



Investigação das reações de funcionalização do glicerol com o ácido mirístico

Érica Lima de Oliveira¹(PG)*, Olacir Alves Araújo¹(PQ), Maísa Borges Costa¹(PQ)

*ericadeoliveira17@hotmail.com

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

Resumo: Fontes de energia renováveis, como os biocombustíveis tem ganhado atenção por causarem menos danos ambientais quando comparados aos combustíveis fósseis. No processo de produção do biodiesel o glicerol é o principal subproduto, correspondendo a 10% em massa, podendo gerar custos adicionais e inviabilizar economicamente a utilização do biodiesel. Dessa forma, torna-se necessário buscar aplicações para esse subproduto garantindo-lhe valor agregado. Uma alternativa é a esterificação do glicerol para aplicação como aditivo de combustíveis e como precursor na síntese de poliésteres. No presente trabalho investigou-se as reações de esterificação do glicerol com o ácido mirístico (tetradecanóico), variando os parâmetros: catalisador, pressão e temperatura. Por meio da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho pode-se constatar a formação do éster e resíduos dos reagentes. A análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de degradação das amostras foram maiores do que a dos reagentes além de indicar a presença de resíduos, corroborando os resultados da espectroscopia de infravermelho. Os resultados mostraram que houve a reação de esterificação, sendo possível obter o glicerol funcionalizado com ácido mirístico, havendo a necessidade de ajustar alguns parâmetros de síntese, como pressão e temperatura, para que a reação seja completa.

Palavras-chave: Esterificação. Glicerol. Ácido Tetradecanóico.

Introdução

Fontes de energia renováveis, em especial os biocombustíveis, tem ganhado atenção, principalmente por minimizarem efeitos relacionados a poluição do meio ambiente, que são agravados em parte pela utilização de combustíveis fósseis. Um material que tem se destacado nessa área é o biodiesel, que é produzido a partir de óleos de origem vegetal e animal através de reações de esterificação (FAROBIE, MATSUMURA, 2017; BUDŽAKI *et al.*, 2017; PRADIMA *et*



et al., 2017). Essa técnica resulta em um produto semelhante ao biodiesel convencional, e como principal subproduto, o glicerol, que constitui cerca de 10% da massa total da produção (BUENO *et al.*, 2015; FAROBIE, MATSUMURA, 2017; KHANDAYA *et al.*, 2017).

A quantidade de glicerol produzido vem aumentando, resultando na saturação no mercado, causando sua desvalorização (QUISPE *et al.*, 2013). O descarte do glicerol a partir do biodiesel é outra preocupação, pois a presença de metanol, entre outras substâncias, em alguns casos elevada, o caracteriza como prejudicial ao meio ambiente, sendo necessárias etapas de tratamento dos resíduos (PRADIMA *et al.*, 2017).

A valorização do glicerol que é coproduzido com o biodiesel tem o potencial de melhorar a viabilidade econômica deste (ABAD, TURON, 2012). Dessa forma, torna-se importante buscar novas aplicações que forneçam valor agregado ao respectivo subproduto. Uma alternativa é baseada na produção de substâncias com aplicação como aditivos de combustíveis (SILVA *et al.*, 2010; KARINEN, KRAUSE, 2006). Outra opção é a produção de polímeros, principalmente poliésteres, utilizando ácidos orgânicos (BUENO *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2017; VALERIO *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2006; WYATT, 2012).

Este trabalho justifica-se da necessidade do desenvolvimento de estratégias que transformem o glicerol coproduzido com o biodiesel em um produto de maior valor agregado. Métodos que incluam glicerol na constituição de combustíveis e/ou sua transformação em um material com maior aplicabilidade, são promissores, pois, o desenvolvimento de novos materiais ou o aperfeiçoamento dos já existentes, é uma importante estratégia para tornar o biodiesel um combustível economicamente viável. Em se tratando da produção de biodiesel, diminuir a quantidade de resíduos resulta na redução de gastos. Este projeto apresenta possibilidades para otimizar esse cenário, por meio da obtenção de novos materiais que agreguem valor à cadeia produtiva do biodiesel.

Material e Métodos



As reações de condensação entre o glicerol e o ácido mirístico foram realizadas em um reator tipo Kettle de 1,0 L, acoplado a um triângulo de Perkin, sob pressão reduzida. As sínteses também ocorreram em pressão atmosférica utilizando-se um tubo de Dean Stark, um soprador térmico e um condensador de bolas. A estes sistemas foram adicionadas quantidades pré-determinadas de glicerol, ácido e catalisador. As quantidades de ácido e catalizador foram calculadas em relação à 30 mL de glicerol. O sistema reacional foi aquecido ao limite de 230 °C. A reação de condensação pode ser evidenciada por meio da eliminação de água.

