

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DERIVADOS DE MONOGLICERÍDEOS  
PRODUZIDOS COM BIODIESEL

KELLY CRISTINE DA SILVEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KELLY CRISTINE DA SILVEIRA

ESTUDO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DERIVADOS DE MONOGLICERÍDEOS  
PRODUZIDOS COM BIODIESEL

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios  
Orientador

Porto Alegre, Junho de 2012.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2010 e maio de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel

Prof. Dr. Dennis Russowsky

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Kelly Cristine da Silveira

## AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial minha mãe, por sempre apoiar minhas escolhas e estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao Professor Dimitrios Samios pela oportunidade, por acreditar em meu potencial, pelos ensinamentos, discussões, confiança e carinho.

Aos Professores Fabiano Rodembusch e Harumi Otaguru pelas discussões e sugestões ao trabalho.

À Joyce Cristina Espíndola, pelas análises de RMN.

Aos funcionários do LABCOM, pelas análises de CG.

Aos colegas do LINDIM e CECOM, pela convivência e amizade, em especial ao Guzatto, Diego, Débora e Louidi pela colaboração durante a realização desse estudo.

Aos demais amigos, pelos momentos de descontração e confraternização.

Ao Jefferson pelo carinho, amor, companheirismo, compreensão e suporte durante toda minha trajetória acadêmica.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários.

A CAPES pela bolsa de estudos.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

### Artigo Publicado

Gracélie A. S. Schulz, Kelly C. da Silveira, Daniela B. Libardi, Maria do Carmo R. Peralba e Dimitrios Samios. *Synthesis and characterization of mono-acylglycerols through the glycerolysis of methyl esters obtained from linseed oil*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, 1533–1540.

### Trabalhos Apresentados em Congressos

Schulz, G.A.S; Silveira, K.C; Samios, D. *Production of Polyesters from monoglycerides by glycerolysis of linseed oil methyl biodiesel*. In: XII International Macromolecular Colloquium and 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010, Gramado-RS.

Silveira, K.C. ; Schulz, G.A.S ; Oliveira, C. V. ; Samios, D. . *Production of polyesters from monoglycerides synthesized from biodiesel*. In: 3rd French Brazilian Meeting on Polymers- FBPOL, 2011, Florianopolis-SC. 3rd French Brazilian Meeting on Polymers- FBPOL 2011, 2011.

Samios, D. ; Schulz, G.A.S ; Silveira, K. C. ; Zell, BC ; Peralba, MCR . *A síntese de monoglicerídeos a partir de Biodiesel*. Proposta Integrada Científico- Tecnológica e ambiental para a produção do biodiesel. In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), 2009, Brasília-DF. Anais do III congresso RBTB, 2009. v. 1. p. 359-359.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO .....	16
1.2 OBJETIVOS .....	18
1.2.1 Objetivo geral .....	18
1.2.2 Objetivos específicos .....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	19
2.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	22
2.3 UTILIZAÇÃO DO GLICEROL .....	24
2.4 IMPORTÂNCIA DOS MONOGLICERÍDEOS .....	25
2.4.1 Síntese de monoglicerídeos .....	26
2.4.2 Purificação de monoglicerídeos.....	29
2.5 MODIFICAÇÕES DE ÓLEOS VEGETAIS E OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	30
2.6 TINTAS E RESINAS .....	33
2.6.1 Resinas Alquídicas .....	34
2.6.2 Síntese e Processo.....	35
2.6.2.1 Método fusão X Método solvente .....	38
2.6.2.2 Método monoglicerídeo X Método ácido graxo .....	38
2.6.3 Composição .....	40
2.6.3.1 Óleos e a Secatividade.....	40
2.6.3.2 Álcoois Polifuncionais (Polióis).....	41
2.6.3.3 Ácidos Polifuncionais (Poliácidos) .....	42
2.6.4 Equações básicas para formulação de resinas poliéster.....	44
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	48

3.1	MATERIAIS .....	48
3.1.1	Reagentes.....	48
3.2	METODOLOGIA.....	50
3.2.1	Produção de Ésteres Metílicos.....	50
3.2.2	Produção de monoglicerídeos.....	52
3.2.3	Produção de resinas poliéster .....	54
3.2.3.1	Polimerização em massa.....	54
3.2.3.1.1	Processo em etapa única.....	54
3.2.3.1.2	Processo com etapas alternadas de adição dos monômeros .....	55
3.2.3.2	Polimerização em solução .....	56
3.2.3.2.1	Processo com ácido succínico e anidrido succínico .....	57
3.2.3.2.2	Processo com cloreto de succinila.....	58
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	58
3.3.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	58
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.3.3	Cromatografia Gasosa (CG) .....	59
3.3.4	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	60
3.3.5	Índice de Acidez (IA) .....	60
3.3.6	Viscosidade Intrínseca de soluções poliméricas.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS .....	64
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS .....	68
4.2.1	Caracterização por FTIR .....	70
4.2.2	Cromatografia Gasosa (CG) .....	72
4.2.3	Modificações no processo de glicerólise de ésteres metílicos.....	78
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÉSTERES .....	79
4.3.1	Polimerização em massa.....	79
4.3.2	Polimerização em solução .....	87
5	CONCLUSÕES .....	97
6	BIBLIOGRAFIA .....	99
7	ANEXOS.....	103
7.1	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ácido succínico .....	1034
7.2	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do cloreto de succinila.....	1035

7.3	Espectro de RMN $^1\text{H}$ dos monoglicerídeos purificados com solvente orgânico e com solução salina.....	1036
7.4	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do monoglicerídeo de ácido esteárico .....	1037
7.5	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do monoglicerídeo de soja.....	1038
7.6	Espectro de RMN $^1\text{H}$ do monoglicerídeo de linhaça.....	103
7.7	Espectro de RMN $^1\text{H}$ da resina PSCL .....	10310
7.8	Espectro de RMN $^1\text{H}$ da resina PSAN.....	103 <u>11</u>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática de um ácido graxo, do glicerol e de um triglicerídeo.....	19
Figura 2. Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação com triglicerídeos. ....	22
Figura 3. Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise ácida <sup>14</sup> .....	23
Figura 4. Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica <sup>14</sup> .....	23
Figura 5. As possíveis formas em que podem ocorrer os monoglicerídeos. ....	26
Figura 6. Esquema geral da esterificação direta e seus possíveis produtos.....	27
Figura 7. Reação esquemática de glicerólise de ésteres metílicos. ....	29
Figura 8. Rotas de síntese de poliésteres: (a) policondensação de hidroxiácidos; (b) policondensação de um diol com um diácido e (c) policondensação por abertura de anel. ....	32
Figura 9. Estrutura idealizada de uma resina alquídica, onde R corresponde à cadeia de ácido graxo, que, dependendo do tipo de óleo utilizado, pode ser saturada ou insaturada. ....	34
Figura 10. Reação de policondensação e estrutura idealizada de resina alquídica de glicerol, onde R é referente às possíveis cadeias de ácidos graxos. ....	36
Figura 11. Reação genérica de obtenção de poliésteres .....	37
Figura 12. Representação da reação de alcoólise e seus possíveis produtos.....	39
Figura 13. Principais ácidos polifuncionais ou anidridos utilizados na síntese de resinas alquídicas.....	43
Figura 14. Representação esquemática das etapas reacionais do trabalho .....	50
Figura 15. Foto da primeira etapa da reação de transesterificação do óleo de linhaça. .	51
Figura 16- Reação genérica de uma esterificação direta catalisada com ácido.....	52
Figura 17. Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster hidroxifuncional (a) e carboxifuncional (b).....	56
Figura 18. Sistema reacional adaptado com Dean Stark utilizado nas polimerizações pelo método do azeótropo.....	57

Figura 19. Representações dos regimes de concentrações: (a) regime diluído ( $c < c^*$ ); (b) transição entre os regimes diluído e semi-diluído ( $c = c^*$ ); (c) regime concentrado ( $c > c^*$ ) .....	63
Figura 20. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do óleo vegetal.....	64
Figura 21. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do óleo de soja e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do óleo vegetal .....	65
Figura 22- Espectro de RMN $^1\text{H}$ do ácido esteárico e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios .....	66
Figura 23. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do biodiesel proveniente do óleo de soja e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível .....	66
Figura 24. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do biodiesel proveniente do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível .....	67
Figura 25. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do biodiesel proveniente do ácido esteárico e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível .....	67
Figura 26. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto da reação de glicerólise com biodiesel do óleo de linhaça com rendimento de 72% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.....	68
Figura 27. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto da reação de glicerólise com biodiesel do óleo de soja com rendimento de 70% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto. ....	69
Figura 28. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto da reação de glicerólise com biodiesel do ácido esteárico com rendimento de 73,3% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.....	70
Figura 29- Espectro de Infravermelho comparando biodiesel (superior) e seu respectivo monoglicerídeo (inferior) a) Biodiesel e Monoglicerídeo de ácido esteárico b) Biodiesel e Monoglicerídeo de óleo de linhaça c) Biodiesel e Monoglicerídeo do óleo de soja ...	71
Figura 30. Cromatogramas de amostras analisadas: 1 - amostra do produto obtido com 72% de rendimento de monoacilgliceróis e padrão interno tricaprina; 2 - amostra de mistura de padrões internos e externos (monooleína, dioleína, trioleína e tricaprina) e 3 - amostra .....	75

Figura 31. Visão geral da glicerólise de biodiesel por (a)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b)CaO e (c)NaOH : conversão de biodiesel (■) e produção de mono- (●), de di-(○) e tri-acilgliceróis (▲) versus tempo. (d)Produção de monoacilgliceróis versus conversão de biodiesel , usando NaOH (○), CaO (●) e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (▲) após 10 horas de reação. ....	77
Figura 32. Espectros de RMN <sup>1</sup> H dos monoglicerídeos de linhaça purificados com solução salina (a) e com ciclohexano (b).....	78
Figura 33. Esquema geral das etapas reacionais para a produção do poliéster a partir do monoglicerídeo com ácido succínico .....	79
Figura 34. Avanço da reação de poliesterificação com monoglicerídeo de soja - relação de tempo versus índice de acidez dosado .....	80
Figura 35. Avanço da reação de poliesterificação com monoglicerídeo de ácido esteárico - relação de tempo versus índice de acidez dosado .....	81
Figura 36. Avanço da reação de policondensação com monoglicerídeo de linhaça - relação de tempo versus índice de acidez dosado.....	81
Figura 37. Relação de índice de acidez dosado pelo tempo para reações com etapa única .....	84
Figura 38. Gráfico da média de grau de polimerização (DP) versus tempo reacional ...	86
Figura 39. Viscosímetro de Ostwald utilizado para determinação do tempo de escoamento das soluções poliméricas diluídas.....	88
Figura 40. Gráfico de Huggins para a resina PLAN.....	89
Figura 41. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de ácido esteárico, resina PAEAN e anidrido succínico.....	92
Figura 42. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de soja, resina PSAC e ácido succínico .....	93
Figura 43. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de linhaça, resina PLCL e cloreto de succinila.....	93
Figura 44. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para resina PLAC.....	95
Figura 45. Espectro de RMN <sup>1</sup> H comparativo para resina PSCL.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns dos ácidos graxos comuns presente na composição de óleos vegetais	21
Tabela 2. Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais .....	21
Tabela 3. Informações sobre os reagentes utilizados nesse trabalho: propriedades, estrutura e fornecedor .....	48
Tabela 4. Principais reações de glicerólise de biodiesel de linhaça: variação de tempo e catalisador – condições fixas: B:G 1:5, T=130°C.....	53
Tabela 5. Reações de polimerização para monoglicerídeo do biodiesel de linhaça: variação do número de etapas e carga final - T=150°C.....	56
Tabela 6. Composição em ácidos graxos (% mássica) dos óleos utilizados .....	65
Tabela 7. Síntese de monoacilgliceróis a 130°C utilizando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como catalisador. Rendimento por CG.....	72
Tabela 8. Síntese de monoacilgliceróis a 130°C utilizando CaO como catalisador. Rendimento por CG.....	73
Tabela 9. Síntese de monoacilgliceróis a 130°C utilizando NaOH como catalisador. Rendimento por CG.....	73
Tabela 10. Resultados das propriedades calculadas teoricamente para as resinas sintetizadas nessa etapa .....	83
Tabela 11. Valores teóricos para resinas sintetizadas em uma etapa de processo.....	85
Tabela 12. Valores teóricos para progresso reacional e massa molar .....	88
Tabela 13. Valores de viscosidade intrínseca, constante de Huggins e concentração crítica de <i>overlap</i> .....	90
Tabela 14. Valores de <i>M<sub>w</sub></i> e respectiva polidispersão para as resinas sintetizadas pelo método do azeótropo .....	91
Tabela 15. Análise funcional dos espectros de FTIR das resinas sintetizadas .....	94
Tabela 16. Deslocamentos químicos (ppm) das resinas alquílicas sintetizadas .....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS

TDSP	Transesterification Double Step Process
LINDIM	Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular
CECOM	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
<sup>1</sup> H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
BD	Biodiesel
CG	Cromatografia Gasosa
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
MAG	Monoglicerídeos
DAG	Diglicerídeos
TAG	Triglicerídeos
AS	Ácido Succínico
AGL	Ácido graxos livres
PF	Ponto de fusão
PE	Ponto de ebulição
MM	Massa molar

## RESUMO

Visando a obtenção de novas resinas poliésteres provenientes de monômeros sintetizados a partir de recursos renováveis, monoglicerídeos de biodieseis foram sintetizados e estudados nesse trabalho. Inicialmente a reação de glicerólise de ésteres metílicos foi estudada para o biodiesel de linhaça, onde diferentes catalisadores foram empregados em diferentes razões e tempos reacionais. Uma conversão da ordem de 85% foi alcançada em 6 horas de reação, apresentando rendimento de 72% em monoglicerídeos. Para os monoglicerídeos de soja e ácido esteárico, conversões de 89,2 e 83,2%, respectivamente e um rendimento de 70 e 73,3% em monoglicerídeos foram obtidas. As resinas foram sintetizadas pelo método da fusão e pelo método do azeótropo. O comportamento reacional é condizente com a literatura, onde a cinética de segunda ordem foi observada. Adicionalmente, o ácido succínico, que pode ser obtido a partir de biomassa, assim como os seus derivados, anidrido e cloreto, foram submetidos a policondensações com solvente. Pelo método do azeótropo, oligômeros e polímeros com  $M_w$  próximo a 15000 Da foram formados. As resinas foram caracterizadas espectroscopicamente por RMN  $^1\text{H}$  e FTIR. A viscosidade intrínseca foi determinada com o viscosímetro de Ostwald, onde apesar de tempos reacionais diferentes, com cloreto de succinila (4h) e anidrido/ácido succínico (10h), valores semelhantes foram encontrados.

## ABSTRACT

This work aims to obtain new polyester resins derived from monomers synthesized from renewable resources, starting with monoglycerides synthesized from biodiesel and succinic acid. Initially the reaction of glycerolysis of methyl esters for linseed oil biodiesel was studied, where different catalysts were employed in different ratios and reaction times. A conversion of 85% was achieved in 10 hours of reaction, where the yield of 72% monoglycerides was obtained. For monoglycerides of soybean and stearic acid, conversion of 89.2 and 83,2% with a yield of 70 and 73,3% of monoglycerides were obtained, respectively. The resins were synthesized by the melt method and the azeotrope method. The reaction behavior is consistent with the literatura, where a second-order kinetics was observed. Additionally, succinic acid, which can be obtained from biomass, as well as derivatives thereof, succinic anhydride and succinyl chloride, were subjected to polycondensations reactions. By the azeotrope method, oligomers and polymers were formed with until Mw 16,000 Da. The resins were characterized spectroscopically by  $^1\text{H}$  NMR and FTIR. The intrinsic viscosity determined with the Ostwald viscometer, for products with different reaction times (4 and 10 h respectively) succinyl chloride and anhydride / succinic acid present similar values.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e esse interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade<sup>1</sup>. Com a expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos<sup>1,2</sup>. Cabe salientar que em alguns segmentos, a biomassa manteve sua posição em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade ou baixo custo, como no caso das fibras de algodão e lã, da borracha natural, do etanol combustível e das tintas à base de resinas alquídicas.

No entanto, com o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, tem-se incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial<sup>3,4</sup>.

Nesse contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros<sup>5</sup>.

Os óleos vegetais<sup>6</sup> e seus respectivos ésteres (biodiesel) são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma gama de espécies sinteticamente úteis. As diferentes distribuições de ácidos graxos na estrutura dos óleos vegetais conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos mesmos (densidade, viscosidade, bem como outras características físicas) e também aos materiais poliméricos que provém deles<sup>7,8</sup>.

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel devido a sua grande diversidade em grãos de onde é extraído o óleo vegetal, e também sua extensa criação de animais bovinos que fornece gordura animal ou sebo.

O biodiesel representa uma expressiva evolução na tentativa de aproveitamento de óleos vegetais<sup>9</sup>. Desse modo, vem sendo produzido largamente e com isso um fator



preocupante é o destino da glicerina excedente, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados aproximadamente 100 kg de glicerina, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel<sup>10</sup>.

Um receio é que esse excesso de glicerina produzida, poluidora, possa ser descartada de maneira irresponsável no ambiente<sup>10</sup>. Ainda não há definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver esse elevado volume excedente, além disso, os mercados tradicionais do glicerina (indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia) têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto. Diante dessa realidade, estão sendo desenvolvidas pesquisas voltadas à utilização desse insumo, o que tem viabilizado a síntese de produtos importantes, alguns já com demanda comercial existente, como os monoglicerídeos<sup>11</sup>.

