

Investigação das reações de condensação entre o glicerol e os ácidos hexanóico e hexanodióico

Matias Rafael Domingues da Silva (IC)*¹, Olacir Alves Araújo (PQ)¹, Maísa Borges Costa (PQ)¹

¹Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológica Henrique Santillo (CCET) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).

O biodiesel, alternativa renovável para os combustíveis de origem fóssil que são os mais produzidos hoje em dia, está cada vez mais em foco no mercado devido ao apelo ambiental crescente nos dias atuais. O aumento no interesse para esse ramo de mercado causou um grande aumento em sua produção, o que aumentou também a geração do principal resíduo decorrente da reação da transesterificação que leva ao produto final: o glicerol. Este produto era vendido para empresas de cosméticos majoritariamente, mas esse mercado não conseguiu dar vazão à produção alavancada do material, que acabou sendo tratado como resíduo devido à queda em seu preço, acarretando ainda mais problemas ambientais. Tendo isso em vista novas pesquisas passaram a ser desenvolvidas para agregar valor ao mesmo e permitir sua destinação a novos mercados. Uma dessas pesquisas é a de utilizar o glicerol como aditivo para combustíveis a partir de reações de esterificação deste, atribuindo novas características ao glicerol, assim tornando-o funcionalizado.

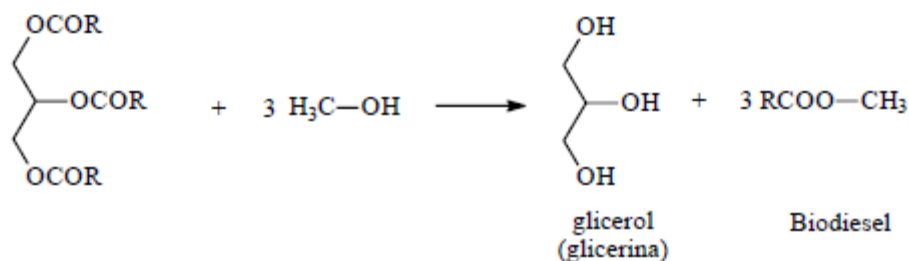
Biodiesel. Esterificação. Glicerol

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, ou ceras. Devido à diminuição das reservas mundiais de petróleo e os problemas ambientais provocados pela liberação dos gases provenientes de combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel tem sido, na última década, objeto de grande interesse como combustível renovável e ambientalmente favorável. Pelo fato de ser produzido inteiramente a partir de óleos vegetais ou gordura animal, é renovável, benéfico ao meio ambiente, biodegradável, contém pouca quantidade de enxofre e não contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou resíduos de óleo cru. O processo dominante de produção do biodiesel, a transesterificação, envolve a reação de um álcool alquílico (geralmente metanol) com o óleo vegetal ou gordura animal, na presença de um catalisador para produzir o éster alquílico (biodiesel) e glicerol (ou glicerina) como subproduto, conforme demonstrado na Figura 1 (ATAYA *et al*, 2007; CHONGKHONG *et al*, 2007; DeMELLO *et al*, 2007; TIWARI *et al*, 2007; SANTACESARIA *et al*, 2007; FARAHANI *et al*, 2015; ARDI *et al*, 2015; CONTRERAS-ANDRADE *et al*, 2015).

REALIZAÇÃO

Figura 1: Esquema demonstrando a conversão do ácido graxo em biodiesel e o subproduto glicerol.



Esperava-se que a produção mundial de biodiesel em 2016 superasse 140 bilhões de litros, com uma projeção de crescimento de 42% ao ano. Com esta produção, estimava-se que a quantidade de glicerol, produzida como subproduto da trans-esterificação, ultrapassasse a marca dos 15 bilhões (GARLAPATI *et al*, 2016). Com o grande aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, o aumento na purificação e venda do glicerol, houve também o crescimento da oferta deste produto, o que resultou na diminuição do seu preço. Assim, pequenos produtores simplesmente descartam o glicerol como resíduo nos mananciais aquáticos, o que pode tornar-se um sério problema ambiental. O glicerol como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido e, portanto, pode ser utilizado para melhorar a rentabilidade do processo. Assim, a conversão do glicerol em outro produto de valor agregado é altamente desejável (VALERIO *et al*, 2013).

