

Investigação das reações de condensação do glicerol com ácido acético

Amanda P. Barbosa^{*1} (IC), Olacir A. Araújo¹ (PQ), Máisa B. Costa (PQ)¹

amandapbarbosa@outlook.com

¹Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (BR 153, 3105 – Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis – GO, 75132-903).

Resumo: Fontes energéticas renováveis, como o biodiesel, tem sua produção aumentada exponencialmente pois representam alternativas aos combustíveis de origem fóssil. Porém, o processo de transesterificação dos óleos utilizados na produção do biodiesel gera cerca de 10% em massa de glicerol como subproduto em relação à massa total deste biocombustível. Embora o glicerol tenha diversas aplicações industriais, como na produção de cosméticos e fármacos, o rápido aumento em sua produção pode ocasionar problemas ambientais por descarte incorreto, além de fazer com que ele perca seu valor comercial. Portanto, estudar formas de converter o glicerol em produtos com diferentes áreas de aplicação, a fim de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, é uma estratégia tecnologicamente interessante. Neste trabalho foram investigadas as reações de condensação do glicerol com o ácido acético como uma forma de converter este subproduto em derivados que possam ser utilizados como aditivos em combustíveis e na síntese de poliésteres lineares.

Palavras-chave: Biodiesel. Condensação. Policondensação. acetilação.

Introdução

A busca por recursos energéticos renováveis tem crescido no mundo devido à diminuição de recursos fósseis. Exemplo disso é a produção de biodiesel, um tipo de combustível renovável, obtido a partir de óleos vegetais ou animais, que, portanto, tem seu fabrico crescendo continuamente. A estimativa é de que a produção alcance quase 140 bilhões de litros por ano (BEDOGNI, PADRÓ, e OKULIK, 2014; BUENO, TORO, e MARTÍN, 2015; RASTEGARI e GHAZIASKAR, 2015).

Contudo, 10% em massa dessa produção de biodiesel são de glicerol, subproduto que, embora tenha várias aplicações industriais como na produção de cosméticos, de fármacos e de produtos de limpeza, por exemplo, está com o seu valor comercial prejudicado, visto que o mercado está saturado pelo rápido aumento

da produção do biodiesel (BEDOGNI et al., 2014; RASTEGARI e GHAZIASKAR, 2015).

Por isso tem-se estudado possíveis reações químicas que possam, de alguma forma, funcionalizar ou converter o glicerol em um novo produto com aplicação. Neste trabalho em específico, investigou-se as reações de condensação do glicerol com ácido acético, produzindo o glicerol funcionalizado, que pode ser usado como precursor em reações de policondensação com ácido hexanodioico, bem como reações de policondensação do glicerol com o ácido hexanodioico.

Isso pode ser possível pelo fato do glicerol possuir três hidroxilas em sua estrutura, sendo que uma delas pode reagir com ácidos carboxílicos por reação de condensação, formando um éster de glicerol com duas outras hidroxilas livres capazes de serem funcionalizadas com ácidos dicarboxílicos através de reações de policondensação, formando poliésteres lineares. Caso as três hidroxilas do glicerol permaneçam livres, a reação com ácidos dicarboxílicos poderá originar poliésteres reticulados.

Material e Métodos

Neste trabalho foram investigadas as reações de condensação entre o glicerol e o ácido acético, originando o produto denominado glicerol funcionalizado, que pode ser o mono, o di ou o triacilglicerol.

Nas reações de condensação entre o glicerol e o ácido acético foi utilizado um sistema de refluxo, com um tubo de Dean Stark acoplado. A este sistema foram adicionadas quantidades pré-determinadas de glicerol, ácido acético e catalisador, além da adição de peneira molecular. O sistema reacional foi aquecido em manta aquecedora para favorecer a esterificação da matéria-prima. O tempo de aquecimento foi definido através do acompanhamento da reação por cromatografia em camada delgada (CCD), que foi realizada a cada hora de refluxo, comparando o comportamento do reagente ao do produto que estava sendo formado. A cromatografia em camada delgada foi realizada utilizando-se placa de alumínio com 0,20 mm de sílica gel 60 com indicador de fluorescência UV₂₅₄ (Macherey-Nagel). Foram feitas placas de cromatografia preparativa a fim de isolar o produto desejado, e com as manchas separadas foram realizadas análises por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) e por espectroscopia de

ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). Os espectros vibracionais de absorção na região de infravermelho foram registrados no espectrômetro Spectrum Frontier (PerkinElmer), no campus CCET-UEG. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ^1H foi obtido no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ/UFG), em um espectrômetro Bruker Avance III (500 MHz para RMH ^1H , 11,7 T), com sondas utilizadas (ATB e SW), 5 mm de diâmetro interno, à temperatura ambiente e com pulso de 45° . Os deslocamentos químicos (δ) no RMN ^1H , com DMSO deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), foram referenciados com tetrametilsilano (TMS) e com o resíduo de DMSO (δ 2,49).

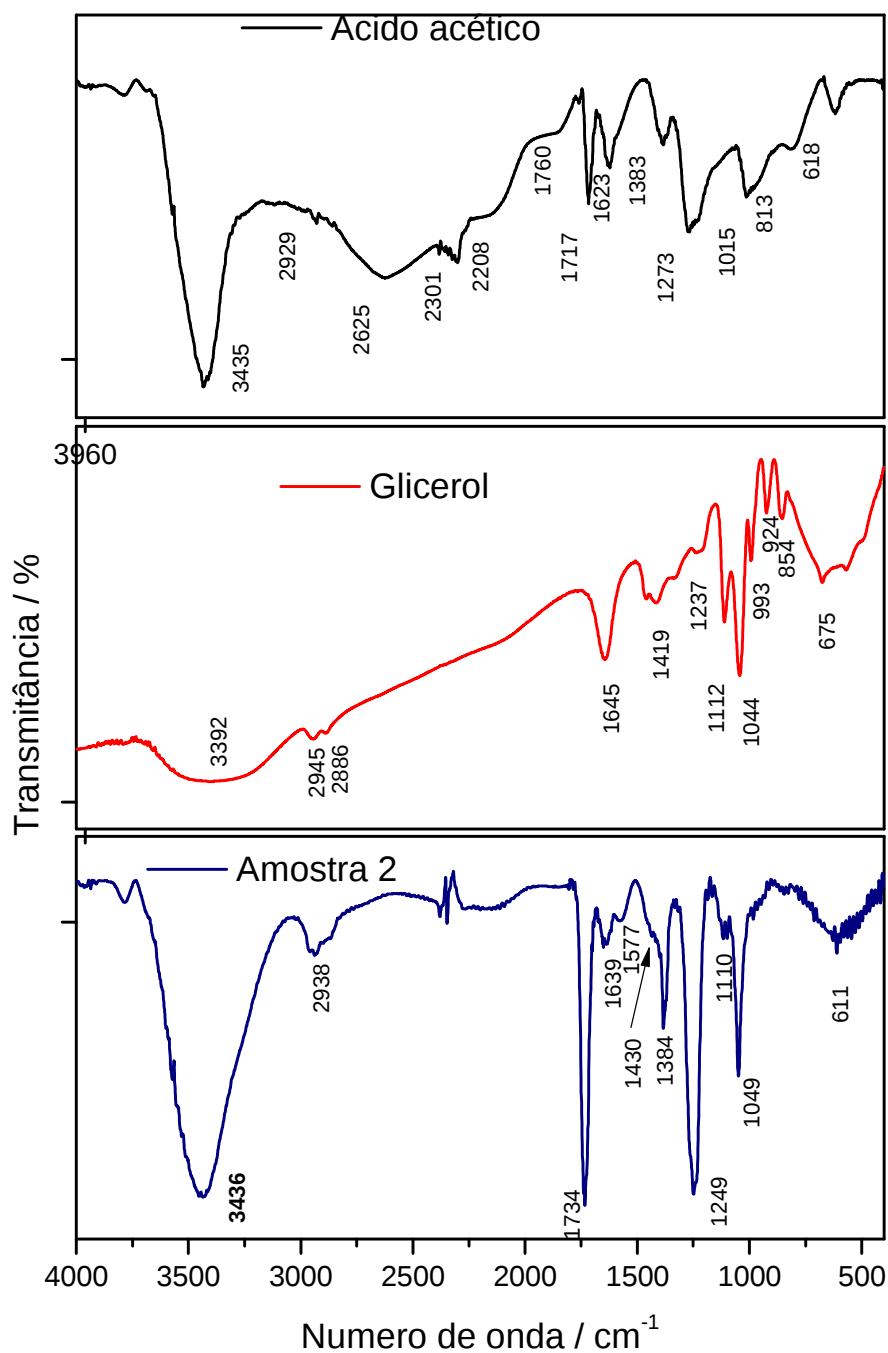
O procedimento experimental é objeto de termo de confidencialidade, previsto no Termo de Cooperação Técnica nº 01/2016 (processo 201500020017068), por isso não pode ser detalhado.

