

## POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL: UMA REAÇÃO SIMPLES E VERSÁTIL PARA PRODUZIR DIFERENTES MATERIAIS A PARTIR DO COPRODUTO DO BIODIESEL

Miguel de Araújo Medeiros\*

Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Tocantins, R. 07, Qd. 15, 77500-000 Porto Nacional – TO, Brasil  
**Rochel Montero Lago**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 27/9/10; aceito em 27/12/10; publicado na web em 29/3/11

GLYCEROL POLYMERIZATION: A SIMPLE AND VERSATILE REACTION TO PRODUCE DIFFERENT MATERIALS FROM BIODIESEL CO-PRODUCT. In this work, it is proposed a simple experiment in polymer science for undergraduates, involving the glycerol polymerization catalyzed by  $H_2SO_4$  to produce different materials, e.g. from oligomers to crosslinked polymer. The students can investigate the reaction conditions such as time, temperature and catalyst concentration, thus controlling the extent of polymerization and its kinetics. This experiment stimulates students to see polymer science in a broader context, involving diverse topics, such as biodiesel, and processing of a co-product of low value in polymeric materials with potential industrial application.

Keywords: glycerol; polymerization by condensation; thermosetting polymers.

### INTRODUÇÃO

Os polímeros ganharam grande espaço na sociedade no século passado. Nesse período, eles vêm substituindo de maneira crescente diversos materiais tradicionais, como metais, vidro e madeira nos diversos ramos de aplicação, passando pelas indústrias automobilística, eletroeletrônica, têxtil, construção civil, entre outros.<sup>1</sup> Além disso, os polímeros e o seu processo de obtenção apresentam um saudável potencial para aplicação no ensino, especialmente a partir de novas matérias-primas.

Os experimentos de laboratório envolvendo polímeros não estão presentes nos currículos dos estudantes de graduação, na mesma proporção em que os materiais poliméricos prevalecem na sociedade moderna ou no número de polímeros químicos.<sup>2</sup> Na literatura, por exemplo, são encontrados muitos trabalhos<sup>3-10</sup> que envolvem experimentos sobre polímeros no currículo de química, mas alguns aspectos da química dos polímeros, tais como a produção de novos polímeros e a utilização de matérias-primas renováveis estão, particularmente, ausentes.

Neste trabalho, propõe-se um experimento baseado na polimerização do glicerol.<sup>1-15</sup> Este experimento mostra algumas características muito interessantes: uma reação simples, que não necessita de nenhum reagente ou equipamento especial; as condições da reação podem ser variadas para obter produtos diferentes, variando de líquidos (oligômeros) até polímeros rígidos e reticulados; os alunos podem investigar o efeito da temperatura de reação, tempo e catalisador sobre o material produzido; considera aspectos como a sustentabilidade,<sup>16,17</sup> uma vez que utiliza glicerol, um coproduto renovável do biodiesel e de baixo custo; o aluno pode lidar com questões ambientais,<sup>16,17</sup> tais como biodegradabilidade; introduzir conceitos de catálise, que é uma área importante na educação química devido ao seu caráter multidisciplinar e sua importância para a indústria e a proteção ambiental.<sup>18</sup>

Introduzir trabalhos com o glicerol no ensino de graduação é im-

portante, pois ele é um coproduto da síntese do biodiesel (Figura 1),<sup>19-21</sup> com rendimento de 10% em massa.<sup>11,22,23</sup> Além disso, a quantidade de glicerol produzido a partir do biodiesel, com o desenvolvimento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), deve aumentar muito nos próximos anos. Só em 2010, já serão introduzidos 200 milhões de L de glicerol derivado do biodiesel no mercado,<sup>24</sup> não tendo comercialização definida, além de apresentar processo de purificação caro, para as aplicações atuais (aditivos para cosméticos,<sup>25</sup> alimentos,<sup>25,26</sup> fármacos, produtos de higiene pessoal<sup>27</sup> e bronzeadores<sup>28</sup>).

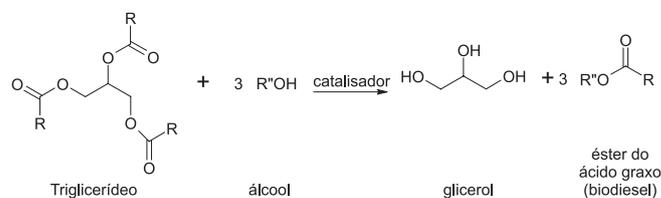


Figura 1. Produção de biodiesel através da reação de transesterificação

Dessa maneira, acredita-se que é necessário o desenvolvimento de novas rotas de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado. Logo, o favorecimento de meios para introduzir estudantes de graduação nesse problema ambiental se faz necessário. Segundo Giordan,<sup>29</sup> a experimentação no ensino de ciências apresenta um caráter motivador e lúdico, além de aumentar a capacidade de aprendizado, pois funciona como meio de envolvimento entre o estudante e o conceito estudado. Além da possibilidade de gerar novos conhecimentos científicos.

