



Investigação da reação de policondensação do monoestearato de glicerol com ácido decanodióico

Fabyana Aparecida Soares¹ (PG)* Soares, Olacir Alves Araújo¹ (PQ), Maisa Borges Costa¹ (PQ)

*fabyana.soares@aluno.ueg.br

1. Universidade Estadual de Goiás – Campus Central – Sede – Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo – Programa de Pós-graduação em Química, Doutorado em Associação UFGD/UFCat/UEG.

Resumo: Devido a necessidade do desenvolvimento sustentável da sociedade moderna, é crescente preocupação mundial com a diminuição da emissão de gases tóxicos, com isso têm-se aumentado a produção e utilização de biodiesel. Porém com o aumento da produção de biodiesel também ocorre o aumento de coprodutos como o glicerol. Devido a isso, novas alternativas para sua utilização estão sendo estudadas, dentre elas a esterificação do glicerol e a sua utilização como precursor na síntese de poliésteres, uma alternativa promissora para valorização deste subproduto. Este trabalho visou investigar as reações de policondensação do monoestearato de glicerol (MEG) com ácido dicarboxílico decanodióico (sebácico) a fim de se obter poliésteres. As reações foram realizadas com as proporções molares de MEG:ácido de 1:0,5, 1:0,75 e 1:1. A caracterização do produto foi realizada por meio de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Glicerina, Esterificação, Ácido Sebácico

Introdução

O aumento populacional leva ao aumento da necessidade de energia e consequentemente maior dependência e importância do petróleo. Estima-se que até 2030 a demanda de energia aumentará em 50%. (TELLI, *et al.*, 2020) Devido à diminuição das reservas mundiais de petróleo e os problemas ambientais provocados pela liberação dos gases provenientes de combustíveis fósseis, o biodiesel tem sido, na última década, objeto de grande interesse como combustível renovável e ambientalmente favorável.





Com o aumento da produção de biodiesel nos últimos anos, houve simultaneamente o aumento da oferta de glicerol no mercado brasileiro. Este último é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, correspondendo a aproximadamente 10% do volume total de biodiesel. (ORO, *et al.*, 2019)

Dentre as novas aplicações do glicerol no Brasil, tem-se a produção de propeno, utilizado na síntese de polipropileno, que encontra aplicação na indústria de automóveis, eletrodomésticos, produção de seringas descartáveis, fraldas, embalagens para alimentos, entre outros, produção de ração para alimentação animal, produção de etanol e hidrogênio e por processos biotecnológicos, produção de ácido fórmico a partir da oxidação do glicerol, além da sua polimerização e produção de aditivos de combustíveis (RIPOLL e BETANCOR, 2021).

Sendo assim, esse trabalho justifica-se pela necessidade da investigação de formas de converter o glicerol em um produto de maior valor agregado.

Material e Métodos

Reação de policondensação entre o monoestearato de glicerol (MEG) e o ácido decanodióico (sebácico)

As reações de policondensação entre o monoestearato de glicerol e o ácido decanodióico foram realizadas em pressão atmosférica, utilizando um reator de Kettle ao qual foi acoplado um tubo de Dean Stark e um condensador de bolas acoplado a um banho termostático com líquido de circulação a 5 °C . Aos sistemas contendo o MEG foram adicionadas quantidades pré-determinadas do ácido dicarboxílico. O sistema reacional foi aquecido, em manta aquecedora, a qual foi acoplado um controlador de temperatura (Novus, N1200), utilizado para controlar e monitorar a temperatura do sistema, que foi aquecido até temperatura máxima de 180 °C, mantendo nestas condições o tempo necessário para que a reação de oligomerização ocorresse. O término das reações de policondensação foi evidenciado por meio da diminuição da água coletada como coproduto. Como catalizador foi utilizado o Nafion 417[®], o que é uma membrana perfluorinada e reforçada com politetrafluoroetileno (PTFE) sulfonado, adicionado na forma de fita de 1 cm².



