



Síntese e caracterização de um poliéster constituído por um derivado do glicerol e o ácido azeláico.

Érica Lima de Oliveira (PG)^{1*}, Olacir Alves Araújo (PQ)¹, Maísa Borges Costa (PQ)¹, Luciana Machado Ramos (PQ)¹.

***ericadeoliveira17@hotmail.com**

¹ CÂMPUS CENTRAL - SEDE: ANÁPOLIS – Ciências Exatas e Tecnológicas – Universidade Estadual de Goiás - Br 153 Km 99 Zona Rural, Anápolis - GO, 75132-903.

Resumo: Foi realizada a síntese do derivado do glicerol que foi denominado de glicerol funcionalizado. Este derivado foi obtido a partir da esterificação de uma das hidroxilas primárias do glicerol com o ácido mirístico. Em uma segunda etapa esse material foi usado como precursor na síntese do poliéster juntamente com o ácido azeláico em uma reação na ausência de solvente, usando Nafion 417® como catalisador. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, testes qualitativos de solubilidade e calorimetria exploratória diferencial. A partir dessas análises foi possível confirmar a conversão dos grupos hidroxilas e carboxilas em grupos ésteres. A estabilidade térmica do produto foi superior à dos precursores indicando a formação de uma nova espécie química. A Tg foi de -32,8, sendo próxima à poliésteres com composição semelhante descritos na literatura. A unidade de repetição proposta para o polímero foi confirmada. O produto mostrou-se solúvel em uma série de solventes como clorofórmio, acetato de etila, entre outros.

Palavras-chave: Glicerol. Poliéster. Policondensação.

Introdução

Diante da necessidade de fontes renováveis e ambientalmente seguras de energia, ganham destaque os biocombustíveis, em especial o biodiesel. O glicerol é o principal subproduto do processo de produção de biodiesel e recentemente se tornou uma abundante matéria prima renovável (LAPUERTA et al., 2015).

A literatura reporta uma série de aplicações do glicerol nas mais diversas áreas (MONTEIRO et al., 2018). Entre elas se destaca a síntese de poliésteres os quais podem ser aplicados nas mais diversas áreas como biomedicina, revestimento, biofilmes, entre outros. O interesse por esta classe de materiais se justifica pelo seu





caráter renovável, biodegradável e a possibilidade de ajustar as propriedades em função das condições sintéticas (HAZARIKA; KARAK, 2018). Neste sentido, este trabalho se justifica na necessidade de desenvolver estratégias que forneçam valor agregado ao glicerol coproduzido com o biodiesel.

Material e Métodos

O glicerol funcionalizado com ácido mirístico (GFAM) foi adicionado em um reator do tipo Kettle juntamente com o Ácido Azeláico (AA) e o catalisador Nafion 417®. Foram acoplados ao reator o tudo de Dean Stark e condensador de bolhas para coleta de água coproduzida, agitador mecânico para homogeneização do sistema, manta térmica e controlador térmico. A reação se procedeu por 360 minutos em 190 °C. O produto, GFAM_AA, foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN1H) e teste qualitativo de solubilidade.

Resultados e Discussão

O aspecto físico do GFAM_AA foi de um material aderente viscoso. Na Figura 1 são apresentados os espectros FTIR do GFAM_AA e dos precursores e na Tabela 1 estão descritas as atribuições das principais absorções. Na Figura 2 estão representadas as curvas termogravimétricas e as respectivas derivadas do produto e dos reagentes. Na Figura 3 está apresentado o termograma do GFAM_AA, no qual estão identificados a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão das regiões cristalinas do material polimérico e na Figura 4 é apresentado o espectro de RMN1H.

A formação do poliéster foi confirmada pela ausência da banda de estiramento O—H de álcool e de ácido carboxílico e pela absorção em 1739 cm⁻¹, característica de esticamento C=O de éster, no espectro do GFAM_AA, indicando a conversão dos grupos carboxílicos em grupos ésteres. Corroborando com esses dados, tem-se o aumento na estabilidade térmica, mostrado nas curvas termogravimétricas, indicando





a formação de uma nova espécie química. A temperatura de transição vítrea (T_g), foi de $-32,8\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à de materiais com composição semelhante descritos na literatura (CONEJERO-GARCÍA et al. 2017). Os picos de RMN correspondem à da estrutura da unidade de repetição proposta.

Figura 1: Espectros FTIR do GFAM_AA e dos precursores.

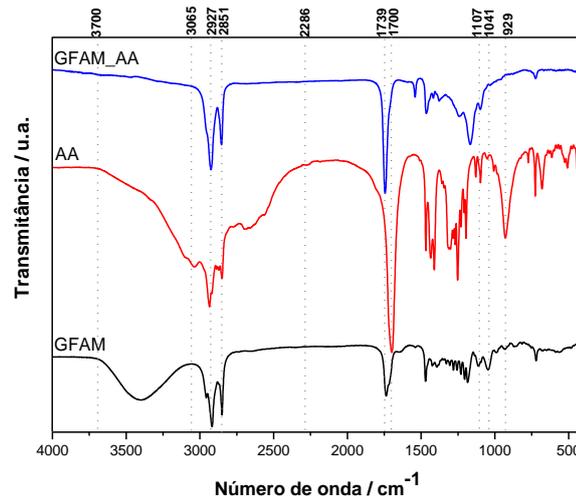


Tabela 1: Atribuições das principais atribuições de FTIR.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3700 – 2286	Estiramento O—H
3700 – 3065	Estiramento O—H
2927 e 2851	Estiramento C—H
1739	Estiramento C=O
1700	Deformação C—O—H e estiramento C=O
1107	Estiramento C—O (2°)
1041	Estiramento C—O (1°)

Figura 2: Curvas termogravimétricas e derivadas do GFAM_AA e precursores.