O procedimento foi realizado com as seguintes variações:

- Proporção molar entre glicerol: ácido mirístico em 1:1;
- Catalisadores: Acetil-acetonato de manganês e ácido sulfúrico;
- Teor de catalisador: 0,1 e 0,2% em relação a massa de ácido.

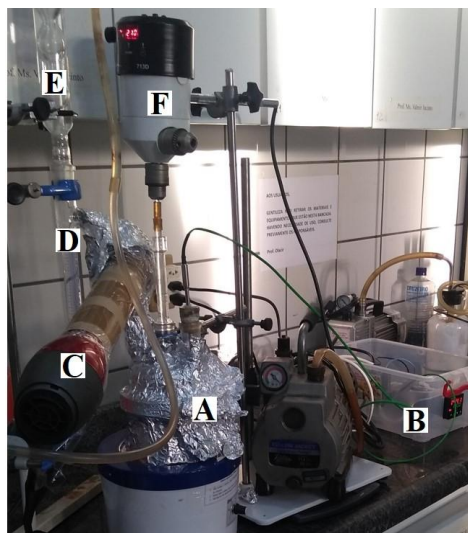
Para caracterização dos produtos foram utilizados a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). As análises em FTIR foram realizadas em espectrômetro Frontier FT-IR 1605, Perkin Elmer e as amostras foram dispersas em KBr. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, com variação de temperatura de 25 °C a 500 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de gás nitrogênio a 20 mL min⁻¹.

Resultados e Discussão

As reações de condensação do glicerol com o ácido mirístico são evidenciadas pela eliminação de água que deve ser recolhida durante esse processo. Como até o presente momento não foram encontradas condições reacionais para o ácido usado neste trabalho foi necessário desenvolver uma rota de síntese, e por meio de várias tentativas o melhor sistema obtido consiste em um agitador mecânico acoplado ao reator Kettle, um controlador de temperatura NOVUS 1200 monitorando e controlando a temperatura do sistema reacional e um soprador térmico fornecendo calor ao tubo de Dean Stark para facilitar a eliminação de água do sistema, cuja fotografia é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Fotografia do sistema reacional para síntese de funcionalização do glicerol.

A – Reator de Kettle; B – Controlador de temperatura; C – Soprador térmico; D –
Tubo de Dean Stark; E – Condensador; F – Agitador mecânico.



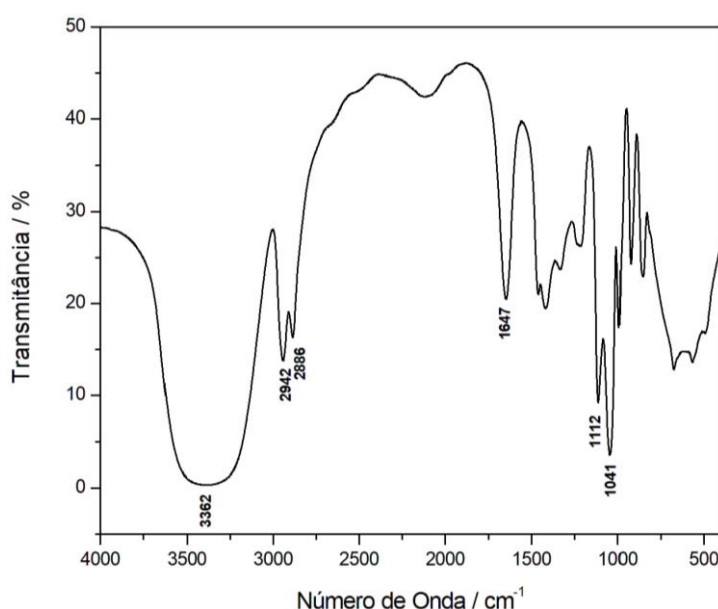
As condições usadas nas sínteses de funcionalização do glicerol com ácido mirístico estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais das sínteses de funcionalização do glicerol com ácido mirístico.