Ao trabalhar a polimerização catalítica do glicerol, os estudantes podem explorar alguns aspectos importantes da reação, tais como, variação de viscosidade no decorrer do processo; formação de água (coproduto da reação), o que permite verificar o andamento da polimerização e, caracterização por aquecimento e extração com solventes dos materiais poliméricos.

\*e-mail: mmedeiros@uft.edu.br

## PARTE EXPERIMENTAL

Todo o processo experimental, com exceção dos testes de viscosidade, deve ser realizado sob exaustão, pois pode liberar vapores tóxicos e irritantes. Cuidado especial deve ser tomado com as soluções ácidas, principalmente as soluções concentradas de  $H_2SO_4$ , que são corrosivas e podem causar sérias queimaduras. Óculos de segurança, luvas e jaleco de laboratório devem ser usados em todo o experimento.

### Parte A. Transformação do glicerol

Os estudantes verificarão o efeito da concentração de catalisador  $H_2SO_4$  (0,5; 1; 3 e 5 mol%, em relação ao número de mols de glicerol) na transformação do glicerol (0,27 mol – 25 g), preparando reações, em duplicata (para cada concentração de  $H_2SO_4$ , são necessários dois grupos de alunos), que devem ser conduzidas e observadas paralelamente. É importante preparar uma solução aquosa do catalisador em cada concentração e aferir a sua massa (por exemplo, para a solução 1 mol%  $\rightarrow m(H_2SO_4) = 0,2646$  g;  $v(\text{solução}) = 5$  mL;  $m(\text{sistema}) = 5,2646$  g e para a solução 5 mol%  $\textcircled{R}$   $m(H_2SO_4) = 1,323$  g;  $v(\text{solução}) = 5$  mL;  $m(\text{sistema}) = 6,323$  g), pois o  $H_2SO_4$  concentrado é perigoso e carboniza facilmente material orgânico, além de ser bastante corrosivo.

Em dois béqueres de 125 mL secos (deve-se identificá-los como, por exemplo, béquer 1 e béquer 2 e medir e anotar as suas respectivas massas), adicione 25 g de glicerol p.a. e, em seguida, o volume adequado da solução de catalisador (deve-se medir e anotar as suas respectivas massas). Coloque os béqueres em banho térmico previamente aquecido a  $150^\circ C$ , em um bico de bunsen ou chapa aquecedora (para o banho térmico, pode-se utilizar óleo de soja, Figura 2). É importante que haja agitação constante durante toda a reação (para facilitar a liberação de vapores de água, que se formarão em grandes quantidades e também acelerar a reação), para isso, pode-se utilizar um bastão de vidro para agitação manual ou caso seja utilizada uma chapa aquecedora, que ela tenha agitação magnética.

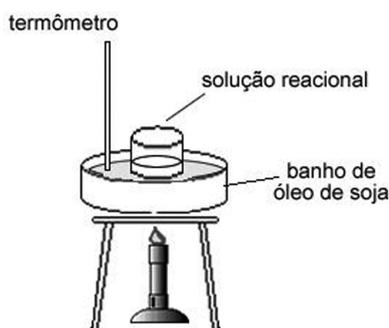


Figura 2. Esquema do sistema de aquecimento para a transformação do glicerol

Como os alunos já devem estar divididos em dois grupos, para cada concentração de catalisador  $H_2SO_4$  (0,5; 1; 3 e 5 mol%), um grupo (para cada concentração de catalisador) deverá realizar medidas de massa (béquer 1) e o outro retirar alíquotas da reação (béquer 2).

As medidas de massa do béquer 1 (grupo 1) devem ser realizadas periodicamente (a cada 15 min), após retirá-lo do banho térmico e limpá-lo externamente. Já o grupo 2, deve retirar amostras periódicas (aproximadamente 2 mL, a cada 15 min) da solução.

Decorridos 60 min de experimento, o grupo 1 deve medir a massa do béquer 1 e colocá-lo em estufa pré-aquecida ( $150^\circ C$ ), aferindo a sua massa após 60 e 180 min (tempo total de reação de 120 e 240 min, respectivamente). Já o grupo 2, após os mesmos 60 min de experimento, deve separar o material contido no béquer 2 em duas

frações, sendo ambas colocadas na estufa a  $150^\circ C$ . Uma das frações será retirada após 60 min e a outra após 180 min (tempo total de reação de 120 e 240 min, respectivamente).

### Parte B. Variação da massa do sistema

Esta parte do experimento deverá ser realizada apenas pelos estudantes do grupo 1 (para cada concentração do catalisador). Já os estudantes do grupo 2 deverão realizar a Parte C do experimento.

