

# Separação de Glicóis Por Hidrólise e Sua Identificação Em Resinas Poliéster Através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Rita de Cássia Lazzarini Dutra\* e Milton Faria Diniz

**Resumo:** Glicóis podem ser separados de uma resina poliéster através de método baseado em hidrólise. Os constituintes alcoólicos podem ser identificados através de análise espectroscópica no infravermelho, usando espectros de álcoois comerciais como padrões comparativos. A análise pode ser facilitada pelo uso de comando do FTIR que combina espectros. O método é efetivo para identificação de um glicol bem como para mistura binária e ternária de glicóis líquidos.

**Palavras-Chave:** Ésteres poliméricos, glicóis, identificação, espectroscopia no infravermelho.

## INTRODUÇÃO

Resinas poliéster são utilizadas na indústria automobilística, em equipamentos elétricos e em outras aplicações estruturais. A identificação de glicóis nessas resinas é frequentemente necessária, tanto em empresas de pequeno porte, quanto em Centros de Pesquisa, especializados ou não em Polímeros. Assim, é de grande utilidade um roteiro de análise que permita esta identificação.

Poliésteres são compostos de alto peso molecular que incorporam unidades ácidas e alcoólicas ligadas alternadamente umas às outras [1]. Os poliésteres podem ter uma estrutura linear (de álcoois bifuncionais e ácidos, ou hidroxí-ácidos) ou ramificada se um dos constituintes tiver funcionalidade maior que dois.

A esterificação de compostos contendo grupos hidroxila e carboxila podem produzir os poliésteres. Os compostos de partida mais comuns são os ácidos policarboxílicos e polialcoóis, ou hidroxí-ácidos.

Outros processos para a produção de poliésteres são: reação de poliadição de anidridos com compostos epoxídicos; polimerização de ésteres ciclos ou polimerização de ésteres insaturados.

Resinas poliéster diferem em sua constituição química e em seu uso comercial. Isto inclui poliésteres lineares saturados tais como poli (tereftalato de etileno), policarbonatos e poliésteres para manufatura de resina poliuretano, resinas alquídicas de estrutura ramificada (modificada ou não), e também poliésteres lineares insaturados que são capazes de formar estruturas com ligações cruzadas

Rita de Cássia Lazzarini Dutra\* e Milton Faria Diniz – Instituto de Aeronáutica e Espaço – Centro Técnico Aeroespacial – São José dos Campos – SP – Tel.: (0123) 41-4611 ramal 408 e 724 (enviar correspondência para \*).

por copolimerização com monômeros reativos. Poli (terefalato de etileno) e policarbonatos são termoplásticos.

Resinas alquílicas não-modificadas são preparadas de álcoois e ácidos polifuncionais. Por essa razão, resinas alquílicas são diferenciadas de outras resinas poliéster por sua estrutura molecular ramificada. Os ácidos mais comuns são anidrido ftálico ou ácido adípico, puros ou em misturas com ácido sabácico. Glicerol, penta-eritritol, glicol etilênico ou dietilênico, entre outros, são usados como compostos alcoólicos de partida.

Os principais álcoois utilizados na manufatura de resinas alquílicas modificadas são: glicerol e penta-eritritol. Os principais ácidos são o ácido ftálico ou seu anidrido e ácido isoftálico.

Poliálcoois usados na manufatura de poliésteres insaturados incluem: 1,2 propanodiol, 1,3 butanodiol e 1,2 etanodiol. Anidrido maleico e fumárico são usados como componentes ácidos.

A determinação de estrutura química das resinas poliéster é uma tarefa relativamente simples no caso de poliésteres compostos de uma só espécie de glicol e ácido dicarboxílico. Essas resinas são hidrolisadas na presença de bases resultando em ácidos e álcoois. Esses constituintes dos poliésteres podem ser identificados facilmente por um número de métodos químicos e instrumentais. Entre os últimos destaca-se a espectroscopia no infravermelho.

Os constituintes alcoólicos têm um efeito insignificante no espectro IR das resinas poliéster. Por essa razão, não é possível fazer a identificação direta desses constituintes no espectro da resina. Glicóis podem, entretanto, ser identificados por esse método, após hidrólise da resina [2]. Glicóis comerciais têm espectros IR distintos e, além disso, as resinas normalmente, não contém mais do que dois constituintes alcoólicos.

