

## **II-133 - PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL QUE ATUAM COMO PLASTIFICANTES EMPREGANDO-SE GLICERINA OBTIDA COMO CO-PRODUTO NA SÍNTESE DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO**

**Renata Carolina Zanetti Lofrano<sup>(1)</sup>**

Professora Adjunto II da Universidade Federal de São João Del Rei - Campus Alto Paraopeba (UFSJ/CAP) Bacharel em Química pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (1996), mestrado em Ciências pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (1998), doutorado em Ciências pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (2002) e pós-doutorado na área de nanotecnologia Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (2004).

**Fausto Márcio Ferreira Costa<sup>(2)</sup>**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del-Rei – Campus Alto Paraopeba (UFSJ/CAP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rod. MG 443, Km 07/Caixa Postal 131; Ouro Branco/MG – CEP 36420-000; Cel. 31 83223713  
e-mail: [renataczlofrano@ufsjeu.br](mailto:renataczlofrano@ufsjeu.br)

### **RESUMO**

A glicerina é um tri-álcool obtido como coproduto na produção de biodiesel por transesterificação. Atualmente, a produção desse biocombustível cresce em larga escala, tornando-se cada vez mais uma fonte geradora de glicerina que ainda é pouco utilizada e cujo descarte é realizado inadequadamente na natureza. Portanto, desenvolver aplicações que utilizem o glicerol é algo fundamental na solução desse problema. Os ésteres de glicerol podem ser conseguidos através da reação entre um agente acilante (ácidos orgânicos e anidridos) e o glicerol. Esses compostos podem atuar como agentes plastificantes quando adicionados à composição de algum tipo de polímero, proporcionando-lhe mais flexibilidade, maleabilidade e rigidez. Nos dias de hoje, os agentes plastificantes mais utilizados na fabricação dos tubos de PVC são aqueles à base de ftalatos, que são considerados cancerígenos ao ser humano. Os ésteres de glicerol são considerados pouco nocivos ao homem e alguns até possuem um melhor desempenho como plastificante do que os produzidos à partir de ftalatos. A união do desenvolvimento de uma nova aplicação para o glicerol e a substituição dos agentes plastificantes cancerígenos por esses derivados do glicerol torna-se, então, uma idéia promissora e relevante. O presente estudo baseou-se nas reações de esterificação empregando-se o ácido acético como agente acilante e o glicerol, observando-se seu comportamento perante a variação da temperatura, da proporção estequiométrica molar entre os reagentes e da quantidade de catalisador empregada. A reação foi acompanhada através da medição da taxa de conversão do agente acilante no decorrer da reação, utilizando-se o método de titulação ácido-base. A presença da função éster na(s) estrutura(s) dos componentes da mistura reacional obtida foi detectada qualitativamente através do teste do hidroxamato férrico que forma um composto, derivado do éster, que apresenta uma cor vinho escuro. Baseando-se nas taxas de conversão do agente acilante, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios para a formação dos ésteres de glicerol, misturas de monoacetina, diacetina e triacetina. Comparando-se as diferentes taxas de conversão do agente acilante obtidas, foi possível definir as melhores condições para a realização da reação de acetilação, obtendo-se assim elevados rendimentos. Com isso, uma nova aplicação foi desenvolvida para a glicerina, contribuindo para a redução da gravidade do problema do excesso de glicerol gerado na produção do biodiesel. Também é uma solução para os problemas que se encontram com o uso de agentes plastificantes cancerígenos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Glicerina, Reação de Esterificação, Ésteres de Glicerol, Agente Plastificante.

### **INTRODUÇÃO**

O século XX pode ser considerado como o século do petróleo. A sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e produtos de uso diário, como plásticos. A nova classe de materiais “derivados de petróleo” tem sido largamente utilizada desde

meados do século passado, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos de petroquímica.

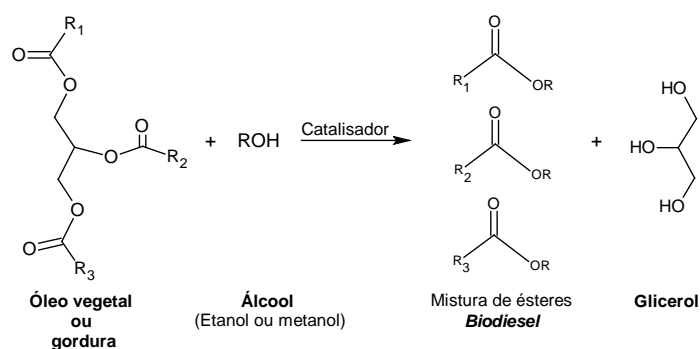
No entanto, o constante aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir ao menos parcialmente os combustíveis de origem fóssil como o petróleo, carvão e gás mineral. O limite ao uso de combustíveis fósseis, não se dará somente pelo esgotamento das reservas, mas também, pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão.

O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que ele depende da combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel. De toda a energia primária consumida no mundo em 1999, 43% veio do petróleo, e desta parcela, 54% destinou-se ao setor de transporte. Em 2003, cerca de 50% da energia consumida no país proveio de fontes fósseis, como óleo e seus derivados, sendo o transporte responsável pela metade desse total.

