

ZHOU, C. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.X.; MAX. G.Q. **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals**. Chemical Society Reviews, 2007. DOI: 10.1039/b707343g