

REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS A PARTIR DO GLICEROL¹

ANA CAROLINA M. NASCIMENTO², VANESSA C. G. CAMILLO³

¹Apresentado no 7º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP: 29 de novembro a 02 de dezembro de 2016 - Matão-SP, Brasil

²Graduanda em Tecnologia em Biocombustíveis, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Campus Matão, anacmagro@gmail.com.br.

³Docente, IFSP, Campus Matão, vanesa@ifsp.edu.br

RESUMO: Atualmente existe um crescente interesse no desenvolvimento de plásticos biodegradáveis sintetizados a partir de fontes renováveis, devido à preocupação com os impactos ambientais gerados pela extração da matéria-prima para a síntese dos plásticos convencionais e suas baixas velocidades de degradação. Esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de materiais com as mesmas propriedades dos plásticos convencionais, mas que sejam biodegradados em um curto intervalo de tempo ao serem descartados no meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar polímeros a partir do glicerol oriundo da produção de biodiesel, que é uma fonte renovável, para que no futuro sejam utilizados no preparo de plásticos (bio)degradáveis. Neste trabalho pretende-se, ainda, a caracterização físico-química dos polímeros sintetizados.

PALAVRAS-CHAVE: *Biodiesel; Glicerol; Polímeros.*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS FROM GLYCEROL

ABSTRACT: Nowadays there is an increasing interest to design biodegradable plastics from renewable sources, due to the environmental impacts generated by the extraction of raw material to the synthesis of conventional plastics and their low degradation speeds, which results in the accumulation of plastic residues in the environment. Efforts have been concentrated on developing materials with the same properties of the conventional plastics and that are degraded in a short period when discarded in the environment. The purpose of this work is to synthesize new copolymers from glycerol that is a renewable source. The glycerol is a byproduct generated in the production of biodiesel from the reaction of transesterification and it has been presented as an environmental problem due to the lack of alternatives for its use.

KEYWORDS: *Biodiesel; Glycerol; Polymers.*

INTRODUÇÃO

Os plásticos mais utilizados atualmente demoram centenas ou até milhares de anos para sua decomposição quando descartados no meio ambiente. Além disso, as principais matérias-primas para o preparo desses materiais são provenientes do petróleo, cuja própria extração e refino resulta em uma grande poluição do meio ambiente. Segundo o Instituto Sólido Ambiental do Plástico a quantidade de plásticos que são descartados e se acumulam anualmente no Brasil é mais de 2 milhões de toneladas. Assim, existe atualmente uma crescente preocupação ambiental com o preparo e descarte de tais materiais.

Os plásticos (bio)degradáveis surgiram recentemente como alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pelo consumo em massa de materiais plásticos tradicionais. Atualmente, já é possível encontrar no mercado produtos comerciais rotulados como plásticos (bio)degradáveis, sendo o principal exemplo as sacolas plásticas disponibilizadas por alguns supermercados. Entretanto, o ramo de utensílios plásticos comerciais produzidos a partir de plásticos (bio)degradáveis ainda é incipiente, principalmente devido às dificuldades encontradas na obtenção de plásticos (bio)degradáveis com características físico-químicas adequadas para a sua aplicação, mas que se degrade com rapidez quando descartado no meio ambiente.

Este trabalho insere-se nesta linha de pesquisa, pois objetiva a síntese de novos copolímeros (bio)degradáveis a partir do glicerol. O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação do biodiesel, que tem sido preparado comercialmente pela reação de

transesterificação, que ocorre entre triglicerídeos e álcoois de cadeia curta (metanol e etanol) na presença de catalisadores e resulta na obtenção de biodiesel (mistura de ésteres) e glicerol.