As crescentes emissões de dióxido de carbono, oriundos da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um menor impacto no aquecimento do planeta. No balanço total, as emissões de CO<sub>2</sub>, portanto, diminuem. Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chamada chuva ácida. O Brasil é um dos pioneiros no uso desse tipo de combustível, utilizando o etanol, oriundo da fermentação da cana-de-açúcar, desde a década de 1970. Atualmente o etanol supre um terço da demanda total de energia para o transporte brasileiro.

Os primeiros usos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal como combustível datam do final do século XIX, quando, em 1900, Rudolf Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios, a princípio, o óleo de amendoim. Vários e novos tipos de óleos foram experimentados a fim de melhorar a eficiência da nova máquina e diminuir custos (as sementes das quais se obtinha os óleos tinha um custo altíssimo). Por nesse período o petróleo ter baixo custo, alta disponibilidade e produção facilitada, o seu óleo refinado, que inclusive ficou conhecido como “óleo diesel”, passou então a ser largamente usado nestes motores. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando-se maior eficiência e menor custo, sendo que atualmente não é mais possível o emprego de petróleo cru ou óleos vegetais in natura diretamente.

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável, em termos de combustível renovável. O principal método empregado na obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois na presença de um catalisador, como mostra a figura 1.



**Figura 1: Produção de biodiesel e glicerol a partir da reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura.**

Nessa reação o óleo vegetal, um triglicerídeo ou um tri-éster derivado da glicerina, em meio alcoólico (metanol ou etanol) e em presença de um catalisador ácido ou básico sofre uma transesterificação que resulta na formação de três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos que constituem o biodiesel, e uma molécula de glicerol.

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, que prevê que este bicomcombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo o território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Em 2013 está previsto o aumento deste percentual para 5% (B5). Tais exigências reforçam a necessidade do desenvolvimento de alternativas que envolvam o consumo da glicerina, obtida juntamente com o biodiesel. Para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel, produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina. Assim sendo, existe uma projeção a partir 2013, com a entrada em vigor do B5, de uma produção de 250 mil toneladas/ano de glicerina. Atualmente a produção nacional de glicerina é da ordem de 30 mil toneladas/ano. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel implica no consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

A glicerina é um líquido claro, viscoso e incolor, de paladar adocicado e higroscópico à temperatura ambiente. Ocorre naturalmente em formas combinadas como acilglicerídeos em todos os óleos graxos de origem animal e vegetal. Pode ser recuperada como um co-produto quando estes óleos são saponificados no processo de manufatura de sabões ou quando óleos e/ou gorduras são transesterificados na presença de um álcool para a produção do biodiesel. É raramente encontrada no estado livre em óleos e gordura e está presente em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios, como a lecitina e as cefalinas. Foi descoberta em 1779, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, durante o aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva. Na época ele a batizou de “o doce princípio das gorduras”. Desde 1959, a glicerina é reconhecida como uma substância atóxica, podendo ser empregado como aditivo em alimentos e também como substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe) pela agência Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela resolução da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de nº 386, de 5 de agosto de 1999.

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se somente aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e teor impurezas.

A chamada “glicerina loira” é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu tratamento ácido para a neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Geralmente, esta glicerina contém aproximadamente 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. A glicerina purificada (glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos e fumo. Em termos de transformação química ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos e na formação de resinas alquílicas. A utilização da glicerina para a síntese de substâncias químicas de maior valor agregado é um tema de grande interesse industrial atualmente, principalmente para a produção de insumos da cadeia petroquímica (plásticos) e produtos com aplicações no setor de combustível.

A glicerina pode sofrer desidratação e levar a rotas tecnológicas importantes para a síntese de produtos petroquímicos. A desidratação da hidroxila central da glicerina leva ao 3-hidroxiopropanal, que também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A oxidação desta leva ao ácido acrílico, que é um insumo importante na produção de alguns polímeros. O ácido acrílico também pode levar à formação da acrilonitrila, que é muito empregada como matéria-prima na produção de fibra sintética, painéis e interiores de automóveis. A acroleína pode ser também hidrogenada a álcool alílico e em seguida ao cloreto de alila. A adição de ácido hipocloroso à dupla ligação deste composto leva à formação da haloidrina, que ao ser tratada com base produz a epícloridrina, que é um importante produto industrial na produção de resinas epóxi.

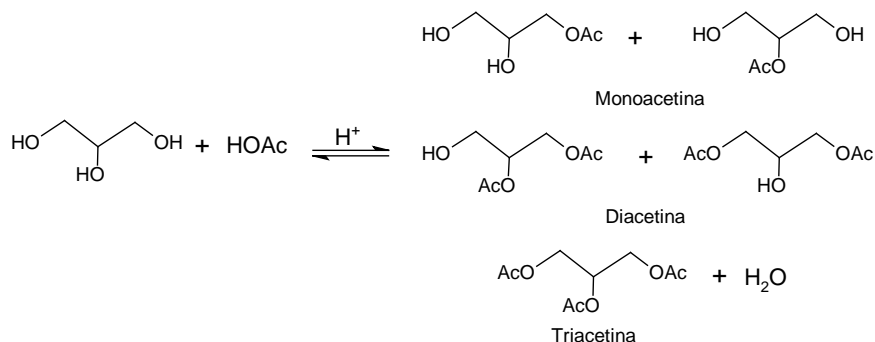
A desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva à alfa-hidroxi-acetona, que quando hidrogenada, forma o propilenoglicol. Este produto é muito usado como aditivo anti-congelante e de arrefecimento em sistemas de refrigeração e é muito empregado também na produção de poliésteres.