Os monoglicerídeos são moléculas formadas por uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica, o que lhe fornece características emulsificantes, tendo assim uma larga aplicação nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e cosméticos, representando cerca de 70% dos emulsificantes sintéticos utilizados nessas indústrias<sup>12,13</sup>.

No desenvolvimento desse pensamento, por sua estrutura anfifílica, os monoglicerídeos são interessantes materiais de partida para a síntese de novos materiais. Sua utilização como produto intermediário na síntese de polímeros tem sido explorada e mostra-se uma interessante área de estudo. Assim o biodiesel vem recebendo atenção, ampliando a visão anterior de que poderia ser utilizado apenas como um substituto do diesel. Dentro desse contexto, desde o ano de 2006, uma nova linha de pesquisa vem sendo desenvolvida no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) juntamente com o Centro de Combustíveis Biocombustíveis, Óleos e Lubrificantes (CECOM) visando à obtenção de novos materiais provenientes da rota de produção do biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais: oliva, girassol, soja, linhaça, entre outros.

No presente trabalho, ésteres metílicos produzidos pela rota TDSP<sup>14,15</sup> (*Transesterification Double Step Process*) a partir dos óleos de soja e linhaça, e pela esterificação do ácido esteárico, serviram de matéria-prima para a síntese de monoglicerídeos. Na sequência do projeto, reações de polimerização a partir dessas estruturas foram realizadas, buscando a formação de resinas alquídicas que detêm uma expressiva participação no mercado econômico e industrial.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho visa à obtenção e caracterização de monoglicérides produzidos a partir do biodiesel do óleo de linhaça, soja e ácido esteárico, seguindo com a síntese de resinas poliésteres a partir dos monoglicérides com o ácido succínico e seus derivados.

### 1.2.2 Objetivos específicos

O objetivo geral desse trabalho é alcançado através das seguintes etapas:

- Produção de ésteres-metílicos (biodieseis) a partir da transesterificação do óleo de soja e de linhaça com metanol pela metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*), e também a esterificação do ácido esteárico com metanol;
- Glicerólise dos ésteres metílicos para a produção de monoglicérides;
- Caracterização espectroscópica dos produtos obtidos a partir das reações de transesterificação e glicerólise;
- Determinação da conversão e seletividade dos produtos das reações de glicerólise por Cromatografia Gasosa (CG);
- Realização de reações de polimerização a partir dos monoglicérides obtidos em diferentes sistemas, trabalhando com ácido succínico, anidrido succínico e cloreto de succinila;
- Caracterização espectroscópica dos principais produtos das polimerizações realizadas;
- Determinação da massa molar por Cromatografia de permeação em gel (GPC) e da viscosidade intrínseca com viscosímetro de Ostwald.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura abordando a estrutura de óleos vegetais, a importância desta matéria-prima, os diferentes métodos para a obtenção de polímeros baseados em óleos, com destaque aos poliésteres. Também será apresentada uma revisão das diferentes transformações químicas usadas neste trabalho, tais como a reação de transesterificação, glicerólise e reações de polimerização, tendo os diferentes óleos vegetais como materiais de partida.

### 2.1 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

De origem grega, a palavra *lipos* significa gordura. Diferentemente dos carboidratos e das proteínas que são definidos em termos de suas estruturas, os lipídios são definidos pelo processo físico usado para isolá-lo. Logo, os lipídios incluem vários tipos de estruturas, dentre as quais podemos citar os terpenóides, esteróides, triacilgliceróis e fosfatídios<sup>16</sup>.

Apenas uma pequena parcela da fração do lipídio total obtida por extração com solvente apolar é constituída de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A grande parte dos ácidos carboxílicos, de origem biológica, é encontrada como ésteres de glicerol, isto é, como triacilgliceróis. Na Figura 1 apresenta-se esquematicamente um ácido graxo, o glicerol e um triacilglicerol.

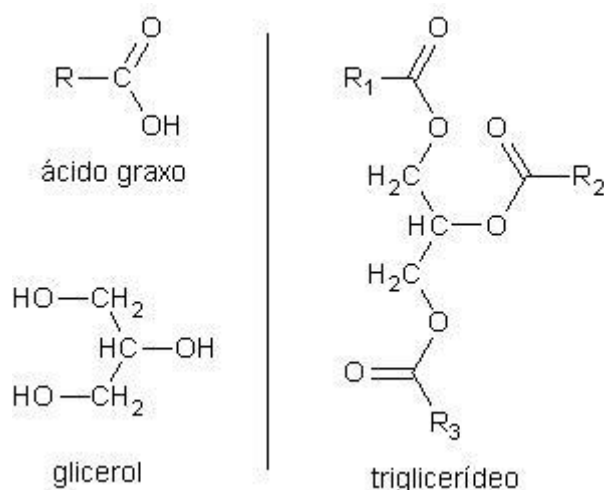


Figura 1- Representação esquemática de um ácido graxo, do glicerol e de um triglicerídeo.

Onde R é uma cadeia de hidrocarbonetos com ou sem insaturações.

Os triacilgliceróis são óleos de plantas e gorduras de origem animal. Incluem substâncias comuns como o óleo de amendoim, soja, milho, girassol, linhaça, manteiga e o sebo. Denominam-se óleos os triacilgliceróis que são líquidos à temperatura ambiente, e quando sólidos são chamados de gorduras.

São classificados como triacilgliceróis simples, onde os três grupos acila são os mesmos. Mas, mais comumente encontramos os triacilgliceróis mistos com grupos acila diferentes.

A hidrólise de uma gordura ou óleo produz uma mistura de ácidos graxos, como exemplo o ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico), ácido linoleico (ácido cis, cis-9,12-octadecadienóico) e o ácido linolênico (ácido cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienóico).

As diferentes distribuições de ácidos graxos conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos óleos vegetais e aos produtos deles provenientes. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, a estrutura dos principais ácidos graxos e a composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo. Assim, um dos parâmetros que mais afetam as propriedades dos óleos e ácidos graxos é o grau de insaturação. A média de insaturação é medida pela quantidade de iodo (mg) que reage com as ligações insaturadas. Portanto, os óleos vegetais de acordo com seus valores de iodo podem ser de secagem, semi-secagem e não-secagem. Os óleos de secagem possuem valor de iodo maior que 130 e os de semi-secagem entre 90-130. Se o valor de iodo é menor que 90, o óleo é dito, portanto, de não secagem. Além das diferentes distribuições de insaturações, ácidos graxos naturais podem apresentar cadeias totalmente saturadas, ligações triplas, grupos hidroxila, epóxi, entre outros. Devido a essas diferenças estruturais, os ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas<sup>16,18</sup>.

Tabela 1. Alguns dos ácidos graxos comuns presente na composição de óleos vegetais<sup>8,18</sup>

<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Estrutura</i>
<i>Ácido Mirístico</i>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
<i>Ácido Palmítico</i>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
<i>Ácido Palmitoleico</i>	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
<i>Ácido Esteárico</i>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
<i>Ácido Oleico</i>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
<i>Ácido Linoleico</i>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
<i>Ácido Linolênico</i>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH

As cadeias de carbonos de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações que tendem a ser totalmente estendida, pois isso minimiza as repulsões estéreas entre grupos metilenos vizinhos. Ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e possuem pontos de fusão relativamente altos. Os pontos de fusão são maiores à medida que aumenta a massa molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização molecular, resultando na redução da atração de van der Waals intermolecular. Assim, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão menores. Todas essas considerações feitas aos ácidos graxos aplicam-se também para os triacilgliceróis.

Tabela 2. Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais<sup>8,18</sup>

<i>Ácidos Graxos</i>	<i>(NC:ND)</i>	<i>Óleo de oliva (%)</i>	<i>Óleo de linhaça (%)</i>	<i>Óleo de palma (%)</i>	<i>Óleo de soja (%)</i>	<i>Óleo de girassol (%)</i>
<i>Ácido Palmítico</i>	C16:0	14	5	39	12	6
<i>Ácido Esteárico</i>	C18:0	3	4	5	4	4
<i>Ácido Oleico</i>	C18:1	71	22	45	24	17
<i>Ácido Linoleico</i>	C18:2	10	17	9	53	73
<i>Ácido Linolênico</i>	C18:3	0,6	52	-	7	-

NC = número de carbonos      ND = número de duplas

O uso de fontes renováveis na preparação de diversos materiais industriais foi revitalizado devido às preocupações ambientais. Os óleos vegetais são considerados a classe mais importante de fontes renováveis. Eles podem ser obtidos a partir de plantas como girassol, algodão, linho. São constituídos predominantemente por triglicerídeos. Os óleos vegetais são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis<sup>6-8</sup>.

## 2.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação de óleos vegetais é o método mais utilizado para a produção de biodiesel, uma vez que as características físicas dos ésteres sintetizados são muito próximas das do diesel derivado do petróleo. Além de reduzir a massa molecular para um terço em relação aos triacilgliceróis, também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade.

Basicamente o processo de transesterificação consiste na transformação de um éster em outro<sup>20</sup> através da troca do resíduo alcoxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Através da catálise tem-se o principal procedimento utilizado para modificação da cadeia de triglicerídeos na obtenção de biodiesel.

Na Figura 2 é apresentado um esquema geral para produção de biodiesel através de triglicerídeos. Os ésteres resultantes dependerão do álcool escolhido para a reação e do óleo vegetal de partida.

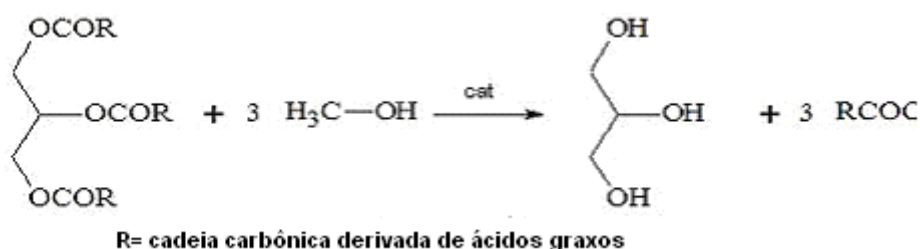


Figura 2. Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação com triglicerídeos.

Os processos catalíticos utilizados na transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Normalmente os mais empregados são os ácidos e os básicos de caráter homogêneo, conforme demonstrado nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

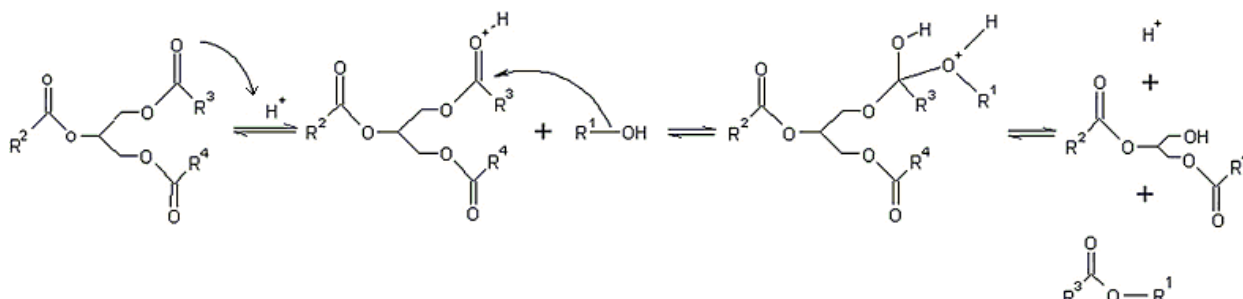


Figura 3. Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise ácida<sup>14</sup>

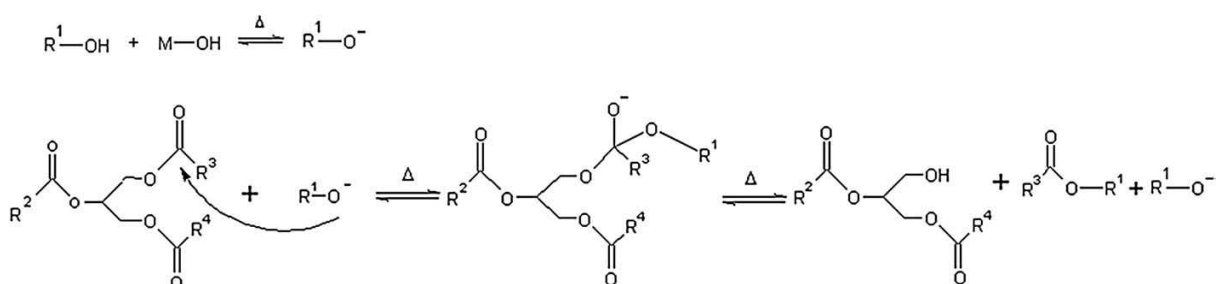


Figura 4. Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica<sup>14</sup>

Através da metodologia TDSP<sup>14,15</sup> (Transesterification Double Step Process) obtém-se conversão superior a 97% de óleos vegetais em ésteres metílicos, fazendo-se uso de catálise básica seguida da catálise ácida. Altas conversões são observadas na catálise ácida apenas na ordem de 80%. No entanto, a transesterificação básica seguida da ácida resulta em processo com conversão superior, em tempo reacional muito menor. Com a mesma metodologia, apenas com pequenas adaptações, é realizada a conversão de óleos vegetais a ésteres etílicos com altas conversões.<sup>18</sup>

Em relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e às vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerol e dissolve facilmente o catalisador básico). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol<sup>20</sup>. A mesma

reação utilizando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol.

A escolha do catalisador deve levar em consideração principalmente custo e tempo reacional. Os catalisadores básicos são mais baratos e o tempo reacional é menor, cerca de 4000 vezes mais rápida do que ao utilizar um catalisador ácido<sup>20,21</sup>. Os catalisadores alcalinos são menos corrosivos para os equipamentos industriais. Os catalisadores básicos mais utilizados são alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos. Empregando-se hidróxido de sódio ou potássio observa-se maior rendimento e seletividade. Para a catálise ácida: ácido sulfúrico, ácido sulfônico ou ácido clorídrico mostram bons resultados.

Sabe-se que os métodos tradicionais costumam realizar a catálise ácida ou a básica. Entretanto, ao realizar o procedimento em seqüência, obtemos um processo muito vantajoso, uma vez que a catálise básica ocorre rapidamente e a ácida ocorrendo em seguida aumenta o rendimento da formação do biodiesel e fica apenas 5 vezes mais lenta que a básica.

O presente trabalho baseou-se no emprego de um processo consecutivo da catálise básica e ácida que têm um rendimento superior ao comparar-se a catálise básica ou ácida em única etapa. Faz-se uso, então, do mecanismo TDSP para a produção do éster metílico proveniente do óleo de linhaça e óleo de soja, e serviu de referência para esterificação do ácido esteárico.

Os ésteres metílicos sintetizados foram utilizados como reagentes de partida para a produção dos monoglicerídeos.

### **2.3 UTILIZAÇÃO DO GLICEROL**

Devido aos incentivos governamentais na forma de projetos de pesquisa, facilidades industriais, que impulsionam a produção de biodiesel, tal combustível está sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a esse crescimento, é o destino do subproduto, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel<sup>10,11</sup>.

Dentro do cenário da produção de biodiesel nacional, a previsão foi de que o Brasil, em 2009, tivesse a produção de aproximadamente 760 milhões de litros de biodiesel. Por volta de 10% de todo produto resultante da fabricação do combustível



será transformado em glicerina, ou seja, 76 mil toneladas de glicerol sem destino definido.

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas<sup>10</sup>. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, essa glicerina contém cerca de 80% de glicerol e diversas impurezas como água, metanol e sais dissolvidos, que conferem a coloração característica.

A glicerina purificada (glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas<sup>21</sup>.

No entanto, a utilização do glicerol tem viabilizado a síntese de novos produtos ou ainda novas rotas para produção de substratos com demanda comercial já significativa.

## **2.4 IMPORTÂNCIA DOS MONOGLICERÍDEOS**

Os monoglicerídeos (MAG) são moléculas formadas por uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica, o que lhes confere características emulsificantes, tendo assim uma larga aplicação nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e cosméticos<sup>12</sup>, representando cerca de 70% dos emulsificantes sintéticos utilizados nestas indústrias<sup>13</sup>.

Esses surfactantes não iônicos são amplamente utilizados por não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou causar irritações na pele, ao contrário dos tensoativos iônicos<sup>23</sup>.

Estes lipídios são monoésteres de ácidos graxos de glicerol e assim, devido à possibilidade de esterificação nas posições 1 ou 2 da molécula, existem duas formas isoméricas, como mostra a Figura 5.

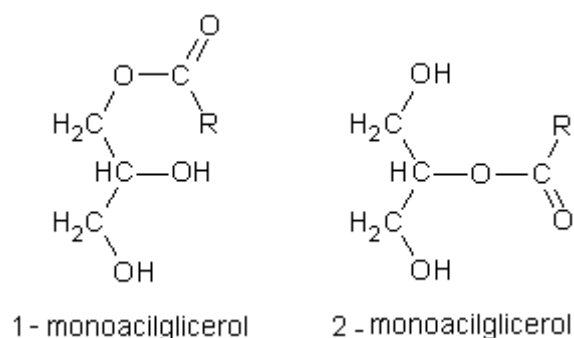


Figura 5. As possíveis formas em que podem ocorrer os monoglicéridos.

Onde R é uma cadeia de hidrocarbonetos com ou sem insaturações.

Na indústria farmacêutica, os monoglicéridos são utilizados como emolientes para emplastos, liberando lentamente a medicação. Na indústria alimentícia são mais comumente utilizados como emulsificantes em uma ampla gama de produtos como margarinas, derivados do leite, doces e molhos, enquanto que na indústria de cosméticos, são empregados como agentes texturizantes e também para melhorar a consistência de cremes e loções<sup>23,24</sup>.

