

Investigação das reações de condensação do glicerol com o ácido esteárico

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

*fabyana.soares@ifto.edu.br

1. Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo – Programa de Doutorado em Química.

Resumo: Devido a crescente preocupação mundial com a melhoria do meio ambiente por meio da diminuição de gases tóxicos, têm-se aumentado a produção e utilização de biodiesel. Apesar da indústria utilizar parte do glicerol gerado na produção de biodiesel ainda existem grandes quantidades estocadas sem uma destinação final. Devido a isso, novas alternativas para sua utilização estão sendo estudadas, dentre elas a esterificação do glicerol e a sua utilização como aditivo de combustíveis e como precursor na síntese de poliésteres, uma alternativa promissora para valorização deste subproduto. Este trabalho visou investigar as reações de condensação do glicerol utilizando ácido esteárico em diferentes proporções. Os produtos obtidos foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. Os resultados obtidos através da análise gravimétrica mostraram que os produtos obtidos apresentaram uma estabilidade térmica maior que os materiais de partida. A caracterização da amostra evidenciou que houve a esterificação do glicerol, porém ainda existe a necessidade de otimização das condições reacionais a fim de aumentar o rendimento de produtos.

Palavras-chave: Glicerina, Esterificação, Subproduto.

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, ou ceras. Sua estrutura química é aquela de um éster alquílico de ácidos graxos. 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. (MAHMUDUL *et al*, 2017; ASSIS, *et al*, 2018, FARIA, *et al*, 2018; TIPACHAN *et al*, 2017, MANSIR e YUN HIN, 2017).

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 produzido. (PEITER, *et al.*, 2016) O glicerol que recebe o nome comercial glicerina, é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e clorofórmio. (APOLINÁRIO; PEREIRA; FERREIRA, 2012)

Dentre as novas aplicações do glicerol no Brasil, tem-se a produção de propeno, utilizado na produção de polipropileno, que encontra utilização na indústria de automóveis, eletrodomésticos, produção de seringas descartáveis, fraldas, embalagens para alimentos, entre outros. (MOTA e PESTANA, 2011)

Outras opções para a utilização do glicerol incluem, 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. (ROSA, *et al.*, 2011)

A esterificação do glicerol consiste na sua conversão em ésteres de glicerol podendo ser mono, di ou tri-ésteres. A adição de ésteres de glicerol no diesel visa melhorar sua cetanagem, uma vez que o aumento de aditivos melhora o desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor. (MOTA, *et al.*, 2009) Assim, o uso eficiente do glicerol está se tornando, na atualidade, um ramo de pesquisa promissor. Nesse sentido, os processos de esterificação para a síntese de aditivos de combustíveis são considerados como vias promissoras para a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado.

Ácidos monocarboxílicos com cadeias carbônicas variando de 2 a 10 átomos de carbono serão usados para funcionalizar o glicerol, por meio de catálise



ácida, originando compostos aqui, genericamente, denominados de glicerol funcionalizado.

Material e Métodos

Reação de condensação entre o glicerol e o ácido esteárico (funcionalização)

Nas reações de condensação entre o glicerol e o ácido esteárico foi utilizado um reator tipo Kettle de 1,0 L, acoplado um tubo de Dean Stark e um condensador de bolas, em pressão atmosférica. O condensador de bolas foi resfriado usando um banho de gelo, auxiliado por uma bomba submersa para fontes e aquários HBO 300 para gerar o refluxo. A estes sistemas foram adicionadas quantidades pré-determinadas de glicerol, ácido esteárico e catalisador. O cálculo da quantidade dos reagentes teve como parâmetro 25,0 mL de glicerol. O sistema reacional foi aquecido, em manta aquecedora, delimitando o limite máximo de 200 °C, mantendo nestas condições o tempo necessário para que a reação de condensação ocorresse. A reação de condensação foi evidenciada por meio da eliminação da água. As sínteses foram realizadas com as condições reacionais indicadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais para funcionalização do glicerol.

Amostra	Pressão	Temperatura °C	Catalisador	Proporção Glicerol/Ácido	Tempo/ min
1	atm	160 - 180	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1 : 1	250
2	atm	160-180	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1 : 0,75	250

O catalisador foi utilizado com teor de 0,1% em relação a massa do ácido monocarboxílico. As reações se processaram através de agitação constante.