Resultados e Discussão

A reação de condensação entre o glicerol e o ácido acético, foi monitorada usando placas de cromatografia de camada delgada, até que as manchas se tornassem padronizadas. A mistura final foi purificada através da separação por placa de cromatografia em camada delgada preparativa (CCDP), com a fase móvel acetato:etanol, e apresentou seis fatores de retenção. Cada uma das faixas depois de separadas foi analisada por IV e RMN ^1H . Em seguida são apresentados os resultados da faixa com maior teor de produto.

A Figura 1 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ácido acético, do glicerol e da amostra extraída da faixa 2 da CCDP.

Figura 1. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho dos reagentes, ácido acético e glicerol, e do produto da reação, a amostra 2.



O espectro vibracional de absorção no infravermelho do glicerol apresenta uma banda larga de absorção em 3392 cm^{-1} característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois. As bandas em 2945 e 2886 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de estiramento C-H. A absorção em 1645 cm^{-1} corresponde à deformação angular (dobramento) do grupo -OH. As bandas de absorção em 1419 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular -CH₂. As absorções em 1112 e 1044 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente.

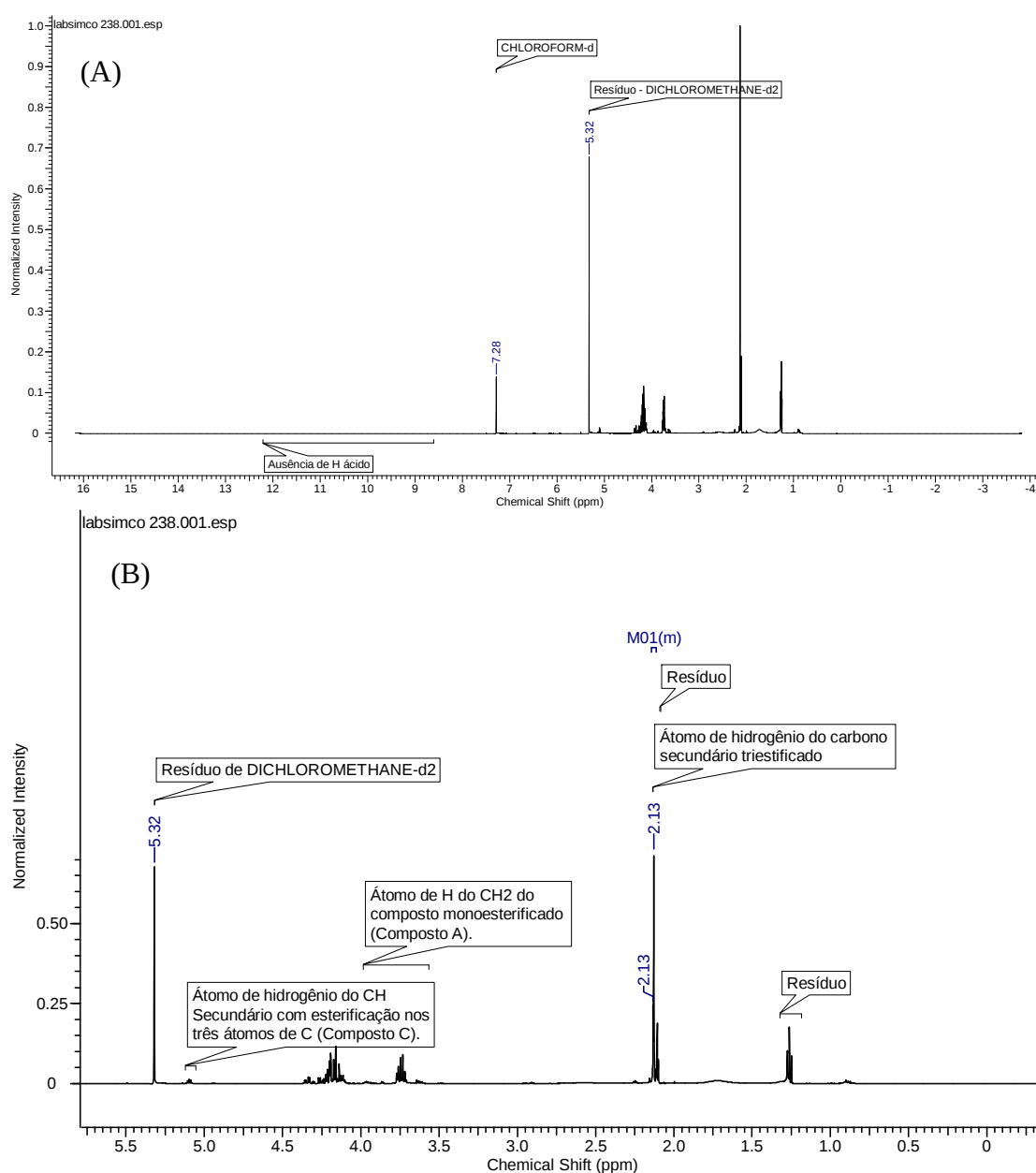
O espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido acético mostra uma banda larga centrada em 3435 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H do ácido carboxílico. A absorção em 1717 cm^{-1} deve-se ao estiramento C=O do grupo carboxílico. Em 1623 cm^{-1} ocorre a absorção de deformação angular do grupo O-H do ácido. A absorção em 1383 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular C-H do grupo metila. As absorções 1273 e 1015 cm^{-1} são atribuídas a ligação C-O e ocorrem devido ao acoplamento da deformação angular no plano do grupo O-H e o estiramento C-O.