Tanto fatores técnicos como regulatórios da FDA (Food and Drug Administration) e da União Européia, entre outras, têm incentivado o desenvolvimento de processos menos poluentes para a síntese de emulsificantes, especialmente para aqueles usados em aplicações farmacêuticas ou relacionados à área de alimentos<sup>23</sup>.

### 2.4.1 Síntese de monoglicéridos

Os três processos mais importantes para a sua produção são: glicerólise de óleos e gorduras animais e vegetais, hidrólise de triglicéridos e esterificação direta do glicerol com ácidos graxos livres<sup>26-29</sup>.

A esterificação produz monoglicéridos sem desperdiçar o ácido graxo, podendo formar 1 e 2 MAGs, 1,3 e 1,2 DAGs (diglicéridos) e TAGs (triglicéridos), usualmente empregada em estudos catalisados por lipases<sup>23</sup>. Na esterificação do glicerol com ácidos graxos utilizando lipases 1,3-específicas, o glicerol pode ser esterificado na posição 1 ou 3, podendo formar 1 MAG e 1,3 DAG. Quando lipases não específicas são empregadas, o glicerol pode ser esterificado em qualquer posição, podendo formar 1 e 2 MAGs, 1,3 e 1,2 DAGs e TAGs. Deve-se levar em consideração que ainda pode ocorrer à migração do grupo acila, ocasionando mudanças de posições desse grupo na molécula do glicerol. Um exemplo esquemático<sup>23</sup> desse processo está representado na Figura 6.

Para deslocar a reação para a formação de monoglicerídeos, diversas estratégias são usadas para remover o subproduto, como por exemplo, a redução de pressão ou uso de agentes secantes<sup>23,28</sup>.

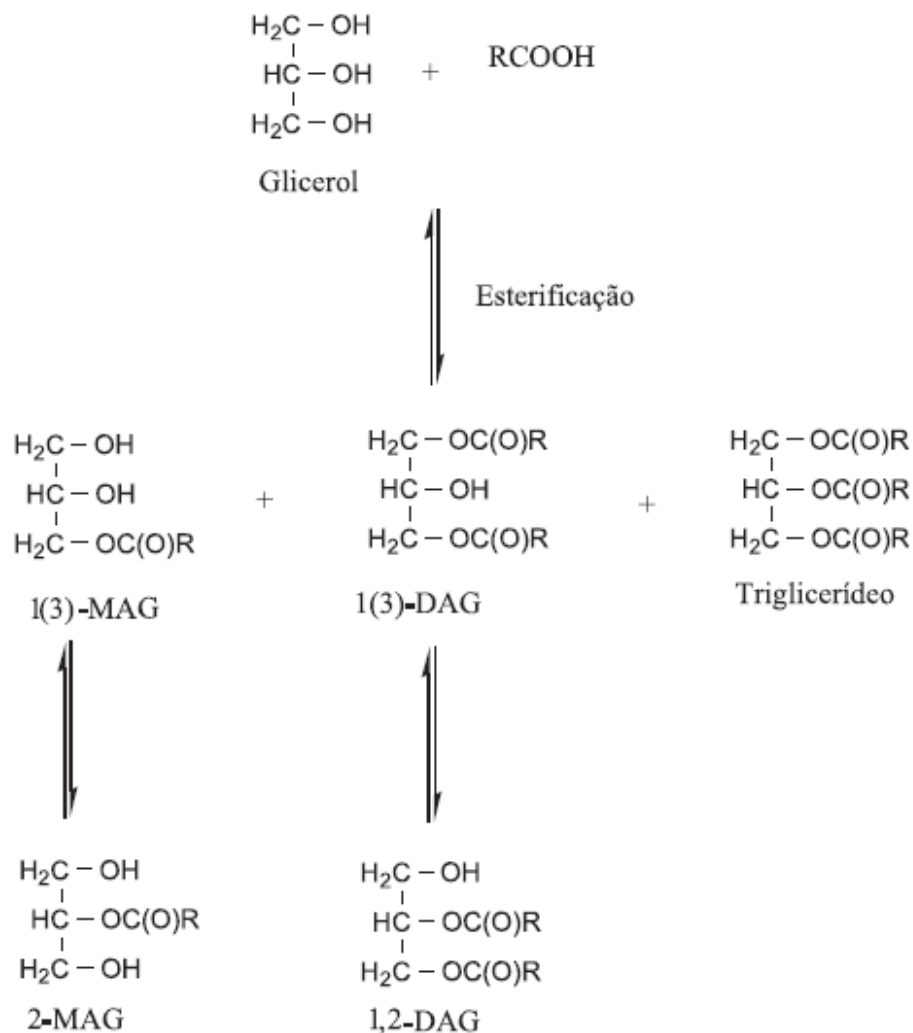


Figura 6. Esquema geral da esterificação direta e seus possíveis produtos.

Uma estratégia para superar o problema da acilação subsequente, que pode ocorrer nas reações de esterificação com glicerol puro, tem sido testada por vários grupos de pesquisa empregando glicerol protegido<sup>30</sup>. Isso também oferece uma vantagem para a síntese de MAGs na posição específica ou enantiomericamente puro. No entanto, tem-se uma grande desvantagem econômica ao utilizar essa rota sintética.

Já a glicerólise de óleos vegetais é uma reação complexa<sup>27,28</sup>, mesmo a equação que a representa sendo quimicamente simplificada devido à representação predominante de monoglicerídeos, desconsiderando a formação concomitante de 2- acil e 3- acilglicerol que ocorre nas reações em qualquer temperatura de trabalho.

Industrialmente, os MAG são sintetizados quimicamente via glicerólise de triglicerídeos empregando catalisadores inorgânicos ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) a  $220\text{-}250^\circ\text{C}$ <sup>25</sup>. A utilização de temperaturas elevadas, além de acarretar um alto consumo energético, é responsável pela parcial degradação dos produtos, com formação de subprodutos escuros e sabor queimado. Desta forma, quando esta rota é usada, se obtém um produto constituído por uma mistura que contém cerca de 35-60% de monoglicerídeos, 35-50% de diglicerídeos, 1-20% de triglicerídeos, 1-10% de ácidos graxos livres, e o sal de metal alcalino resultante<sup>23</sup>.

Uma das principais dificuldades desse método é a homogeneidade do sistema. O glicerol em temperatura ambiente é apenas 4% solúvel em ácidos graxos. Dessa forma, as reações devem ser conduzidas a altas temperaturas para favorecer a homogeneização da mistura reacional<sup>23,25</sup>.

O maior problema da baixa solubilidade do glicerol é a redução na velocidade da reação, o que favorece uma reação paralela: a acilação dos monoglicerídeos e diglicerídeos mais solúveis. Para minimizar esse problema, algumas técnicas têm sido propostas como o uso de diferentes tipos de solventes, micelas reversas, meios reacionais isentos de solvente, ou condução dos processos em reatores de membranas<sup>23</sup>.

Catalisadores alcalinos são usualmente empregados nas rotas sintéticas,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mostram-se com eficiência maior que catalisadores ácidos<sup>25</sup>. Recentemente a síntese de MAG catalisada por lipases tem sido estudada intensamente como alternativa ao método convencional, devido, principalmente, à utilização de condições reacionais brandas, que implicam em baixo consumo energético e à seletividade das enzimas lipases que, de forma integrada, resultam em produtos de melhor qualidade. Além disso, a exploração da especificidade dessas enzimas possibilita a síntese de produtos que não poderiam ser obtidos pela rota química convencional. Cabe ressaltar que do ponto de vista ambiental, o processo enzimático é tecnicamente limpo e seguro<sup>27,28</sup>.

Uma desvantagem da reação de alcoólise de óleos vegetais é o desperdício de dois ácidos graxos do triglicerídeo, sendo, portanto, mais eficiente o método no qual o glicerol é usado como álcool, permitindo a conversão total dos três ácidos graxos, como na glicerólise de ésteres metílicos<sup>25</sup>.

A glicerólise de ésteres metílicos oferece talvez o maior potencial para futura utilização de 40%, 60% e até 90% de monoglicerídeos. O esquema da reação química, representada na Figura 7, é reversível e oferece vantagem para o deslocamento do

equilíbrio para a direção dos produtos, ou seja, para maiores rendimentos de monoglicerídeos. A utilização de grande proporção de glicerina na reação é eficaz para esse propósito<sup>25</sup>.

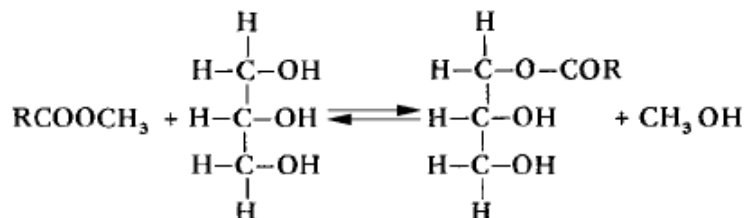


Figura 7. Reação esquemática de glicerólise de ésteres metílicos.

A energia térmica nessa reação também é uma vantagem (120-200°C) ao comparar-se com a glicerólise de óleos vegetais (250-260°C). No entanto, as dificuldades de homogeneização do sistema continuam desfavorecendo altas conversões para monoglicerídeos.

Para um futuro processo industrial sofisticado, o uso de ésteres metílicos oferece a possibilidade de separação do produto final por destilação fracionada mais facilmente que o produto da glicerólise de triacilgliceróis<sup>23,25</sup>, o que incentiva o desenvolvimento dessa rota sintética.

#### 2.4.2 Purificação de monoglicerídeos

De acordo com a finalidade para qual são produzidos, como por exemplo, para indústria de alimentos, farmacêutica ou de cosméticos é necessária a purificação dos monoglicerídeos. Vale ressaltar ainda que a rota química (que pode gerar resíduos tóxicos, devido às reações secundárias que ocorrem no processo) implica em múltiplas etapas adicionais de purificação quando comparada à rota enzimática. Estudos relatados na literatura envolvendo a concentração e purificação de monoglicerídeos incluem uma diversidade de métodos físicos, tais como cromatografia de partição centrífuga<sup>31</sup>, adsorção em coluna<sup>32</sup>, resfriamento por solvente<sup>33</sup>, cromatografia líquida de alta eficiência<sup>34</sup> e destilação molecular<sup>35,36</sup>. Além disso, a separação por outros métodos como cromatografia de exclusão de tamanho e camada delgada, extração com fluido supercrítico, solubilização em solventes orgânicos, assim como destilação flash são alternativas normalmente usadas experimentalmente.

A destilação molecular constitui um processo de grande potencial industrial na separação e purificação de produtos com elevada massa molecular, termicamente

sensíveis e de substâncias com baixa pressão de vapor<sup>36</sup>. Este processo pode ser de baixo custo e alto rendimento em grupos de compostos que incluem vitaminas, resinas epoxidílicas, ácidos graxos altamente concentrados, plastificantes, compostos nitrogenados e vários outros materiais termicamente sensíveis que requerem somente desodorização ou descoloração. Além disso, esse processo tem vantagens sobre outras técnicas que usam solventes como agentes de separação, evitando problemas de toxicidade.

Fregolente *et al.*<sup>36</sup> otimizaram a produção de monoglicerídeos (MAG) destilados usando a técnica de superfície de resposta, estudando como variáveis independentes a temperatura de evaporação (TEV) e fluxo de alimentação (Q). Em condições otimizadas (TEV = 250 °C e Q= 5 mL/min) conseguiram recuperar 61% de MAG. Kaplon *et al.*<sup>37</sup> investigaram a influência da temperatura de destilação, fluxo de alimentação e velocidade do rotor na eficiência de separação dos monoglicerídeos, alcançando uma concentração de 85,6% de MAG no destilado. Contudo, quando destilação molecular é usada na purificação de MAG alguns problemas tem sido observados<sup>38</sup>, tais como perdas parciais de monoglicerídeos, assim como a migração da posição sn-2 para sn-1,3. Este efeito do processo de destilação neste último fenômeno foi previamente reportado por Xu *et al.*<sup>39</sup>. Na purificação de MAG a partir de ácidos graxos instáveis (ácidos graxos conjugados) não é recomendado usar a técnica de destilação molecular, devido à instabilidade desses compostos<sup>33</sup>. Entretanto, esses problemas podem ser minimizados trabalhando-se em condições de vácuo que resultem em temperaturas de destilação mais baixas possíveis.

## **2.5 MODIFICAÇÕES DE ÓLEOS VEGETAIS E OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Óleos vegetais são excelentes fontes renováveis para a preparação de diferentes materiais poliméricos como óleos oxipolimerizados, resinas alquídicas, poliésteres, poliuretanas, poliamidas e resinas acrílicas<sup>8</sup>. As propriedades físicas dos óleos vegetais modificam-se de acordo com os ácidos graxos que o constituem, logo a escolha do triglicerídeo adequado é fundamental para as propriedades requeridas do polímero<sup>40</sup>.

A maioria dos ácidos graxos e seus derivados apresentam, em sua estrutura molecular, ligações carbono-carbono insaturadas. Esses substratos vêm sendo estudados

como matérias-primas para produção de compostos de maior valor agregado, através de transformações baseadas na metátese da porção olefínica da molécula<sup>5</sup>.

A reação de metátese de olefinas é promovida por catalisador, na qual ligações C=C são rompidas, levando à formação de novas olefinas através da recombinação dos fragmentos<sup>41</sup>. Dependendo da estrutura da olefina, a recombinação pode levar a diversos resultados, como a troca de substituintes, fechamento de anéis, formação de dienos, polimerização, entre outros. Cabe lembrar que Schrock, Grubbs e Chauvin compartilharam o Prêmio Nobel de Química em 2005 pelo desenvolvimento de catalisadores para as reações de metátese<sup>42</sup>.

Os óleos vegetais e as resinas alquídicas, derivados de ácidos graxos insaturados, sofrem um complexo processo de cura na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa ou “secagem” oxidativa. Essa cura, de grande importância para a indústria de revestimentos, conduz à formação de um filme sólido e depende, fundamentalmente, do tipo e do teor de insaturações presentes no sistema. A secagem será favorecida quanto maior for o número de insaturações presentes e, preferencialmente, se estas duplas ligações forem conjugadas, pois são mais reativas que as não conjugadas<sup>5</sup>.

A polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores. Estes são frequentemente carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico. Na fabricação destes catalisadores, usualmente chamados de secantes, são empregados ácidos carboxílicos naturais ou sintéticos, pois estes podem ser adquiridos com elevado grau de pureza, quando comparados aos derivados dos ácidos naturais. Entre os ácidos sintéticos, o ácido 2-etilexanóico é recomendado por possuir odor reduzido, cor clara, baixa viscosidade, boas estabilidade e solubilidade e baixo custo<sup>43</sup>.

Os poliésteres são materiais que podem apresentar diferentes estruturas químicas e propriedades, possuem diversas aplicações como na indústria têxtil, indústria de revestimentos, adesivos, entre outras. Os poliésteres podem ser sintetizados por diversas rotas como pela policondensação de hidróxi-ácidos (Figura 8-a), pela policondensação de um diol com um diácido (Figura 8-b) ou pela policondensação por abertura de anel de lactonas, por exemplo, (Figura 8-c)<sup>8</sup>.

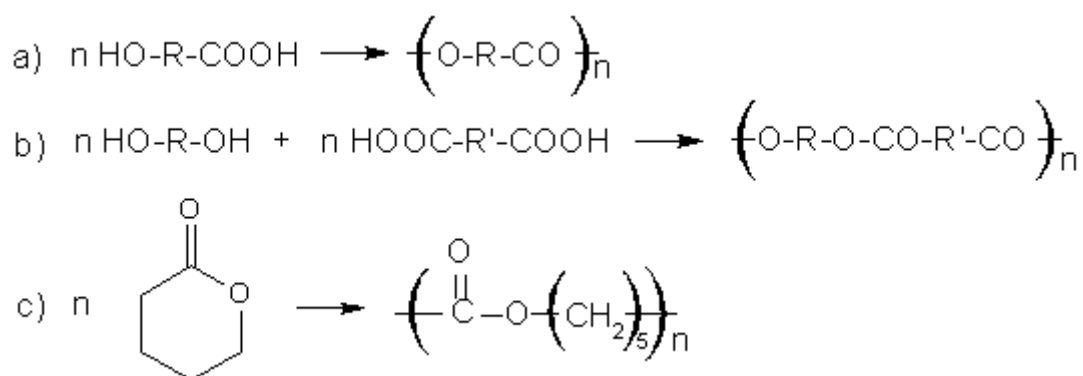


Figura 8. Rotas de síntese de poliésteres: (a) policondensação de hidroxiácidos; (b) policondensação de um diol com um diácido e (c) policondensação por abertura de anel.

Reiznautt *et al.*<sup>44</sup> sintetizaram oligoésteres e poliésteres a partir do biodiesel epoxidado de óleo de girassol. Os metil-ésteres foram primeiramente epoxidados usando ácido perfórmico gerado *in situ*. Os polímeros foram obtidos pela reação do metil-éster epoxidado com anidrido *cis*-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina como iniciador. Em algumas reações foram adicionadas pequenas quantidades de resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE). Os resultados demonstraram que os poliésteres obtidos usando diferentes composições apresentaram estrutura química similar, entretanto resultados de massa molar e propriedades térmicas apresentaram relação com a composição. O aumento da quantidade de BDGE provocou um aumento na massa molar e na temperatura de transição vítrea dos produtos finais. A presença de BDGE permitiu a síntese de poliésteres altamente reticulados com boa estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes polares e apolares. Esses oligoésteres e poliésteres sintetizados foram saponificados utilizando NaOH em meio aquoso buscando a síntese de polieletrólitos. Os polieletrólitos sintetizados mostraram-se capazes de remover grande quantidade de íons cobre de uma.