Caracterização da amostra

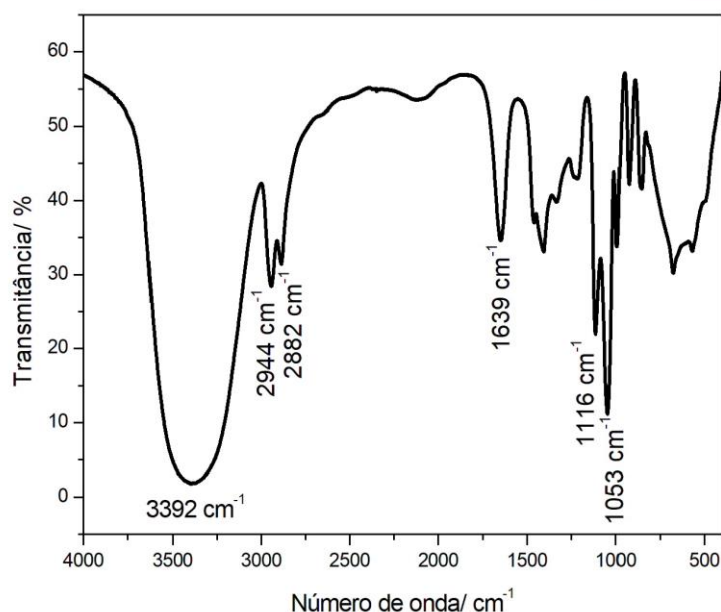
As amostras obtidas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho usando um espectrômetro de infravermelho Frontier Perkin Elmer no campus CCET-UEG
- Termogravimetria, usando o equipamento Termogravimetric Analyser Pyris 1, Perkin Elmer;

Resultados e Discussão

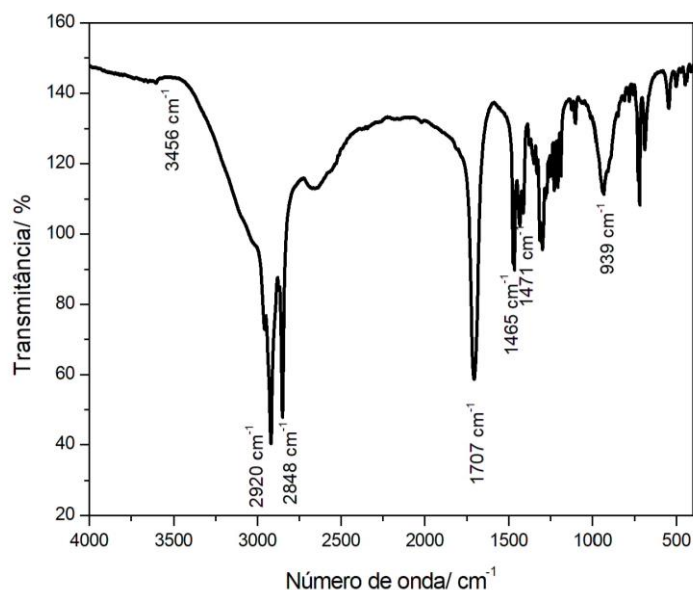
Para preparação das amostras do glicerol funcionalizado utilizou-se glicerina comercial e ácido esteárico e como catalisador acetil acetato de manganês. A fim de se avaliar as melhores condições reacionais, variou-se a proporção de ácido em relação ao glicerol. As proporções foram de 1:1 e 1:0,75, enquanto que o catalisador foi mantido 0,1% em relação ao ácido esteárico. A reação foi realizada a pressão atmosférica. Durante o processo reacional foi possível a coleta de água no tubo de Dean Stark, o que é um indicativo que a reação esteja se processando. Ao final de cinco horas de reação e um período de repouso obteve-se uma amostra com a aspecto de cera. As amostras obtidas foram submetidas a análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e termogravimetria. A Figura 1 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do glicerol. O espectro apresenta uma banda de absorção alargada em 3392 cm^{-1} característica do estiramento de O-H, aparecem duas bandas em 2944 cm^{-1} e 2882 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H dos carbonos sp^3 , em 1639 cm^{-1} observa-se uma banda característica da deformação angular da ligação O-H, ainda podem ser observadas as bandas 1116 e 1053 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação C-O de álcoois saturados secundário e primário respectivamente.

Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do glicerol obtido por dispersão em KBr.