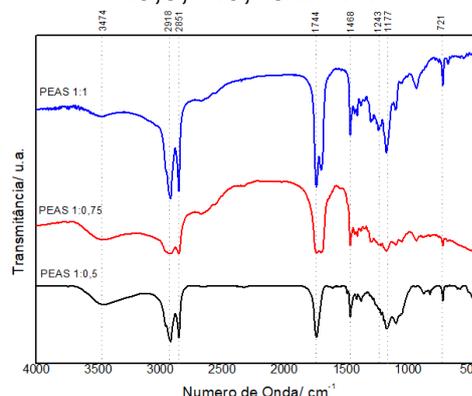


As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Termogravimetria.

Resultados e Discussão

Os produtos obtidos a partir da síntese com ácido sebácico foram identificadas como PEAS. A Figura 1 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do PEAS 1:0,5, PEAS 1:0,75 e do PEAS1:1. O espectro apresenta uma absorção na região de 3474 cm^{-1} indicando a presença de grupos O–H do GFAE que não reagiram observa-se duas bandas intensas em 2918 e 2851 cm^{-1} que são características dos estiramentos assimétrico de C–H em $-\text{CH}_2$ e simétrico de C–H (metina), respectivamente. A banda em 1468 cm^{-1} é característica de dobramento angular simétrico no plano tipo tesoura (*scissoring*) de C–H em CH_2 . No espectro da amostra PEAS1:0,5 aparece uma banda intensa em 1744 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento de C=O de grupos ésteres. Já nas amostras PEAS1:0,75 e PEAS 1:1 nessa mesma região aparecem duas bandas, indicando que a reação foi incompleta, ou seja, uma absorção é atribuída ao grupo éster d poliéster e a outra refere-se ao grupo C=O do ácido que não reagiu. As absorções em 1243 e 1177 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C-O em um éster. A absorção em 721 cm^{-1} foi atribuída ao dobramento angular assimétrico no plano (*rocking*) de C–H em CH_2 , característico de cadeias com mais de 4 carbonos. Essa análise indica que houve uma esterificação parcial do MEG nessa amostra, necessitando de demais estudos para levar as condições ideais para conversão total do EG ao poliéster de interesse.

Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho obtido por dispersão em KBr do produto de policondensação do GFAE e o Ácido Sebácico nas proporções 1:0,5, 1:0,75 e 1:1.





O comportamento térmico das amostras de PEAS nas proporções 1:0,5 e 1:1 catalisadas por Nafion 417 é mostrado por meio das curvas termogravimétricas e respectivas curvas derivadas apresentadas nas Figuras 4a e 4b, juntamente com os percentuais e respectivas etapas de perda de massa apresentados na Tabela 1.

Figura 2. (a) Curvas termogravimétricas do ácido sebácico, monoestearato de glicerol 1:1 e das amostras do poliéster de monoestearato de glicerol e (b) derivadas das curvas termogravimétricas do ácido sebácico, monoestearato de glicerol 1:1 e das amostras do poliéster de monoestearato de glicerol.