Poliésteres foram obtidos pela reação de cura de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça com anidrido *cis*-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anidrido *cis*-1,2-ciclohexanodicarboxílico e anidrido ftálico na presença de 2-metil-imidazol como iniciador/catalisador da reação de polimerização<sup>45</sup>. O processo de cura foi estudado por DSC e as condições ótimas de reação foram determinadas, sugerindo que a composição estequiométrica deve ser 1 mol de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça para 2 mols de anidrido.



Ácido oleico epoxidado e oleato de metila epoxidado foram utilizados para a produção de poliésteres lineares<sup>46</sup>. Os substratos foram polimerizados com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina como iniciador. Em algumas amostras, pequenas quantidades de BDGE foram adicionadas. Os produtos obtidos apresentaram degradação térmica acima de 180°C e massas molares entre 2500 e 85000 g/mol. As propriedades elétricas foram estudadas utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), sendo caracterizadas por uma elevada resistividade e baixa capacitância.

Esses estudos mostram a viabilidade de utilização de biodiesel de óleos vegetais como materiais de partida para obtenção de diversos produtos de interesse tecnológico.

## 2.6 TINTAS E RESINAS

Tintas são formadas pela dispersão física de pigmentos, que conferem cor e cobertura, em um veículo formado por solventes e polímeros<sup>47,48</sup>. Esse veículo, mais comumente chamado de resina, tem a finalidade de definir as principais propriedades da tinta, como durabilidade, dureza, flexibilidade, etc. Os solventes garantem a aplicabilidade e manuseio. A única exceção é a tinta em pó, que não utiliza solvente.

A resina é um polímero que tem por finalidade possibilitar a formação de filme da tinta e determinar seu uso e desempenho. Existem hoje muitas tecnologias disponíveis, que vão de polímeros de alto desempenho - como os acrílicos e epóxi, utilizados para proteção de materiais - até polímeros de baixo custo - como os vinílicos, utilizados nas tintas decorativas da área imobiliária<sup>48</sup>.

Quando alguma propriedade especial não é alcançada, aditivos podem ser utilizados. Os aditivos entram em pequenas quantidades, e modificam significativamente as propriedades seja do filme seco como da tinta ainda líquida. Podem tanto ser incorporados durante o processo de fabricação, para facilitar o processamento dos pigmentos por exemplo, como na tinta já pronta, de forma a corrigir ou melhorar alguma propriedade especial. Podem ser inorgânicos (sílicas, por exemplo) ou orgânicos (polímeros acrílicos, por exemplo.).

A resina e as possíveis combinações entre resinas representam o principal componente em qualquer tinta. As propriedades físico-químicas da tinta, como

aplicabilidade, secagem, cura, durabilidade, adesão, resistência química e mecânica, flexibilidade e dureza, são governadas basicamente pela natureza das resinas. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes da formulação, mas cabe ao sistema de resinas a maior influência. A durabilidade deste sistema de resinas também funciona como fator limitante da estabilidade da tinta e merece especial atenção para obtenção de um produto com bom desempenho.

### 2.6.1 Resinas Alquídicas

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais e que possuem, em comparação aos óleos puros, excelentes propriedades de grande interesse das indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries, entre outras. As resinas alquídicas foram as primeiras resinas sintetizadas, assumindo papel de destaque ao longo dos anos, em razão de sua versatilidade e baixo custo<sup>43,47,48</sup>. A estrutura genérica de uma resina alquídica é representada na Figura 9.

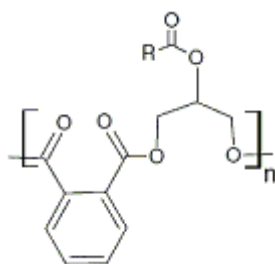


Figura 9. Estrutura idealizada de uma resina alquídica, onde R corresponde à cadeia de ácido graxo, que, dependendo do tipo de óleo utilizado, pode ser saturada ou insaturada.

Segundo Martens, os primeiros trabalhos de síntese deste tipo de polímero foram realizados por Berzelius (1847), qual sintetizou uma resina através da reação do ácido tartárico e glicerol; Berthelot (1853), pela reação de glicerol e um diácido cíclico, derivado de uma essência da cânfora e Van Bemmlen (1856), pela reação de glicerol e os ácidos succínico e cítrico. O uso do anidrido ftálico, como comumente é realizado hoje em dia, apareceu inicialmente em 1901, em um trabalho de Walton Smith, que obteve uma resina sólida e transparente através do aquecimento de uma mistura glicerol/anidrido numa relação 2:3. As resinas obtidas, até então, eram muito rígidas para serem utilizadas para revestimento de materiais, sendo utilizadas em algumas aplicações para revestimento de madeira<sup>23</sup>.

Em 1952 foi depositada a primeira patente de uma resina alquídica que podia ser diluída em água, o que já previa o início das restrições ambientais com relação à emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) nos Estados Unidos na década de 60. Pesquisas começaram a ser feitas de forma a reduzir a quantidade de solvente das tintas<sup>23</sup>. Muitas estratégias começaram a ser utilizadas, principalmente na Europa e Estados Unidos, no desenvolvimento de novas classes de resinas. Avanços no desenvolvimento de resinas alquídicas base-água e o surgimento da idéia de tintas de alto teor de sólidos entraram em pauta. Essas duas linhas de pesquisa foram e permanecem como pontos de desenvolvimento tanto na indústria quanto no meio acadêmico.

O rendimento de aplicação da tinta é uma função da concentração de sólidos por volume, espessura do filme seco e da rugosidade do substrato<sup>48</sup>. Com base na formulação, é verificada a grande contribuição da resina na composição do preço da tinta. Uma resina poliéster importada pode ter um custo superior com relação a uma similar desenvolvida no Brasil. Com isso, torna-se um fator competitivo no mercado o desenvolvimento e pesquisa de novas resinas juntamente com a sua produção.

### **2.6.2 Síntese e Processo**

As resinas podem ser sintetizadas por três métodos: via ácido graxo, acidólise e alcoólise. No processo via ácido graxo, como o próprio nome indica, realiza-se uma poliesterificação a partir de ácidos graxos, poliácidos, poliálcoois, etc. sem adição de catalisadores. Já os processos de alcoólise e acidólise partem diretamente de óleos vegetais<sup>5,48</sup>.

Na acidólise, faz-se um deslocamento dos ácidos graxos do óleo pelo poliácido e, neste método, também não são utilizados catalisadores. Na alcoólise, processo no qual são empregados catalisadores, faz-se a transesterificação do óleo vegetal em presença de poliálcoois (glicerol, pentaeritritol etc.), seguida de uma etapa de poliesterificação. A etapa de transesterificação é normalmente catalisada por bases de Brønsted, como hidróxido de lítio, óxido de cálcio, carboxilatos de lítio e óxido de chumbo. Já a etapa de poliesterificação pode ser catalisada por compostos de estanho (IV)<sup>49</sup>. No caso da catálise em meio alcalino, a espécie ativa formada é um alcóxido<sup>48</sup>.

A maior parte dos trabalhos de síntese de resinas alquídicas por alcoólise, envolvendo o uso de catalisadores, são de cunho industrial e freqüentemente partindo de

uma reação com o triglicerídeo. Resinas alquídicas foram sintetizadas a partir da glicerólise de óleo de semente de Nahar (*Mesua ferrea* sp) em presença dos anidridos maleico e ftálico, utilizados como poliácidos, e de óxido de chumbo (II) (0,05% em relação à massa de óleo); as resinas obtidas apresentaram excelente resistência química<sup>50</sup>. É também relatada a obtenção de resina alquídica pela transesterificação de óleo de *Albizia benth* sp na presença de glicerol, pentaeritritol e anidrido ftálico, empregando hidróxido de sódio (0,08% em relação à massa de óleo) como catalisador<sup>51</sup>. Essa resina, após ser clorada, apresentou propriedades mecânicas e químicas otimizadas, constituindo-se em um material retardante de chama.

A introdução de óleo de pinus, anidrido maleico e pentaeritritol em uma resina alquídica foi também avaliada na presença de hidróxido de lítio como catalisador<sup>52</sup>. O complexo Sn(pirona)<sub>2</sub> foi empregado, em comparação a um catalisador comercial à base de óxido de dibutilestanho, na poliesterificação do ácido tereftálico, neopentil glicol e trimetilolpropano. O novo complexo apresentou atividade superior ao composto comercial e, nas condições empregadas, somente oligômeros ( $M_w = 4500$ ) foram obtidos<sup>53</sup>.

A reação básica de síntese de resinas alquídicas é mostrada na Figura 10, e corresponde a uma reação de policondensação entre álcoois e ácidos polifuncionais.

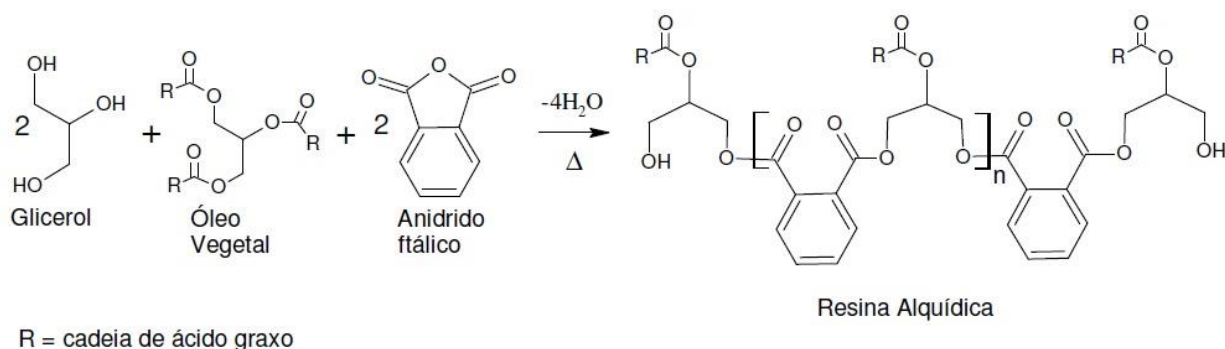


Figura 10. Reação de policondensação e estrutura idealizada de resina alquídica de glicerol, onde R é referente às possíveis cadeias de ácidos graxos.

A reação processa-se em atmosfera inerte, a temperaturas que variam de 180 a 280°C, dependendo dos reagentes utilizados<sup>48</sup>. Há remoção de água do sistema, para deslocamento da reação no sentido dos produtos. A polimerização é interrompida quando um valor pré-determinado de viscosidade ou índice de acidez é alcançado. Nas fases iniciais da reação, a diminuição do índice de acidez é rápida enquanto que

o aumento de viscosidade é lento. No final da reação, o inverso é verdadeiro.

Apesar de a literatura apresentar sínteses de resinas majoritariamente a partir de óleos vegetais, os poliésteres podem ser obtidos pela reação direta de condensação entre ácidos dicarboxílicos e/ou anidridos e álcoois polifuncionais<sup>48</sup>, conforme a Figura 11.

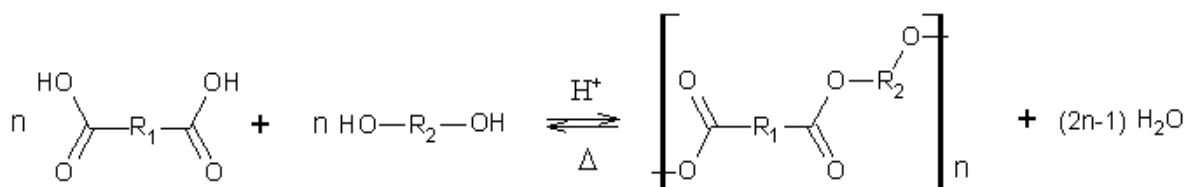


Figura 11. Reação genérica de obtenção de poliésteres

Sendo que a cinética de reação depende das características dos monômeros, assim como os grupos funcionais primários, secundários ou terciários, a concentração, proporção e solubilidade, a presença de catalisador e também a temperatura. Devido à reação ser reversível, a água formada é removida do meio reacional, para evitar a hidrólise do grupo éster formado. A ampla variedade de monômeros permite a formulação de resinas para a obtenção de diferentes estruturas de poliéster, com uma extensão de propriedades e desempenho.

As reações de síntese de resinas alquídicas podem ser transcorridas sem adição de solventes, num processo de polimerização em massa denominado de **método fusão**, ou pela polimerização em solução, com a adição de pequena quantidade de solvente que formará um azeótropo com a água formada, facilitando sua remoção. O processo é denominado, então, de **método solvente** ou ainda **método do azeótropo**<sup>48</sup>.

Além disso, na incorporação da fração graxa, tanto o triacilglicerol (TAG) quanto o ácido graxo livre (AGL) poderão ser utilizados. No primeiro caso, o óleo é inicialmente reagido com uma parte do polioliol, num processo chamado de alcóólise, e o método é designado de **método monoglicerídeo** (ou monoacilglicerol). O segundo caso é simplesmente chamado de **método ácido graxo**, e ocorre na própria policondensação<sup>48,55</sup>.

### **2.6.2.1 Método fusão X Método solvente**

O método fusão é o processo mais simples e antigo, e ainda encontra algumas aplicações, principalmente em formulações com altos teores de óleo. O meio reacional é mantido na temperatura de reação sob agitação e atmosfera inerte. Para remoção da água formada, pode ser utilizado fluxo contínuo de gás inerte através do meio reacional. Este método pode causar a perda de álcoois voláteis e anidrido, levando a consideráveis problemas associados a essa perda.

O método solvente é o mais utilizado<sup>48,55</sup>. Nesse processo, a esterificação é realizada na presença de pequena quantidade (3 a 6%) de solvente com baixa miscibilidade com água, como xileno. A mistura água-solvente formará um azeótropo, que facilitará a remoção de água do meio através do aumento da pressão de vapor. O vapor de solvente-água é condensado em uma coluna ou aparato tipo Dean Stark onde a água é separada e o destilado orgânico retorna ao reator.

Solventes aromáticos são preferidos por diversas razões:

- São facilmente separados da água;
- São capazes de dissolver todo o anidrido ftálico, normalmente utilizado, que fica aderido às paredes do reator;
- Particularmente no caso do xileno, não é necessário sua remoção posterior, pois pode fazer parte de praticamente todos os sistemas de solventes da resina final e também da tinta.

### **2.6.2.2 Método monoglicerídeo X Método ácido graxo**

O método monoglicerídeo consiste em converter o óleo a monoacilglicerol (MAG), por meio de reação com um álcool polifuncional (transesterificação), mediante condições de catálise alcalina, à temperatura de 220 a 250°C, sob agitação e atmosfera inerte. O resultado é uma mistura de polioliol não reagido, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e óleo não-convertido (Figura 12), que irá afetar significativamente o desempenho final. Estudos mostraram que quanto menores são os teores de MAG, piores serão as características finais da resina, como secagem e resistência química<sup>54</sup>.

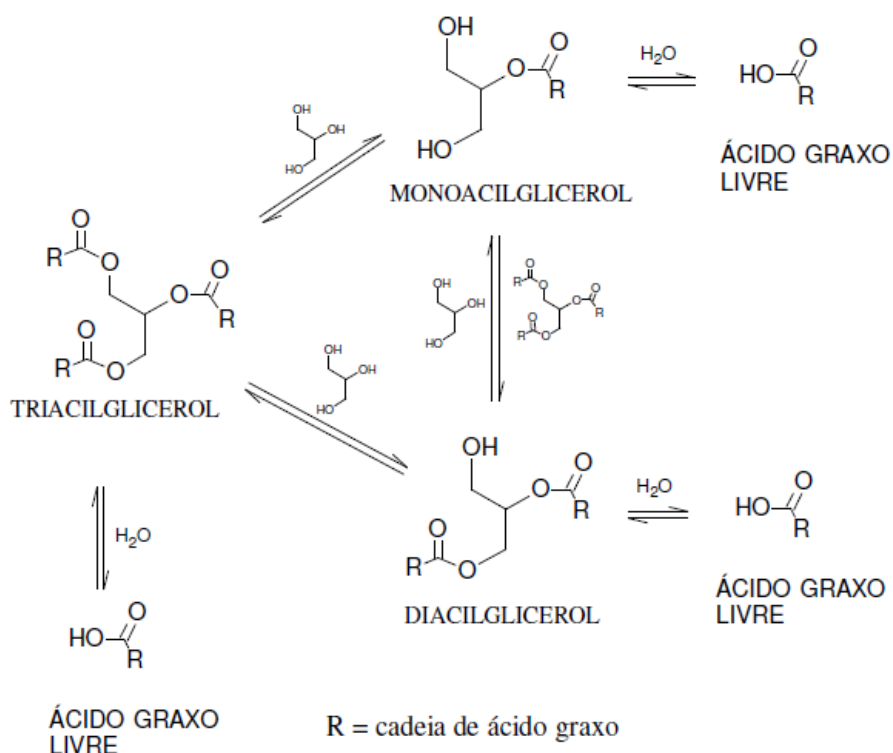


Figura 12. Representação da reação de alcoólise e seus possíveis produtos

A composição pode variar conforme o catalisador utilizado, tempo e temperatura de reação, além da proporção entre os reagentes. No processo ácido graxo, a reação é realizada em apenas uma etapa, pois não há problema de reatividade e de compatibilidade com anidrido ftálico, usualmente empregado. Além de uma maior versatilidade na formulação, normalmente tempos menores de reação são necessários. Um inconveniente do processo é o fato que em temperaturas baixas os ácidos graxos se solidificam, sendo necessário aquecimento prévio das embalagens para manuseio. Além disso, em termos econômicos, os ácidos graxos são normalmente mais caros que os óleos<sup>48,50,55</sup>.

