

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

CONVERSÃO DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL PROMOVIDA
POR CATÁLISE QUÍMICA E MICRO-ONDAS

Bolsista: Julielle Nara da Silva Martins

Manaus

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATORIO FINAL

PIB-E/0030/2012

CONVERSÃO DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL PROMOVIDA
POR CATÁLISE QUÍMICA E MICRO-ONDAS

Bolsista: Julielle Nara da Silva Martins

Orientador: Prof^o. Dr. Renato Henriques de Souza

Manaus

2014

RESUMO

O carbonato de glicerol tem grande potencial de aplicações na indústria química, e existem diversos métodos para sua obtenção descritos na literatura, porém alguns destes são caros, agressivos ao meio ambiente ou ainda com processos muito demorados. Na busca de processos mais rápidos e limpos, para este projeto foi feita primeiramente a dopagem do catalisador, neste caso o óxido de cálcio com carbonato de lítio e carbonato de sódio, a fim de determinar qual o mais eficiente para a reação. Em seguida foram efetuadas modificações em um forno de microondas convencional, que ocasionara na diminuição do tempo de reação e na otimização dos resultados. Por último foi realizada a reação de transesterificação entre glicerol e carbonato de dimetila (DMC) com os catalisadores desenvolvidos e com o auxílio do forno modificado.

SUMARIO

INTRODUÇÃO.....	5
REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
METODOS UTILIZADOS.....	9
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
CONCLUSÕES.....	16
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	17
CRONOGRAMA.....	19

INTRODUÇÃO

Para cada 90m³ de biodiesel produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais são gerados 10m³ de glicerol. Com a introdução de um grande volume de glicerol no país é imprescindível que sejam desenvolvidas novas aplicações para este produto (SILVA, 2007). Dentre estas possíveis aplicações, uma bastante interessante é sua transformação acarbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona). Esta atua como solvente para uma serie de compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos (CLAUDE, 2000), pode ser usado como um substituto para importantes compostos derivados do petróleo, e na síntese de polímeros (SHIEH, 2002). E um método para preparar carbonato de glicerol é a partir do glicerol e carbonato de dimetila (ALVAREZ, 2008). Desta maneira, utilizando um ambientalmente correto carbonato de dialquila e o subproduto do biodiesel glicerol para preparar o carbonato de glicerol, de alto valor agregado, é possível ter um processo atraente (WANG, 2009), e a presença de catalisadores heterogêneos básicos são vantajosos, pois podem ser facilmente separados da mistura reacional por filtração e podem ser reutilizados, são também menos corrosivos, o que leva a uma operação mais segura, mais barata e mais correta do ponto de vista ambiental (ALONSO, 2009). Nisso o óxido de Cálcio foi identificado como o melhor catalisador heterogêneo capaz de promover a transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (OCHOA, 2002). Uma estratégia que poderia aumentar ainda mais o rendimento destas reações é a promoção desta atividade com metais alcalinos. Uma vez que é conhecido que sais de lítio aumentam a basicidade do CaO e que este efeito melhora o desempenho da reação (ALONSO, 2009), vê-se necessário a dopagem do óxido de cálcio com lítio, e posteriormente com sódio.

Desde a década de 1990 tem havido um grande desenvolvimento em procedimentos sintéticos que utilizam micro-ondas, podendo, inclusive, um forno de micro-ondas de uso doméstico ser adaptado para este fim. Além disso, tem havido esforços crescentes para aumentar a taxa de reação de sínteses orgânicas sob irradiação de micro-ondas (NASCIMENTO, 2009). Os processos de conversão do glicerol são realizados com aquecimento por condução térmica em tempos de reação prolongados, de até sete horas. A aplicação de micro-ondas como fonte de energia não convencional em reações químicas, como a transesterificação, permite uma alta velocidade de aquecimento em tempo de reação baixa devido à interação direta da energia com a matéria, durante o processo (CAVALCANTE, 2011).