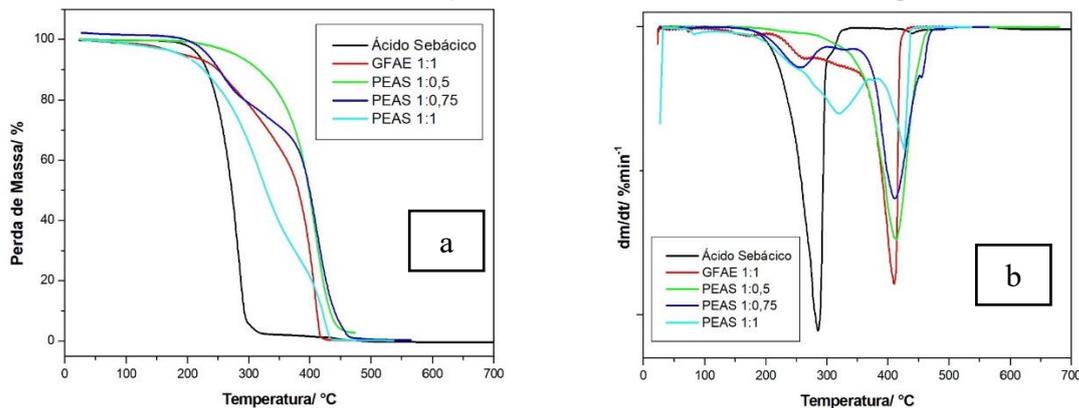


Tabela 1. Temperaturas e percentuais de perda de massa para as amostras do ácido sebácico, do monoestearato de glicerol 1:1 e das amostras de PEAS.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		TMDV
	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (C°)	M (%)	
Ácido sebácico	181-327	99	-	-	-	-	284
GFAE 1:1	136-200	3,46	215-282	11,10	330-441	70,13	408
PEAS 1:0,5	289-474	94,18	-	-	-	-	415
PEAS 1:0,75	202-292	19,31	358-473	68,90	-	-	410
PEAS 1:1	216-346	50,69	385-431	25,24	-	-	427

T = faixa de temperatura; M = percentual de massa perdida; TMDV = Temperatura de máxima velocidade de degradação.

A amostra PEAS 1:0,5 apresentou 1 etapa de perda de massa, enquanto as amostras 1:0,75 e 1:1, 2 etapas de perda de massa. Já a amostra de GFAE 1:1 apresentou três etapas de perda de massa, sendo a temperatura máxima de volatilização 408°C. Observa-se que os valores de temperatura máxima de volatilização dos produtos de policondensação aumentam em relação aos constituintes iniciais, monoestearato de glicerol e ácido sebácico, mostrando que essas amostras apresentam uma estabilidade térmica maior do que os materiais de partida. Esse aumento na estabilidade térmica é um indicativo da formação de uma nova espécie química e pode ser explicada pelo aumento da massa molar que ocorre





com a incorporação do ácido sebácico ao monoestearato de glicerol, levando ao aumento das interações intermoleculares, provocando aumento nas temperaturas de fusão e vaporização. As inclinações das curvas mostram que a taxa de perda de massa ocorre de forma gradativa, o que indica a ocorrência de diferentes eventos térmicos simultâneos, como a liberação de mais de um tipo de espécie química por etapa. O formato da curva, além da única etapa de perda de massa da amostra PEAS 1:0,5, mostra que a reação de polimerização foi mais efetiva nesta amostra, dados que corroboram com os dados do FTIR.

Os resultados obtidos através da análise térmica sugerem a presença de água residual nas amostras, obtida como subproduto nas reações de condensação e que não foi completamente eliminada, bem como a presença de ácido sebácico e GFAE que não reagiu. Estes resultados são coerentes com os obtidos por FTIR.

Considerações Finais

Pela análise dos espectros de infravermelho e análise termogravimétrica foi possível observar na maioria das amostras obtidas a presença de GFAE que não reagiu. As análises da amostra PEAS 1:0,5 mostram que ocorreu a reação parcial de policondensação, porém foi detectada sobras de pelo menos um dos precursores. Dessa forma partimos para uma nova etapa onde o ácido sebácico está sendo substituído pelo ácido glutárico (pentanodióico), a fim de diminuir o efeito do impedimento estérico e assim levar a formação do polímero desejado.

Agradecimentos

À FAPEG pela concessão da bolsa.

Referências

- Oro, C. E. D.; Bonato, M.; Oliveira, J. V.; Tres, M. V.; Mignoni, M. L.; Dallago, R. M. A new approach for salts removal from crude glycerin coming from industrial biodiesel production unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 1-6, 2019.
- Ripoll, M.; Betancor, L., Opportunities for the valorization of industrial glycerol via bio-transformations. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 28, 2021.
- Telli, G. D.; Altafini, C. R.; Costa, C. A.; Rosa, J. S.; Rocha, L. A. O.; Lorenzini, G.; Experimental Study of a Dual-Fuel Generator Set Operating on Diesel Fuel Direct Injected and Hydrous Ethanol Fumigation at Different Loads. **International Journal of Design & Nature and Ecodynamics**, 15 (6), 777-784, 2020.