Síntese	Catalisador	Pressão	Tempo / min	Temperatura / °C	Outros
1	Mn(CH ₃ COO) ₂	Atm	-	-	-
2	Mn(CH ₃ COO) ₂	Atm	790	180 - 210	-
3	Mn(CH ₃ COO) ₂	Reduzida	900	170	-
4	Mn(CH ₃ COO) ₂	Reduzida	780	170	-
5	H ₂ SO ₄	Reduzida	480	160 - 210	-
6	H ₂ SO ₄	Atm	930	210 - 250	Agitação
7	Mn(CH ₃ COO) ₂ 0,2%	Atm	-	>210°C	Agitação
8	Mn(CH ₃ COO) ₂ 0,2%	Atm	320	160 - 200	Agitação e soprador
10	Mn(CH ₃ COO) ₂ 0,2%	Atm	470	150 °C	Agitação, soprador e controlador de temperatura

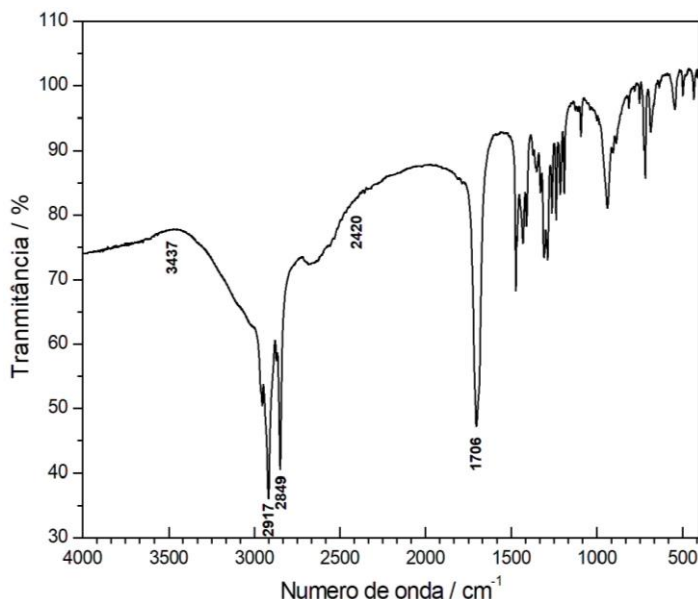
A Figura 2 apresenta o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier do glicerol. Observa-se os valores de número de onda das principais bandas de absorção do glicerol. A banda larga centrada em 3362 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas. As bandas em 2942 e 2886 cm^{-1} são características do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H. As bandas de absorção em 1112 e 1041 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-O de álcoois saturados secundário e primário, respectivamente, e a banda em 1647 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação O-H (PAVIA *et al.*, 2013).

Figura 2: Espectro de infravermelho do glicerol



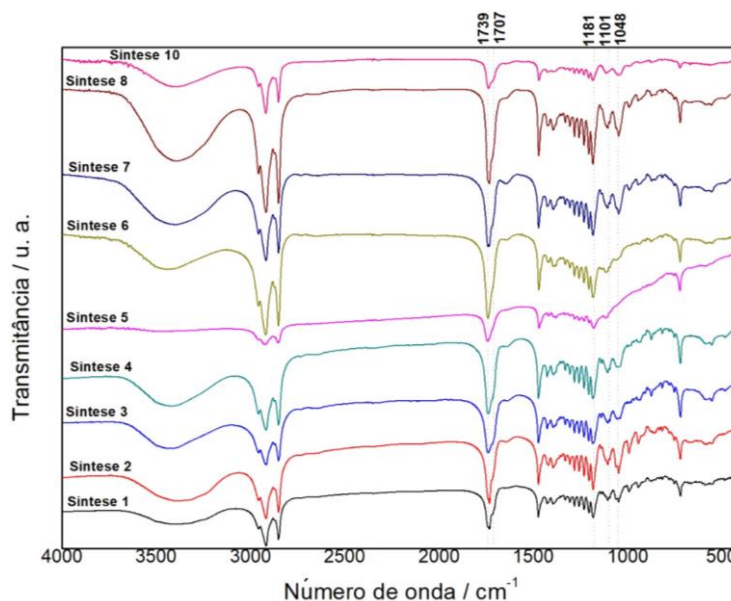
A Figura 3 apresenta o espectro vibracional de absorção no infravermelho do ácido mirístico. Observa-se uma banda larga na faixa de 3468 a 2305 cm^{-1} característica do estiramento O-H do grupo carboxílico. Na região de 2963 e 2923 cm^{-1} , são encontradas as bandas de absorção de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H. A banda em 1706 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O de ácido carboxílico, e foi usada como referência para constatar se a funcionalização ocorreu, pois o produto esperado é um éster, que apresenta a banda dessa absorção deslocada para maior número de onda (PAVIA *et al.*, 2013).