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1. CARBONATO DE GLICEROL

1.1. Glicerol

Com o advento da indústria oleoquímica, especialmente na produção de bicombustíveis, a produção de glicerol cresceu vertiginosamente. Sabe-se que um décimo da massa final do processo de produção do biodiesel corresponde ao glicerol (ZANIN, 2012).

O glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica. É uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas para o homem (BEATRIZ, 2010).

Reações do glicerol com carbonato de dimetila, de dietila, CO₂, uréiana presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos produzem o carbonato de glicerol, um produto relativamente novo, que tem sido estudado como aditivo para combustíveis (CERON, 2010).

1.2. Transesterificação

A transesterificação tem como princípio uma reação na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos dos triacilglicerídeos de óleos e gorduras por outros oriundos de alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador. Esta é uma reação de equilíbrio que ocorre na presença de catalisadores que aumentam a cinética da reação (ZANIN, 2012).

1.3. Glicerol e carbonato de dimetila

O carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) é um material relativamente novo na indústria química com grande potencial como componente de membranas para separação gasosa, como solvente para muitos tipos de materiais e biolubrificante devido a sua adesão a superfícies metálicas e resistência a oxidação, hidrólise e pressão. Pode ser preparado diretamente e com alto rendimento a partir de glicerol e carbonato de dimetila numa reação catalisada (RIBEIRO, 2009).

2. CATALISADORES

Catalisadores heterogêneos básicos incluem um amplo grupo de compostos de óxidos e hidróxidos de metais alcalino-terrosos, hidrocalcitas, alumina carregada com vários

compostos, zeolitas, e vários outros compostos que mostram basicidade elevadas. Tais metodologias têm demonstrado grande eficiência e cinética. Melhorias são alcançadas com um pré-tratamento com catalisadores ácidos para efetuar a esterificação e, conseqüentemente, a diminuição dos ácidos graxos livres, e então é empregado o catalisador básico para promover as transesterificações, vez que a cinética em meio básico é maior (ZANIN, 2012).

2.1. Óxido de cálcio

Óxido de Cálcio foi identificado como agente capaz de promover diversas reações de transesterificação (ALONSO, 2009), sendo inclusive descrito como o melhor catalisador heterogêneo capaz de promover a transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila, promovendo uma conversão de 100% e rendimentos maiores que 95% (OCHOA, 2002).

2.2. Dopagem do óxido de cálcio

Uma estratégia que poderia aumentar ainda mais o rendimento destas reações é a promoção desta atividade com metais alcalinos. Uma vez que é conhecido que sais de lítio aumentam a basicidade do CaO e este efeito já foi explorado na transesterificação de triacilgliceróis, este efeito deve também melhorar o desempenho da transesterificação de um glicerol simples (ALONSO, 2009).

3. MICRO-ONDAS

O aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético (CERON, 2010).

Neste sentido, devido à eficiência de aparelhos de MO em aquecer rapidamente meios reacionais, estes têm sido muito utilizados em diversas transformações orgânicas reduzindo seus tempos de realizações, muitas vezes de dias e horas para minutos ou segundos (SILVA, 2006).

3.1.Mapeamento

Devido ao alto custo dos equipamentos desenvolvidos para aplicações laboratoriais, freqüentemente são empregados fornos de microondas domésticos. Esses equipamentos não possuem uma distribuição uniforme da radiação microondas, pois não foram projetados para tal finalidade. Eles produzem interferência entre as microondas e, com isso, algumas partes do forno recebem maior incidência de ondas que outras. Assim, é necessário mapear a distribuição da radiação microondas para uma utilização mais efetiva da energia gerada (ROSINI, 2004).

METODOS UTILIZADOS

1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores de CaO impregnado com íons metálicos (Li, Na), foram preparados pelo método de impregnação úmida descrito na literatura (WATKINS), com algumas modificações (KUMAR). Em uma preparação típica: 10g de óxido de cálcio serão suspensas em 40 mL de água deionizada e nesta suspensão foram adicionados 10 mL de solução de carbonato de lítio (0,798g) e carbonato de sódio (1,145g), em concentração de 1,5%. A mistura foi agitada por 2h, evaporada até a secagem e aquecida a 120°C por 24h. Caracterizamos os catalisadores por difração de raios-X de pó. Os catalisadores foram nomeados como Li-CaO-1,5, e Na-CaO-1,5.

