

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES INSATURADOS A PARTIR DA REAÇÃO DO GLICEROL COM ÁCIDO FUMÁRICO.

Marina A. O. Medeiros ^{1*}, Michel M. Brioude ¹, Sara P. Agrela¹, Leandro O. S. Rosa¹ Luis A. S. A. Prado²,
Nadia M. José ¹,

¹ Universidade Federal da Bahia- UFBA, Politécnica, Salvador-BA, ² Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe (M-11) / Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburgo, Alemanha
* marina.aurea@pop.com.br

A produção do biodiesel a partir de oleaginosas vem sendo incentivado pelo governo federal, pois se trata de um combustível renovável. A utilização do glicerol (co-produto) tem se tornado uma preocupação, pois corresponde a 30%, em massa, do biodiesel produzido. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho é sintetizar e caracterizar materiais poliméricos que possam ter novas aplicações para o glicerol, tornando mais interessante a produção do biodiesel. Poliésteres insaturados foram preparados a partir de glicerol e ácido fumárico. A mistura foi aquecida a 240°C sob agitação e após a polimerização, foi transferida para moldes de teflon. Os materiais foram caracterizados utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX), a estabilidade térmica foi analisada por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), e a morfologia investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os materiais apresentaram estabilidade térmica comparável a resinas alquídicas derivadas de glicerol e anidrido maléico.

Palavras-chave: *Biodiesel, glicerol, poliésteres insaturados, ácido fumárico.*

Synthesis and characterization of unsaturated polyesters from the reaction of glycerol with fumaric acid.

The biodiesel production from vegetable oils has been encouraged by the Brazilian Federal Government, since biodiesel is a renewable fuel. The utilization of glycerol (by-product of biodiesel production) has gained importance, since it corresponds to 30 wt-% of the produced biodiesel. In this context, the present work aims at preparing and characterizing polymers based on glycerol, which could have an application. In this way, the production of biodiesel could be further stimulated. Unsaturated polyesters were preparing by esterification of glycerol with fumaric acid. The reaction mixture was heated up to 240°C. After the polymerization was complete, the material was cast onto Tefoln® molds. The materials were characterized by Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction. The thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The materials showed thermal stability comparable to alkyd thermoset derived from maleic anhydride and glycerol.

Keywords: *Biodiesel, glycerol, unsaturated polyesters, fumaric acid*

Introdução

A produção do biodiesel à partir de oleaginosas vem sendo incentivado pelo governo federal pois trata-se de um combustível renovável e ecologicamente correto[1]. No Brasil, a Lei 11.097/05 define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. A concentração de biodiesel é informada por meio de uma nomenclatura específica, definida por BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim B5, B20 e B100 referem-se às misturas de biodiesel/diesel contendo 5, 20 e 100% de biodiesel.

Em 13 de janeiro de 2005, foi sancionada a Lei 11.097, que permitiu a mistura de 2% de biodiesel no diesel [1] e estipulou prazo de três anos para a mistura se tornar obrigatória e oito anos para o percentual aumentar para 5%. Entretanto em 18 de maio de 2009 o Conselho Nacional de Política Energética publicou no [Diário Oficial da União](#) a norma que estabelece em 4% o volume mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado [2].

A utilização do glicerol gerado como co-produto na produção do biodiesel constitui uma preocupação, pois corresponde a 30% em massa do biodiesel produzido. A adição de 2% de biodiesel para veículos movidos a diesel gera um excedente de 60 a 80 mil toneladas anuais de glicerol. Essa quantidade aumentará 2,5 vezes a partir de 2013 quando o Brasil passará a consumir o B5, com 5% de biodiesel. Esta crescente produção de biodiesel em diversos países do mundo vai gerar um volume de glicerol superior a 500 milhões de toneladas em 2010. Então está crescente a preocupação de se procurar novas aplicações para esse co-produto [3].

O glicerol vem sendo utilizado como precursor de novos materiais poliméricos. A reação entre glicerol e triglicerídeos naturais e outros monômeros possibilita a produção de novos polímeros (resinas de poliéster [4,5], resinas epóxi[6]). A reação entre glicerol e anidrido maléico possibilita a preparação de novas resinas alquídicas [7]. Novos poliésteres vêm sendo obtidos a partir da reação entre ácido adípico e glicerol [1] ou ácido ftálico e glicerol[8].