Através da perda de massa do sistema contido no béquer 1 (para cada valor de massa medido na parte A do experimento, deve-se subtrair a massa da solução de catalisador  $H_2SO_4$ , a do béquer e da barra magnética - caso tenha sido utilizada, dessa forma, obtém-se a massa aproximada dos produtos), devido principalmente à liberação de moléculas de água formadas durante a polimerização do glicerol, os estudantes poderão verificar o efeito do catalisador no andamento e no rendimento da reação.

Os estudantes deverão compartilhar os dados obtidos com os integrantes dos outros grupos (que estão trabalhando com as outras concentrações de catalisador). A partir dos dados de todas as reações (0,5; 1; 3 e 5 mol% de  $H_2SO_4$ ), os estudantes poderão criar e analisar um gráfico com as curvas de todos os experimentos.

Considerando os dados iniciais de cada reação (15-45 min), observam-se curvas ascendentes e lineares, sugerindo que a velocidade de reação não depende da concentração de glicerol. Isso se deve à alta concentração de glicerol no meio, que não varia significativamente nos minutos iniciais. A partir do coeficiente angular dessas retas, os estudantes podem calcular o valor da constante de velocidade (k) da formação de água, que é diretamente proporcional à condensação de grupos OH presentes no glicerol e colocá-los em uma tabela (Tabela 1). Em seguida, podem resolver as seguintes questões: Qual é a dependência entre a variação da constante k e a concentração de catalisador? Relacione a variação da constante k com o gráfico obtido através da perda de massa do sistema. O fato observado no gráfico tem a mesma tendência da variação da constante k? Explique.

Tabela 1. Constantes de velocidade para as reações de polimerização feitas na presença de 0,5; 1; 3 e 5 mol% de  $H_2SO_4$

Amostras (%mol)	Valor da constante k (gH <sub>2</sub> O min <sup>-1</sup> )
0,5	0,3583
1	0,5542
3	0,7247
5	0,8850

### Parte C. Estimativa da viscosidade relativa dos produtos

A polimerização do glicerol é uma reação que pode alterar significativamente a viscosidade da solução reacional. Um dos principais motivos é o fato do glicerol apresentar três grupos OH, dois primários e um secundário, o que torna possível a ampliação da cadeia carbônica em duas dimensões, horizontal e vertical. Para verificar a alteração da viscosidade do meio, os alunos do grupo 2 (de cada concentração de catalisador) devem preencher uma pipeta graduada de 2 mL (que deve estar fixada na posição vertical, por uma garra e um suporte universal) com glicerol e medir o tempo de escoamento entre 1,4 e 1,0 mL. Esse procedimento deve ser realizado em triplicata. Ao terminar o procedimento, deve-se lavar a pipeta com água destilada e acetona, secando-a em seguida.

Utilizando os produtos de reação (amostras de 15, 30, 45 e 60 min), a pipeta graduada deve ser novamente preenchida e o tempo de escoamento entre 1,4 e 1,0 mL deve ser medido em triplicata. Todas

as etapas do procedimento devem ser repetidas para cada uma das amostras. Após obter todos os tempos de escoamento, os estudantes devem calcular a razão entre o tempo médio de escoamento dos produtos de reação (amostras de 15, 30, 45 e 60 min) e o tempo médio de escoamento do glicerol. Os resultados representam as viscosidades relativas dos produtos. Os dados de viscosidade relativa devem ser distribuídos a todos os grupos de estudantes (os que realizaram os experimentos com as diferentes concentrações de catalisador – 0,5; 1; 3 e 5 mol%) e a partir de todos os dados, de todas as concentrações, deve-se criar um gráfico com as diversas curvas de viscosidade relativa em função do tempo de reação. Quando o gráfico estiver pronto, os estudantes podem analisá-los e responder os seguintes questionamentos: a variação da viscosidade observada no procedimento realizado pelo seu grupo era esperada? Comente. Crie um modelo que explique a variação de viscosidade observada para uma mesma concentração de catalisador. Esse modelo serve para os sistemas com concentração de catalisador  $H_2SO_4$  diferentes? Explique. Como você explicaria a variação de viscosidade ao elevar a concentração de  $H_2SO_4$  (0,5-5 mol%)? Essa variação era esperada? Por quê?

#### Parte D. Propriedades físico-químicas dos produtos

Este procedimento pode ser realizado por todos os estudantes, sem a divisão em grupos.

Inicialmente, verifique se não há restos de acetona ao redor do bico de bunsen, só depois inicie o procedimento. As amostras de reação, principalmente as de 240 min, apresentam-se como sólidos rígidos. Para caracterizar esses materiais como polímeros termorrígidos (ao serem aquecidos, não sofrem fusão, mas sim, decomposição térmica) ou termoplásticos (ao serem aquecidos, sofrem fusão, tornando-se maleáveis), devem-se preparar pedaços do produto (2 x 2 cm), fixados em um fio metálico rígido, ou seguros por uma tenaz. As amostras de material devem, então, ser colocadas na chama de um bico de bunsen. Os dados das transformações que as amostras sofrerem, em relação à fusão ou à decomposição térmica (carbonização) devem ser anotados em uma tabela.