2. MODIFICAÇÕES NO FORNO DE MICROONDAS

2.1. Mapeamento

Foram realizados os procedimentos básicos para determinação do ponto quente do forno de microondas (ROSINI), DA MARCA CONSUL 20 litros (60Hz):

- 1) Com Marshmallows – foram distribuídos os marshmallows de forma simétrica dentro do forno e irradiou a potência máxima por 20s, e foi observado o aumento de volume destes. Esse experimento foi feito com e sem o prato giratório.
- 2) Por meio da variação da temperatura da água- colocou-se 200 ml de água em 6 béqueres e mediu-se antes e depois da irradiação de 120s. Similarmente foi feito o procedimento, porém com os béqueres separadamente, e para este foram utilizados 9 béqueres.

2.2. Furos e adaptações

A partir da determinação do ponto quente através do mapeamento, foram feitos três furos na parte superior do forno, um no ponto quente para acoplar o condensador, e os outros dois para entrada e saída da mangueira de silicone, com função de ajudar no resfriamento do sistema. E isso tem como objetivo a aproximação do forno convencional multimodal ao desempenho de um forno monomodal.

3. Síntese do carbonato de glicerol

O Carbonato de dimetila e glicerol na proporção de 5:1, foram misturados em um balão equipado com condensador de refluxo, na presença do catalisador de óxido de cálcio. A mistura foi aquecida a potencia máxima do micro-ondas, durante um tempo de 1 hora. Após isto o meio reacional foi filtrado, para que os componentes mais voláteis fossem removidos. A caracterização inicial foi feita pela comparação do ponto de ebulição dos reagentes e do produto já conhecidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Catalisadores heterogêneos básicos são vantajosos, pois podem ser facilmente separados da mistura reacional por filtração e podem ser reutilizados. Eles são também menos corrosivos, o que leva a uma operação mais segura, mais barata e mais correta do ponto de vista ambiental (ALONSO, 2009). O óxido de cálcio foi descrito como o melhor catalisador heterogêneo capaz de promover a transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila (OCHOA, 2002). Quando dopado com lítio que é capaz de intensificar a sua capacidade catalítica. Assim, iniciamos nossa investigação preparando catalisadores de óxido de cálcio dopados com lítio, voltados para a transesterificação entre o glicerol e o carbonato de metila. E também dopado com sódio, afim de determinar o melhor catalisador. Foi utilizado óxido de cálcio comercial.

O catalisador de CaO impregnado com íon metálico será preparado pelo método de impregnação úmida, (KUMAR) com Carbonato de lítio e carbonato de sódio. A caracterização foi feita por difração de Raios-X, onde os espectros são mostrados na Figura 1. Os catalisadores foram nomeados como Li-CaO-1,5, e Na-CaO-1,5 respectivamente:

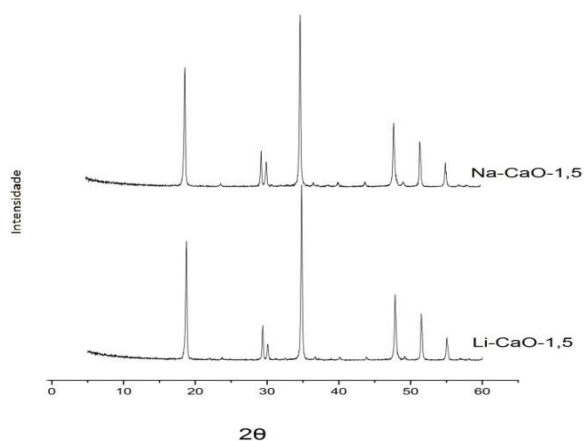


Figura 1. Difração das amostras de oxido de cálcio dopado com Lítio/Sódio.

Esses catalisadores preparados, em comparação com os descritos por Kumar, devem ter elevada eficiência e isso é provavelmente devido à formação de fortes locais de base sobre a superfície do CaO.