Diferenças significativas são encontradas em alquídicas com a mesma composição, porém feitas por processos diferentes<sup>43</sup>. Uma explicação plausível para esse fato é possível se considerarmos as diferenças de reatividade entre os grupos hidroxila do glicerol e pela conversão incompleta do óleo no processo monoglicérido.

Por exemplo, no processo ácido graxo há uma competição entre os grupos acila dos ácidos graxos (menos reativo) e anidrido ftálico (mais reativo). O anidrido ftálico irá preferencialmente reagir com as hidroxilas primárias do glicerol, também

mais reativas. Os ácidos graxos irão então se inserir na posição relativa à hidroxila secundária. Neste caso, portanto, o aumento da cadeia do polímero se dará pelas posições relativas às hidroxilas primárias do glicerol.

Já no processo monoglicérido, a fração graxa estará inserida preferencialmente na posição das hidroxilas primárias, e o crescimento da cadeia do polímero será realizado pela posição relativa à hidroxila secundária do glicerol, diminuindo a velocidade da polimerização além de deixar o polímero mais suscetível a ataques alcalinos. Além disso, no processo monoglicérido, a fração de óleo não reagido desempenhará um papel de plastificante do polímero, acarretando menor dureza e resistência química.

### **2.6.3 Composição**

As resinas alquídicas podem ser utilizadas nas mais diversas formulações de tintas. Suas características de secatividade<sup>54</sup> favorecem seu uso em esmaltes imobiliários e *primers* e acabamentos econômicos para a indústria. Além disso, as hidroxilas livres da sua composição tornam possível a reação com isocianatos, gerando tintas poliuretânicas, e também permitem a reação com resinas amínicas, em tintas de secagem em estufa.

Para selecionar uma resina alquídica para uma aplicação em particular, é necessário conhecer o comprimento e tipo de óleo (soja, mamona, por exemplo), álcool e ácidos polifuncionais utilizados (glicerol ou pentaeritritol, anidrido ftálico ou ácido p-ftálico, por exemplo) e a existência de modificações especiais da estrutura (resina fenólica, por exemplo).

#### **2.6.3.1 Óleos e a Secatividade**

Os óleos utilizados em resinas alquídicas normalmente são ésteres graxos de glicerol (TAG) de origem vegetal. As cadeias de 18 carbonos da fração graxa são as mais.

Suas principais funções são:

- Promover a secatividade da resina (secagem por oxidação com oxigênio do ar);
- Plastificar o polímero (óleos não secativos);



- Reduzir custo;

Comprimento de óleo é a quantidade de óleo (% em massa) da formulação da resina, apresentado sobre o teor de sólidos. Dessa forma:

- Longas em óleo: acima de 60%;

- Médias em óleo: de 40 a 60%;

- Curtas em óleo: abaixo de 40%;

Essa classificação não é rígida e cada fabricante tem sua forma de classificar. As resinas longas em óleo são normalmente utilizadas em esmaltes imobiliários de aplicação a pincel. As resinas médias e curtas são utilizadas industrialmente em diversos segmentos, como automóveis (repintura), implementos agrícolas e rodoviários, estruturas metálicas, entre outros, onde não se requer alta resistência às intempéries.

Muitos óleos são utilizados na formulação de resinas alquídicas<sup>48</sup> e são classificados segundo sua secatividade, a qual pode ser medida pelo índice de iodo (quantidade de iodo em gramas necessária para saturar as ligações duplas de 100g de óleo). Alguns autores classificam como óleos secativos os que apresentam índice de iodo maior que 140, semi-secativos entre 125 e 140, e não secativos abaixo de 125. Embora o índice de iodo possa ser utilizado como especificação para controle de qualidade, ele é apenas um indicativo da reatividade do óleo, pois a posição das ligações duplas terá papel fundamental nessa característica, o que não é medido pelo índice<sup>55</sup>.

Um óleo secativo terá então um índice de secatividade maior que 70. Observa-se que o óleo de linhaça tem índice de 120, portanto é um óleo secativo. Já o óleo de soja tem um índice de secatividade de 68, sendo considerado semi-secativo.

### **2.6.3.2 Álcoois Polifuncionais (Polióis)**

Os álcoois polifuncionais mais utilizados são glicerol, trimetilolpropano (TMP) e pentaeritritol. Em alguns casos, etilenoglicol também é usado. A utilização de um ou outro irá depender das características finais desejadas, além do compromisso com o custo.

O glicerol é o mais usado. Ele é obtido principalmente como subproduto na

fabricação de sabões e, mais recentemente, da produção de biodiesel. O material refinado vai de pureza de 96% (uso industrial, polímeros) a purezas que chegam próximas de 100% (uso farmacêutico), sendo denominado comercialmente como glicerina. Sua estrutura contém duas hidroxilas primárias e uma secundária, o que acarreta em uma esterificação mais lenta e um polímero menos ramificado, conseqüentemente com dureza mais baixa. Além disso, a presença de  $\beta$ -hidróxi-ésteres na estrutura final irá aumentar a suscetibilidade à hidrólise do polímero<sup>56</sup>.

Além disso, devido à alta temperatura de processo, ocorrem reações paralelas, como a eterificação, que prejudicam o controle da polimerização e as propriedades do polímero final<sup>56</sup>.

O TMP pode substituir o glicerol, com a vantagem de ter três hidroxilas primárias, o que torna o polímero com uma estrutura mais ramificada, conseqüentemente com maior resistência química e menores tempos de secagem.

Resinas mais duras e com maior resistência química podem ser feitas com pentaeritritol. Suas quatro hidroxilas primárias conferem ao polímero uma estrutura tridimensional, mais ramificada. Essa tetra-funcionalidade deve ser levada em consideração quando glicerol é substituído em formulações de resina, devido ao risco de gelificação. Além disso, seu alto ponto de fusão e baixa solubilidade tornam o processamento possível somente a temperaturas próximas de 200°C. O processo de fabricação de pentaeritritol leva à formação de estruturas dimerizadas como co-produtos. Os produtos comercializados são então, na verdade, misturas de mono, di e até tripentaeritritol<sup>55</sup>.

Etilenoglicol pode entrar em formulações com pentaeritritol para redução de custo. Um mistura 1:1 de pentaeritritol e dietilenoglicol, por exemplo, resulta numa funcionalidade média de 3, similar ao glicerol.

### **2.6.3.3 Ácidos Polifuncionais (Poliácidos)**

Os ácidos polifuncionais<sup>55</sup> mais empregados são diácidos ou anidridos da família do ácido ftálico. O anidrido ftálico é o mais utilizado, devido à temperatura de esterificação ser mais baixa, garantindo menor custo com energia e menor tempo de processo. Outros anidridos também podem ser utilizados, como os anidridos glutárico, maleico e succínico representados na Figura 13.

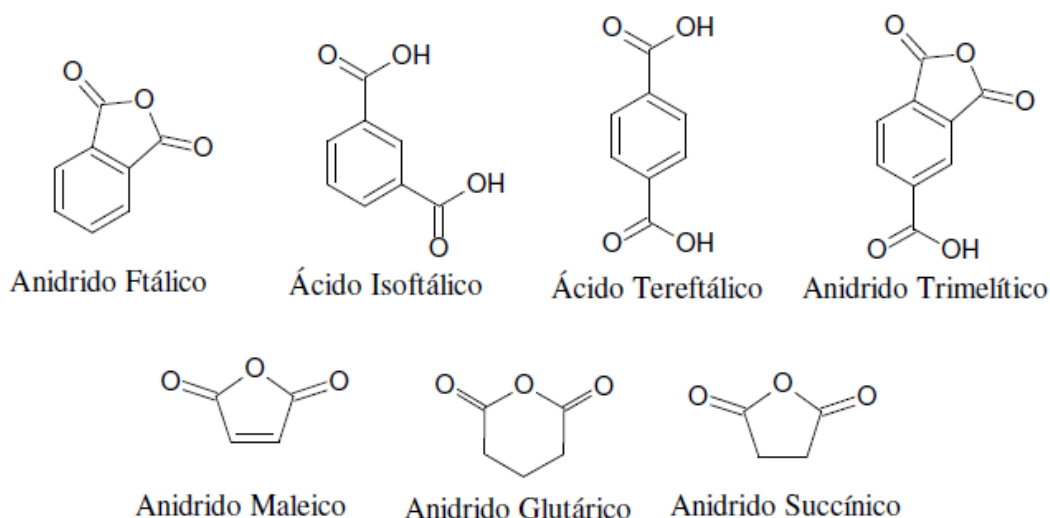


Figura 13. Principais ácidos polifuncionais ou anidridos utilizados na síntese de resinas alquídicas.

A estrutura aromática rígida permite atingir uma temperatura de transição vítrea suficiente para formação de polímero com dureza e resistência mecânica necessária para aplicação em tintas, influenciando também diretamente a secagem posterior do polímero. Güner e colaboradores mostraram a influência dos diferentes anidridos e teores<sup>8</sup>.

Ácidos monobásicos também são utilizados, principalmente em formulações de resina com pentaeritritol, como agente terminador de cadeia<sup>55</sup> (excluídos os ácidos graxos livres). Como exemplo tem-se o ácido benzóico.

O ácido succínico ou butanodióico, de ocorrência natural e participante do ciclo do ácido tricarbóxico ou ciclo de Krebs, apresenta potencial para aplicação na fabricação de polímeros biodegradáveis. O mesmo vale para seus derivados: dicloreto de succinila, ésteres e anidrido succínico<sup>57</sup>.

O ácido succínico tem estado no mercado por décadas, mas novas aplicações vêm sendo desenvolvidas e testadas recentemente, como o primeiro de muitos ácido succínico provenientes de biomassa ao longo desse ano. Existe um crescente interesse em produtos baseados no bio-ácido succínico<sup>58,59</sup>, ou seja, no ácido produzido a partir da biomassa.

O polímero succinato de polibutileno (PBS)<sup>60</sup> tem um mercado pequeno, mas é esperado seu crescimento de acordo com o aumento da demanda de polímeros biodegradáveis. Succinato de polibutileno é correntemente produzido pela combinação de ácido succínico de origem petroquímica e 1,4 butanodiol. Ele também

pode ser combinado com polímeros como o polipropileno e o poliestireno sendo um bom bioplástico assim como o ácido polilático. Em compósitos, esse polímero pode ser combinado com fibras ou enchimentos para aplicações em interiores automotivos, falsos tecidos, material de construção e bens de consumo em geral.

PBS é um poliéster linear alifático produzido pela esterificação de 1,4 butanodiol com ácido succínico (AS). AS é produzido atualmente pela hidrogenação catalítica de ácido maleico. AS é um intermediário químico chave porque a partir dele é possível a produção do próprio 1,4 butanodiol, assim como outras substâncias químicas como tetrahidrofurano, gama-butirolactona e ácido adípico, esse último usado na produção de Nylon e do próprio polímero da BASF, o Ecoflex®.

A Myriant Technologies LLC, uma empresa líder no desenvolvimento de biotecnologia e fabricante de produtos bioquímicos renováveis, foi selecionada pelo Ministério de Energia dos Estados Unidos para receber até US\$50 milhões para seu projeto biobaseado no ácido succínico<sup>59</sup>. Entre os projetos de biorefinaria, a Myriant foi a única empresa focada exclusivamente em produtos químicos biobaseados ao invés de biocombustíveis. O projeto Ácido Succínico foi escolhido como uma prioridade entre os projetos de produtos químicos inscritos pelo tamanho do mercado que pode ser derivado da biomassa. O ácido succínico é utilizado em uma ampla variedade de aplicações, incluindo plásticos, fibras, poliéster e pigmentos. Além da economia de energia, consumindo CO<sub>2</sub> ao invés de produzi-lo através dos métodos de refino de petróleo, o processo proposto pela empresa reduz drasticamente as emissões de gases do efeito estufa no ciclo de vida do produto final.

Produtos a partir de ácido succínico e seus derivados são promissores frente aos fatores ecológicos, sendo sua ampla aplicação explorada em diferentes estudos devido a esse fato.

#### **2.6.4 Equações básicas para formulação de resinas poliéster**

O cálculo das formulações<sup>48</sup> permite determinar teoricamente as características da resina que são de grande importância para a compreensão das propriedades no produto final aplicado. É também considerado de grande utilidade para a reformulação, melhoria de determinadas propriedades e obtenção de novas resinas. Na formulação de resinas com aplicação em tintas, excesso de grupo OH é necessário

para controle da reação e obtenção de um polímero hidroxilado, que posteriormente será utilizado para reação com o agente reticulante.

A reação se processa baseada no conceito fundamental, de que os compostos químicos entre si na razão de seus equivalentes. O equivalente de um composto químico é o resultado da divisão da sua massa molar pela funcionalidade, que neste caso são considerados o número de grupos funcionais presentes na molécula<sup>16</sup>. A fundamental característica do processo de poliesterificação é a reação por etapas, em que as moléculas que possuem dois ou mais grupos funcionais vão reagindo e construindo as cadeias poliméricas, aumentando a massa molar.

Patton, T. C. em 1962, apresentou em seu livro “Alkyd Resin Technology; Formulating Techniques and Applied Calculation”<sup>48</sup> um conjunto de equações utilizadas para o cálculo de resinas alquídicas e poliésteres. O autor tomou como base a equação de Carothers para elaborá-las. A equação de Carothers e suas formas simplificadas podem ser utilizadas no processo de poliesterificação, devido à correlação do grau de polimerização com a massa molar do polímero. Durante o processo, a evolução dessas características podem ser acompanhadas pelo monitoramento do índice de acidez da resina:

O índice de acidez (IA) é um parâmetro que permite acompanhar o desenvolvimento da reação através da determinação da quantidade de grupos carboxila presente no meio reacional. Portanto, fornece a quantidade de ácido que ainda vai reagir. No polímero resultante, permite determinar a quantidade de carboxilas existentes no final da polimerização. O índice de acidez é definido como a quantidade de KOH, expressa em miligramas, necessária para neutralizar 1 grama de material. A qualquer momento da reação, o IA pode ser determinado por volumetria usando solução de KOH.

O excesso de hidroxilas utilizado na formulação é calculado com base nos equivalentes, sendo expresso na forma de porcentagem, conforme a equação 1.

$$R_{OH} = \{(E_{OH} / E_H) - 1\} \times 100 \quad (1)$$

onde:

$R_{OH}$  = Excesso de equivalente de álcool usado na formulação em relação ao equivalente de ácido (%)

$E_{OH}$  = Somatório do equivalente grama dos álcoois utilizados

$E_H$  = Somatório do equivalente grama dos ácidos utilizados

Índice de acidez inicial da resina, no começo do processo de polimerização, pode ser calculado por:

$$IA_0 = (56100 \times E_H) / W \quad (2)$$

onde:

$IA_0$  = Índice de acidez inicial (mg de KOH / g de resina)

56100 = Miliequivalente do KOH

$E_H$  = Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados

W = Carga total de monômeros em gramas

O grau de conversão dos monômeros (P) pode ser calculado em um instante qualquer da reação com base no IA determinado por volumetria.

$$P = \{(IA_0 - IA) / IA_0\} \times 100 \quad (3)$$

onde:

P = Grau de conversão com base no IA (%)

$IA_0$  = Índice de acidez inicial (mg de KOH / g de resina)

IA = Índice de acidez final (dosado)

O rendimento (g) da reação num determinado instante é a diferença entre a carga total de monômeros e a água formada até esse momento. Para a remoção de 2,747g, tem-se:

$$Y = W - H_t \quad (4)$$

onde:

Y = Rendimento em função do IA determinado (g)

W = Carga total de monômeros em gramas

$H_t$  = Água de reação formada até o instante "t" para o IA determinado

O índice de hidroxila apresenta o teor de grupos hidroxila presente no polímero e pode ser calculado pela equação 5. O resultado é expresso em miligramas de KOH por um grama de polímero.

$$I_{OH} = IA + \{ (E_{OH} - E_H) \times 56100 / Y \} \quad \square \quad (5)$$

onde:

$I_{OH}$  = Índice de hidroxila (mg KOH / g resina)

IA = Índice de acidez final (dosado)

$E_{OH}$  = Somatório dos equivalentes grama dos álcoois utilizados

$E_H$  = Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados

56100 = Miliequivalente do KOH

Y = Rendimento em função do IA determinado (g)

O equivalente de hidroxila representa a massa do polímero em gramas na qual contém 1 hidroxila funcional e pode ser calculada com base no  $I_{OH}$ , conforme equação 6. Este valor pode ser utilizado para cálculo estequiométrico da relação de resinas, com formação de um sistema termofixo.

$$OH_{eq} = 56100 / I_{OH} \quad (6)$$

onde:

$OH_{eq}$  = Equivalente de hidroxila. A massa de resina (g) na qual possui 1 equivalente de OH

56100 = Miliequivalente do KOH

$I_{OH}$  = Índice de hidroxila

Para as reações por etapas, o tamanho da cadeia é determinado por uma disponibilidade local dos grupos reativos nos extremos da cadeia em crescimento. Nos processos de policondensação, o aumento da massa molar ocorre continuamente durante a reação, e normalmente são necessários longos tempos de reação para a obtenção de um polímero de elevada massa molar.