O Glicerol gerado na produção do biodiesel é utilizado como ingrediente na indústria de cosméticos. Entretanto, com o crescente aumento na produção de biodiesel, este setor da economia sozinho não conseguirá esgotar a oferta de glicerol. Algumas estratégias de conversão do glicerol em produtos com aplicação em outros setores da economia têm sido utilizadas. Por exemplo, a conversão microbiana do glicerol em 1,3- propanodiol, que é usado largamente como ingrediente básico na produção de poliésteres, cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos e o uso do glicerol na produção de gás hidrogênio e etanol, como fontes de energia limpa (QUISPE *et al*, 2013).



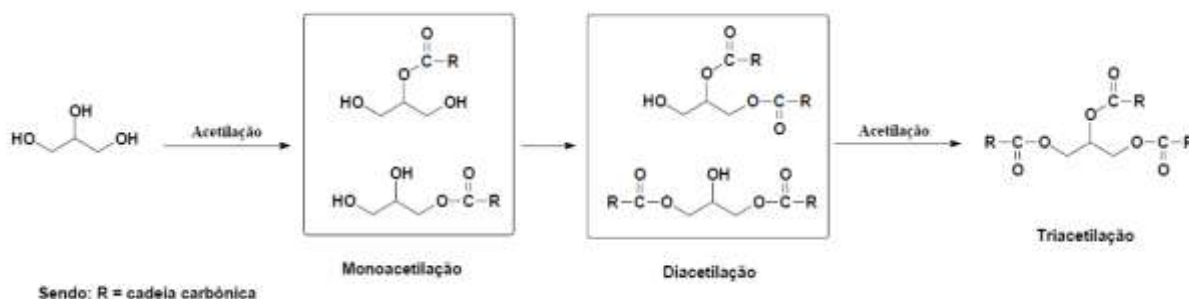
O glicerol é o tipo de monômero apropriado para processos de formação de polímeros, pois apresenta funcionalidade igual a três para reações de policondensação, ou seja, possui três sítios (três grupos hidroxila) que podem reagir com outras moléculas, sob condições específicas, dando origem a reações de polimerização. O glicerol pode reagir com ácidos orgânicos di-carboxílicos, dando origem a poliésteres, que são, dentre os polímeros sintéticos, os mais versáteis quanto ao uso comercial podendo dar origem a fibras (tecidos), artigos plásticos e revestimentos. Dependendo da estrutura química também podem ser biodegradáveis.

Existem na literatura alguns trabalhos citando a obtenção de poliésteres a partir do glicerol e diácidos orgânicos, a maior parte envolvendo o uso de processos catalisados por enzimas. Por exemplo, a obtenção de poliésteres e copolímeros de glicerol com ácido adípico, 1,8-octanodiol e ácido succínico, usando lípase como catalisador (IGLESIAS *et al*, 1999; KULSHRESTHA *et al*, 2005; KALLINTERI *et al*, 2005). Por outro lado, os derivados de glicerol com ácidos monocarboxílicos, genericamente denominados de glicerol funcionalizado, podem ser utilizados também como possíveis aditivos de combustíveis.

Assim, o uso eficiente do glicerol está se tornando, na atualidade, um ramo de pesquisa promissor. Os derivados de glicerol, tais como ésteres de glicerol, acetil glicerol e glicerol acetal, têm um bom potencial para a aplicação como aditivos de combustível que ajudam na diminuição de emissão de partículas, de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e emissão de aldeídos não regulados. Conforme ilustrado na Figura 2, a acetilação de glicerol contém três etapas principais, envolvendo formações consecutivas de mono, di e triacetilas por meio de reações de esterificação na presença de agentes de acetilação (SUN *et al*, 2016). Quando a acetilação é conduzida usando ácido acético (ácido monocarboxílico com 2 átomos de carbono) ou anidrido acético, forma-se monoacetina, diacetina e triacetina. Entretanto, outros ácidos monocarboxílicos

com cadeias carbônicas maiores podem ser usados, originando diferentes derivados do glicerol, cujas propriedades ainda devem ser exploradas.