O espectro vibracional de absorção no infravermelho da amostra 2, produto da reação entre o glicerol e o ácido acético, mostra a banda larga de absorção centrada em 3436 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O-H de álcool. A absorção em 2938 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H. O pico em 1734 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C=O, sendo observado um deslocamento quando comparado ao mesmo estiramento no ácido acético, indicando a formação do grupo éster. A absorção em 1639 cm^{-1} corresponde à deformação angular o grupo O-H, corroborando a presença de hidroxila de álcool. O ombro em 1430 e o pico em 1384 cm^{-1} correspondem às deformações angulares das ligações C-H dos grupos CH₂, provenientes do glicerol, e CH₃, provenientes do ácido carboxílico, respectivamente, sugerindo que houve a reação química. O pico intenso em 1249 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-O de grupo éster, o qual corrobora a ocorrência da reação de esterificação. As absorções em 1110 e 1049 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente. Comparando essas bandas com as correspondentes bandas de absorção do glicerol (1112 e 1044 cm^{-1}) observa-se que houve alterações na intensidade relativa desses picos. O aumento na intensidade relativa do pico atribuído ao estiramento C-O de álcool primário indica que houve a diminuição das ligações C-O de álcool secundário. Esta característica sugere que a esterificação ocorreu preferencialmente na hidroxila

do carbono secundário do glicerol. De uma forma geral, os espectros de absorção na região do infravermelho indicam a ocorrência da reação de esterificação. Estes resultados estão de acordo com aqueles relatados na literatura (Dutra *et al*, 2017).