A cada 90 m³ de biodiesel produzidos pelo processo de transesterificação são gerados 10 m³ de glicerol. Os mercados tradicionais consumidores de glicerol no Brasil têm uma capacidade limitada para a absorção do glicerol produzido como subproduto do biodiesel, de forma que está sendo gerada uma grande quantidade enorme de glicerol, que vêm causando uma considerável queda em seu preço comercial no Brasil e no mundo. Além disso, existe uma crescente preocupação com impacto ambiental que poderia ser causado com o descarte inadequado desse glicerol excedente no meio ambiente. Portanto, o processo de viabilização e de crescimento da produção de comercial do biodiesel está intimamente correlacionado ao desenvolvimento de novas fontes de consumo do glicerol.

Assim, o glicerol oriundo do biodiesel desponta como uma matéria-prima renovável para a produção de materiais plásticos com menor impacto ambiental. Além disso, neste trabalho objetiva-se a síntese de copolímeros do glicerol e poliácidos por reações de polimerização baseadas na formação de ligações do tipo éster. Tais materiais serão caracterizados, no futuro, quanto a sua (bio)degradabilidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Três reações de polimerização foram realizadas objetivando a síntese de copolímeros do glicerol. Nestas reações utilizou-se dois monômeros de partida, sendo eles o glicerol (álcool) e um poliácido (ácido succínico ou ácido cítrico ou ácido oxálico), conforme esquematizado na Figura 1(a). O método para a síntese dos copolímeros baseia-se em reações de esterificação entre os grupos hidroxila do glicerol e os grupos carboxila dos poliácidos, na presença de um agente desidratante e de um catalisador. O agente desidratante utilizado nesta reação é a diciclohexilcarbodiimida (DCC), que é convertida no processo de esterificação a diclohexiluréia (DHU), e o catalisador empregado é a 4-dimetilaminopiridina (DMAP). O procedimento para a realização da polimerização consiste em apenas uma etapa, conforme ilustrado para a *Reação 2* ilustrado na Figura 1(b).

Para isso, inicialmente preparou-se duas soluções para cada reação de polimerização: *Solução 1*: solução contendo a quantidade apresentada na Tabela 1 de DCC dissolvida em 100 mL de diclorometano seco. *Solução 2*: solução contendo as quantidades de glicerol, poliácido, DMAP apresentadas na Tabela 1 dissolvidas em 20 mL diclorometano seco.

Após a completa solubilização do poliácido, as duas soluções foram misturadas em um sistema reacional com duas entradas. Uma entrada foi fechada após a adição dos reagentes e a

outra entrada possuía um agente dessecante para evitar a formação de pressão nos sistemas e a entrada de água na mistura reacional. As reações foram mantidas sobre agitação magnética por 24 horas em temperatura ambiente.

Ao final das reações, o produto reacional foi filtrado para a remoção da diclohexilureia (DHU) formada durante a reação de esterificação a partir da conversão do DCC. A DHU é insolúvel em diclorometano e, por isso, é removido do produto reacional após as reações apenas por filtração. Após a remoção da DHU, o diclorometano foi evaporado com auxílio de um rotoevaporador, e o produto remanescente foi caracterizado por Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR).