Figura 2. Esquema mostrando as etapas de mono, di e triacetilação em reações de acetilação do glicerol com ácidos monocarboxílicos.



Material e Métodos

Todas as reações foram conduzidas no laboratório da UEG, campus CCET em sistema de refluxo utilizando um reator do tipo Kettle de 1,0 L, com um tubo de Dean Stark acoplado. As proporções utilizadas para conduzir os experimentos tiveram como base 25 mL de glicerol. Para a reação de policondensação entre o glicerol e o ácido hexanodióico foram adicionados ao sistema os 25 mL de glicerol, 49,48 g de ácido hexanodioico e 0,315g de catalisador acetilacetionato de manganês. O sistema reacional foi aquecido em manta aquecedora mantendo a temperatura em até 200 °C. O aquecimento aconteceu até que fosse observada completa reação, ou seja, até que toda a matéria-prima, que antes era líquida se tornasse borrachosa. Com esse produto foram realizadas análises por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV), usando um espectrômetro Spectrum Frontier (PerkinElmer).

Para a reação de condensação entre o glicerol e o ácido hexanóico, foram adicionados ao sistema os 25 mL de glicerol, 39,7g de ácido hexanóico e 0,315g do catalisador acetilacetionato de manganês. O sistema reacional foi aquecido em manta aquecedora mantendo a temperatura em até 200 °C. O aquecimento foi mantido por 12 horas, até se observar a diminuição da coleta de água. Com esse produto (glicerol funcionalizado) foram realizadas análises por espectroscopia