De acordo com alguns pesquisadores [1] – [3], a faixa mais adequada à identificação do componente diol é 1550-600 $\text{cm}^{-1}$ . Para o glicol propilênico deve-se ainda considerar a banda adicional em 2984 $\text{cm}^{-1}$ .

Neste trabalho será focalizado um método instrumental, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sob o aspecto qualitativo, aplicada à identificação dos constituintes alcoólicos em resinas poliéster. Foram analisadas resinas contendo de um a três tipos de glicóis.

## EXPERIMENTAL

### Material

As resinas poliéster analisadas serão mencionadas [1] no texto, como descrito abaixo (letras A até D), com as seguintes características:

**Resina A** — resina poliéster contendo glicol etilênico, dietilênico e propilênico — RESAPOL 90-520-122/05-E-D-P- Procedência: Resana.

Características: resina poliéster insaturada, ortoftálica, rígida, reatividade média.

**Resina B** — resina poliéster contendo glicol propilênico — RPC 112 lote nº 41371 — Procedência: Cersa Produtos Químicos Ltda. Características: resina líquida.

**Resina C** — resina poliéster contendo glicol etilênico e propilênico — RESAPOL 90-520-122-/02-E-P- Procedência: Resana. Características: resina poliéster insaturada, ortoftálica, rígida, reatividade média.

**Resina D** — resina poliéster (constituintes alcoólicos desconhecidos).

As amostras de glicol etilênico, dietilênico e propilênico, bem como as misturas desses glicóis foram, também, analisadas.

### Método (Hidrólise)

As resinas foram hidrolisadas segundo o método [2], descrito a seguir:

— Uma amostra de 50ml do poliéster é removida por precipitação com éter de petróleo (250ml). Posteriormente, é feita uma filtração, seguida de secagem. Uma porção de 10g de resina precipitada é dissolvida em pequeno volume de acetona e saponificada com 250ml de uma solução aproximadamente 0,5N de hidróxido de potássio em álcool absoluto. Quando a mistura reacional estiver à temperatura ambiente, os sais precipitados são filtrados. O filtrado é então acidificado ligeiramente com ácido clorídico concentrado. O precipitado é removido por filtração e o filtrado é concentrado a aproximadamente 5ml. A solução concentrada é transferida para um funil de separação usando 15ml de água, adicionada lentamente, com agitação, e então extraída com 15ml de éter. A fase aquosa é ligeiramente alcalinizada e então seca por evaporação. O resíduo de evaporação é extraído com 15ml de álcool, filtrado, e o filtrado evaporado sob uma corrente de ar seco. O resíduo desse tratamento representa a fração alcoólica.

### Análise por FTIR

As frações e os glicóis (assumidos como amostras padrão) foram preparados sob a forma de filme para a análise espectrométrica no infravermelho, utilizando o espectrofotômetro FTIR 1750, Perkin-Elmer (região de 4000 a 600 $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, resolução 4 $\text{cm}^{-1}$ , 20 varreduras).

Os constituintes foram identificados através da comparação dos espectros relativos às frações alcoólicas com os espectros padrão de glicóis e misturas de glicóis.

O comando "mult" do FTIR 1750 que combina espectros foi utilizado para facilitar a análise. ►

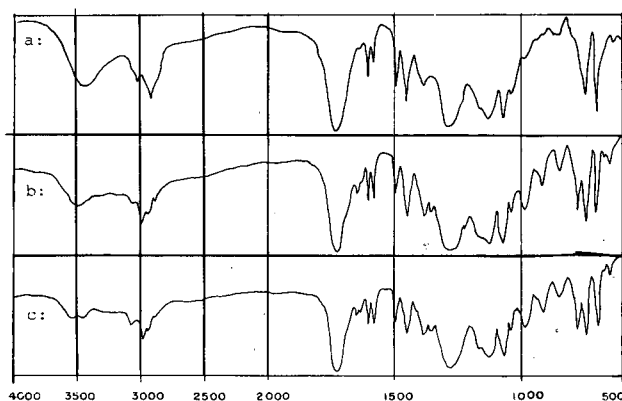
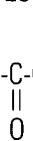
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise por FTIR das Resinas Antes da Hidrólise

Como ilustração, a Figura 1 mostra os espectros FTIR de algumas resinas poliéster, obtidos antes da hidrólise. Pode ser observado que apresentam absorções similares, dificultando a identificação dos constituintes alcoólicos.