A literatura também menciona outros processos de conversão da glicerina em produtos úteis. Dentre eles, destaca-se a produção de carbonato de glicerina que é usado como solvente para vernizes, colas, cosméticos e produtos farmacêuticos e na preparação de policarbonatos. A esterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres de glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes, diminuindo a emissão de particulados.

A esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos, em geral, resulta em mistura de isômeros, além da formação de di e triglicerídeos, que muitas vezes são difíceis de serem separados. Kharchafi e colaboradores relataram um método de produção seletiva de monoacilgliceróis pela transesterificação direta do glicerol com ésteres metílicos de cadeia longa, utilizando P1 fosfazeno (BEMP) como catalisador e acetonitrila como solvente.

A esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos pode ser efetuada com o uso de catalisadores ácidos heterogêneos. Na esterificação do glicerol com ácido oleico, o uso de resina ácida Amberlyst-31 como catalisador, levou a uma conversão de 54% e 90% de seletividade ao monoacilglicerol.<sup>17</sup> As zeólitas também foram testadas na esterificação do glicerol com ácido láurico. O monoacilglicerol foi obtido em 65% de seletividade, para 15% de conversão de glicerol, com o uso de zeólita Beta. Uma seletividade de 80% no monoacilglicerol pode ser alcançada com o uso de zeólita Y, mas com uma conversão de somente 6%. Estes resultados foram obtidos para uma razão molar glicerol/ácido de 1. O uso de sílica mesoporosa sulfonada (MCM-41-SO<sub>3</sub>H) também foi investigado na esterificação de ácido láurico com glicerol.

As acetinas são mono, di e triacetatos do glicerol, como mostra a figura 2. A monoacetina (monoacetato de glicerol) é um líquido higroscópico denso, vendido para uso em fabricação de explosivos, como agente gelatinizante e como solvente para tinturas. A diacetina (diacetato de glicerol) é um líquido higroscópico e é vendido em grau técnico para uso como lubrificante, agente amaciante e solvente. A triacetina (triacetato de glicerol) é usada como plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros; seu segundo maior uso é como componente ligante para combustíveis sólidos de foguetes. Elas ainda são usadas como fixador de perfumes, na fabricação de cosméticos e como veículo em composição de fungicidas.



**Figura 2. Acetilação do glicerol com ácido acético.**

Mota e colaboradores investigaram a acetilação da glicerina com ácido acético catalisada por diferentes sólidos ácidos. As reações foram feitas em condições de refluxo (120-140 °C) em regime descontínuo, analisando a conversão do glicerol e a seletividade aos diversos produtos, notadamente mono, di e triacetina. Os resultados mostraram que a resina ácida Ambertlyst-15 foi o catalisador mais ativo, com uma conversão de 97%. Na sequência vieram a argila K-10 Montmorillonita, ácido nióbbico e as zeólitas HZSM-5 e HUSY. Estas últimas apresentaram os piores desempenhos, provavelmente devido a questões difusionais e desativação do sítio ativo pela água formada. A seletividade variou para cada catalisador em função, também, do grau de conversão. Porém, nota-se que ocorre formação gradativa dos produtos di e triacetilados com o aumento da conversão e tempo de reação. Em todos os casos foi observada, também, a formação da  $\alpha$ -hidroxi-acetona (acetol), oriunda da desidratação da hidroxila terminal do glicerol.

Melero e colaboradores estudaram a atividade e seletividade da di e triacetina na reação do glicerol com ácido acético, usando materiais mesoestruturados sulfonados como catalisador. Os resultados mostraram valores

superiores a 90% de conversão do glicerol e 80% de seletividade à di e triacetina depois de 4 h de reação. A força ácida do ácido sulfônico foi um fator importante, afetando o desempenho catalítico desses materiais. A triacetina tem sido testada como aditivo a combustíveis, sobretudo o biodiesel, melhorando a viscosidade e a fluidez.

Um uso alternativo da glicerina consiste na sua utilização, seja na forma pura ou na forma de derivados, como aditivos para várias classes de polímeros.

O poli(cloreto de vinila), PVC, vem conquistando, a cada ano, um espaço cada vez maior no setor industrial, sendo considerado o quarto termoplástico mais consumido em todo mundo, com usos em diversos segmentos do mercado, sendo a sua capacidade mundial de produção estimada em cerca de 31 milhões de toneladas/ano. O PVC apresenta várias características positivas, mas possui o inconveniente de ser muito rígido quando puro, impossibilitando a sua utilização em uma série de setores do mercado. No entanto, o PVC pode se tornar mais flexível pela adição de plastificantes, tornando o seu campo de aplicação mais amplo.

Por outro lado, outros polímeros também vêm despertando grande interesse industrial. Entre eles destacam-se os poliésteres termoplásticos poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) e o poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxi valerato) (PHVB), que podem ser utilizados como substitutos biodegradáveis dos plásticos convencionais em diversas aplicações. Estes polímeros, após seu processamento, apresentam uma alta cristalinidade, tornando-os pouco flexíveis e quebradiços, o que também restringe as suas aplicações. Assim, melhorias nas condições de processamento destes polímeros pela incorporação de plastificantes poderiam aumentar as suas perspectivas de uso comercial.