Toda vez que ocorre uma esterificação, duas moléculas se unem formando outra de massa molar próxima a soma das duas, havendo então o desaparecimento de um grupo ácido. Em qualquer momento da polimerização, o total de grupos ácidos existentes, isto é, não reagidos, pode ser determinado pelo índice de acidez. Com

isto, pode-se calcular a massa molecular numérica média com base no IA, conforme equação 7:

$$M_n = Y / \{ (M_t - E_H) + Y \times (IA / 56100) \} \quad (7)$$

onde:

$M_n$  = Massa molar média numérica do polímero, calculado em função do IA final

$Y$  = Rendimento em função do  $I_A$  determinado (g)

$M_t$  = Somatório dos mols totais de monômero da fórmula.

$E_H$  = Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados

$IA$  = Índice de acidez final

56100 = Miliequivalente do KOH

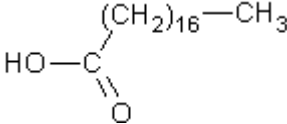
### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

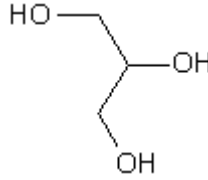
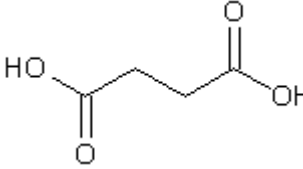
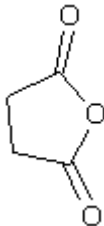
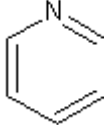
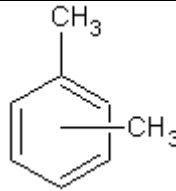
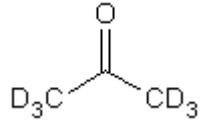
##### 3.1.1 Reagentes

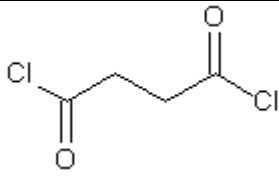

Os reagentes utilizados na síntese dos biodiesel, monoglicerídeos e resinas estão listados na Tabela 3 com informações sobre suas propriedades físico-químicas necessárias e fornecedor do material utilizado:

Tabela 3. Informações sobre os reagentes utilizados nesse trabalho: propriedades, estrutura e fornecedor

Reagente	Propriedades relevantes	Fórmula química / Estrutural	Fornecedor
Óleo de linhaça	MM~870 g/mol	-	Farmaquímica
Óleo de soja comercial	MM~874 g/mol	-	Soya
Ácido esteárico	MM=284.5 g/mol PF =69,6°C		Farmaquímica
Hidróxido de potássio	MM=56,1g/mol	KOH	Synth
Metanol	MM=32 g/mol PE = 64,5°C	CH <sub>3</sub> OH	Synth



Sulfato de sódio anidro	-	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Nuclear
Ácido sulfúrico 98%	MM=98g/mol $\rho=1,84\text{g/mL}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Fmaia
Glicerina bidestilada	MM= 92g/mol		Farmaquímica
Ácido fosfórico 85%	MM=98g/mol $\rho=1,685\text{g/mL}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Synth
Hidróxido de sódio	MM=40g/mol	$\text{NaOH}$	Synth
Ácido succínico	MM=118,09g/mol PF=185°C		Synth
Anidrido succínico	MM=100,06g/mol PF=119°C		Synth
Cloreto de tionila	MM=118,97g/mol PE=76°C $\rho=1,64\text{g/mL}$	$\text{SOCl}_2$	Vetec
Piridina	MM=79g/mol $\rho=0,98\text{g/mL}$		Merck
Xileno	PE=140°C		Fmaia
Cloreto de sódio	-	$\text{NaCl}$	Synth
Acetona deuterada	-		Tedia Brazil

Cloreto de succinila	MM=154,98g/mol $\rho=1,41\text{g/mL}$		-
Ciclohexano	PE= 80,74°C		Synth
Bicarbonato de sódio	-	NaHCO <sub>3</sub>	Synth

### 3.2 METODOLOGIA

As etapas reacionais realizadas nesse trabalho estão esquematizadas na Figura 14, desde os óleos vegetais até as resinas poliésteres.

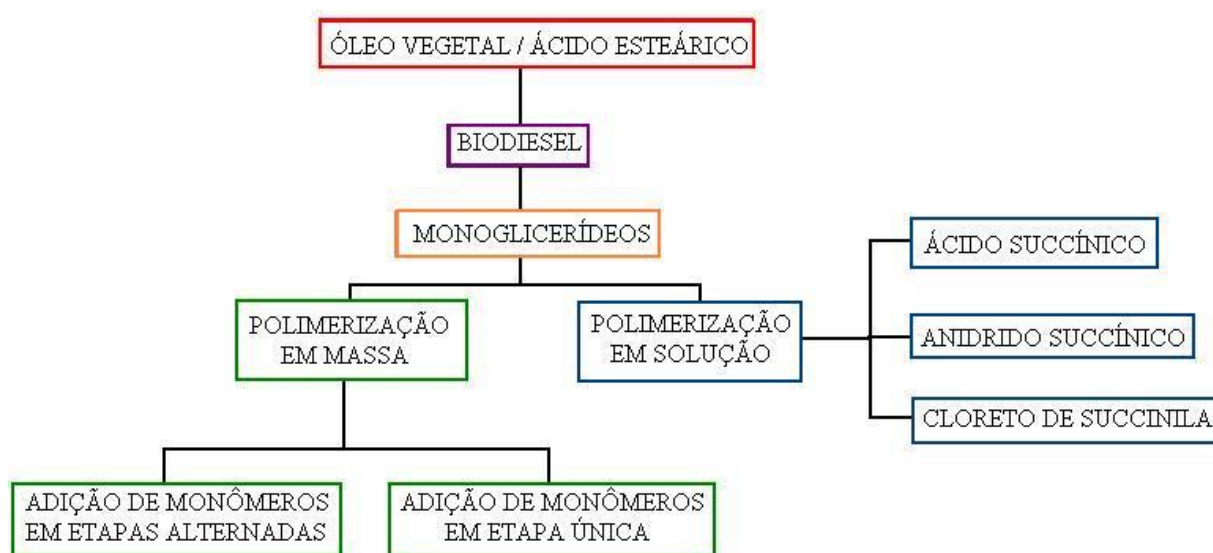


Figura 14. Representação esquemática das etapas reacionais do trabalho

#### 3.2.1 Produção de Ésteres Metílicos

Para a obtenção de ésteres-metílicos, a partir do óleo de linhaça e do óleo de soja, foi feita uma reação de transesterificação em duas etapas. A primeira etapa consiste em uma catálise básica, utilizando como catalisador KOH sendo a segunda uma catálise ácida, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Inicialmente o álcali é dissolvido em metanol, em uma temperatura próxima a 45°C, o que permite a formação da espécie ativa da catálise básica, o metóxido do

alcalino terroso (base conjugada). O metanol é colocado em excesso durante o processo para garantir o deslocamento do equilíbrio para os produtos.

Paralelamente, um balão bitubulado foi aquecido, a aproximadamente a 45 °C com 200 mL do óleo a ser convertido. A razão molar entre o óleo e o álcool na primeira etapa é 1:12. A solução com a espécie ativa é adicionada, a temperatura é elevada a aproximadamente 68°C e o refluxo é mantido por uma hora, a Figura 15 mostra uma foto dessa etapa reacional.

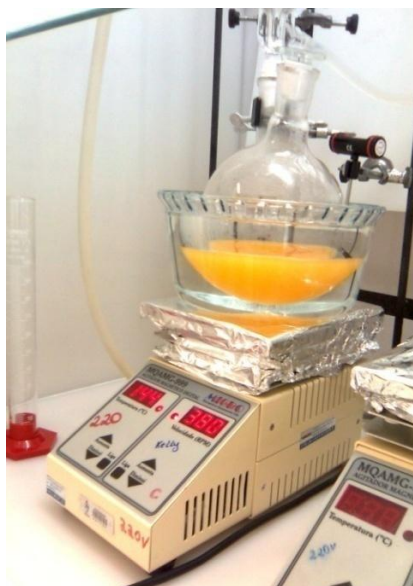


Figura 15. Foto da primeira etapa da reação de transesterificação do óleo de linhaça.

Na primeira etapa tem-se o alcóxido atuando como nucleófilo que reage com átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerol, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico: a ruptura da ligação entre C-O do triacilglicerol no intermediário tetraédrico conduz ao produto éster metílico e ao diacilglicerol, esse último formado a partir da remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo-se o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol.

A segunda etapa do mecanismo TDSP inicia após a adição de metanol com o catalisador ácido (2 mL de  $H_2SO_4$  para 100 mL de metanol). Após o início do refluxo, o sistema permanece nessa condição por uma hora.

Por fim, terminado a etapa da reação ácida, o sistema é resfriado naturalmente. No término desse resfriamento, ocorre a formação de duas fases, sendo a fase superior com biodiesel e álcool e a fase inferior com glicerol, álcool, sal e o catalisador

Como o álcool é miscível no biodiesel, é indispensável lavagem a frio, com alíquotas de água. Posterior às lavagens, adiciona-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro para secar o produto, filtra-se e o álcool excedente é removido por destilação a pressão reduzida. O produto final é um biodiesel de alta pureza, que é submetido à análise.

A conversão a éster metílico a partir do ácido esteárico é baseada na proporção molar da TDSP, onde o catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é empregado na esterificação direta em um processo de 2 horas sob refluxo como é mostrado na Figura 16.

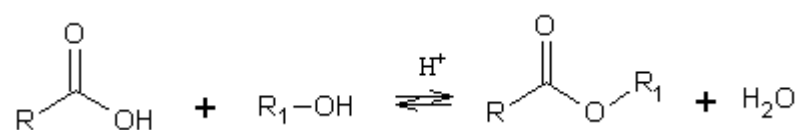


Figura 16- Reação genérica de uma esterificação direta catalisada com ácido.

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água<sup>16</sup>.

### 3.2.2 Produção de monoglicerídeos

Para o estudo comparativo da reação de glicerólise, foi proposta a utilização de rota ácida, empregando-se ácido sulfúrico como catalisador; e rota básica, primeiramente com hidróxido de sódio, depois trabalhando com o óxido de cálcio sendo o catalisador.

Para o processo de síntese, produziu-se em laboratório o éster metílico a partir de óleo de linhaça com base no mecanismo TDSP, utilizou-se glicerina bidestilada, óxido de cálcio e hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. As reações foram realizadas em capela, utilizando placas de aquecimento adaptadas com banho de silicone em temperatura de aproximadamente 130°C, agitação magnética constante e em sistema aberto. Trabalhou-se com grande proporção de glicerina (1:5), uma vez que proporções molares menores, como 1:3 e 1:4, não se mostraram efetivas na síntese do produto almejado.

A partir dos primeiros resultados obtidos, criou-se a proposta de sínteses comparativas fixando-se alguns parâmetros. Trabalhou-se sempre com a mesma

temperatura do banho de silicone, 130°C e a proporção molar de biodiesel e glicerina B:G, foi fixada em 1:5, sendo 5g de glicerina para 3,2g de biodiesel. A Tabela 4 mostra as principais reações realizadas com intuito de encontrar condições brandas de trabalho na produção de monoglicerídeos, inicialmente trabalhando-se com o biodiesel de linhaça.

Tabela 4. Principais reações de glicerólise de biodiesel de linhaça: variação de tempo e catalisador – condições fixas: B:G 1:5, T=130°C.

<b>Proporção de catalisador (m/m)</b>	<b>NaOH</b>	<b>CaO</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
	30 min	30 min	30 min
0,5%	2h	2h	2h
	4h	4h	4h
	4h	4h	4h
1%	6h	6h	6h
	15h	15h	15h
	4h	4h	4h
5%	6h	6h	6h
	10h	10h	10h
	15h	15h	15h

Em um primeiro estudo do processo de glicerólise, as amostras estudadas a partir do biodiesel de linhaça foram purificadas com ciclohexano. Tendo uma pequena massa na mistura reacional, a retirada do glicerol não foi problemática. Do contrário, ao aumentar as proporções mássicas iniciais de trabalho em até 40 vezes, a separação não foi efetiva. Testes com diferentes solventes e misturas de solventes orgânicos foram realizadas, mas sem resultados satisfatórios. O processo que mostrou melhores resultados é o descrito a seguir.

Após a reação de glicerólise e neutralização do catalisador com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, foi realizado um processo de sucessivas lavagens com solução aquosa de NaCl 1% (m/m), para retirar o glicerol que permanece solubilizado no monoglicerídeo quando se tem a formação maior que 60% do emulsificante em questão. A mistura reacional com a solução salina é levemente aquecida a aproximadamente 60°C com agitação magnética por 5 minutos. O aquecimento favorece a solubilização do glicerol remanescente, no entanto devido a grande proporção de monoglicerídeos na mistura reacional, uma emulsão é formada sendo necessário um resfriamento do sistema na sequencia. Após resfriamento, a mistura de monoglicerídeos é facilmente separada da parte aquosa, porém são necessárias sucessivas lavagens para o processo de purificação da mistura de

monoglicérides, até que a parte aquosa esteja límpida. Nessa fase, a mistura de monoglicérides forma uma pasta de coloração mais clara que inicialmente. Na sequência, o produto é aquecido em placa de aquecimento ou em estufa, preferencialmente, a 100°C para evaporação completa da água presente na emulsão. O produto obtido foi submetido primeiramente à análise cromatográfica.

Esse processo de purificação mostrou-se eficiente além de ecologicamente favorecido, logo foi o utilizado para purificação dos monoglicérides sintetizados nas etapas seguintes do projeto.

### **3.2.3 Produção de resinas poliéster**

Nesse momento, para a síntese de poliésteres, duas técnicas de polimerização são empregadas: polimerização em massa e polimerização em solução.

#### **3.2.3.1 Polimerização em massa**

É uma técnica aplicada em policondensações industriais em que as reações são apenas moderadamente exotérmicas e o aumento da viscosidade do meio é lento, permitindo agitação e transferência de calor.

O processo de polimerização em massa é uma técnica simples e homogênea, onde somente os monômeros estão presentes no sistema. Sem a utilização de iniciador, a reação é favorecida pelo aumento da temperatura reacional. É uma metodologia econômica, além de produzir polímeros com um alto grau de pureza. A agitação deve ser vigorosa para que haja a dispersão do calor de formação do polímero, evitando-se pontos superaquecidos que promovem uma cor amarelada ao produto<sup>55</sup>.

##### **3.2.3.1.1 Processo em etapa única**

Utilizando os monoglicérides como monômero, as reações de policondensação foram realizadas inicialmente com o ácido succínico em balão, com agitação magnética e temperatura constantes em placa de aquecimento com sistema de banho de silicone. Os reagentes foram misturados sob agitação constante e submetidos a aquecimento gradual até temperatura de 150 °C. As reações foram mantidas sob atmosfera inerte.

As resinas poliésteres foram formuladas com o objetivo de se obter um polímero hidroxilado, com características para aplicação na indústria de tintas. Para isso, as formulações foram calculadas utilizando um excesso de poliol maior que 20% (ROH) em relação aos equivalentes ácidos.

O acompanhamento do processo de polimerização foi feito pelo uso da titulometria para a verificação do índice de acidez. Alíquotas foram retiradas com intervalo de 30 minutos, sendo o tempo total mínimo de 9 horas de reação.

Trabalhou-se com formulações em processo de única etapa de adição dos monômeros a partir dos monoglicerídeos do biodiesel de linhaça, de soja e do ácido esteárico, sendo os polímeros denominados de PMLU, PMSU e PMAEU respectivamente.

#### **3.2.3.1.2 Processo com etapas alternadas de adição dos monômeros**

Nessa etapa as polimerizações em massa foram conduzidas com um número fixo de etapas de adição de massa dos monômeros, sendo essas adições um possível favorecimento no aumento da massa molar do poliéster a ser formado.

Para a sigla de identificação dos produtos, o valor numérico indica o número de etapas de adição, ou seja, em quantas etapas a massa calculada na formulação da resina para cada um dos monômeros foi dividida igualmente para ser adicionada de forma rápida ao sistema a cada 30 minutos, e a letra final, sendo o último monômero adicionado, monoglicerídeo (M) ou ácido succínico (S).

As etapas de adição dos monômeros foi realizada na proporção molar 1:1. Primeiramente, foi adicionado o monoglicerídeo e o ácido succínico. Nas etapas subsequentes, a massa adicionada foi sendo alternada e adicionada a cada 30 minutos de reação sem prévio aquecimento. A Tabela 5 apresenta as reações realizadas indicando as diferentes etapas para cada produto formado. Essas etapas foram aplicadas para cada um dos três sistemas de trabalho, onde apenas modifica-se o monoglicerídeo utilizado: monoglicerídeo proveniente do biodiesel de soja, do biodiesel de linhaça ou do biodiesel do ácido esteárico.

Tabela 5. Reações de polimerização para monoglicerídeo do biodiesel de linhaça: variação do número de etapas e carga final - T=150°C.

Sigla para polímeros com monoglicerídeo de linhaça	Número total de etapas alternadas de adição de carga	Última carga adicionada
PML6M	6	M
PML6S	6	S
PML7M	7	M
PML7S	7	S

Os polímeros tiveram formulações diferentes frente ao grupo terminal, que é determinado pela razão de equivalentes entre polióis e poliácidos durante a síntese das resinas. Poliésteres carboxifuncionais têm excesso de ácido e poliésteres hidroxifuncionais são sintetizados com excesso de polioliol, segundo o esquema reacional mostrado na Figura 17.