As principais absorções dos grupos éster estão em torno de  $1730\text{cm}^{-1}$  (grupo C=O),  $1280\text{cm}^{-1}$  (grupo -C-O-C- aro-

mática)  $1140-1000\text{cm}^{-1}$  (grupo -C-O-C-aromático).



**Fig. 1** — Espectros FTIR  
a — Resina A;  
b — Resina B;  
c — Resina D.

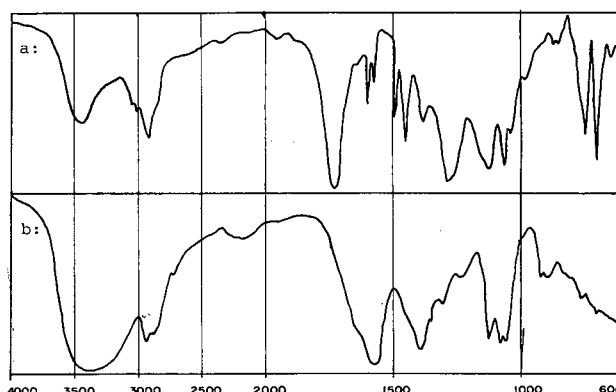
### Análise por FTIR dos Componentes Alcoólicos de Resinas Poliéster

#### Resina A

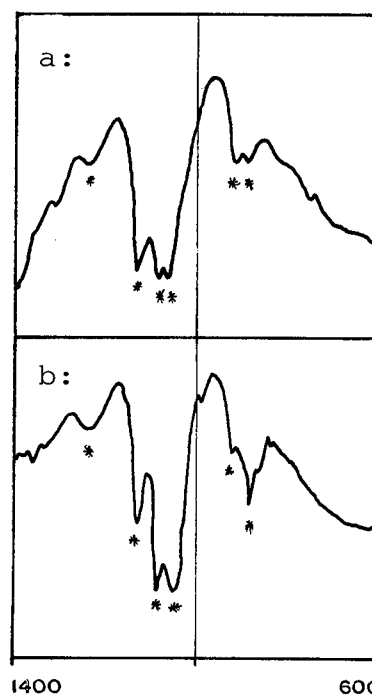
Através da Figura 2 pode ser mostrado que o espectro do poliéster após hidrólise fornece absorções diferentes daquele obtido antes desse tratamento, indicando que a fração alcoólica foi separada. São observadas absorções comuns aos grupos OH ( $3500-3000\text{cm}^{-1}$  e  $1400-1300\text{cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1200-1000\text{cm}^{-1}$ ). A absorção da carbonila de éster não é observada.

Uma vez que essa resina contém glicol monoetilênico, dietilênico e propilênico, foi feita uma comparação dos espectros parciais dessa resina hidrolisada e da mistura dos três glicóis (Figura 3). O espectro da mistura foi obtido através de um comando (mult) do espectrofotômetro FTIR que combina espectros, o que é uma vantagem sobre os espectrofotômetros IR dispersivos antigos.

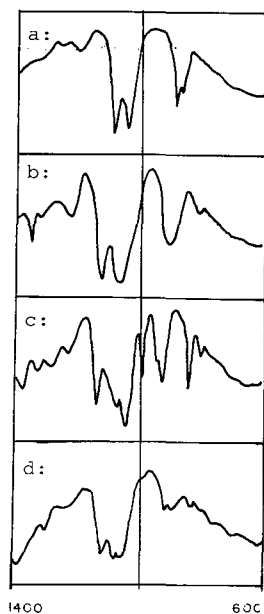
Pode ser observado que é possível indicar a presença dos três glicóis, devido a semelhança entre os espectros. É interessante acrescentar que a identificação se torna ainda mais evidente quando se compara os espectros de resina hidrolisada e de cada um dos glicóis (Figura 4), pois são observadas absorções distintas, características dos três constituintes.



**Fig. 2** — Espectros FTIR da Resina A:  
a — antes da hidrólise;  
b — após à hidrólise (componente alcoólico).



**Fig. 3** — Espectros Parciais FTIR ( $1400-600\text{cm}^{-1}$ )  
a — resina A hidrolisada;  
b — espectro teórico da mistura de glicol etilênico, dietilênico e propilênico.



**Fig. 4** — Espectros Parciais FTIR ( $1400-600\text{ cm}^{-1}$ )  
 a — glicol etilênico;  
 b — glicol dietilênico.  
 c — glicol propilênico,  
 d — produto solúvel da resina A hidrolisada.