2. MODIFICAÇÕES NO FORNO DE MICROONDAS

A vantagem do uso de microondas é baseada no eficiente aquecimento de matérias, que depende da habilidade de um material específico absorver energia de microondas e convertê-lo em calor (CAVALCANTE, 2011). Além de diminuir o tempo de reação, contribui sem interferir na estrutura das moléculas.

Um forno de micro-ondas convencional possui uma cavidade multimodal que espalha a radiação produzida pelo magnetron dentro do forno. Este espalhamento é realizado pela superfície do interior do forno através da reflexão da radiação. Embora a radiação seja espalhada dentro do forno, em geral, existe uma região que recebe um maior por cento de radiação nos fornos de micro-ondas convencionais. Esta região é chamada de ponto quente do forno. Para determinação do ponto quente foram feitos dois testes de mapeamento:

- 1) Marshmallows – na Figura 2 é possível notar que todos aumentaram muito de tamanho com o prato giratório (a), e sem o prato (b) alguns caramelizaram nos pontos de maior intensidade.

Esse comportamento da radiação não uniforme das microondas, já era o esperado e esse experimento possibilitou a obtenção de uma rápida imagem qualitativa sobre a distribuição de radiação microondas no interior do forno (ROSINI, 2004).



Figura2. (a) marshmallows após ser irradiado com o prato giratório, (b) marshmallows após irradiação sem o prato giratório.

- 2) Por meio da variação da temperatura da água –O aumento da temperatura da água é diretamente proporcional á incidência de radiação microondas. A figura 3 mostra que quando os béqueres foram irradiados simultaneamente (a), houve uma melhor distribuição da irradiação. Já com os béqueres separadamente (b), a variação da temperatura foi maior que no experimento anterior.

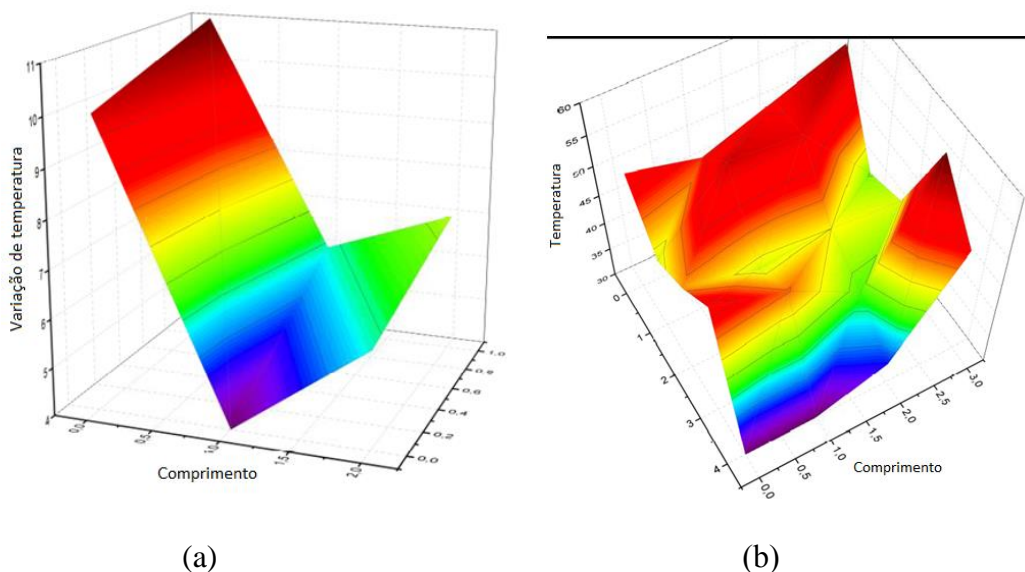


Figura 3. (a) teste feito com os béqueres simultaneamente, (b) teste feito com os béqueres separadamente.