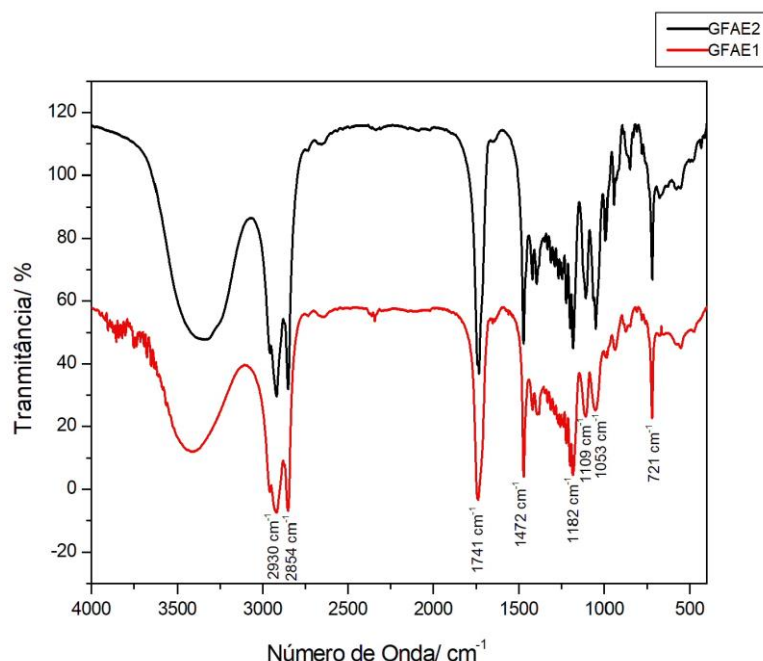
A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do Ácido Esteárico. O espectro apresenta uma banda em 3456 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Em 2920 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} característica do estiramento das ligações C-H. A banda 1707 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico. Pode ainda ser observada uma banda em 1465 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico de CH_2 e estiramento assimétrico de CH_3 , em 1417 cm^{-1} aparece a banda de combinação do estiramento C-O e de deformação angular de OH. A banda em 939 cm^{-1} é característica da deformação angular da ligação O—H. A banda 1707 foi utilizada como uma referência para observar a funcionalização do glicerol, uma vez que o produto é um éster esta banda sofre um deslocamento para valores maiores, pois a presença de grupos retiradores de elétrons aumenta a frequência de absorção da ligação C=O (BARBOSA, 2013).

Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido esteárico obtido por dispersão em KBr.



A Figura 3 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do glicerol funcionalizado na proporção 1:1 (GFAE1) e do glicerol funcionalizado na proporção 1:0,75 (GFAE2). O espectro vibracional na proporção 1:1 apresenta uma banda alargada na região de 3681 a 3098 cm^{-1} característica do estiramento de O-H, pode-se observar as bandas 2930, 2854 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H dos carbonos sp^3 , ainda em 1472 cm^{-1} e 721 cm^{-1} referentes a deformação angular das ligações $-\text{CH}_2$. Em 1741 cm^{-1} aparece uma banda intensa que é atribuída ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$. O deslocamento dessa banda em relação ao ácido esteárico evidencia a presença de um éster. Em 1182 cm^{-1} pode ser visto uma banda característica do estiramento de C-O do éster. Observa-se duas bandas em 1109 e 1053 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-O de álcoois saturados, a presença destas bandas indica que a esterificação não ocorreu em todas as hidroxilas.

Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho obtido por dispersão em KBr das amostras de glicerol funcionalizado.



A Tabela 2 mostra as temperaturas e os percentuais de perdas de massa para as amostras de glicerol funcionalizado.

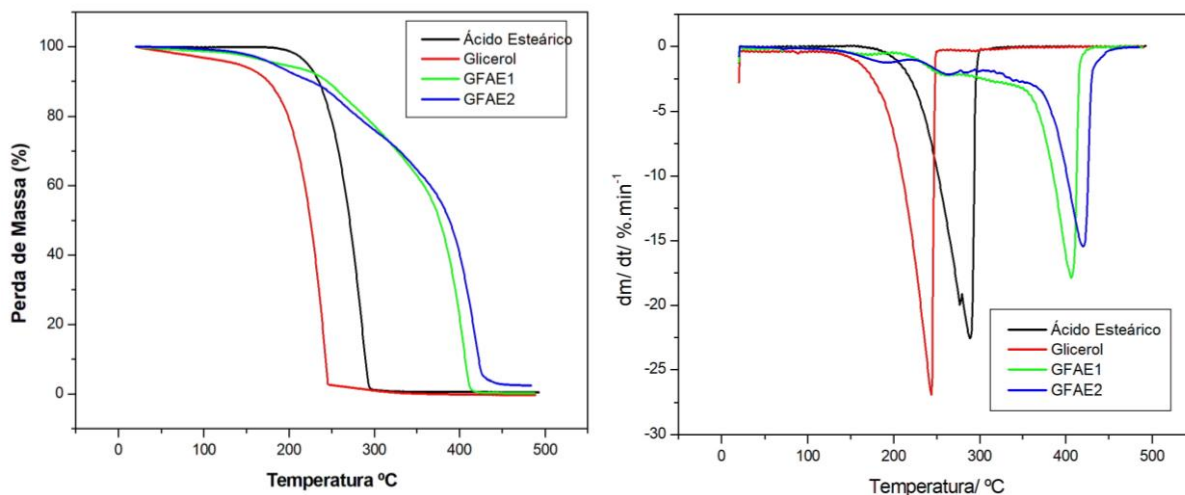
Tabela 2. Temperaturas e percentuais de perda de massa para as amostras do glicerol funcionalizado, do glicerol e do ácido esteárico

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)	T (°C)	M (%)
GFAE1	136-200	3,46	215-282	11,10	330-441	70,13
GFAE2	132-228	8,33	228-310	15,03	358-464	61,49
Glicerol	128-271	93,74	-	-	-	-
Ácido	160-313	99,00	-	-	-	-

T = faixa de temperatura; M = percentual de massa perdida

A Figura 4 (a) mostra as curvas termogravimétricas do ácido esteárico, do glicerol e das amostras de glicerol funcionalizado (GFA1 e GFA2) e a Figura 4 (b) mostra as derivadas das curvas termogravimétricas (dTG).