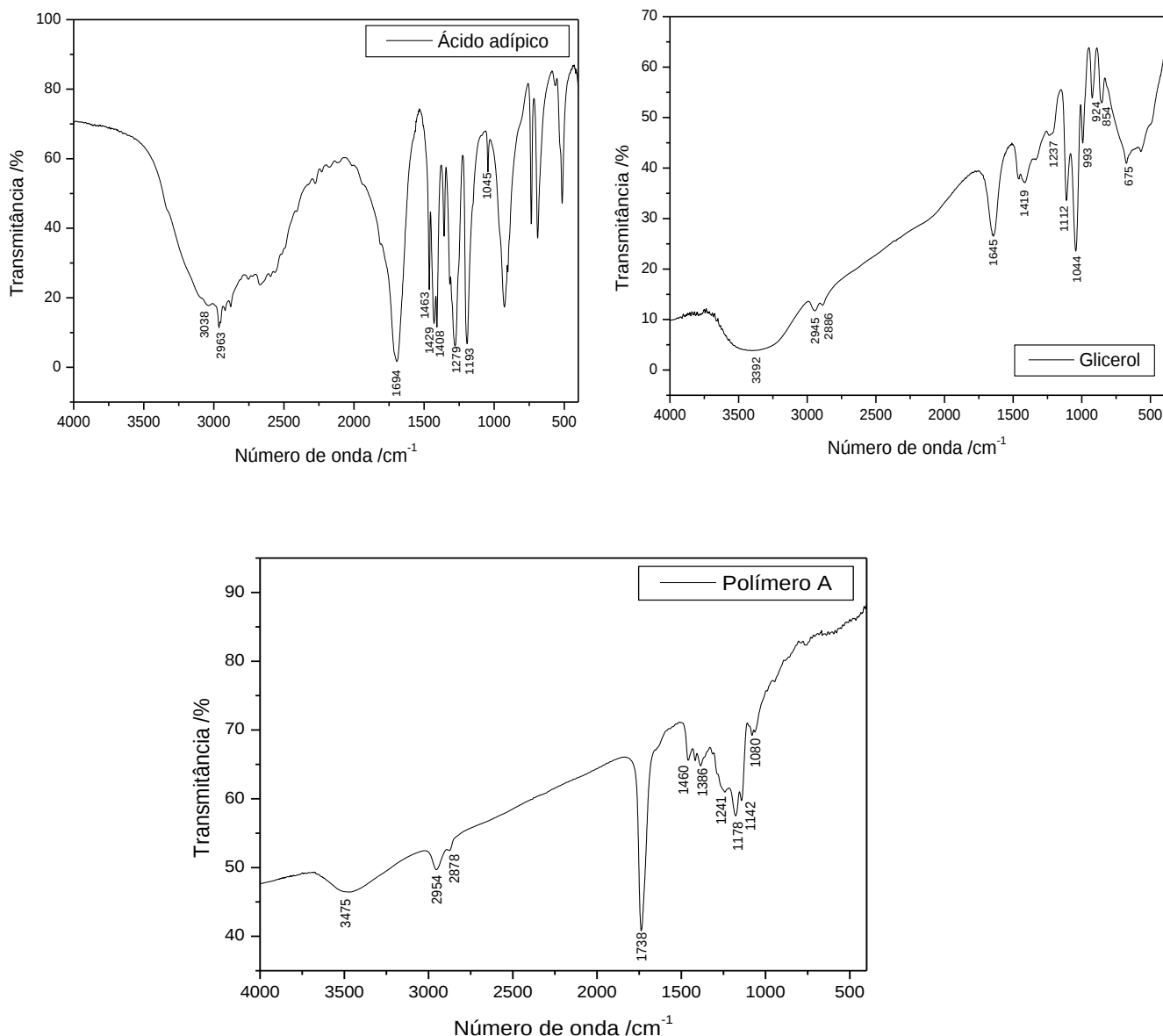


vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).

Resultados e Discussão

A reação de policondensação do glicerol com o ácido hexanodioico originou um produto borrachoso amarronzado sugerindo a formação do poliéster reticulado. A Figura 3 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ácido hexanodioico, do glicerol e da amostra, denominada Polímero A. 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 . A banda de absorção em 1419 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular -CH_2 . As absorções em 1112 e 1044 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O de álcool secundário e primário, respectivamente (STUART, 2004). O espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido hexanodioico mostra uma banda em 3038 cm^{-1} correspondente ao estiramento O—H do ácido carboxílico. A absorção em 1694 cm^{-1} deve-se ao estiramento C=O do grupo carboxílico. Essas foram as absorções utilizadas como referência para ocorrência das reações de esterificação (STUART, 2004). O espectro vibracional de absorção no infravermelho do produto da reação entre o glicerol e o ácido hexanodioico (polímero A), mostra a banda larga de absorção centrada em 3475 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O—H de ácido carboxílico. O pico em 1738 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C=O, sendo observado um deslocamento quando comparado ao mesmo no ácido hexanodioico (estiramento entre $1690\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), indicando a formação do grupo éster. A absorção em 1241 corresponde a ligação C—O de éster, corroborando com a ocorrência de esterificação (STUART, 2004).