De um modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades do mesmo, tais como flexibilidade, processabilidade, maciez, fluidez, dentre outras. Isso permite a adequação dos polímeros aos mais variados processos de moldagem, incluindo injeção, extrusão ou calandragem. Os ftalatos são os plastificantes mais importantes e mais utilizados, principalmente na indústria do PVC, sendo que, dentre eles, destaca-se o ftalato de di-(2-etil-hexila), conhecido também como ftalato de dioctila – DOP. Apesar da grande compatibilidade destes ésteres com a matriz polimérica do PVC, vários estudos têm mostrado que os ftalatos apresentam certo grau de toxidez, o que torna seu uso perigoso e restrito, principalmente quando em contato com alimentos e uma possível migração do mesmo a partir das embalagens. Um estudo recente, utilizando-se cobaias submetidas ao contato direto com DOP, revelou uma grande concentração de tumores nos animais, sendo estes atribuídos ao contato do animal com o plastificante. Nos seres humanos, experimentos laboratoriais comprovaram alteração hormonal e um iminente risco à saúde: o desenvolvimento anormal de fetos masculinos. Diante destes dados, é justificável a substituição de DOP por materiais alternativos não tóxicos que possuem igual ou superior efeito plastificante. Diante desta realidade e associando os dois temas mencionados, a utilização de glicerina e derivados em composições com o material polimérico pode ajudar a solucionar dois problemas: o primeiro associado ao destino da glicerina, co-produto da síntese do biodiesel e, o segundo, associado à substituição do DOP nos materiais plásticos.

Diante desse contexto, pode-se verificar que a cada dia, novos produtos e processos a partir do glicerol vêm sendo desenvolvidos, especialmente porque a oferta deste produto no mercado nacional e internacional tem crescido enormemente e, o seu preço, diminuído na mesma proporção. Assim sendo, a produção de ésteres de glicerol ou derivados acilados do glicerol visando-se sua aplicação como plastificantes, poderiam ajudar a solucionar o problema do excesso de glicerina.

## JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Desenvolver o éster de glicerol denominado triacetina (1,2,3-triacetoxipropano), empregando-se glicerina obtida como co-produto na síntese de biodiesel por transesterificação, que pode ser usado como plastificante substituto aos convencionais, à base de ftalatos, que são cancerígenos, usados no PVC, por exemplo. Para isso, é necessário avaliar o uso do ácido acético como agente acilante para a produção de triacetina, um plastificante atóxico e não prejudicial à saúde, dando destino viável tanto ecológica quanto economicamente ao glicerol que será produzido em quantidades cada vez maiores no Brasil. Também se tem como objetivo a viabilização econômica da reação, empregando-se temperaturas relativamente baixas e glicerina sem tratamento de purificação ou com um tratamento razoável, reduzindo custos na realização do processo.

## METODOLOGIA UTILIZADA

Os ésteres estão entre os mais comuns de todos os compostos naturais. Muitos ésteres de baixo peso molecular são líquidos e apresentam odor agradável, responsáveis pela fragrância de flores e frutos. Por exemplo, o butanoato de metila é encontrado no óleo de abacaxi, e o acetato de isopentila é um dos constituintes do óleo de banana. A ligação de ésteres está presente também em gorduras animais em muitas moléculas biologicamente importantes. A indústria química utiliza os ésteres para uma variedade de propósitos. O acetato de etila, por exemplo, é um solvente muito comum e os ftalatos de dialquila são usados como plastificantes para evitar que os polímeros tornem-se quebradiços.

A reação de preparação de um éster é conhecida como esterificação. Um ácido carboxílico transforma-se diretamente num éster quando aquecido com um álcool, em presença de uma pequena quantidade de ácido mineral, normalmente ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico anidro. A reação é reversível e, geralmente, quando se atinge o equilíbrio, estão presentes apreciáveis quantidades tanto dos reagentes, como dos produtos.

A natureza reversível da reação representa uma desvantagem na preparação de ésteres diretamente a partir de ácidos; a preferência pela via indireta, através do cloreto de ácido, deve-se ao fato de ambas as operações – obtenção do cloreto de ácido, a partir do ácido, e preparação do éster, a partir do cloreto de ácido – serem essencialmente irreversíveis e se produzirem até o esgotamento dos reagentes.

A esterificação direta, todavia, tem a vantagem de ser uma síntese de uma só operação; os nossos conhecimentos sobre o equilíbrio permitem-nos melhorar a utilidade desta reação. Se um dos dois, o álcool, ou ácido, for barato e acessível, pode utilizar-se em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido dos resultantes e aumentar assim o rendimento da reação no sentido da obtenção do éster. Por vezes, para deslocar o equilíbrio, remove-se um dos resultantes, à medida que ele se forma, por destilação.