Figura 4. (a) Curvas termogravimétricas do ácido esteárico, do glicerol, e das amostras do glicerol funcionalizado e (b) derivadas das curvas termogravimétricas do ácido esteárico, do glicerol, e das amostras do glicerol funcionalizado.



Analisando a Figura 4 (a) pode-se observar que as curvas termogravimétricas apresentam uma inclinação pronunciada, indicando uma rápida perda de massa, que foi associada à volatilização das amostras. O glicerol apresentou uma temperatura de velocidade máxima de volatilização de 286 °C, enquanto que para o ácido esteárico foi de 242 °C. A amostra GFAE1 apresentou uma temperatura de velocidade máxima de volatilização de 404 °C e a amostra GFAE2 foi de 417°C. Observa-se que os valores de temperatura máxima de volatilização dos produtos aumentam em relação aos reagentes, mostrando que o glicerol funcionalizado apresenta uma estabilidade térmica maior do que os materiais de partida. Observando a Figura 4 (b) pode-se notar que ambas amostras apresentam três perdas de massa, a primeira perda de massa é referente a massa de água volatilizada. Observando o espectro de infravermelho das amostras pode-se notar que a banda referente ao estiramento da ligação C=O aparece como um pico único, não mostrando um pico em 1707 cm⁻¹ característica do ácido carboxílico, dessa forma pode-se inferir que a segunda perda de massa de ambas amostras está relacionada a volatilização do glicerol residual (que não reagiu) e a terceira perda de massa, que é a mais pronunciada refere-se a decomposição térmica do glicerol funcionalizado.

Considerações Finais



Pela análise dos espectros de infravermelho e análise termogravimétrica foi possível observar a formação do glicerol funcionalizado. As mudanças na proporção do ácido esteárico não apresentaram diferenças significativas na obtenção do produto. Novas proporções serão estudadas, bem como a porcentagem de catalisadores a fim de obter as melhores condições reacionais para funcionalização do glicerol. As próximas etapas do trabalho envolverão o teste do glicerol funcionalizado como aditivo de combustível, bem como reações de policondensação para obtenção de poliésteres.

Agradecimentos

À FAPEG pela concessão da bolsa. A CAO A Montadora de Veículos Ltda – Hyundai, fábrica Anápolis, através do Centro de Pesquisa de Eficiência Energética.

Referências

- APOLINARIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. F., **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**, Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense vol. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.
- ASSIS, A. E. O.; da SILVA, L. P.; ORTEGA, L. G. L.; BUENO, A. F.; **Modelo estocástico de revisão contínua para o gerenciamento de estoque de óleo vegetal na produção do biodiesel**, Brazilian Journal of Development, vol. 4, n. 6, p. 3196-3211, 2018
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 1ª Edição – 3ª Reimpressão, 189p, 2013.
- FARIA, D.; SANTOS, F.; MACHADO, G.; LOURAGA, R.; EICHLER, P.; de SOUZA, G.; LIMA, J., **Extraction of radish seed oil (*Raphanus sativus* L.) and evaluation of its potential in biodiesel production**, vol. 6, n. 4, p. 551-565, 2018.
- MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ABDUL ADAM, A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R., **Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 72, 2017.
- MANSIR, N. YUN HIN, T.; **Synthesis and characterization of solid heterogeneous catalyst for the production of biodiesel from high FFA waste cooking oil**. Bayero Journal of Pure and Applied Sciences, vol. 10, n. 1, p. 62-66, 2017.
- MOTA, C.J.A.; PESTANA, C. F. M., **Co-produtos da Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Quim., vol. 5, n. 1, p. 416-425, 2011



MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C., **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, vol. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R., **Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel**. Revista Brasileira de Energias Renováveis. vol. 5, n. 4, 2016

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. **Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA 15 a 17 de março de 2011 - Foz do Iguaçu, PR**
Volume I – Palestras

TIPACHAN, C.; PINNARAT, T.; KAJORNCHAPPUNNGAM, S., **Biodiesel Production from Unrefined Krating (Calophyllum Inophyllum) Seed Oil Using Supercritical Methanol**. CMU J. Nat. Sci., vol. 16, n. 4, 2017.