

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE POLIÉSTERES DE GLICEROL COM ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

M. B. S. Nunes¹, M. S. Azeredo¹, L. H. C. Mattoso², J. E. Oliveira¹, E. S. Medeiros^{1*}

¹Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Centro de Tecnologia (CT), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), João Pessoa – PB.

²Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), São Carlos-SP.

* eliton_s@yahoo.com, eliton@ct.ufpb.br

Projeto Componente: PC4 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

Polímeros de fontes renováveis foram sintetizados a partir do glicerol pré-purificado, estudando quais as melhores condições de síntese. Poli(glicerol succinato), PGSc, poli(glicerol sebacato), PGSb, e poli(glicerol adipato), PGA foram produzidos por policondensação. Os pré-polímeros obtidos foram curados e caracterizados por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que a transição vítrea e a estabilidade térmica são dependentes da estrutura do polímero que, por sua vez, depende do tipo de ácido usado na polimerização juntamente com o glicerol.

Palavras-chave: poliésteres, glicerol, ácidos dicarboxílicos, caracterização térmica.

Introdução

A busca por fontes de energia para reduzir o esforço manual, movimentar usinas, melhorar as condições de conforto e movimentar veículos tem acompanhado a história das civilizações. A descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou, no início do Século XX, uma nova revolução industrial, representada principalmente pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna (KUCEK, 2004; WIKIPÉDIA, 2012).

Desde então, a maior parte da demanda energética global tem sido atendida por derivados do petróleo, sendo o óleo diesel uma de suas principais frações. No entanto, as reservas de petróleo são relativamente limitadas, tem natureza não renovável, e o seu emprego em larga escala vem causando sérios danos ambientais e alterações climáticas em escala global (PETERSON; HISTRULID, 1998; SHAY, 1993).

Para mudar o cenário supracitado, bem como de aumentar o reaproveitamento dos recursos naturais provenientes de fontes renováveis, tem havido uma busca crescente por fontes alternativas e renováveis de energia limpa para a

produção de combustíveis tais como o etanol de cana-de-açúcar e de milho, e o biodiesel de gorduras animal e vegetal.

A necessidade do aproveitamento do glicerol excedente e da criação polímeros que sejam menos agressivos ao meio ambiente do que as atuais “commodities” levou ao desenvolvimento de novas rotas de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado, sendo utilizado como precursor de materiais poliméricos.

No presente trabalho, polímeros de glicerol com ácidos dicarboxílicos foram sintetizados, estudando quais as melhores condições de síntese. Em todos os casos, usou-se uma razão estequiométrica entre os grupos OH e COOH de 1:1 e os polímeros obtidos foram caracterizados por métodos térmicos (DSC e TGA).

Materiais e métodos

Os reagentes ácido adípico (99,8%, Vetec-Química Fina), succínico (99%, Proquímios), sebácico (99%, Aldrich Chemistry) e glicerol (95%, Chemco, indústria comércio Ltda) foram usados seguindo a razão molar abaixo:

Tab 1. Composição estequiométrica dos reagentes de cada polímero.

Polímero	Estequiometria
Poli(glicerol adipato)	2G:3Ad
Poli(glicerol succinato)	2G:3Suc
Poli(glicerol sebacato)	2G:3Seb

A policondensação foi realizada a 150°C sob atmosfera de nitrogênio e agitação constante, na presença de 2-etilexanoato de estanho (Aldrich) como catalisador. As reações foram monitoradas através da medida no número ácido (AN) para que fossem interrompidas antes de atingir o ponto de gelificação. Em seguida, os pré-polímeros foram levados a estufa a 120°C por 3 dias para cura e pós-cura.

As amostras curadas foram analisadas por termogravimetria para verificar a estabilidade térmica dos polímeros do glicerol. Os experimentos foram realizados em cadinho de platina sob atmosfera de argônio (50 ml/min), na faixa de temperatura de 0-700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min num equipamento Shimadzu modelo DTG – 60 H.

Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foram realizadas. Os experimentos foram feitos em panela de alumínio hermeticamente fechada, sob atmosfera de argônio (50 ml/min), na faixa de temperatura de 0-200°C, sendo feito dois ciclos de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10°C/min num equipamento Shimadzu modelo DSC-60.

Resultados e discussão

A maior estabilidade térmica do polímero de glicerol com ácido sebácico, poli(glicerol sebacato), acontece devido ao menor grau de entrelaçamento do polímero que aumenta os movimentos da macromolécula, colaborando na dissipação da energia e diminuindo as chances de fratura da cadeia (DE PAOLI, 2008). A medida diminui-se a quantidade de carbono na cadeia principal, reduz-se essa capacidade de dissipar energia, levando a menores estabilidades térmicas, como as observadas pelos polímeros poli(glicerol adipato) e o poli(glicerol succinato), na Fig. 1.

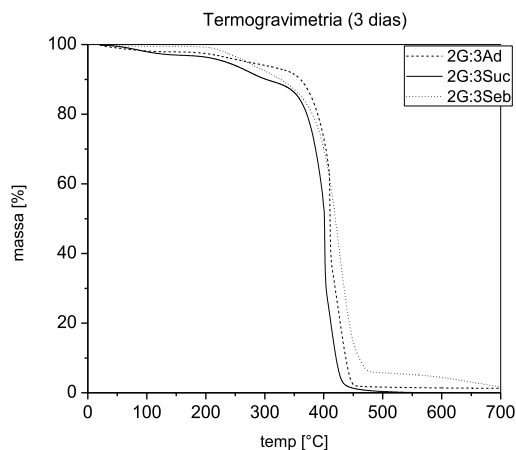


Fig 1 - Curva de TGA dos polímeros com 3 dias de cura.

A partir da Fig. 2, percebe-se que o maior número de carbonos da cadeia alifática Tg menores: poli(glicerol succinato) ($T_g=130^\circ\text{C}$), poli(glicerol adipato) ($T_g=80^\circ\text{C}$) e poli(glicerol sebacato) ($T_g=49^\circ\text{C}$). Isto se deve à maior flexibilidade de cadeia devido ao maior número de carbonos dos ácidos dicarboxílicos usados na polimerização.

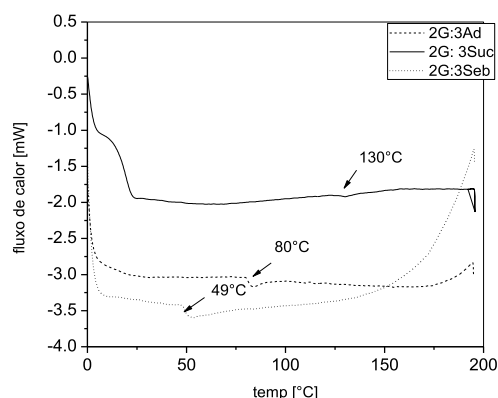


Fig 2 - Curva de DSC dos polímeros com 3 dias de cura

Conclusões

Polímeros derivados do glicerol com ácidos carboxílicos foram sintetizados através de reações de policondensação a 150°C. Foi observado que a estrutura das cadeias poliméricas tem uma influência significativa nas propriedades térmicas observadas. Por exemplo, à medida que aumenta o número de carbonos entre os grupos ésteres, aumentam a estabilidade térmica e a flexibilidade

das cadeias, refletida nas suas temperaturas de início de decomposição e de transição vítrea.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processo nº 562763/2010-4), Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Ao auxílio dos técnicos do laboratório de materiais da UFPB e pelo fornecimento dos equipamentos que tornaram possível o presente trabalho.

Referências

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros, 2ª versão online, 2008. 31 p. Disponível em: <www.chemkeys.com/blog/up-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: 14 de março de 2013.

KUCEK, K. T. Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. 107p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2004.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v.4, n.4, p. 227-242, 1993.

WIKIPEDIA. Renewable energy. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy. Acesso em: 19 agosto 2012.