Foram realizados estudos envolvendo a reação de esterificação entre o ácido acético e o glicerol, visando-se a obtenção da triacetina. Para a execução dos experimentos, foram empregadas as glicerinas P.A., bruta e purificada. No caso da glicerina bruta, trata-se da glicerina "loira", obtida na síntese do biodiesel por transesterificação. Quanto à glicerina purificada, trata-se da glicerina "loira" que foi submetida a tratamentos para a remoção de cor, com carvão ativado, e de secagem, para a remoção de água principalmente. Como catalisadores foram estudados o  $\text{FeCl}_3$  (ácido de Lewis) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A reação de esterificação foi estudada em diferentes condições de temperatura, proporção estequiométrica entre os reagentes e quantidade de catalisador.

O processo de conversão da glicerina em éster foi acompanhado por titulações ácido-base, que permitiram conhecer o consumo dos reagentes no decorrer do tempo, dando indiretamente a taxa de conversão da esterificação. Esse é um processo simples, rápido e barato que muito auxiliou no desenvolvimento dos estudos. Os dados obtidos com as titulações foram aplicados em um estudo de planejamento fatorial  $2^3$  que possibilitou a observação do comportamento da taxa de conversão do ácido acético de acordo com alteração das condições reacionais. Em seguida, a glicerina P.A. foi substituída pelas glicerinas bruta e purificada de forma a examinar uma possível diferença na taxa de conversão do agente acilante.

As análises e os estudos cinéticos que foram realizados no estudo da reação de esterificação entre o ácido acético e o glicerol têm um procedimento experimental dividido e descrito basicamente em 5 partes, nas quais

se encontram as metodologias, os equipamentos e os materiais utilizados. Tais partes serão apresentadas a seguir:

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### ***Sistema reacional***

Foi usado como sistema reacional um sistema de refluxo montado sobre uma placa aquecedora/agitadora, e disposto em banho de aquecimento (água). Esse é constituído de um balão de três bocas de 100 mL. Na boca vertical foi adaptado o condensador de bolas com tubo dessecante, sob refrigeração. Um termômetro foi acoplado numa das bocas para o controle da temperatura durante a reação

### ***A reação de acetilação***

As massas usadas de reagentes e catalisador foram pesadas em balança analítica. Depois de pesadas, as massas de glicerina e de ácido acético foram introduzidas no balão de três bocas sob constante agitação e aquecimento. Quando a temperatura reacional atingiu o valor pré-determinado, o catalisador ácido sulfúrico foi adicionado. O momento da adição do catalisador foi considerado como o tempo inicial da reação. A partir da adição desse, a cada 20 minutos, 2,0 mL da mistura reacional foram retirados e divididos em duas alíquotas de 1,0 mL. Sendo uma para a realização da titulação ácido-base e a outra para a realização do teste de verificação de presença da função éster. Dessa forma, a taxa de conversão do agente acilante na reação foi monitorada no decorrer do tempo. Verificou-se que as reações aconteceram rapidamente e atingiram o equilíbrio com aproximadamente 1 hora e 30 minutos depois da adição do catalisador.

### ***Titulação ácido-base***

Foram retiradas alíquotas do sistema de refluxo a cada 20min. Cada uma dessas alíquotas foi então titulada usando-se uma solução aquosa padronizada  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. O volume de solução básica ou titulante determinado em cada titulação foi utilizado no cálculo da taxa de conversão do agente acilante nos produtos da reação.

### ***Teste qualitativo de detecção da função éster***

As alíquotas retiradas do meio reacional foram transferidas para um tubo de ensaio e então foram adicionadas gotas de solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina (5% m/m) e gotas de solução aquosa de KOH (5% m/m). A mistura resultante foi aquecida em banho-maria à aproximadamente  $60^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto. Em seguida, essa foi resfriada à temperatura ambiente. Foram adicionadas então gotas de solução de HCl (5% v/v) e de solução de  $\text{FeCl}_3$  (1% m/m). Como resultado positivo para presença de éster no meio, a solução assumiu uma cor violeta intensa. Como resultado negativo, a solução manteve sua coloração amarelada da solução de  $\text{FeCl}_3$ . Este teste qualitativo é conhecido como o “método do hidroximato férrico” e é bastante seletivo, respondendo positivamente somente quando a solução apresenta ésteres em sua composição.

### ***Planejamento fatorial***

O planejamento fatorial consiste na realização da mesma reação variando-se isoladamente pelo menos 03 variáveis do sistema. Nesse estudo foram determinadas 08 condições experimentais diferentes para a reação de esterificação entre o ácido acético e a glicerina P.A.. As variáveis estudadas foram temperatura, proporção estequiométrica entre os reagentes e quantidade de catalisador, foram variadas para a construção desses ambientes reacionais. A tabela 1 mostra as condições aplicadas nesse estudo de planejamento fatorial utilizado para a observação da influência das condições experimentais na taxa de conversão do agente acilante.

**Tabela 1: Planejamento fatorial para a reação de esterificação entre o ácido acético e a glicerina em variados tipos de condições.**

<i>Limites</i>	<i>Variáveis</i>		
	Temperatura (°C)	Quantidades de catalisador (concentração %mol/mol)	Proporção estequiométrica entre os reagentes HAc : Gli (mol)
Inferior (-)	50	3,7	1:1
Superior (+)	70	18,5	3:1
Experimentos	Valores assumidos pelas variáveis do sistema		
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram divididos em duas partes. Na primeira, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos com o planejamento fatorial realizado com base nas reações entre o ácido acético e a glicerina P.A.. Na segunda parte serão discutidos os resultados conseguidos com as reações de esterificação empregando-se as glicerinas bruta e purificada.