Neste trabalho, propõem-se realizar a síntese e caracterização de poliésteres a partir da reação do glicerol com o ácido fumárico em três diferentes proporções.

Experimental

Materials

Os materiais utilizados para a síntese do Poliéster foi o Glicerol P.A e o Acido Fumárico da Labsynth, para acelerar a reação foi utilizado o catalisador Dibutildilaurato de Estanho da Sigma AldrichChemie GmbH.

Preparação do poliéster

O homopolímero foi preparado em um reator adicionando-se glicerol e ácido fumárico em 3 diferentes proporções molares (1:1; 1:1,5; 1:2) usando dibutildilautato de estanho como catalisador. A mistura foi aquecida a temperatura próxima a 240°C sob agitação e após polimerizar foi transferida para moldes de teflon. Essa série de poliésteres foi denominada de POLFUM, conforme visto na Tabela 1.

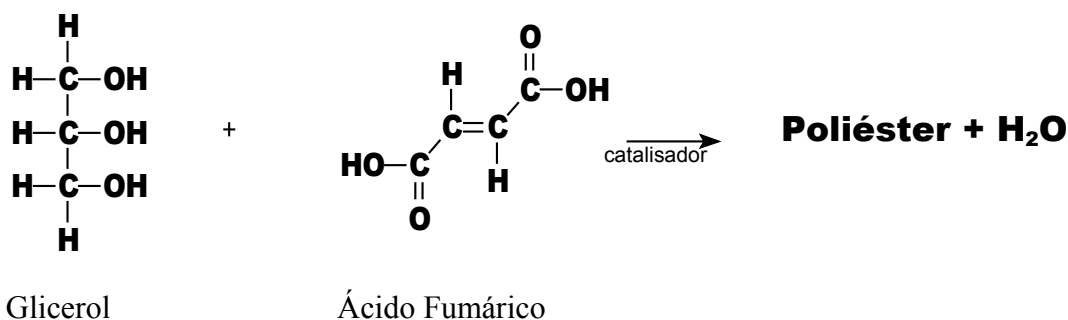


Tabela 1: Razão molar do sistema glicerol - ácido fumárico

Amostra	Razão molar (glicerol/ácido)
POLFUM I	1:1
POLFUM II	1:1,5
POLFUM III	1:2

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas dos polímeros sintetizados (POLFUMS) foram realizadas por termogravimetria, TG dinâmica, utilizando-se amostras na forma de pó. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min, entre 25°C até 900°C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGSDTA 851.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico das amostras foram avaliadas num calorímetro Marca Shimadzu, modelo DSC-60, entre 25°C e 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Difratometria de raios - X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios-X, Marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,548 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV, e corrente de 30 mA, utilizando-se as quatro amostras sob a forma pó ou filme.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos materiais foi efetuada por MEV num microscópio da Marca Shimadzu, Modelo SS-550, com aceleração de voltagem de 7kV, nas superfícies das amostras, recobertas por uma fina camada de ouro, num metalizador.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi empregada na caracterização estrutural dos materiais, através das amostras utilizando-se um espectrômetro de marca SHIMADZU e modelo IRPrestige-21, em uma faixa de comprimento de onda de 4600 a 400 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

Resultado da síntese

Os poliésteres resultantes da reação de policondensação nas três proporções estudadas, POLFUM I (excesso de glicerol), POLFUM II (proporção estequiométrica) e POLFUM III (excesso de ácido fumárico), estão representados na figura abaixo.