Para dados de comparação, devem-se preparar pedaços de PET (material constituinte de embalagens plásticas de refrigerante) (2 x 2 cm), fixados em um fio metálico rígido, ou seguros por uma tenaz. As amostras de material devem ser colocadas na chama de um bico de bunsen. Os dados das transformações que as amostras sofrerem, em relação à fusão ou à decomposição térmica, devem ser anotados na mesma tabela criada anteriormente. Após a caracterização dos produtos de reação, identifique-os quanto termorrígidos ou termoplásticos, indicando quais são as principais diferenças quando esses materiais são aquecidos.

Crie um modelo para tentar explicar o motivo de um polímero termofixo ao ser aquecido se decompor antes de fundir, enquanto o termoplástico sofre fusão antes de se decompor.

#### Parte E. Propriedades físico-químicas dos produtos – Extração com solventes (opcional)

Polímeros termorrígidos têm a característica de não sofrer fusão, na presença de calor e também não se dissolverem em solventes orgânicos. Dessa maneira, sugerem-se testes de extração ou solubilidade com solventes de polaridades distintas (hexano – apolar, THF – parcialmente polar e etanol – polar). Os testes a serem realizados, devem utilizar aproximadamente 0,5 g de todas as amostras de 240 min de reação (sistemas com 0,5; 1; 3 e 5 mol% de  $H_2SO_4$ ).

O material polimérico deve ser colocado em um sistema para refluxo, na presença de 30 mL de hexano. O sistema ficará em refluxo por 1 h (**ATENÇÃO**, o procedimento deve ser realizado sob exaustão,

pois pode haver liberação de vapores de solvente orgânico). Após deixar o material em refluxo em hexano, por 1 h, ele deve ser seco (o excesso de solvente deve ser escorrido e, posteriormente, o material deve ser colocado em uma estufa pré-aquecida a 70 °C, por 4 h) e, em seguida, ter sua massa aferida. Na sequência, o mesmo material deve ser colocado em 30 mL de THF, também sob refluxo por 1 h, tendo sua massa aferida após ser seco em estufa a 70 °C, por 4 h. Por fim, o material deve ser colocado em 30 mL de etanol, sob refluxo, por 1 h. Após o tratamento com etanol, o material polimérico deve ser seco (estufa a 70 °C, por 4 h) e ter sua massa medida.

No final de cada processo de extração com solvente, o material polimérico teve sua massa aferida, o que fornece diretamente (após todas as lavagens com solvente) a quantidade de material com caráter não termorrígido (parte do material que dissolveu nos solventes). Concluído esse procedimento, os estudantes podem responder os seguintes questionamentos: explique porque solventes de diferentes polaridades não são capazes de dissolver o polímero termorrígido. Por que o contato com solventes orgânicos em refluxo foi capaz de extrair parte dos produtos de reação? Como esse fato pode ser explicado? Caso fosse utilizada a mesma massa de PET, o resultado seria semelhante? Explique.

Na mesma tabela do procedimento anterior (Parte D), coloque os valores percentuais que cada solvente conseguiu extrair dos produtos, levando em consideração cada concentração do catalisador (0,5; 1; 3 e 5 mol%). Nessa tabela também pode ser colocado o grau de polimerização do material (100% - % extraída em hexano - % extraída em THF - % extraída em etanol). Como varia o grau de polimerização dos materiais, em função do aumento da concentração de catalisador? Esse resultado era esperado? Justifique.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresenta-se uma discussão geral sobre a reação de polimerização do glicerol e um material de apoio exclusivo do professor para facilitar a abordagem dos fenômenos envolvidos na reação.

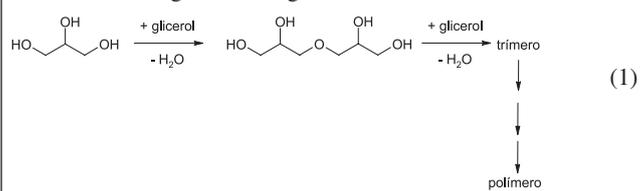
A transformação do glicerol é baseada em sua polimerização, que pode ser monitorada simplesmente pela mudança de viscosidade da mistura reacional, até a formação de um polímero sólido ou pela diminuição da massa do sistema, devido principalmente à formação e liberação de água. Essas variações, seja a de viscosidade ou a de massa do sistema, permitem o estudo da cinética e do efeito de diferentes parâmetros, tais como o tempo de reação e a concentração do catalisador.