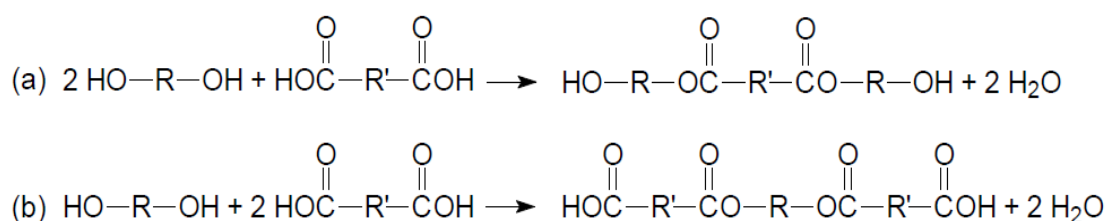


Figura 17. Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster hidroxifuncional (a) e carboxifuncional (b)

A água é um subproduto da reação e é removida da massa reacional para deslocar o equilíbrio reacional no sentido dos produtos. A presença de água residual na mistura pode hidrolisar o polímero, gerando frações de baixa massa molar.

### 3.2.3.2 Polimerização em solução

Na polimerização em solução utiliza-se um solvente para os monômeros, que poderá ou não dissolver também o polímero. A homogeneização de temperatura, obtida pela facilidade de transferência de calor, além de reduzir a viscosidade da mistura reacional são importantes efeitos nesse método. A presença de solvente também é desejável devido às seguintes razões: o vapor serve como atmosfera inerte, reduzindo a



necessidade de grande quantidade do gás inerte, o solvente serve para evitar acúmulo de sólido sublimado do monômero, usualmente o anidrido, no condensador de refluxo.

O xileno é usualmente empregado no preparo de resinas alquílicas por não ser necessária sua total evaporação ao final do processo já que é utilizado na composição final de tintas<sup>55</sup>.

### 3.2.3.2.1 Processo com ácido succínico e anidrido succínico

Para os três tipos de monoglicerídeos empregados nesse trabalho, o sistema com balão reacional adaptado com Dean Stark para retirada do azeótropo formado e condensador de refluxo conforme a Figura 18, em banho de silicone foi mantido sob refluxo até um baixo índice de acidez da mistura (próximo de 20 mg KOH/g amostra), o que levou de 10 a 12 horas de reação tanto para os sistemas empregando o ácido succínico, quanto para um monômero mais reativo, o anidrido succínico. Sob pressão reduzida, o solvente xileno é evaporado.

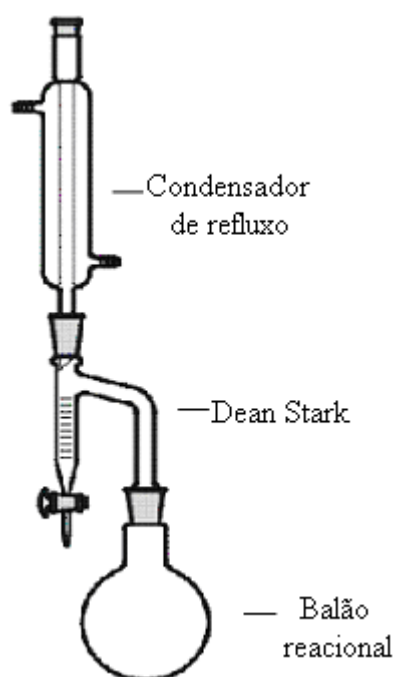


Figura 18. Sistema reacional adaptado com *Dean Stark* utilizado nas polimerizações pelo método do azeótropo.

### 3.2.3.2.2 Processo com cloreto de succinila

O cloreto do ácido succínico é o seu derivado mais reativo, que foi empregado para os três sistemas de monoglicerídeos.

O cloreto de succinila não pode ser obtido quando o ácido succínico é tratado com cloreto de tionila somente, o produto obtido seria seu anidrido. O cloreto de ácido pode ser obtido pelo uso de cloreto de tionila na presença do catalisador piridina, onde uma mistura de 20g (0,17mol) de ácido succínico, 67mL (0,84mol) de cloreto de tionila destilado e 4 gotas de piridina seca é submetida a aquecimento e mantida sob refluxo por 3 horas. O excesso do cloreto de tionila é removido sob pressão reduzida e a mistura reacional destilada em sistema de microdestilação para obtenção do cloreto de succinila<sup>61</sup>.

Na seqüência, a mistura de monoglicerídeos e cloreto de succinila é submetida, em proporção equivalente, à agitação magnética constante, em temperatura ambiente, por até 4 horas. O solvente xileno foi empregado no processo para favorecimento da homogeneização do sistema.

A mistura reacional é submetida à lavagem com solução de bicarbonato de sódio 10% (m/m) com intuito de decompor o cloreto de succinila não reagido. Sob pressão reduzida, o solvente é evaporado.

## 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)

A caracterização da estrutura química dos produtos obtidos nas etapas de reação foi realizada através da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H).

Nas análises foi utilizado o equipamento Bruker, operando na frequência de 400 MHz e o Varian, VNMRs 300 MHz. As amostras foram preparadas utilizando 10mg do produto com acetona deuterada. A partir dos espectros, os picos característicos de cada composto foram identificados.

### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Outra técnica utilizada na caracterização das amostras foi a espectroscopia na região do infravermelho, a qual é a maneira mais prática para a determinação qualitativa dos compostos estudados.

Nessa etapa foi utilizado o espectrômetro Varian modelo 640-IR operando no intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o acessório de reflexão total atenuada (ATR). Um filme fino das amostras foi utilizado para a investigação qualitativa.

### 3.3.3 Cromatografia Gasosa (CG)

Para a análise dos produtos da glicerólise utilizou-se a técnica padrão EN 14105. O equipamento cromatográfico Shimadzu GC-2010 equipado com injetor *on-column*, detector FID e uma coluna DB1-HT (25 m x 0,32 mm x 0.1  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado. As condições cromatográficas foram: temperatura do detector 390 °C; temperatura do injetor: 60 °C durante um minuto, 20 °C/min até 380 °C, permanecendo isotermica por 20 min. O programa de temperatura do forno foi: 60 °C durante um minuto, 15 °C/min até 180 °C, 7 °C/min até 230 °C e 10 °C/min até 370 °C, permanecendo isotermicamente por 12 min. Três soluções foram utilizadas para análise quantitativa dos produtos: uma solução padrão, uma solução contendo o biodiesel utilizado na glicerólise e a solução contendo os produtos da reação. A solução padrão foi preparada pela mistura de 10  $\mu\text{L}$  do metil éster em questão, 100  $\mu\text{L}$  de tricaprina, 250  $\mu\text{L}$  de monooleína, 100  $\mu\text{L}$  de dioleína, 80  $\mu\text{L}$  de trioleína, 8 mL de n-heptano e 100  $\mu\text{L}$  de *N*-metil-*N*-(trimetilsilila) trifluoroacetamida (derivatizante). A solução com biodiesel foi composta pela mistura de 10 mg de biodiesel, 100  $\mu\text{L}$  de tricaprina, 8 mL de n-heptano e 100  $\mu\text{L}$  de *N*-metil-*N*-(trimetilsilila) trifluoroacetamida. As soluções com os produtos para análise foram compostas de 10 mg do produto obtido, 100  $\mu\text{L}$  de tricaprina, 8 mL de n-heptano e 100  $\mu\text{L}$  de *N*-metil-*N*-(trimetilsilila) trifluoroacetamida. Alíquotas de 0.5  $\mu\text{L}$  dessas três soluções foram injetadas no equipamento.

### 3.3.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Utilizando a presente técnica, foi possível determinar simultaneamente a massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ), a massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w$ ) e o índice de polidispersão ( $M_w/M_n$ ) dos polímeros produzidos.

Aproximadamente 20mg de amostra é solubilizado em tetrahidrofurano (THF). Uma solução de 250  $\mu$ L do produto foi injetada no equipamento GPC Viscotek TDA 302, colunas de PS/DVB, situado na Central Analítica-UFRGS.

### 3.3.5 Índice de Acidez (IA)

Para controle do processo de polimerização e caracterização do produto final, a titulação ácido-base com a solução padronizada de KOH em metanol (0,1M) de aproximadamente 2,0 mg de amostra em solução de metanol e acetona 2:1 foi empregada. Soluções previamente neutralizadas foram utilizadas e o indicador utilizado, a fenolftaleína.

O índice de acidez é determinado pela seguinte relação:

$$IA = vol_{KOH} \text{ (mL)} \times fc / \text{massa amostra (g)} \quad (8)$$

Onde o fator de correção é dado por:

$$fc = 56,11 \times 0,1 \times \text{fatoração} \quad (9)$$

E a fatoração está relacionada com a padronização da solução de KOH frente ao biftalato de potássio, sendo:

$$\text{fatoração} = m_{\text{biftalato}} \text{ (g)} / 0,020422 \times V_{KOH} \text{ (mL)} \quad (10)$$

As titulações foram realizadas a temperatura ambiente.

### 3.3.6 Viscosidade Intrínseca de soluções poliméricas

A determinação da viscosidade relativa foi realizada com medidas do tempo de escoamento de soluções diluídas das resinas produzidas, onde o solvente empregado foi o tolueno, a temperatura do banho foi de  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  para resinas a partir dos monoglicerídeos do biodiesel de soja e linhaça e temperatura de  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$  para resinas provenientes dos monoglicerídeos do estearato de metila, o volume de eluição foi de 5mL para todas as soluções.

Uma solução estoque de cada polímero com concentração de 0,1 g/mL foi preparada. Soluções diluídas foram utilizadas em um viscosímetro capilar de Ostwald, marca *Schott*, em banho termostático, sendo a constante do capilar  $k = 0,001699 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ .

De acordo com Einstein a lei de viscosidade<sup>62</sup> pode ser escrita como:

$$[\eta] = K (V/M) \quad (11)$$

onde  $[\eta]$  é o índice de viscosidade limitante;  $V$  é o volume hidrodinâmico das partículas,  $M$  é a massa molar, e  $K$  uma constante. Essa equação mostra que o produto  $[\eta] \times M$  é uma medida direta do volume hidrodinâmico das partículas e sugere o uso do  $\log([\eta] \times M)$ , em lugar de  $\log M$ , na calibração dos cromatogramas de exclusão por tamanho. Com este tipo de gráfico, todos os pontos experimentais de diferentes polímeros cairiam na mesma curva.

A viscosidade intrínseca é definida como o valor de viscosidade reduzida à diluição infinita ( $c \rightarrow 0$ ). A equação de Huggins (2) descreve a relação entre a viscosidade intrínseca e as concentrações das soluções diluídas dos polímeros como:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (12)$$

onde,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica,  $\eta_{sp}/c$  é a viscosidade específica reduzida (ml/g),  $k_H$  é o coeficiente de Huggins e  $c$  é a concentração do polímero (g/ml).

Dependendo de suas características físico-químicas, como estabilidade, velocidade de solubilização, viscosidade da solução entre outras, um sistema polímero-solvente pode ser usado para os mais variados fins. Para isso, é de fundamental importância se conhecer o parâmetro de solubilidade desse tipo de solução e as interações que o determinam. A constante de Huggins pode ajudar a avaliar a qualidade do solvente empregado, sendo que quanto menor a inclinação, melhor a interação polímero-solvente, onde bons solventes tipicamente tem a relação

$0,3 < k_H < 0,4$  enquanto  $\theta$ -solventes tem  $0,5 < k_H < 1,5$ .

A correlação entre a massa molar viscosimétrica média ( $\bar{M}_v$ ) e a viscosidade intrínseca de uma solução de polímero é descrita pela equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (13)$$

onde,  $K$  e  $\alpha$  são constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura. Geralmente,  $0,5 < \alpha < 0,8$  é encontrado para conformações de cadeias flexíveis, enquanto que  $0,8 < \alpha < 1,0$  para macromoléculas rígidas. Normalmente, o valor de  $K$  diminui com o aumento de  $\alpha$ .

A viscosimetria pode fornecer informações importantes a respeito da morfologia da partícula hidrodinâmica, refletindo a contribuição do soluto para a viscosidade do solvente.<sup>63</sup> O principal parâmetro aqui empregado é a relação entre a viscosidade da solução e do solvente puro: a viscosidade relativa  $\eta_{rel}$  (adimensional). Através de medidas em um viscosímetro capilar,  $\eta_{rel}$  é obtida pela relação dos tempos de escoamento da solução ( $t_{sol}$ ) e o do solvente ( $t_0$ ). Nas condições de diluição aqui empregadas, pode-se assumir que as densidades da solução e do solvente puro são aproximadamente as mesmas, dessa forma:

$$\text{Viscosidade Relativa: } \eta_{rel} = t_{sol}/t_0 \quad (14)$$

$$\text{Viscosidade específica: } \eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = (t_{sol} - t_0)/t_0 \quad (15)$$

$$\text{Viscosidade específica reduzida: } \eta_{esp\ red} = \eta_{esp}/c \quad (16)$$

$$\text{Viscosidade inerente: } \eta_{iner} = \ln(\eta_{rel})/c \quad (17)$$

$$\text{Viscosidade Intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{iner}) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{esp.red}) \quad (18)$$

Onde:

$t_{sol}$  = tempo de escoamento da solução no viscosímetro;

$t_0$  = tempo de escoamento do solvente puro no viscosímetro;

$c$  = concentração do polímero (g/mL).

Na prática, a viscosidade de soluções diluídas de diferentes concentrações é medida e a equação de Huggins é usada para determinação dos parâmetros. Através do gráfico de Huggins, onde a viscosidade reduzida é representada como função da concentração  $c$ , obtém-se a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  no intercepto ( $c = 0$ ) e o coeficiente angular fornece  $k_H$ , a constante de Huggins.

Outro parâmetro que pode ser obtido com esse experimento é a concentração

crítica de *overlap*  $c^*$  para o polímero. Existem três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído, semi-diluído e concentrado, como visto na Figura 19. Basicamente, a diferença entre os regimes está relacionada às interações das macromoléculas em solução.

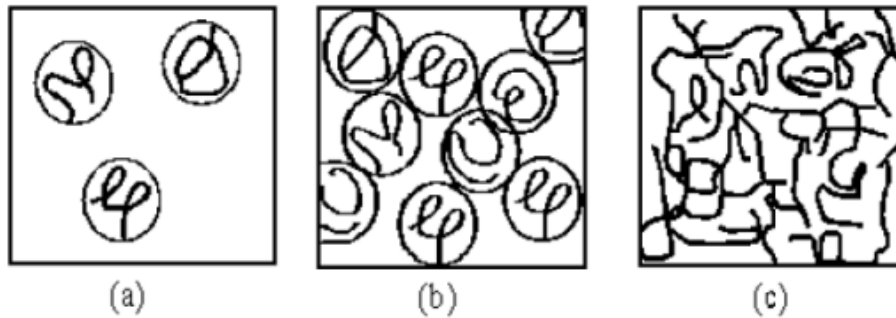


Figura 19. Representações dos regimes de concentrações: (a) regime diluído ( $c < c^*$ ); (b) transição entre os regimes diluído e semi-diluído ( $c = c^*$ ); (c) regime concentrado ( $c > c^*$ )

Pode-se definir o regime diluído como sendo a concentração na qual a probabilidade de existir interação entre as macromoléculas em solução é muito pequena. Por sua vez, na transição deste regime para soluções mais concentradas, nas quais ocorre interpenetração dos novelos poliméricos, o sistema passa por uma concentração intermediária, denominada concentração crítica de *overlap* ( $c^*$ ), dependente da massa molecular do polímero.

Pela viscosimetria, a  $c^*$  pode ser obtida pelo recíproco da viscosidade intrínseca:

$$C_{[\eta]}^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (19)$$

A viscosimetria é uma ferramenta importante e precisa para a caracterização de macromoléculas. Entretanto, é um método bastante sensível à temperatura e inexata para soluções de macromoléculas de massa molar acima de  $10^6$  g/mol, devido ao cisalhamento dessas cadeias no viscosímetro capilar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS

Os biodieseis sintetizados nesse trabalho a partir da metodologia TDSP e a partir da esterificação direta do ácido esteárico são caracterizados espectroscopicamente por RMN  $^1\text{H}$  e discutidos nessa etapa.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de linhaça é mostrado na Figura 20 a seguir. A figura apresenta um esquema geral que mostra os valores de deslocamentos característicos dos hidrogênios para o óleo de linhaça. Os hidrogênios da sequência do seguinte glicerídeo  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$  podem ser observados na faixa de 4,1-4,3 ppm.