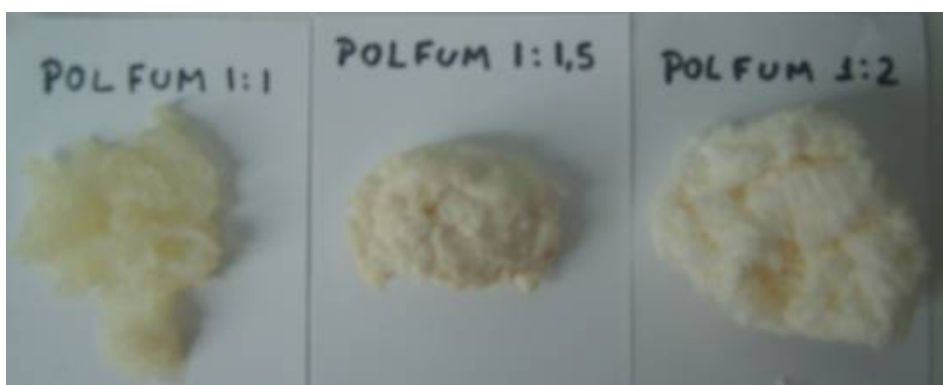


Figura 1 – Fotos dos poliésteres da série POLFUM

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a resistência térmica dos poliésteres. Na Figura 2 apresentam-se os perfis da TGA das amostras da série POLFUM nas três proporções estudadas. As curvas termogravimétricas apresentam três eventos térmicos. O primeiro evento de 25°C a 120°C é atribuído a evaporação da água produzida na reação de polimerização. O segundo de 170° a 270°, mais evidente nos poliésteres com maior concentração de ácido fumárico em relação ao glicerol, é atribuído a sublimação deste ácido não reagido [9], que acontece em 210°C. Já o terceiro evento, de 320°C a 500°, deve-se a decomposição do polímero. É válido ressaltar que este polímero apresenta estabilidade térmica comparável à resinas alquídicas derivadas do glicerol e anidrido maléico descritas na literatura. Portanto os polímeros da série POLFUM apresentam potencial tecnológico como aditivos em revestimentos (coatings) e/ou na formulação de resinas de poliéster insaturado ou poliuretanos, devido à estabilidade térmica destes polímeros.

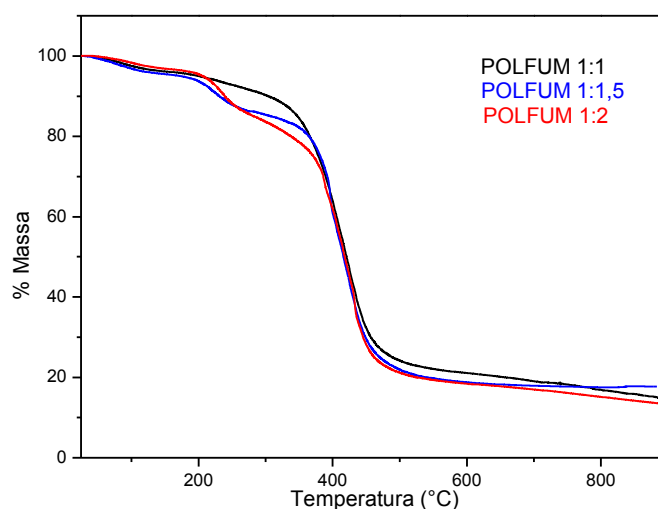


Figura 2 – Curva de TGA da série POLFUM

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial das amostras POLFUM (Figura 3) apresentam dois eventos térmicos um endotérmico de 25 a 130°C, atribuído a evaporação da água, e outro exotérmico de 300 a 450°C, devido a degradação do poliéster seguido da formação de substâncias decorrentes dessa decomposição. Além disso, os poliésteres POLFUM II e III apresentam mais um evento endotérmico em 180 a 240°C relacionado a sublimação do ácido fumárico não reagido. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados no TGA.