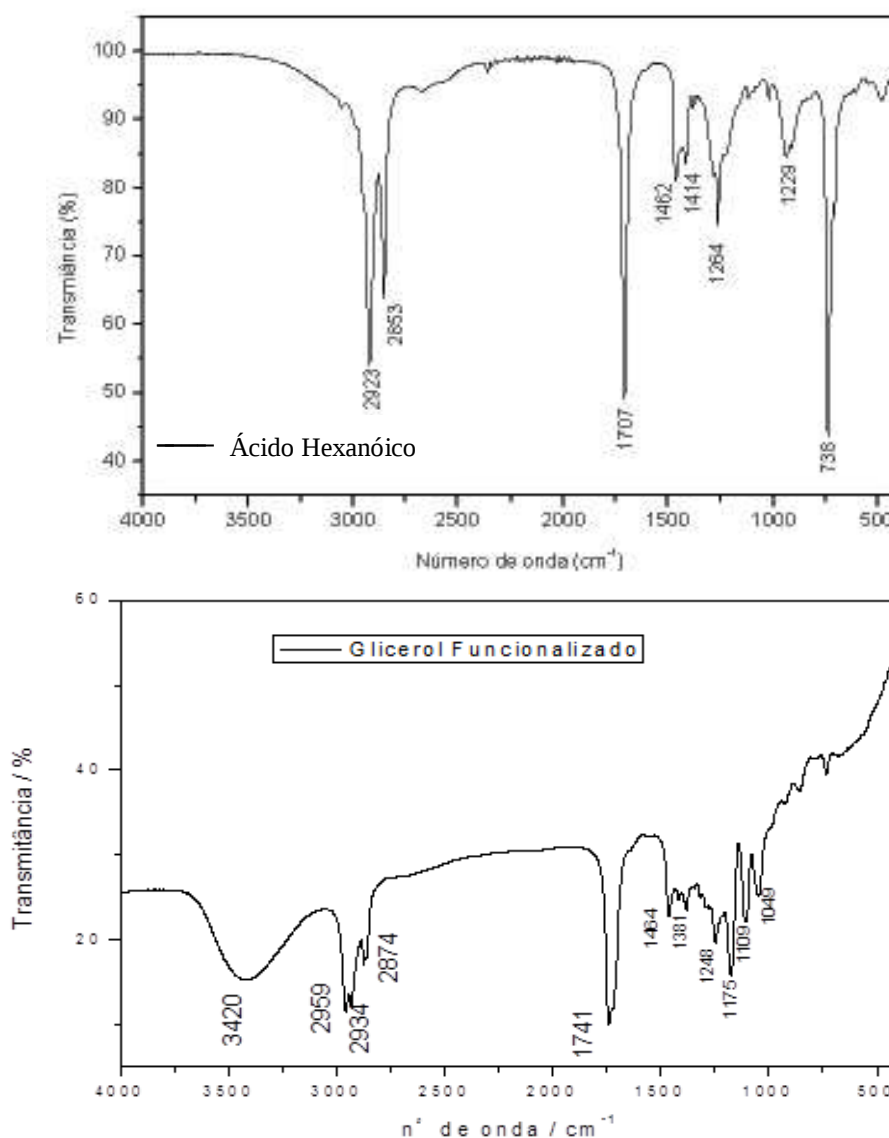
Figura 3. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho dos reagentes, ácido adípico e glicerol, e do produto da reação.



Como resultado da reação de funcionalização, foi obtido um líquido viscoso de cor marrom amarelado. A figura 4 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ácido hexanóico e do glicerol funcionalizado. O espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido hexanóico mostra picos de absorção bem característicos como o de 738 cm^{-1} , atribuído à rotação dos metilenos da cadeia carbônica, os picos em 2923 e 2853 cm^{-1} , foram atribuídas ao modo de

estiramento C-H (STUART, 2004). O ácido é caracterizado pelo estiramento em 1707 cm^{-1} , da ligação C=O do grupo carboxílico (STUART, 2004). O diagrama do produto da reação, denominado glicerol funcionalizado, mostra as bandas características de absorção de grupamentos O—H de álcoois na região de 3420 cm^{-1} , indicando que ainda há a presença de hidroxilas do glicerol. O deslocando da absorção C=O de 1707 cm^{-1} no ácido para 1741 cm^{-1} , indica que houve a formação do grupo éster, confirmando a ocorrência da reação (STUART, 2004).

Figura 4. Espectro vibracional de absorção do infravermelho do ácido hexanóico e do glicerol funcionalizado