2.1.Furos e adaptações

O forno de micro-ondas sofreu modificações que possibilitaram o acondicionamento do condensador de refluxo (SILVA, 2006), assim como também o acoplamento de mangueira de silicone, utilizado com o propósito de resfriar o sistema, dissipando as ondas excedentes. Para isso foi necessário fazer três furos na parte superior do forno, mostrada na figura 4.



Figura 4. Montagem final do microondas, já com todos os componentes acoplados.

Durante a utilização do sistema para o teste de transesterificação, o sistema apresentou problema com relação a força de energia necessária para manter o forno ligado, por conta disso se desligava constantemente, mas apesar disso, os testes puderam ser realizados até o fim.

3 SÍNTESE DO CARBONATO DE GLICEROL

A reação foi realizada a potencia máxima do forno de microondas modificado, com CaO como catalisador e apesar da razão DMC/glicerol de 3:1, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja necessário o emprego de um excesso de álcool no meio de reação para promover um aumento no rendimento em ésteres (MENEGHETTI, 2013), por isso foi usada a proporção de 5:1, por 1 hora sob refluxo, com o propósito de desenvolver a seguinte reação mostrada na figura 5.

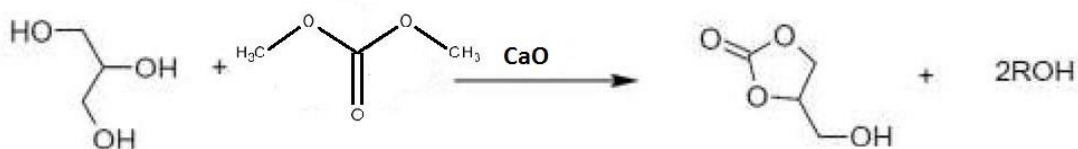


Figura 5. Reação do glicerol com o carbonato de dimetila, sobre o catalisador de CaO, para formação de carbonato de glicerol.

A análise por cromatografia gasosa e espectroscopia na região do infravermelho, a fim de verificar a conversão do glicerol e rendimento do carbonato de glicerol, bem como o reconhecimento e diferenciação dos grupos funcionais de cada uma das moléculas não foram possíveis por conta do difícil acesso destes. Então foi feito o teste a partir do ponto de ebulição do glicerol (290°C) em comparação com o ponto de ebulição do DMC (90°C) e o carbonato de glicerol (137 ~ 140°C), Como pode ser visto na Figura 6.

Foram colocados um termômetro, e três tubos de ensaio contendo 2 mL de cada reagente da reação e o produto formado em banho de silicone, sobre uma chapa aquecedora, onde a temperatura foi sendo regulada gradualmente, assim que o glicerol começou a ebulir foi retirado da reação, e o mesmo foi feito com os demais tubos.