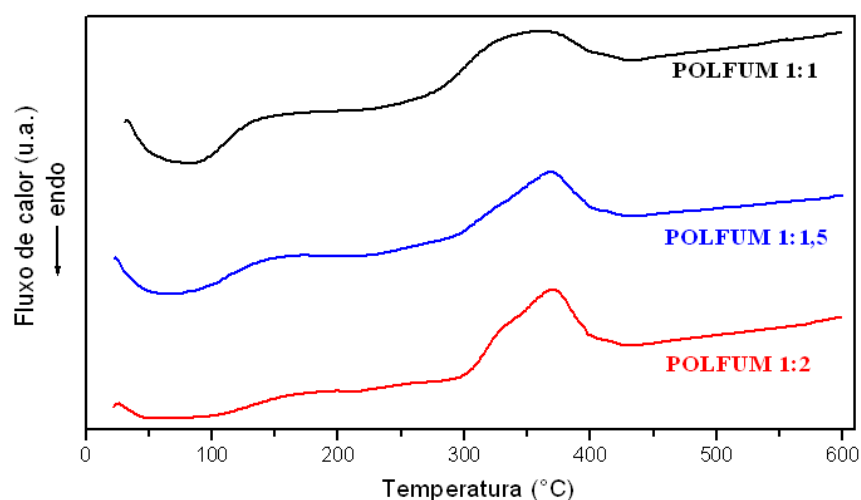


Figura 3: Curvas de DSC da série POLFUM

Difratometria de raios - X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do poliéster POLFUM apresentam caráter tipicamente amorfo com halo em 2θ igual a 20° . O POLFUM III apresenta um pico cristalino em 2θ igual a 28° associado ao ácido fumárico não reagido, os demais picos cristalinos associado do ácido encontram-se sobrepostos pelo halo amorfo do poliéster.

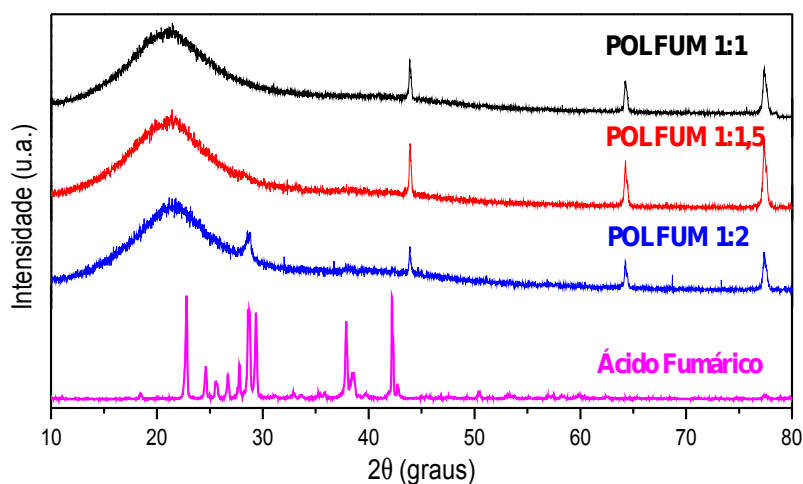


Figura 4: Difratogramas de raios-X da série POLFUM e do Ácido Fumárico

Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho mostram bandas de absorção correspondentes à formação do grupo éster o que evidencia a formação dos poliésteres. Pode-se observar também a presença de bandas de absorção atribuídas a ligações duplas de alcenos e a terminações de ácido carboxílico relacionadas ao ácido fumárico. Observou-se que com o aumento da concentração do ácido houve um aumento na intensidade das bandas referentes ao mesmo.

A Tabela 2 mostra um resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho.

Tabela 2: Número de onda e os fenômenos correspondentes.

Número de Onda (cm^{-1})	Fenômeno
3300 a 2500	Estiramento, O-H Ácido Carboxílico
1720 a 1705	Estiramento, C=O Ácido Carboxílico
1711	Estiramento, C=O Éster
1675 a 1600	Estiramento, C=C Alceno
1210 a 1163	Estiramento, C-O Éster

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia da série POLFUM está representada na Figura 5. O material POLFUM I possui uma superfície lisa associado ao poliéster produzido. Nos materiais POLFUM II e POLFUM

III observaram-se regiões de aspecto rugoso atribuído a aglomerados de ácido fumárico não reagido, estando mais presente no POLFUM III que apresentava maior proporção de ácido fumárico.