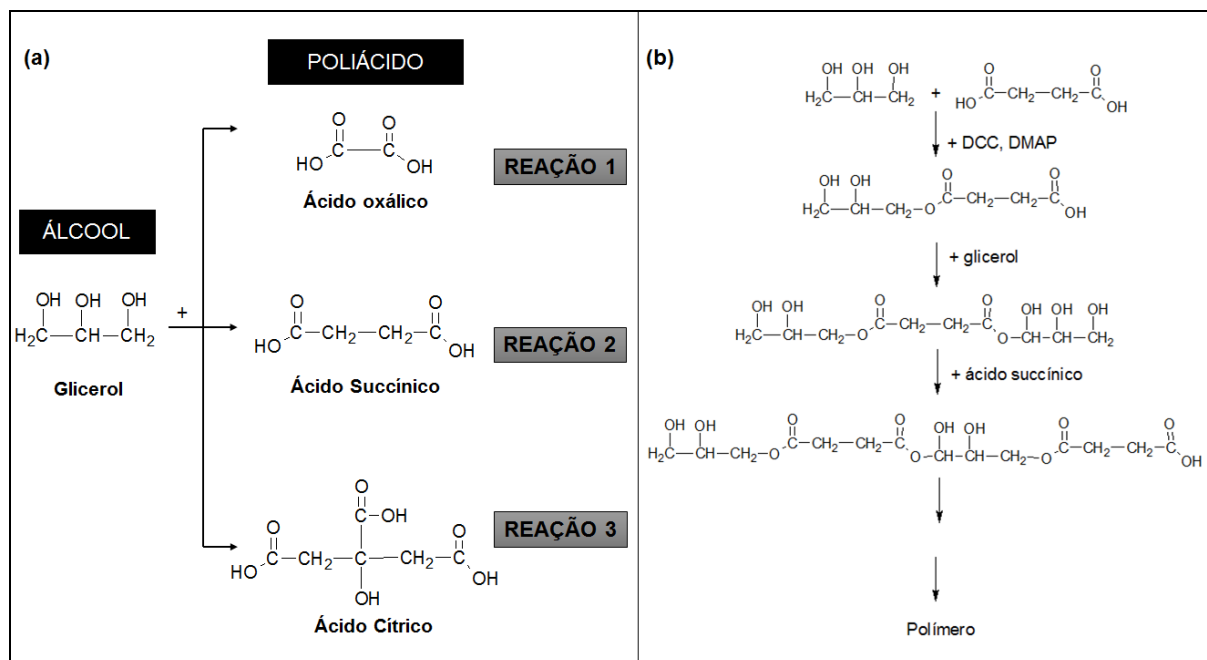


FIGURA 1. (a) Estruturas químicas dos reagentes utilizados nas reações de polimerização. (b) Esquema ilustrativo da reação de polimerização para REAÇÃO 2.

TABELA 1. Informações e quantidades de reagentes utilizados na reação de polimerização do glicerol com os ácidos succínico, cítrico e oxálico.

Reação	Quantidade de glicerol	Tipo de ácido	Quantidade de ácido	DCC	DMAP
1	30 mmol (2,76g)	Ácido Oxálico	33 mmol (2,97g)	30 mmol (6,3g)	3,3 mmol (0,42g)
2		Ácido Succínico	33 mmol (3,900g)		
3		Ácido Cítrico	33 mmol (6,34g)		

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao final das reações de polimerização e filtração obteve-se sólidos de coloração branca para os produtos das REAÇÕES 1 e 2, e coloração marrom escuro para o produto da REAÇÃO 3. Tais sólidos foram caracterizados por FTIR, cujos espectros estão apresentados na Figura 2.

Na Figura 2 foram destacadas as bandas em 1650 cm^{-1} de deformação axial do grupo carbonila de ácido carboxílico ($\nu\text{ C=O}$) em ligação de hidrogênio, e em 1730 cm^{-1} de deformação axial do grupo carbonila de éster ($\nu\text{ C=O}$). A banda em 1730 cm^{-1} de deformação da carbonila do grupo éster, que não estava presente nos espectros de infravermelho dos poliácidos (espectros não apresentados) comprovam a formação da reação de polimerização entre o glicerol e os poliácidos. A presença da banda em 1650 cm^{-1} de deformação axial do grupo carbonila de ácido carboxílico e a baixa intensidade da banda da carbonila de éster nos espectros das REAÇÕES 1 e 3 demonstra que a reação de polimerização não foi completa, restando grupos poliácidos que não reagiram nessas reações.

Em adição, é possível observar nos espectros da REAÇÃO 1 (maior intensidade) e da REAÇÃO 3 (menor intensidade) uma banda em 2120 cm^{-1} de deformação axial do grupo R-N=C=N-R presente na estrutura química do DCC. A presença de DCC, que não foi convertido a DHU durante a reação de esterificação, comprova a ocorrência parcial da reação de esterificação pretendida.