Figura 3: Espectro de infravermelho do ácido mirístico.



A Figura 4 apresenta os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos produtos obtidas nas sínteses. O espectro do produto da síntese 9 foi omitido pois a reação não ocorreu. Observa-se em todos os espectros que a banda do estiramento C=O foi deslocada para 1739 cm^{-1} quando comparado com o mesmo estiramento no espectro do ácido mirístico, o que evidencia a formação do grupo éster. No entanto, observa-se ao lado desta banda um ombro em 1707 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento C=O de ácido carboxílico, indicando a presença de ácido que não reagiu. Percebe-se também a banda larga centrada em 3400 cm^{-1} característica do estiramento O-H de álcool, esse fato dá indícios da existência de glicerol que não reagiu e/ou hidroxilas que não foram funcionalizadas. Observa-se que nos espectros dos produtos das sínteses 3, 4, 5 e 6 ocorreu inversão das intensidades das bandas em 1101 e 1048 cm^{-1} quando comparado ao espectro do glicerol. Estas bandas são atribuídas ao estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente, sugerindo que a funcionalização ocorre preferencialmente nos grupos hidroxilas primários.

Figura 4: Espectros de infravermelho dos produtos obtidas nas sínteses de funcionalização do glicerol com ácido mirístico.



A Figura 5 apresenta as curvas termogravimétricas do glicerol, do ácido mirístico e produtos de algumas sínteses. Na Tabela 2 são apresentadas as temperaturas e os percentuais de perda de massa em cada estágio, as siglas GFAM representa “Glicerol Funcionalizado com Ácido Mirístico”. A Figura 6 apresenta as derivadas das curvas termogravimétricas (dTG).

Figura 5: Curvas termogravimétricas do glicerol, ácido mirístico e produtos das sínteses 4, 6 e 7.

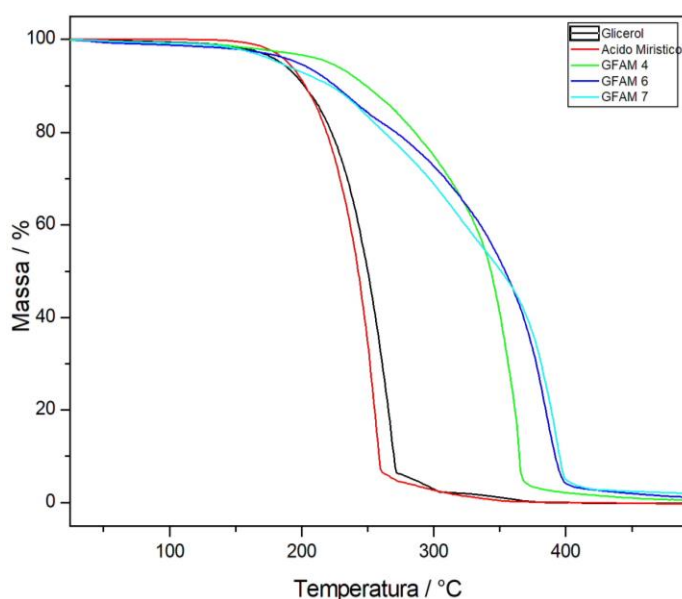


Figura 6: Derivadas das curvas termogravimétricas do glicerol, ácido mirístico e produtos das sínteses 4, 6 e 7.

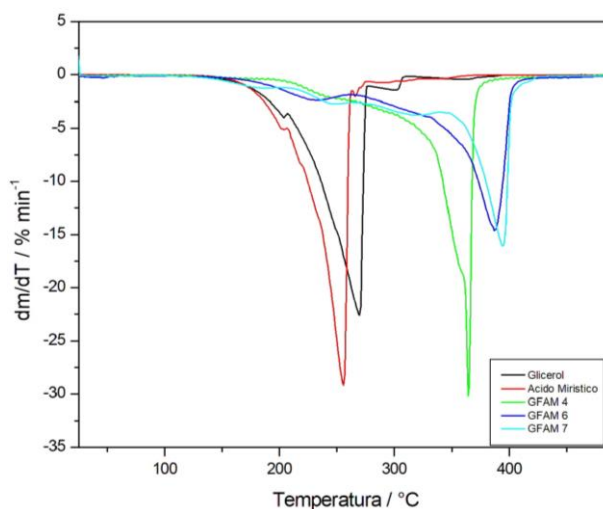


Tabela 2: Temperatura e percentuais de perda de massa das amostras analisadas por termogravimetria.