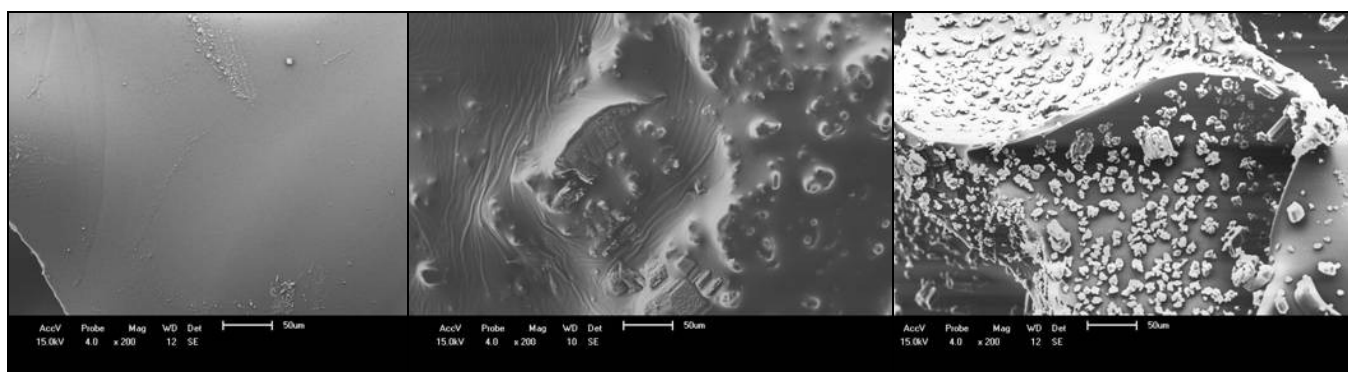


Figura 5: Micrografia eletrônica de varredura da série POLFUM. (a) POLFUM 1:1; (b) POLFUM 1:1,5; (c) POLFUM 1:2

Conclusões

Os poliésteres produzidos são amorfos e apresentam boa estabilidade térmica degradando-se apenas a temperaturas superiores a 300°C. Os poliésteres POLFUM I apresentam estrutura lisa e uma melhor estabilidade térmica, já os poliésteres POLFUM II e III possuem aglomerados de ácido fumárico não reagidos que diminuem a estabilidade térmica do polímero podendo também gerar pontos de fragilidade no material.

Agradecimentos

Ao CNPQ, ao DQ da UFRN e ao Grupo de Pesquisa GECIM.

Referências Bibliográficas

- [1] K.M. Teixeira; *Boletim Biodiesel N°1*. Disponível em www.ntcelogistica.org.br/arquivos/técnicos/boletim_biodiesel_012008.pdf, acessada em 09/05/2008.
- [2] Diário Oficial da União, 2009, Edição 92, 90.
- [3] M.M. Brioude; D.H. Guimarães; R.P. Fiúza; L.A.S.A. Prado; J.S. Boaventura; N.M. José; *Materials Research* 2007, 10(4), 335-339.
- [4] M. A. Mosiewicki; J. Borrajo; M. I. Aranguren; *Polymer International* 2007, 56(6), 779-786.
- [5] M.A. Mosiewicki; O.Rojas; M. R. Sibaja; J. Borrajo; M. I. Aranguren; *Polymer International* 2007, 56(7), 875-881.
- [6] S. Kobayashi; H. Uyama; T. Tsujimoto; *Polymer Preprints* 2007, 48(2), 830-831.
- [7] G. Lin; X. Zhang; W. M. Allen; I. Noda; J.E. Mark; *Polymeric Materials: Science and Engineering* 2008, 99, 500-501.
- [8] M.M. Brioude; D.H. Guimarães; R.P. Fiúza; L.A.S.A. Prado; J.S. Boaventura; N.M. José; *Materials Research* 2007, 10(3), 257-260.
- [9] I. Temesvári; G. Liptay; E. Pungor; *Journal of Thermal Analysis*, Vol.3 1971, 293-295.
- [10] F. Ma; M.A. Hanna; *Bioresource Technology* 1999, 70, 1-15
- [11] H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda; *Journal of Bioscience and Engineering* 2001, 92(5), 405-416.

[12] P.M.G. Felizardo; *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. QUERCUS, Centro de Informação de Resíduos, 2003.

[13] S. V. Canevarolo; *Técnicas de caracterização de polímeros*. SãoPaulo; Artiliber Editora, 2003.