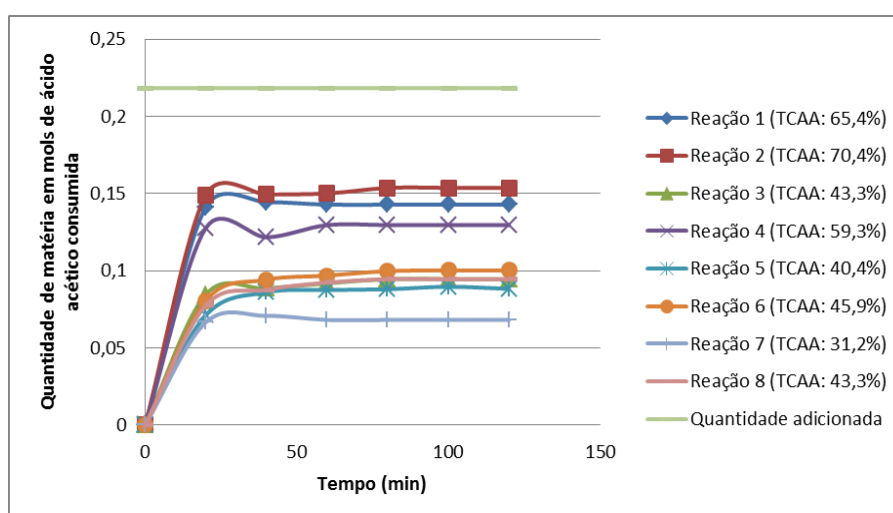
### *Estudos envolvendo a glicerina P.A.*

Com base no planejamento fatorial  $2^3$  montado, 8 condições experimentais foram testadas para a reação de esterificação entre o ácido acético e a glicerina pura. As variáveis temperatura, proporção estequiométrica entre os reagentes e quantidade de catalisador foram manipuladas para a construção dos 8 ambientes reacionais. Logo no primeiro experimento em que foi utilizado, o catalisador  $\text{FeCl}_3$  foi descartado por mudar a cor da solução reacional para uma cor amarelada e por formar um hidróxido insolúvel ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) pela adição de base ao meio, atrapalhando assim a titulação ácido-base. As condições selecionadas no experimento foram mostradas na tabela 1 onde se encontra o escopo do planejamento fatorial  $2^3$  utilizado.

Um estudo cinético pôde ser feito durante a execução de cada reação. Com um acompanhamento, através de titulações ácido-base, da conversão do agente acilante no decorrer do tempo, foi possível realizar o mapeamento da taxa de conversão da esterificação em cada condição à qual o sistema foi submetido. Na tabela 2, em consonância com a tabela 1, na qual consta o escopo do planejamento fatorial  $2^3$  desenvolvido no estudo, são apresentadas as taxas de conversão do agente acilante em cada condição reacional estudada, além da resposta do teste de identificação da presença da função éster nas amostras analisadas. Na figura 3, o estudo cinético das reações é dado por um gráfico que apresenta a quantidade de matéria em mols de ácido acético consumida em cada uma das reações *versus* o tempo, facilitando a visualização comparativa do consumo e da cinética entre as reações nas diversas condições.

**Tabela 2: Taxas de conversão do ácido acético de acordo com as reações do planejamento fatorial  $2^3$  e as repostas dos testes de verificação de presença de éster.**

<i>Experimentos</i>	<i>Taxas de conversão do ácido acético</i>	<i>Testes de verificação de presença de éster</i>
1	65,4%	Positivo
2	70,4%	Positivo
3	43,3%	Positivo
4	59,3%	Positivo
5	40,4%	Positivo
6	45,9%	Positivo
7	31,2%	Positivo
8	44,3%	Positivo



**Figura 3: Quantidade de matéria em mols de ácido acético consumida com o tempo e suas respectivas taxas de conversão de ácido acético (TCAA), em uma reação com a glicerina P.A..**

No início das reações, presumia-se que a mistura reacional não possuía nenhuma quantidade significativa de qualquer tipo de éster. Com a realização do teste de verificação de presença de éster, uma resposta negativa foi obtida, confirmando assim, o que se pressupunha. A partir dos resultados expressos na tabela 2, a resposta positiva para o teste do hidroximato férrico, que é referente ao final da reação, mostrou a existência de ésteres na mistura reacional, sendo estes possivelmente ésteres de glicerol, os produtos da reação de esterificação em todos os 08 experimentos realizados.

Na figura 3, tem-se o estudo cinético de cada reação realizada. Percebe-se que para todas as curvas há um crescimento acentuado ao início e uma suavização ao final até que se atinja um platô de consumo do ácido acético, sendo este identificado como o equilíbrio químico atingido pela reação. Verifica-se também, que em todos os experimentos o ácido acético foi consumido mais rapidamente nos primeiros 20 min da reação. Como a única forma do agente acilante ter a sua quantidade reduzida ser a sua conversão em ésteres de glicerol, a partir da reação com o glicerol, tem-se uma comprovação da veracidade da resposta do teste de verificação de presença de éster, e, conseqüentemente, da formação dos produtos desejados.