Amostra	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4	
	T/ °C	P / %	T/ °C	P / %	T/ °C	P / %	T/ °C	P / %
Glicerol	146-276	92 %	276-309	4 %	340-397	2 %	-	-
Ácido mirístico	142-278	95 %	278-495	4 %				
GFAM 4	175-397	95,3 %						
GFAM 6	155-262	16 %	262-328	19 %	328-420	60%		
GFAM 7	131-206	7 %	206-265	13 %	265-343	26%	343-425	50 %

T =Faixa de temperatura de perda de massa; P = percentual de perda de massa.

A inclinação das curvas termogravimétricas do glicerol e do ácido mirístico mostram uma alta taxa de perda de massa, indicado que o evento térmico está associado à volatilização das amostras. A temperatura de velocidade máxima de volatilização do glicerol foi de 269 °C e de 256 °C para o ácido mirístico. As temperaturas de máxima velocidade de decomposição dos produtos aumentaram quando comparado aos reagentes, sendo de 364 °C, 387 °C e 394 °C para as amostras GFAM 4, 6 e 7 respectivamente, indicando que houve a formação de uma nova substância. A amostra GFAM 4 apresentou apenas uma etapa de perda de massa em temperatura superior à dos reagentes, isso sugere que houve a formação de um único produto e a ausência de resquícios de reagentes, isso é confirmado



pelo espectro de infravermelho, devido à ausência da banda em 1706 cm^{-1} do ácido mirístico. Observa-se no espectro a presença das bandas características do glicerol e a inversão das intensidades das absorções em de estiramento C-O de álcool primário e secundário, 1048 e 1101 cm^{-1} , respectivamente, sugerem que a funcionalização ocorreu preferencialmente nas hidroxilas primárias. Nas curvas das amostras GFAM 6 e 7 ocorreram quatro etapas de perda de massa com valores de temperatura próximos. A primeira é atribuída à perda de água não eliminada durante a síntese, a segunda é atribuída ao glicerol e/ou ácido, pois no espectro de infravermelho dessas amostras há a presença de um ombro em aproximadamente 1706 cm^{-1} , correspondente a ácido que não reagiu. A terceira e quarta podem ser atribuídas a diferentes produtos, cuja esterificação pode ter ocorrido nas hidroxilas primárias e secundária.

Considerações Finais

Os resultados indicam que o houve a funcionalização do glicerol com o ácido mirístico, sendo necessário desenvolver uma rota sintética que otimize algumas variáveis, principalmente o tempo e a temperatura de síntese, para que a reação seja completa.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Referências

- ABAD, S.; TURON, X. **Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites: Focus on polyunsaturated fatty acids**. Biotechnology Advances, 30, 733–741, 2012.
- BUDŽAKI, S.; MILJIĆ, G.; TIŠMA, M.; SUNDARAM, S.; HESSEL, V. **Is there a future for enzymatic biodiesel industrial production in microreactors?** Applied Energy, 201, 124–134, 2017.
- BUENO, L.; TORO, C.; MARTÍNA, M. **Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid**. Chemical Engineering Research and Design, 93, 432–440, 2015.

- FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. **State of the art of biodiesel production under supercritical conditions**. Progress in Energy and Combustion Science, 63, 173-203, 2017.
- HE, Q. S.; MCNUTT, J.; YANG, J. **Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 71, 63–76, 2017.
- KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. **New biocomponents from glycerol**. Applied Catalysis A: General, 306, 128–133, 2006.
- KHANDAYA, W. A.; OKOYEA, P. U.; HAMEEDA, B. H. **Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium–oil palm ash zeolite**. Energy Conversion and Management, 151, 472–480, 2017.
- PRADIMA, J.; KULKARNI, M. R.; ARCHNA. **Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production**. Resource-Efficient Technologies, 2017.
- 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, 27, 475–493, 2013.
- SILVA, P. H. R.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. **Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel**. Bioresource Technology, 101, 6225–6229, 2010.
- TANG, J.; ZHANG, Z.; SONG, Z.; CHEN, L.; HOU, X.; YAO, K. **Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol**. European Polymer Journal, 42, 3360–3366, 2006.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning.
- 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, 78, 141–147, 2015.
- WYATT, V. T. **Lewis Acid-Catalyzed Synthesis of Hyperbranched Polymers Based on Glycerol and Diacids in Toluene**. Journal of the American Oil Chemists' Society, 89, 313-319, 2012.