#### Material destinado ao aluno

##### Parte A. Transformação do glicerol

A transformação do glicerol fundamenta-se na produção de éteres a partir da condensação entre duas (ou mais) moléculas de álcool. E um dos mecanismos mais favoráveis para a formação de éteres é através da protonação de um grupo álcool ( $ROH_2^+$ ), seguida da condensação de outro álcool e liberação de água.<sup>30,31</sup>

A reação de condensação do glicerol (Equação 1), normalmente, é catalisada por ácidos ou bases produzindo pequenos polímeros, denominados oligômeros e água.<sup>27,30-34</sup>



A policondensação (condensação de muitas moléculas, para originar moléculas maiores - polímeros) que o glicerol sofre, na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , é um tipo de polimerização na qual se confundem os três estágios de iniciação, propagação e terminação, que são característicos de reações de polimerização.<sup>35</sup> As condensações entre as moléculas dos oligômeros e polímeros se processam sempre, semelhantemente, ao que ocorre com as moléculas de glicerol.

A polimerização por condensação, quando se empregam monômeros (moléculas suscetíveis a sofrer polimerização) que possuem mais de dois grupos funcionais (glicerol possui três grupos OH), tende a formar polímeros ramificados ou reticulados (estruturas com ligações cruzadas entre cadeias). Nesse caso, segundo Mano e Mendes,<sup>35</sup> a polimerização é complexa, pois há formação de gel (polímeros de massa molar, teoricamente, infinita), no mesmo ambiente do sol (fração que permanece solúvel e pode ser extraída do meio). À medida que o sol vai se transformando em gel, a mistura se torna cada vez mais viscosa, até consistência elástica e, finalmente, rígida.

### Parte B. Variação da massa do sistema

A polimerização do glicerol ocorre com liberação de grande quantidade de moléculas de água, o que pode ser utilizado para verificar o efeito do catalisador no andamento e no rendimento da reação. A liberação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  está relacionada diretamente com a quantidade de condensações entre dois grupos hidroxilas de alcoóis.

A decomposição térmica do glicerol e de seus oligômeros formando outros produtos voláteis, tal como a acroleína, pode ocorrer e interferir nas medidas. No entanto, estas decomposições tendem a ocorrer somente em temperaturas acima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>34,36</sup>

A velocidade da reação pode aumentar com a crescente concentração de catalisador, que é uma espécie que acelera a reação termodinamicamente favorável, através de um caminho cineticamente mais viável, entretanto, o catalisador não participa da estequiometria da reação e pode ser recuperado no final da mesma.

### Parte C. Estimativa da viscosidade dos produtos

A viscosidade de um líquido é a propriedade responsável por sua resistência ao escoamento, sendo causada pelo atrito interno entre as camadas do fluido (moléculas ou conjunto de moléculas) quando em movimento. O glicerol é um líquido relativamente viscoso ( $934\text{ mPa s}^{-1}$ ), quando comparado, nas mesmas condições, com outros líquidos, tais como água ( $0,80\text{ mPa s}^{-1}$ ), etanol ( $1,07\text{ mPa s}^{-1}$ ) e até mesmo óleo de oliva ( $81\text{ mPa s}^{-1}$ ).<sup>37</sup>

A polimerização catalítica do glicerol é um processo que aumenta significativamente a viscosidade da solução reacional, que chega a se transformar em um polímero sólido, em apenas 60 min de reação (sistema com 5 mol% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A polimerização do glicerol origina materiais reticulados (grande quantidade de ligações cruzadas entre cadeias) e possivelmente ramificados, pois o glicerol pode-se condensar através dos três grupos hidroxilas, alongando a cadeia em duas dimensões, horizontal e vertical.

### Parte D. Propriedades físico-químicas dos produtos

Um polímero termorrígido caracteriza-se, ao ser aquecido, por sofrer decomposição térmica e não fusão. Isso se deve à presença de ligações cruzadas (do tipo covalente ou ligação de hidrogênio) entre cadeias paralelas, que resulta em estruturas rígidas e reticuladas, que impossibilitam a fusão do material e também a sua solubilidade.<sup>35</sup>

É importante destacar que a partir da polimerização do glicerol (álcool com três grupos funcionais OH), a obtenção de um material livre de reagente e intermediários de reação é difícil, pois a formação de estruturas poliméricas rígidas dificulta a permeação e difusão do catalisador no meio,<sup>35</sup> à medida em que a reação se processa.

É importante destacar que a partir dos testes de extração com solventes, o grau de polimerização extensiva do glicerol é obtido, uma vez que o polímero termorrígido não é solúvel em nenhum dos solventes testados.

## Material destinado ao professor

### Parte A. Transformação do glicerol

Neste trabalho, as condições de reação são controladas para observar a evolução gradativa da transformação do glicerol em polímeros, passando por soluções com aumento de viscosidade até um polímero com estrutura rígida.

### Parte B. Variação da massa do sistema

Quantidades crescentes de catalisador influenciam de maneira positiva na maior formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , na polimerização do glicerol, principalmente nos 60 min iniciais (Figura 3), ou seja, maior rendimento reacional (aumento significativo de condensações sucessivas entre grupos OH de álcoois). Ao observar o gráfico em destaque na Figura 3, pode-se perceber que até 45 min há um aumento significativo na formação de água, que apresenta comportamento linear, sugerindo que a cinética da reação não depende da concentração do glicerol, nos minutos iniciais.<sup>38</sup> Isso se deve à alta concentração de glicerol no meio, que não varia significativamente nos minutos iniciais. A partir desses resultados, pode-se calcular a constante de velocidade (k) da formação de água (Tabela 1), que é diretamente proporcional ao número de condensações de grupos OH.