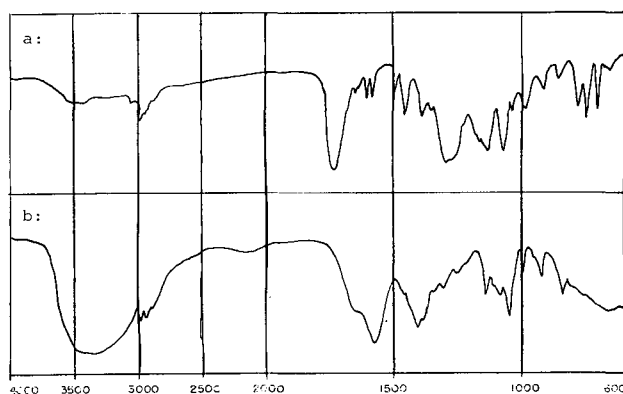
### Resina B

A Figura 5 mostra os espectros dessa resina antes e após a hidrólise. A fração alcoólica já pode ser visualizada através das absorções dos grupos OH em  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1400-1300\text{ cm}^{-1}$  e C-O em  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ .

A resina B contém glicol propilênico e isto pode ser comprovado através da Figura 6 onde são mostrados os espectros do álcool resultante da resina após a hidrólise (a) e do glicol propilênico (b). Até a banda em aproximadamente,  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) pode ser observada, o que não aconteceu quando analisou-se a mistura dos três glicóis, provavelmente devido à sobreposição de bandas.

Algumas absorções que existem no espectro da Figura 6a que não estão na Figura 6b, bem como, certas diferenças quanto à intensidade relativa das bandas, podem, talvez, estar relacionadas com a presença de componentes ácidos residuais e ao fato de não ter sido utilizado espaçador para a obtenção dos espectros. A definição da espessura poderia introduzir maiores detalhes ao método. Nos estudos citados na literatura [2], na maioria dos casos, não foram utilizados filmes de espessura conhecida.

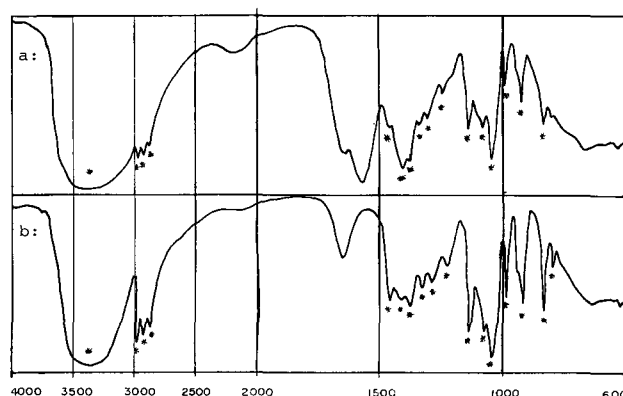
A região de  $1400-1200\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída, neste caso, à deformação  $\delta$  OH no plano e estiramento  $\nu$  C-O em álcoois e ácidos, apresenta bandas de forma, geralmente, larga, frequentemente multipletes devido a várias interações com a parte alifática da molécula. A região depende muito de associação através de pontes de hidrogênio [4]. Portanto, a comparação de espectros através dessa região deve ser mais complexa. A região de  $1300-600\text{ cm}^{-1}$  destaca melhor as bandas características dos glicóis. Isto é válido para todas as resinas analisadas.



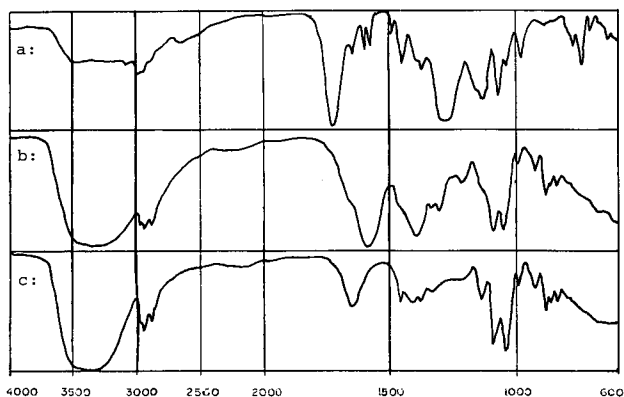
**Fig. 5** — Espectros FTIR  
 a — resina B antes da hidrólise;  
 b — produto obtido a partir da resina B após hidrólise.