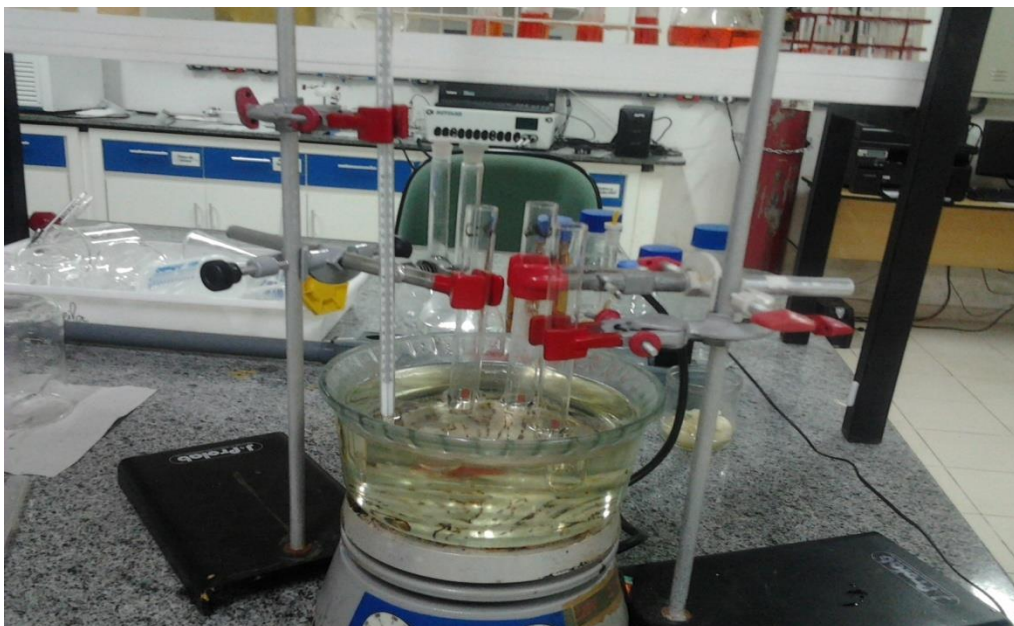


Figura 6. Montagem do teste de ebulição entre o glicerol

Ao chegar à temperatura de 110°C foi observada a mudança de estado de um dos componentes, valor diferente da temperatura de ebulição descrita para os reagentes iniciais, sugerindo a obtenção de produto, que ainda necessita ser mais detalhadamente caracterizado, a fim de confirmar sua identidade como sendo o almejado Carbonato de Glicerol.

CONCLUSÕES

Os processos de conversão do glicerol são realizados com aquecimento por condução térmica em tempos de reação prolongados, de até sete horas. A aplicação de microondas como fonte de energia não convencional em reações químicas, como a transesterificação, permite uma alta velocidade de aquecimento em tempo de reação baixo devido à interação direta da energia com a matéria, durante o processo. Os fornos de MO utilizados para esses fins ainda possuem preços elevados que impossibilitam seu uso como equipamento de rotina em laboratório. Assim, muitos pesquisadores têm optado por desenvolver projetos próprios de fabricação de fornos de MO ou utilizar fornos doméstico, com ou sem adaptações. Com o forno de microondas modificado neste projeto, bem como os catalisadores preparados se vê excelentes perspectivas para a transesterificação do glicerol, também proposto neste. É válido ressaltar que os catalisadores impregnados com lítio e sódio ainda não foram descritos para esse fim.

REREFÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C., MOTA, C.J.A. 4ºPDPETRO, 2007, 4.4.0176-1

CLAUDE, S., MOULOUNGUI, Z., YOO, J-W., Gaset, A. Patente US006025504A, 2000

SHIEH, W-C., DELL, S., REPIC, O. J Org Chem, 2002, 67, p2188

ALVAREZ, M.G., SEGARRA, A.M., CONTRERAS, S. SUEIRAS, J.E., MEDINA, F. FIGUERAS, F. Chem. Eng. J., 2008, 12

WANG, H., LU, B. WANG, X.G. ZHANG, J.W., CAI, Q.H. Fuel Process. Technol. 2009, 90, p1198

ALONSO, D.M., MARISCAL, R, GRANADOS, M.L., MAIRELES-TORRES, P. CatalysisToday, 2009, 143, p167

OCHOA-GÓMEZ,J.R., GÓMEZ-JIMÉNES-ABERASTURE, O., MAESTRO-MARDURGA, B., PESQUERARODRÍGUEZ, OKUSTA, Patente US6495703, 2002

NASCIMENTO, U.M., VASCONCELOS, A.C.S., AZEVEDO, E.B., SILVA, F.C.;Ecl. Quím., 34,4, p37- 48, 2009;

CAVALCANTE, K. S. B. produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas, 2011, p 20

ZANIN, F. G. Líquidos iônicos na produção catalítica de biodiesel etílico e aditivos. 2012, p 31

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. 2010, P 306

CERON, L. B., síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas, 2010, P 21

RIBEIRO, F. estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de microondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel. 2009, p 6 – 20

SILVA, F. C., FERREIRA, V. F., SOUZA, M. C. B. V. adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. 2006, P 376

ROSINI, F., NASCENTES, C. C., NOBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. 2004, p 1013

WATKINS, R. S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Green Chem. 2004, 6, p335

KUMAR, D., ALI, A. Energy Fuels 2010, 24, p2091

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. 2013, P 65