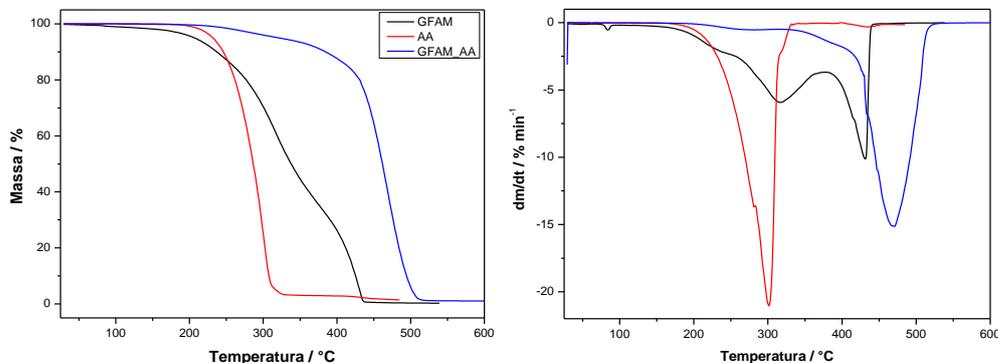




Figura 3: Curva de DSC do GFAM_AA.

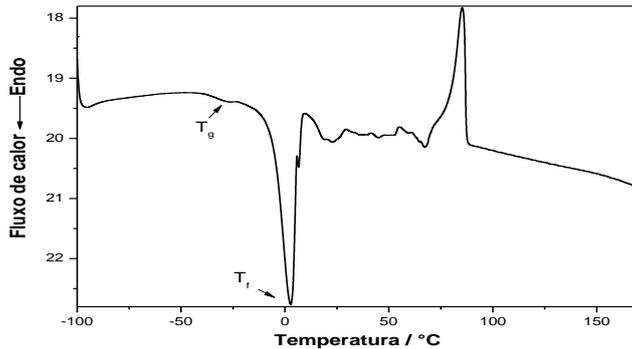
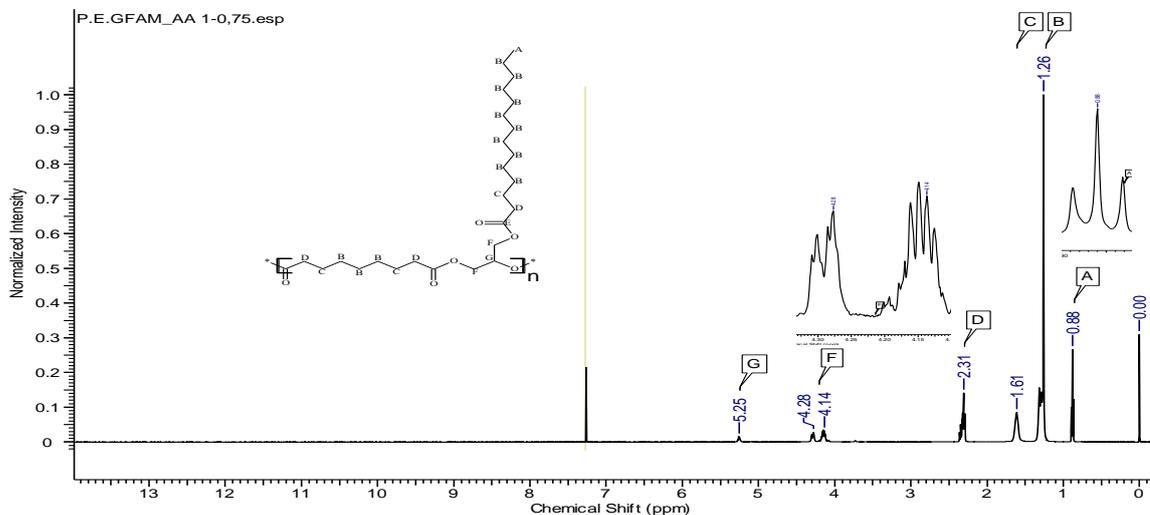


Figura 4: Espectro de RMN1H do GFAM_AA.



Foram realizados teste qualitativos de solubilidade e o GFAM_AA mostrou-se solúvel em clorofórmio, acetato de etila, metil-etil-cetona, tetrahidrofurano. No entanto, mostrou-se insolúvel em metanol, hexano, isopropanol e água. Esses testes foram importantes para se determinar o solvente para o RMN1H e pode colaborar para se determinar uma possível aplicação.

Considerações Finais

Por meio das técnicas de caracterização realizadas verifica-se que nas condições reacionais utilizadas foi possível obter o poliéster. Técnicas suplementares são necessárias para se obter mais informações quanto ao tamanho da cadeia polimérica.





Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa.

Referências

LAPUERTA, M. et al. Properties of fatty acid glycerol formal ester (FAGE) for use as a component in blends for diesel engines. **Biomass and Bioenergy**, v. 76, p. 130–140, 2015.

MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.

HAZARIKA, D.; KARAK, N. Biobased waterborne, tough hyperbranched polyester thermosets as environmentally benign polymeric materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 41, 2018.

CONEJERO-GARCÍA, Á. et al. Correlating synthesis parameters with physicochemical properties of poly (glycerol sebacate). **European Polymer Journal**, v. 87, p. 406–419, 2017.