### Resina C

A resina C contém glicol propilênico e etilênico. Na Figura 7 que inclui os espectros da resina antes e após hidrólise e da mistura dos glicóis, pode ser observado que o processo resultou na separação da fração alcoólica.



**Fig. 6** — Espectros FTIR  
 a — álcool resultante da resina B após hidrólise;  
 b — glicol propilênico.

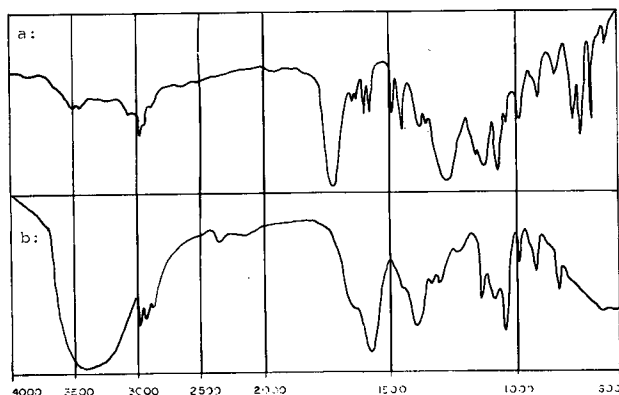


**Fig. 7** — Espectros FTIR  
 a — resina C antes da hidrólise;  
 b — álcool resultante da resina C após a hidrólise;  
 c — mistura de glicoletilênico e propilênico.

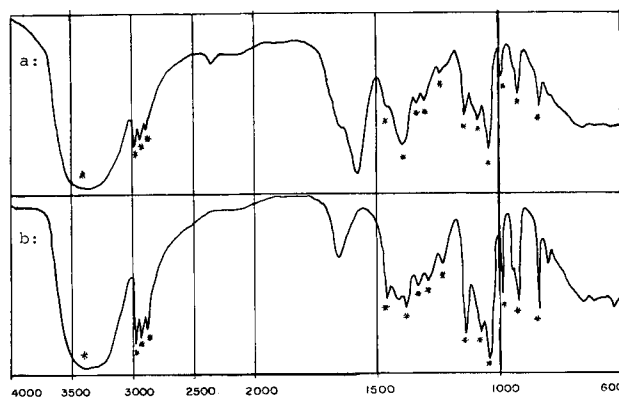
### Resina D

Sobre a resina D não se tem dados de constituintes alcoólicos. Entretanto, através das Figuras 8 e 9 pode se observar que o processo de hidrólise resultou na separação de um glicol, cujo espectro é similar ao do glicol propilênico, sugerindo ser esse, basicamente, o constituinte alcoólico da resina.

O método pode fornecer melhor resultado se os componentes alcoólicos estiverem em quantidades significativas, entretanto, pode ser verificado que, dentro de suas limitações, é possível caracterizar a presença de diferentes glicóis, principalmente, na região de 1400-600  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 8** — Espectros FTIR  
 a — resina D antes da hidrólise;  
 b — álcool resultante da resina D após a hidrólise.



**Fig. 9** — Espectros FTIR  
 a — álcool resultante da resina D após hidrólise;  
 b — glicol propilênico.

### CONCLUSÃO

Constituintes alcoólicos de resinas poliéster podem ser separados através de método baseado em hidrólise dessas resinas e identificados por espectroscopia no infravermelho (IR) utilizando-se espectros de glicóis para comparação. A análise pode ser facilitada pelo uso de comando FTIR que combina espectros. O método pode ser aplicado para resinas poliéster contendo um glicol e mistura de dois ou três glicóis líquidos, fornecendo melhor resultado se os componentes estiverem em quantidades significativas.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — URBANSKI, J et al — "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics, John Wiley e Sons, (1977).
- 2 — SHAY, J.F et al — Analytical Chemistry, 26, 4, 652 (1954) — "Identification of Polyhydric Alcohols in Polymeric Esters".
- 3 — BRUDKOWSKA, B et al — Chem. Anal (Warsaw), 1966, 11, 497.
- 4 — WOLFGANG, W — Apostila ITA, (1987) — "Tópicos de Espectroscopia no Infravermelho".

Recebido em 30 de setembro de 1992  
 Aprovado em 12 de março de 1993