REALIZAÇÃO

PRO
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

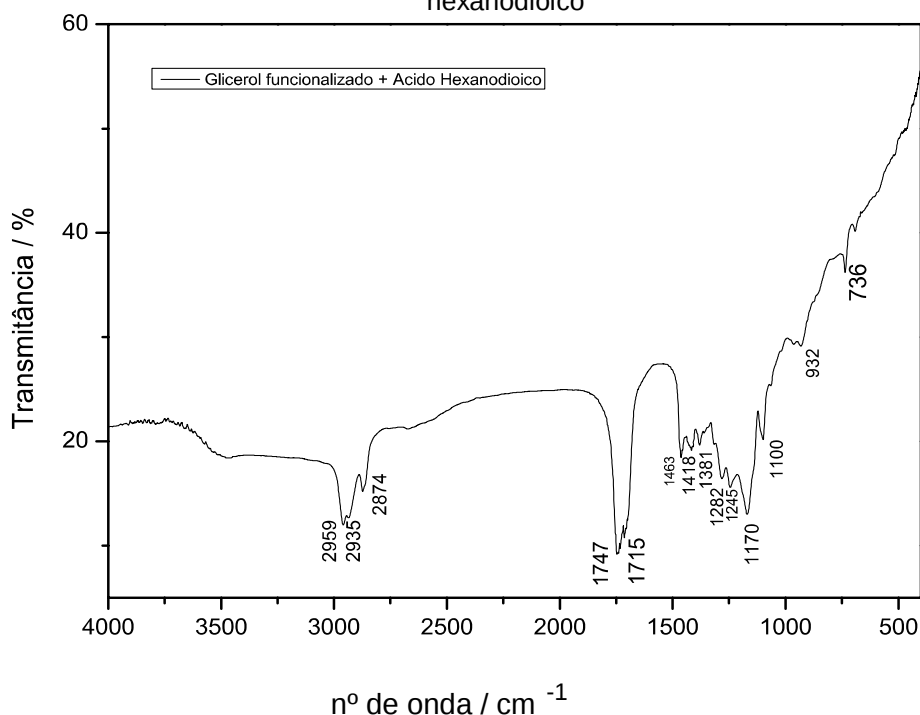
PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás

A figura 5 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do produto da reação do glicerol funcionalizado com o ácido hexanodióico. Nota-se que a banda de absorção relacionada às hidroxilas na faixa de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ foi reduzida o que indica que a esterificação ocorreu em praticamente todas as hidroxilas do glicerol. (STUART. 2004)

Figura 5. Espectro vibracional de absorção do infravermelho do glicerol funcionalizado + ácido hexanodióico



Considerações Finais

Por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível confirmar a formação de poliésteres reticulados a partir da reação do glicerol com o ácido hexanodioico. Durante a etapa de funcionalização, foi notado através da análise por infravermelho que houve a esterificação do glicerol e a formação do produto desejado. Além disso foi possível realizar as reações de policondensação da mistura de glicerol funcionalizado mais ácido hexanodioico em que se originou duas fases, uma constituída de material borrachoso e outra de um líquido viscoso. A fase borrachosa foi atribuída à formação de poliéster reticulado, e a fase viscosa à formação de poliéster não reticulado de baixa massa molar.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás pela concessão da bolsa PIBIT.

Referências

- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANISHASHIN, N.; **Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews***, p. 1164–1173, 2015.
- ATAYA, F.; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M.; **Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. *Energy & Fuels***, vol. 21, p. 2450-2459, 2007.
- CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C.; **Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy***, vol. 31, p. 563–568, 2007.
- CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R.; **Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by H NMR. *Fuel Processing Technology***, p. 99–104, 2015.
- DeMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M.; **Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin***, vol. 54, p. 894–904, 2007.
- FARAHANI, S. K.; HALEK, F. S.; HOSSEINI, S. M.; **Physico-chemical characterization, morphology and performance of polyethersulfone based membrane for glycerol removal from biodiesel produced through transesterification of waste cooking oils. *Korean J. Chem. Eng.***, p. 2097-2102, 2015.
- GARLAPATI, K.; SHANKAR, U.; BUDHIRAJA, A.; **Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial. *Biotechnology Reports***, p. 9–14, 2016.



IGLESIAS, L. E.; FUKUYAMA, Y.; NONAMI, H.; ERRA-BALSELLS, R.; BALDESSARI, A.; **A simple enzymatic procedure for the synthesis of a hydroxylated polyester from glycerol and adipic acid**, *Biotechnology Techniques*, vol. 13, p. 923–926, 1999.

KULSHRESTHA, A. S.; GAO, W.; GROSS, R. A.; **Glycerol Copolyesters: Control of Branching and Molecular Weight Using a Lipase Catalyst**. *Macromolecules*, vol. 38, p. 3193-3204, 2005.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A.; **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 475–493, 2013.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; GAETANO, D.; AGREDA, G.; **Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, p. 5113-5121, 2007.

STUART, Barbara. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals Applications**. EUA: WILEY, 2004. 244 p

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.; **Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process**, *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, p. 569–575, 2007.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A.; **Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters**. *Industrial Crops and Products*, p. 141–147, 2015.