Uma análise comparativa pode ser feita a partir dos dados da tabela 2. Fixando duas variáveis e variando uma, pela tabela 1, pode-se comparar as condições experimentais de forma a se verificar as tendências que os aumentos ou as diminuições de certas variáveis provocam na conversão do ácido acético. Comparando-se as reações 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6 e, 7 e 8, em que a temperatura é o fator variado, os dados mostram que, em todas as comparações, o aumento do valor dessa variável leva a conversões de agente acilante maiores. Fazendo uma comparação entre as reações 1 e 3, 2 e 4, 5 e 7 e, 6 e 8, em que variável quantidade de catalisador é manipulada, o aumento do valor deste fator provoca a diminuição da conversão do ácido acético. E por fim,

comparando-se as reações 1 e 5, 2 e 6, 3 e 7 e, 4 e 8, verifica-se que o aumento do valor da razão “número de mols de ácido acético / número de mols de glicerol”, no início da reação, provoca a diminuição da conversão do agente acilante. Verifica-se também nos experimentos de 1 a 4, nos quais foi usada uma proporção estequiométrica 1:1 ácido acético : glicerina, foram obtidas as maiores taxas de conversão, confirmando o efeito do deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos produtos e aumentando assim, as taxas de conversão, pelo uso de uma proporção 1:3 ácido acético: glicerina (em termos de sítios reativos à esterificação), nas quais o álcool, nesse caso a glicerina, está em excesso.

### ***Estudos envolvendo as glicerinas bruta e purificada***

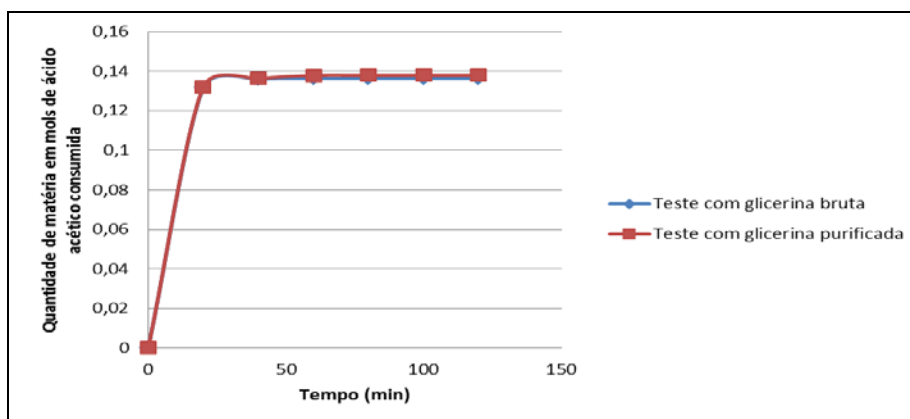
A glicerina bruta utilizada foi doada pela Usina de Biodiesel da Petrobrás da cidade de Montes Claros/MG e a sua caracterização é descrita na tabela 3. Essa foi então submetida a um tratamento com carvão ativado para remoção de suas impurezas coloridas. Esse foi o único tratamento realizado na glicerina bruta. Não foram realizados outros tratamentos, pois o nosso objetivo é obter bons rendimentos na reação de esterificação usando-se a glicerina submetida ao menor ou nenhum tipo de tratamento químico de purificação, o que viabiliza muito o seu reuso.

**Tabela 3: Caracterização da glicerina bruta obtida de uma Unidade de Biodiesel da Petrobrás em Montes Claros – MG.**

<i>Constituinte analisado</i>	<i>1ª fase da caracterização</i>	<i>2ª fase da caracterização</i>
Proteínas	29,30 (g/L)	18,05 (g/L)
Carboidratos	-----	1,55 (g/L)
Lípidios	-----	6,61 (g/L)
Fósforo	-----	26,13 (mg/L)
Cloreto	53,45 (g/L)	51,12 (g/L)
Glicerol	-----	55,00 (g/kg)
Sólidos totais	891,51 (g/L)	961,28 (g/L)
Óleos e graxas	1,04 (g/L)	12,12 (g/L)
DQO	876,90 (g/L)	926,18 (g/L)
DBO	69,23 (g/L)	934,94 (g/L)

Antes da realização dos experimentos, o pH da glicerina bruta foi mensurado, obtendo-se um pH neutro. Também foi verificada a existência de interferências no teste de titulação ácido-base. Para isso, certa quantidade conhecida de ácido acético foi adicionada a um dado volume de glicerina bruta. A titulação ácido-base foi realizada e a resposta obtida mostrou que o método titulométrico poderia ser realizado sem interferências dos outros constituintes da glicerina bruta. O nível alto de íons cloreto, provavelmente proveniente do sal de cozinha utilizado nas cozinhas domiciliares ou industriais, levantou suposições de que esses poderiam reagir com as moléculas de ácido acético, durante os experimentos, transformando-as em cloreto de acetila. Isso, então, representaria interferências no método de titulação ácido-base devido ao consumo do agente acilante fora da reação de esterificação. Porém, para que a reação entre os íons cloreto e as moléculas de ácido acético aconteça, são necessárias condições mais drásticas do que as impostas nas reações. Logo, os íons cloreto não causam interferências na reação e nem no método titulométrico empregado.