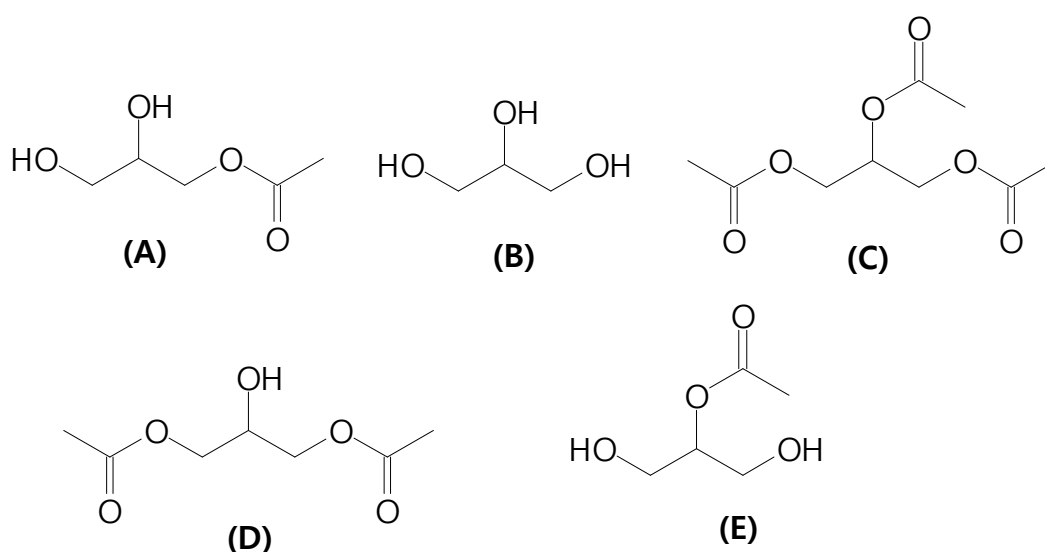
O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H da amostra 2, juntamente com a expansão da região em que ocorrem os deslocamentos químicos são mostrados na Figura 2.

Figura 2. Espectro RMN ^1H da amostra 2. (A) Espectro original; (B) Espectro expandido na região dos deslocamentos químicos.



As atribuições dos deslocamentos químicos mostram a ausência de hidrogênio ácido na região entre 8,5 e 12 ppm, sugerindo que os grupos O-H presentes na amostra são originários do glicerol. Os deslocamentos químicos e as respectivas atribuições estão indicados no espectro e mostram a presença de H em grupos CH e CH₂ esterificados. Estes resultados corroboram os dados de IV e sugerem que a amostra é constituída de uma mistura de produtos esterificados. As estruturas químicas dos possíveis produtos, cujos espectros de ¹H RMN fazem referência, estão representadas na Figura 3, podendo ser mono (A e E), di (D) e triacilglicerol (C).

Figura 3. Representação das estruturas químicas do glicerol (B) e: (A) e (E) monoacilglicerol, (D) diacilglicerol e (C) triacilglicerol.



Considerações Finais

Foi possível realizar as reações de condensação do ácido acético com o glicerol. Os resultados de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e

de RMN ^1H mostram que houve a acetilação do glicerol e que o produto formado é constituído por uma mistura de mono, di e triacilglicerol. A próxima etapa envolverá a separação e quantificação de cada constituinte.

Agradecimentos

À Caea-Hyundai pela parceria na realização deste trabalho e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelos espectros de ressonância magnética nuclear.

Referências

- BEDOGNI, G. A., PADRÓ, C. L., e OKULIK, N. B. **A combined experimental and computational study of the esterification reaction of glycerol with acetic acid.** *Journal of Molecular Modeling*, 2014.
- BUENO, L., TORO, C., e MARTÍN, M. **Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid.** *Chemical Engineering Research and Design*, 2015.
- DUTRA, G. V. S., ARAÚJO, O. A., NETO, W. S., GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., FRANCO JÚNIOR, A., **Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface,** *Materials Chemistry and Physics*, 200, 204-216, 3017.
- RASTEGARI, H., e GHAZIASKAR, H. S. **From glycerol as the by-product of biodiesel production to value-added monoacetin by continuous and selective esterification in acetic acid.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 2015.