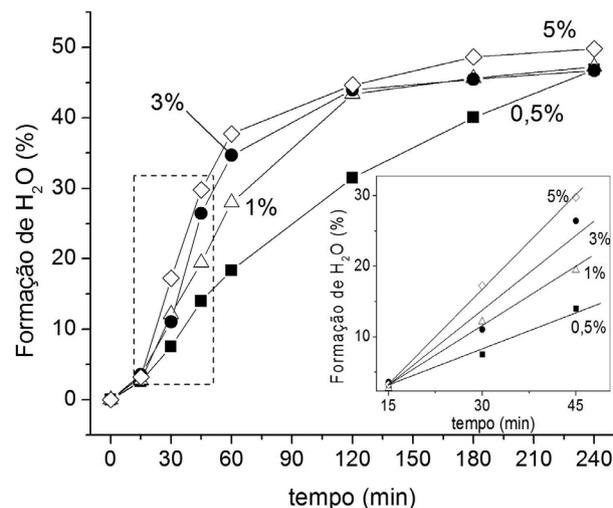


Figura 3. Efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na polimerização do glicerol, a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Detalhe: inclinação das curvas de formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , em diferentes concentrações de catalisador

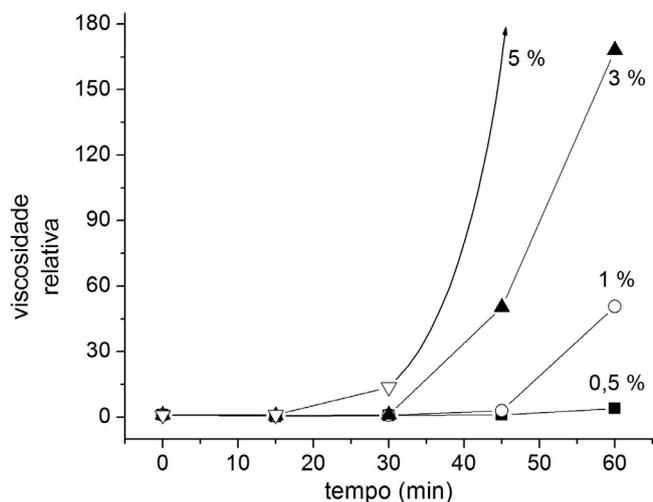
Ainda analisando a Figura 3, pode-se perceber que as concentrações (0,5; 1 e 3 mol%) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no final de 240 min, levam a materiais semelhantes, pois a perda de água do sistema é de 47%. Entretanto, é importante perceber que os sistemas promovidos por 1 e 3 mol% são mais ativos, desde o início da reação, pois promovem maior formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , em relação ao sistema com 0,5 mol% de catalisador (maior rapidez de formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , o que pode ser ob-

servado pelo valor da constante de velocidade  $k$ , que tem seu valor praticamente duplicado, Tabela 1). Ao comparar os dois sistemas (1 e 3 mol% de  $H_2SO_4$ ), percebe-se maior atividade do sistema com 3 mol% de catalisador (maior valor de constante  $k$ ), nos primeiros minutos de reação.

Ao elevar a concentração de catalisador para 5 mol%, nota-se um aumento da rapidez de polimerização do glicerol (condensações entre grupos OH), desde o início do processo (aumento da constante  $k$  para  $0,8850 \text{ gH}_2\text{O} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Entretanto, é importante destacar que o aumento da polimerização (verificado pela maior formação de  $H_2O$ ) não é tão representativo quanto o aumento da concentração do catalisador. Isso pode ser uma evidência do limite máximo da concentração do catalisador no meio reacional, que estaria próximo a 3 mol%. Ou seja, concentrações maiores que 3 mol% não alteram significativamente a rapidez (a constante  $k$  não aumenta na mesma proporção). Além disso, o grau de condensação do glicerol (rendimento de 50% em massa, para polímero), é comparável aos 47% dos sistemas com 0,5; 1 e 3 mol% de  $H_2SO_4$ .

### Parte C. Estimativa da viscosidade dos produtos

A polimerização catalítica do glicerol provoca um aumento considerável na viscosidade relativa da solução (viscosidade dos produtos/viscosidade do glicerol), nos primeiros 60 min de reação, para todos os sistemas, exceto o com 0,5 mol% de  $H_2SO_4$  (Figura 4).



**Figura 4.** Variação da viscosidade relativa da solução, para a reação de polimerização do glicerol, com 0,5; 1; 3 e 5 mol% de  $H_2SO_4$ . (Os valores de viscosidade são relativos ao do glicerol)

A análise das curvas apresentadas na Figura 4 indica um aumento expressivo da viscosidade relativa do sistema, ao variar a concentração de  $H_2SO_4$ , de 0,5 a 5 mol%.