Já no espectro do produto reacional da REAÇÃO 2 não foram observadas as bandas em 1650 cm^{-1} e 2120 cm^{-1} , o que pode ser atribuído a conversão completa dos reagentes durante a reação de polimerização. Tal fato foi atribuído a estrutura química do ácido succínico, que

apresenta um menor impedimento estérico para a ocorrência da reação de esterificação mediante ao mecanismo de substituição nucleofílica (SN2).

Reações de polimerização (REAÇÕES 1 e 2) deverão ser repetidas utilizando um maior tempo reacional visando aumentar a extensão da reação de polimerização entre o glicerol e os poliálcoois (ácido cítrico e ácido oxálico). Após a realização dessas reações, os produtos reacionais serão utilizados no preparo de filmes plásticos, que serão caracterizados quanto suas propriedades de (bio)degradação.

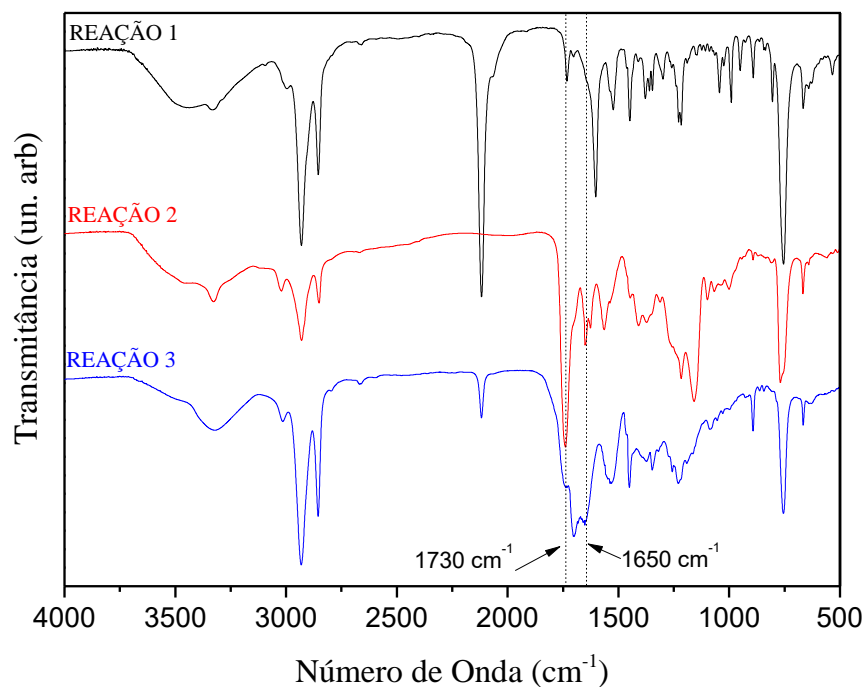


FIGURA 2. Espectro de infravermelho (FTIR) dos produtos das reações de polimerização.

CONCLUSÕES

Copolímeros do glicerol e poliácidos foram sintetizados a partir de reações de esterificação ativada por DCC. Foi verificado que a estrutura química do poliácido influencia na extensão da conversão dos reagentes a polímeros, sendo que a reação a partir do ácido succínico apresentou a maior conversão. Novas condições experimentais, principalmente tempo de reação, deverão ser estudados para a obtenção dos polímeros a partir do ácido cítrico e ácido oxálico com uma maior conversão.

Futuramente tais polímeros deverão ser utilizados no preparo de filmes plásticos e estes estudados quanto as propriedades físico e químicas e quanto a (bio)degradação.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A. C. O Planeta Plástico. Porto Alegre: Sagra Seuzzatto, 2000, p. 258-269. Acesso em 5 mar, 2009.

BRITO G. F., AGRAWALL P., ARAÚJO E. M., MELO T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2011.

PRADELLA, J. G. C. - “Biopolímeros e Intermediários Químicos”, relatório técnico no 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP (2006).

PIEMOLINI, L. T. Modelagem estrutural da PHA sintase de *Chromobacterium violaceum* para estudos de mutação sitio-dirigida. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.