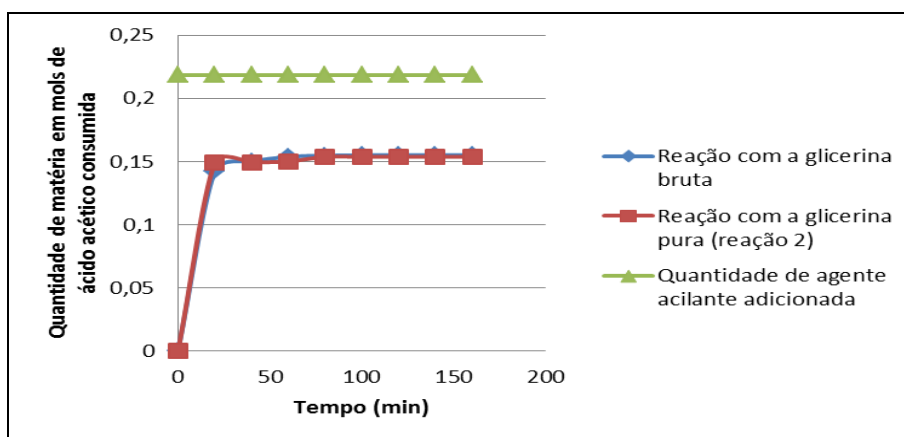
Gráficos de estudos cinéticos foram construídos e comparados, como mostra a figura 4. As reações foram feitas à temperatura de 70°C e a 3,7% (mol/mol) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nesse estudo inicial, as massas das glicerinas bruta e purificada, pesadas para a realização das reações, foram consideradas totalmente compostas por glicerol. Dessa forma, os valores das massas foram calculados de forma a se obter proporções estequiométricas de 1 mol de ácido acético : 1 mol de glicerina bruta ou purificada, segundo as considerações feitas.



**Figura 4: Taxa de conversão do ácido acético em reações com as glicerinas bruta e purificada.**

A análise dos gráficos obtidos com o estudo cinético mostra que a conversão do ácido acético não se altera com a aplicação do processo de purificação. Logo, a retirada de cor não promove nenhum tipo de melhora na conversão do ácido acético na reação.

Com a caracterização da glicerina bruta, a análise forneceu uma resposta de concentração de 55,00 g/kg de glicerol no efluente do biodiesel. Uma reação de esterificação com o ácido acético foi então realizada, porém considerando tal valor de concentração de glicerol na glicerina bruta. Este experimento foi realizado na mesma condição da reação 2 (temperatura de 70°C, proporção estequiométrica molar entre os reagentes de 1:1 e concentração de 3,7% (mol/mol) de  $H_2SO_4$ ), segundo a tabela 1. Com isso, um estudo cinético da reação pôde ser feito e ele é apresentado na figura 5. A título de comparação, a curva da reação 2 também é representada nesta figura. Observando-se a figura 4 é possível verificar que a baixa concentração de glicerina na glicerina bruta estudada não afeta a reação de esterificação, obtendo-se assim, em ambas as condições avaliadas foram obtidas curvas muito semelhantes.



**Figura 5: Comparação entre o consumo do agente acilante nas reações com a glicerina bruta e com a glicerina pura (reação 2), ambas à temperatura de 70°C, proporção estequiométrica entre os reagentes de 1:1 e a 3,7% (mol/mol) de  $H_2SO_4$ .**

Mesmo com as impurezas contidas no efluente do biodiesel, o emprego da glicerina bruta em uma reação de esterificação com o ácido acético, nas mesmas condições da reação 2, não alterou a conversão do agente acilante. Dessa forma, é possível produzir triacetina obtendo o mesmo desempenho das reações com glicerina pura sem que seja necessário qualquer tipo de purificação do triálcool. Logo, isso é uma vantagem econômica, pois processos mais intensivos e eficientes de purificação da glicerina são de custo bem alto, e por isso, trazem inviabilidade econômica frente à questão da incapacidade de absorver toda a glicerina produzida no processo de síntese de biodiesel por transesterificação.

## CONCLUSÕES

A possibilidade de se criar compostos a partir do glicerol, que podem ter diversas aplicações é uma característica importante desse composto. O desenvolvimento de agentes plastificantes derivados desse triálcool cria boas perspectivas para o uso de parte do grande volume excedente de glicerina produzido atualmente. A triacetina, triéster com propriedades plastificantes, foi produzida em reações de esterificação, testando-se variados tipos de condições reacionais, de modo a se encontrar uma condição reacional não muito drástica em que a conversão do ácido acético na reação fosse alta. A glicerina bruta ou seja, sem nenhum tipo de tratamento de purificação e isolamento, foi empregada na reação de esterificação com o ácido acético obteve, nas mesmas condições reacionais, nessas condições foi obtido um desempenho igual ao conseguido com a reação entre o agente acilante e a glicerina pura. Esse resultado demonstrada a viabilidade de uso dessa glicerina, proveniente da síntese do biodiesel por transesterificação, na produção de plastificantes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOTA, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
2. McMURRY, J.; Química Orgânica, 7a ed.; Cengage Learning: São Paulo, 2011, 2, 759.
3. MORRISON, R.; Boyd, R.; Química Orgânica. 14a ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2005, 834-835.
4. LOFRANO, R. C. Z.; COSTA, F. M. F. Pensamento Plural, Uma revisão sobre as propriedade e os diferentes usos da glicerina. *Submetido* em 2012;