Os sistemas com 0,5; 1 e 3 mol% de  $H_2SO_4$  mostram aumento de viscosidade relativa semelhantes. Nos primeiros 15 min de reação, está ocorrendo uma pequena diminuição da viscosidade do meio

(não é mostrado), o que é evidência da diminuição de interações intermoleculares (ligações de hidrogênio), pois há decomposição de alcoóis e formação de éteres. Entretanto, com o andamento da reação, a cadeia carbônica dos éteres se torna maior e mais complexa (com ramificações e algumas ligações entre cadeias paralelas de oligômeros ou polímeros), provocando um aumento gradativo da viscosidade da solução. Esse aumento de viscosidade é devido à maior dificuldade de movimentação das cadeias dos oligômeros e polímeros, umas sobre as outras. Já ao aumentar a concentração de  $H_2SO_4$  (0,5-5 mol%) é provável que haja mais condensações, em menor tempo, o que resultará em menor seletividade para grupos hidroxilas terminais ou internos, originando estruturas complexas cada vez mais rápido. Isso influencia diretamente no aumento da viscosidade relativa da solução.

Ao analisar os dados do sistema com 5 mol% de catalisador (Figura 4), percebe-se que este sistema é bastante ativo para a polimerização do glicerol, produzindo um material sólido e elástico em apenas 45 min de reação, enquanto os outros sistemas necessitaram de pelo menos 120 min para obter material semelhante.

### Parte D. Propriedades físico-químicas dos produtos

Para verificar se o material produzido através da polimerização do glicerol é termorrígido, realizaram-se dois testes distintos: aquecimento direto na chama do bico de bunsen, para verificar se o mesmo é maleável (sofre fusão) ou sofre decomposição térmica e, lavagem dos polímeros em solventes com polaridades diferentes (hexano, THF e etanol). Os resultados desses testes são apresentados na Tabela 2.

Os dados da Tabela 2 mostram que todos os polímeros (0,5; 1; 3 e 5 mol%) sofrem decomposição térmica ao serem aquecidos, formando carvão<sup>24,39</sup> com a mesma estrutura do polímero de origem. Esse resultado indica que os polímeros apresentam caráter termorrígido.

Os testes de extração com solventes (Tabela 2) mostram que os produtos de reação (dos sistemas 0,5; 1; 3 e 5 mol% de  $H_2SO_4$ ) apresentam uma parcela solúvel (possivelmente glicerol, oligômeros e seus derivados), o que indica que não houve polimerização completa em nenhum caso estudado. Os dados apresentados na Tabela 2, para extração com solventes, indicam que o polímero com 5 mol% de catalisador apresenta, principalmente, intermediários de polimerização com caráter polar, pois a parcela solúvel desse material interagiu principalmente com etanol (6% de material dissolvido). Já as outras amostras de polímeros apresentam materiais solúveis nos três solventes, apolar (hexano), polaridade intermediária (THF) e polar (etanol), mas principalmente em THF e etanol, pois os produtos derivados do glicerol e de oligômeros apresentam caráter polar.

Analisando a Tabela 2, pode-se observar ainda que a parcela solúvel das amostras de polímeros tende a diminuir ao se elevar a concentração de catalisador (0,5-5 mol%), concordando com a maior atividade dos sistemas com elevada concentração de  $H_2SO_4$ , já verificada.

Ao observar os dados sobre o grau de polimerização da resina, percebe-se que há um aumento significativo (26,3%) ao se elevar a concentração de catalisador de 0,5 a 3 mol%. Isso se deve à maior atividade do sistema, quando se utilizam 3 mol% de  $H_2SO_4$ . En-

**Tabela 2.** Dados de decomposição térmica e solubilidade em solventes, sob refluxo

Amostras (mol% $H_2SO_4$ )	Decomp. térmica	Solubilidade (% em massa)			Grau de polimerização (%)
		Hexano	THF	Etanol	
0,5	a	4	17	13	67
1	a	3	6	4	86
3	a	2	2	3	93
5	a	0	1	6	94

tretanto, nota-se um pequeno aumento, de apenas 1,1%, do grau de polimerização ao se elevar a concentração de 3 para 5 mol%. Esse resultado evidencia a concentração limite do catalisador para promover a reação, acima desse valor, a concentração do catalisador praticamente não influencia a reação.

## CONCLUSÕES

### Para o aluno:

A polimerização do glicerol é um experimento simples que permite investigar a reação por uma determinação simples, isto é, a variação da massa do sistema. Vários parâmetros de reação foram investigados, tais como a concentração do catalisador e o tempo de reação, que permitem observar resultados importantes para a determinação do rendimento e da constante de velocidade da reação e, também, caracterização dos produtos.

O acompanhamento da reação permite, ainda, verificar a variação da viscosidade relativa da solução, que tende a aumentar expressiva e gradativamente com a elevação da concentração do catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5-5 mol%) e, principalmente, com a variação do tempo, atingindo valores não mensuráveis (material sólido, para todas as concentrações de catalisador, em 240 min de reação).

Este experimento oferece aos estudantes a possibilidade de explorar algumas características de materiais termofixos, tais como insolubilidade em solventes comumente utilizados e não deformação ao ser aquecido.

Acredita-se que ao realizar este experimento de polimerização do glicerol, há a possibilidade de contextualização de conceitos como evidências e cálculos de rendimento de reações e introdução de conceitos de catálise e polimerização, que são temas importantes de serem abordados no currículo de Química do ensino superior. Além disso, há a introdução dos estudantes no processo de desenvolvimento de novos usos e produtos com potencial aplicação industrial, a partir do glicerol derivado do biodiesel, que é um insumo de baixo valor agregado.

Todos os produtos químicos e técnicas utilizadas nos procedimentos são encontrados em muitos laboratórios regulares de aula prática, no ensino superior.

## AGRADECIMENTOS

UFT, UFMG, Capes, CNPq, Fapemig.

## REFERÊNCIAS

- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.
- Hodgson, S. C.; Bigger, S. W.; Billingham, N. C.; *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 555.
- Royappa, A. T.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 81.
- Volaric, L.; Hagen, J.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 91.
- Schueneman, S. M.; Chen, W.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 860.
- Donahue, C. J.; Exline, J. A.; Warner, C.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 79.
- Chakraborty, M.; Chowdhury, D.; Chattopadhyay, A.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 806.
- Stevens, E. S.; Poliks, M. D.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 810.
- Folmer, J. C. W.; Franzen, S.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 813.
- Ng, T. W.; *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1628.
- Pagliaro, M.; Rossi, M.; *The Future of Glycerol – New uses of a versatile raw material*, 1<sup>st</sup> ed., RSC Publishing: Cambridge, 2008.
- Lemke, D. W.; *U.S. Patent 6,620,904* **2003**. (CA 136 :P370466).
- Barrault, J.; Jerome, F.; Pouilloux, Y.; *Lipid Technol.* **2005**, *17*, 131.
- Medeiros, M. A.; Rezende, J. C.; Araújo, M. H.; Lago, R. M.; *Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2009.
- Klepáčová, K.; Miravec, E.; Bajus, M.; *Chem. Pap.* **2006**, *60*, 224.
- Stevens, E. S.; *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*, Princeton University Press: Princeton, 2002.
- Gross, R. A.; Scholz, C.; *Polymers from Renewable Resources: Polysaccharides and Agropoteins*, American Chemical Society Symposium Series 786, American Chemical Society: Washington, 2001.
- Moura, F. C. C.; Pinto, F. G.; dos Santos, E. N.; Amaral, L. O. F.; Lago, R. M.; *J. Chem. Educ.* **2006**, *3*, 417.
- Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374.
- Geris, R.; dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, R. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
- Suarez, P. A. Z.; Meneguetti, S. M. P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2068.
- Chiang, W. H.; *Apostila Biodiesel – Sebrae*, 2007.
- Karinen, R. S.; Krause, A. O. I.; *Appl. Catal., A* **2006**, *306*, 128.
- Medeiros, M. A.; Oliveira, D. L.; Sansiviero, M. T. C.; Araujo, M. H.; Lago, R. M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 447.
- Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 639.
- Werpy, T.; Petersen, G.; *Top Value Added Chemicals From biomass*, U.S. Department of Energy, Oak Ridge: Richland, 2004.
- Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J.; *Appl. Catal., A* **2002**, *227*, 181.
- Kimura, H.; *Appl. Catal., A* **1993**, *105*, 147.
- Giordan, M.; *Quim Nova na Escola* **1999**, nº 10, 43.
- Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica*, LTC: Rio de Janeiro, 1996.
- Smith, M.; March, J.; *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, John Wiley & Sons: New York, 2001.
- Klepáčová, K.; Miravec, D.; Hájeková, E.; Bajus, M.; *Petrol. Coal* **2003**, *45*, 54.
- Zhou, C. H. C.; Beltrami, J. N.; Fan, Y. X.; Lu, G. Q. M.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527.
- Medeiros, M. A.; Araujo, M. H.; Augusti, R.; Oliveira, L. C. A.; Lago, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1667.
- Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, Blücher: São Paulo, 1999.
- Watanabe, T.; Iida, Y.; Aizawa, T.; Aida, M.; Inomata, H.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 1285.
- Lide, D. R.; *Handbook of chemistry and physics*, 73<sup>th</sup> ed., CRC Press: London, 1992.
- Connors, K. A.; *Chemical Kinetics: the study of reaction rates in solution*, Wiley-VCH: Wisconsin, 1990.
- Medeiros, M. A.; Sansiviero, M. T. C.; Araujo, M. H.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *45*, 213.