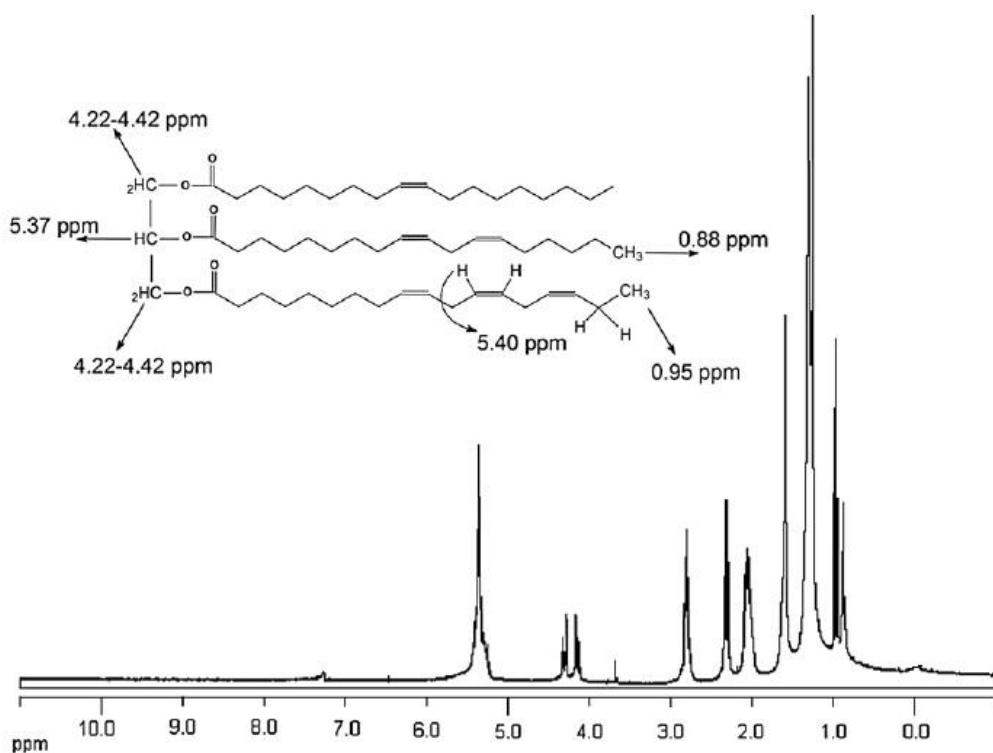


Figura 20. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do óleo vegetal

Devido à mistura de cadeias dos ácidos graxos no óleo de soja e no óleo de linhaça ter uma diferença apenas percentual, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  são semelhantes. Como se pode observar na Figura 21. A Tabela 6 apresenta a composição em ácidos graxos teóricos<sup>8</sup> referentes aos óleos utilizados nesse trabalho.



Tabela 6. Composição em ácidos graxos (% mássica) dos óleos utilizados

Ácido Graxo (NC:ND*)	Óleo de linhaça	Óleo de soja
Ácido Palmítico (16:0)	4,5-6	9-14,5
Ácido Esteárico (18:0)	3-5	2,5-5
Ácido Oleico (18:1)	18-23	18-34
Ácido Linoleico (18:2)	14-18	45-60
Ácido Linolênico (18:3)	50-65	3,5-8

\* NC: número de carbonos e ND: número de ligações duplas.

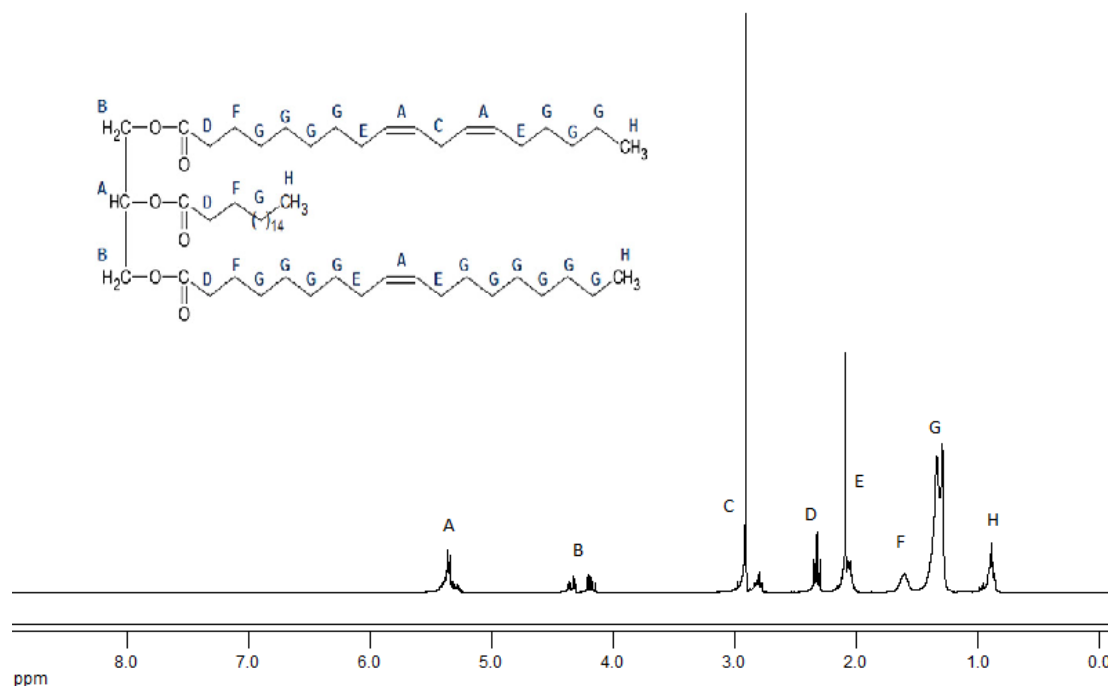


Figura 21. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do óleo de soja e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do óleo vegetal

O espectro de RMN <sup>1</sup>H para o ácido esteárico apresentado na Figura 22 é simples, sendo um triplete em 2,35 ppm atribuído ao grupo CH<sub>2</sub> α do grupo carboxílico, C2. Em 1,65 ppm aparece um multiplete do grupo metileno do C3. Os picos na região de 1,3-1,4 ppm são possivelmente referentes ao CH<sub>2</sub> dos carbonos C3-C16 e na região de 0,88 ppm um triplete da metila terminal é observado.

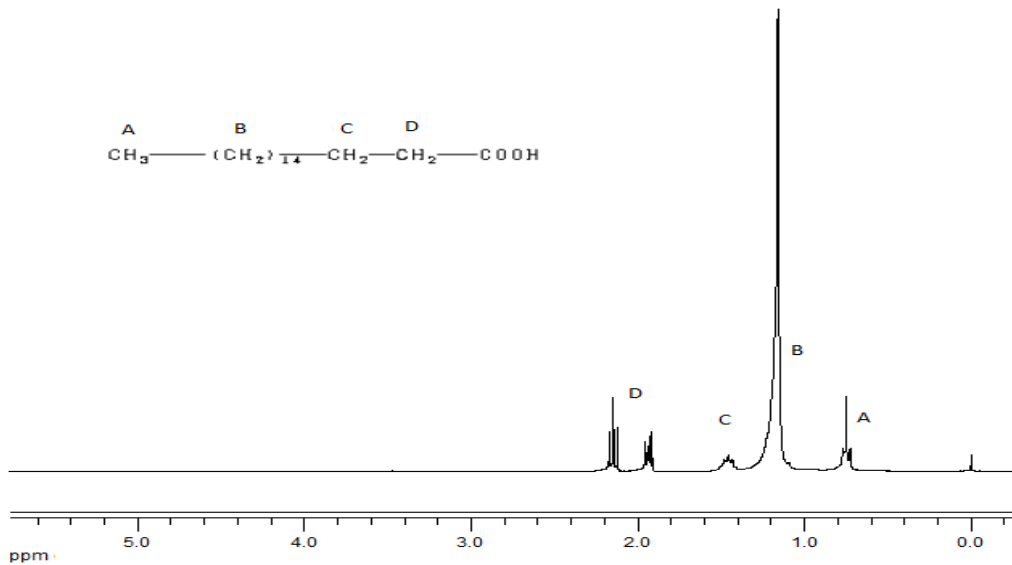


Figura 22- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ácido esteárico e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios

Uma análise qualitativa do espectro apresentada na Figura 23 indica a conversão do triacilglicerídeo para éster metílico pelo desaparecimento do sinal entre 4,1-4,3 ppm e a presença de um novo pico em 3,6 ppm no produto da reação de transesterificação com o óleo de soja.

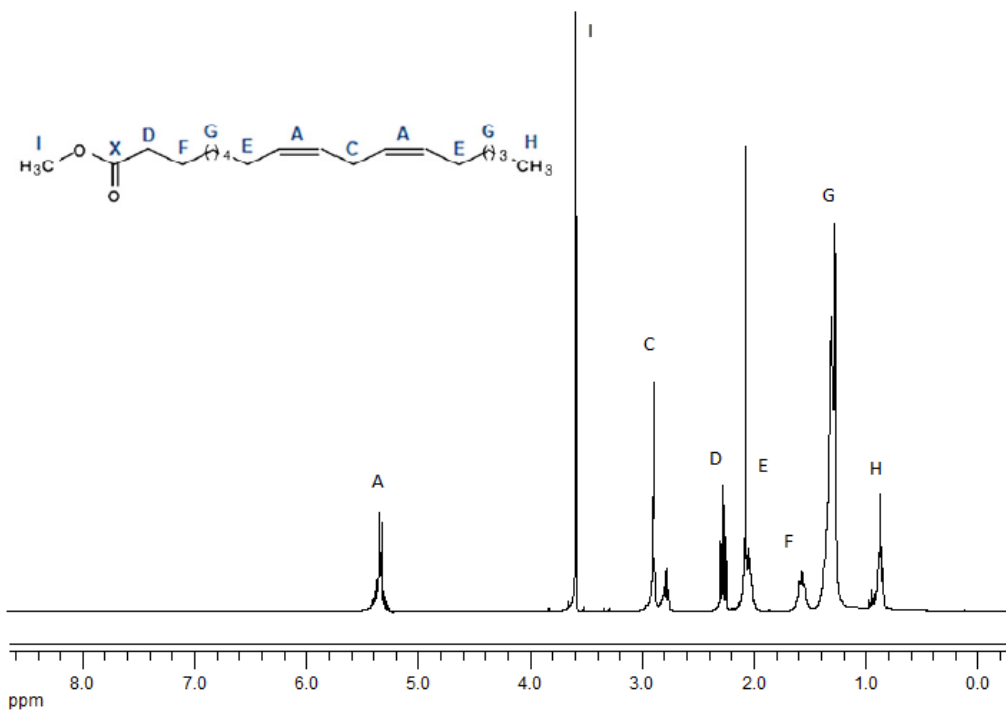


Figura 23. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel proveniente do óleo de soja e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível

O mesmo tipo de mudança no espectro observa-se para o biodiesel do óleo de linhaça apresentado na Figura 24.

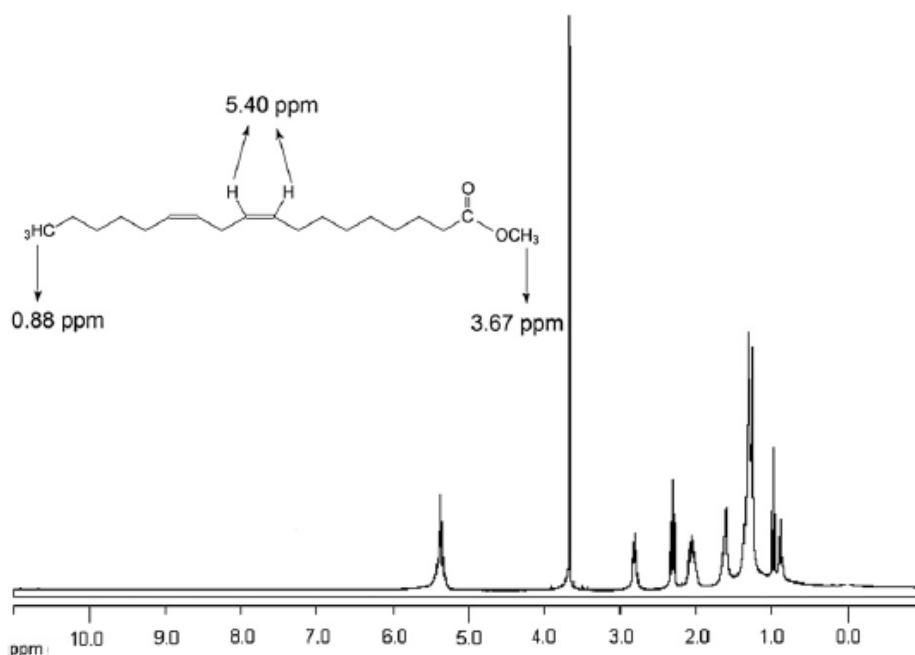


Figura 24. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel proveniente do óleo de linhaça e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível

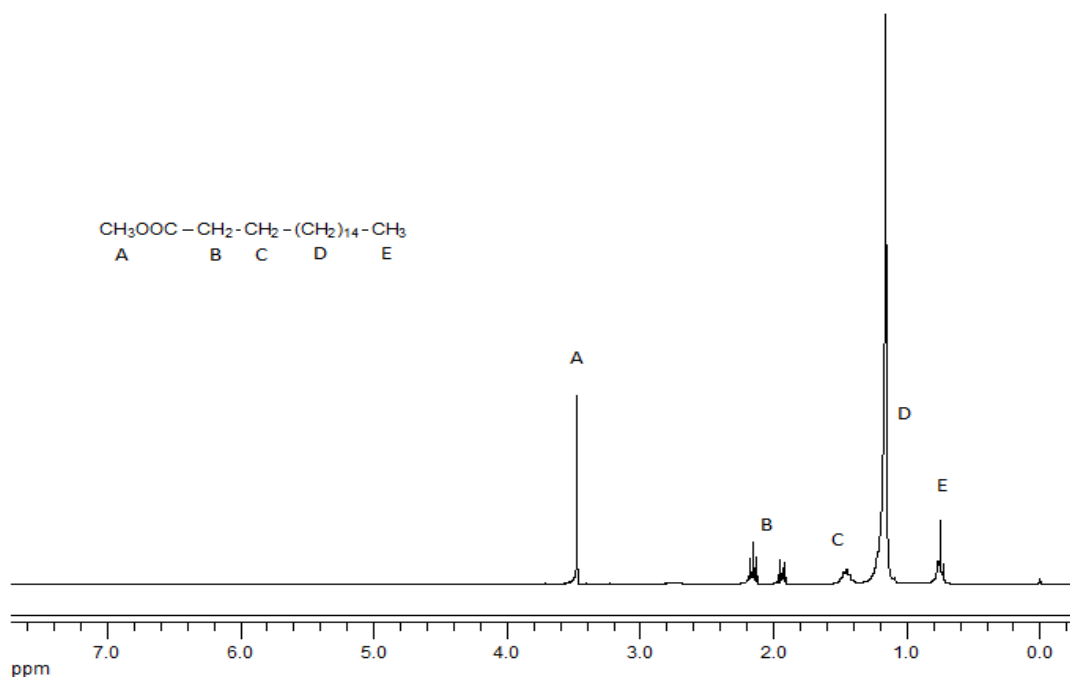


Figura 25. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel proveniente do ácido esteárico e esquema geral incluindo os principais valores de deslocamentos dos hidrogênios do biocombustível

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de estearato de metila é praticamente idêntico ao do ácido esteárico, exceto pelo singlete forte causado pelos hidrogênios do éster metílico em 3,5 ppm, o qual confirma a produção de biodiesel como observado na Figura 25.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS

Os produtos obtidos através da glicerólise do éster metílico foram caracterizados qualitativamente por RMN  $^1\text{H}$ , onde foram identificados os deslocamentos característicos do produto. A espectroscopia de infravermelho confirma a formação dos monoglicerídeos através das bandas características de acordo com Bakare *et al.*<sup>63</sup>.

A Figura 26 representa o espectro do monoglicerídeo de linhaça, onde foi utilizado como catalisador o NaOH na reação de glicerólise com o biodiesel do óleo de linhaça. Nele observa-se a formação do monoglicerídeo representado pelo aparecimento de picos na região entre 3,4-4,2 ppm, característicos do monoglicerídeo<sup>63</sup> e o desaparecimento do pico do glicerol, na região entre 3,0-4,1 ppm. Observa-se que a cadeia do biodiesel é mantida na região inicial do espectro, entre 0,8- 3,0 ppm e o singlete característico em 3,6 ppm da metila terminal do biocombustível desapareceu. Em aproximadamente 2,1 ppm observa-se o sinal do solvente deuterado utilizado, a acetona.

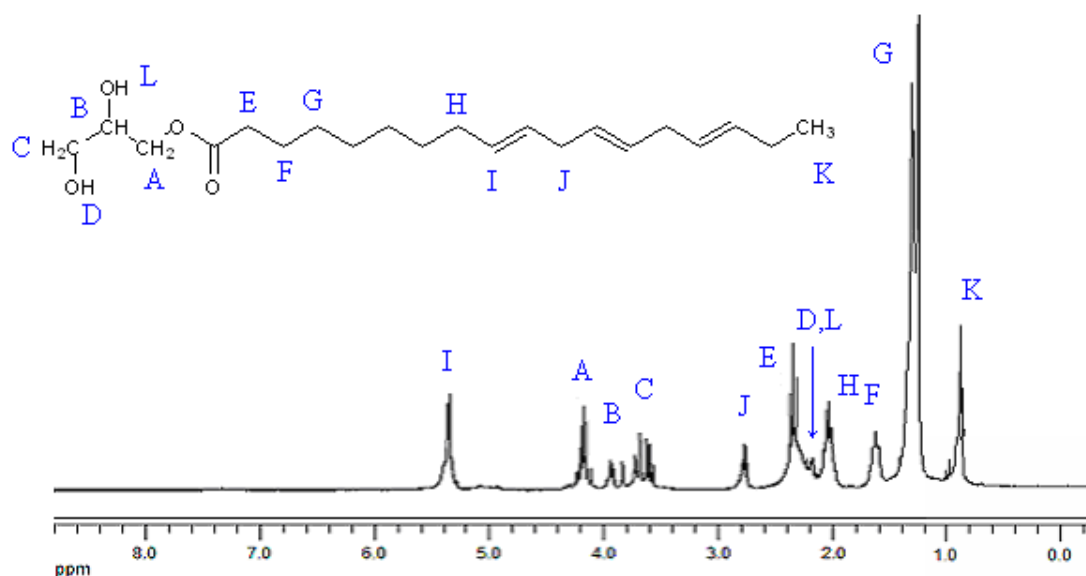


Figura 26. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da reação de glicerólise com biodiesel do óleo de linhaça com rendimento de 72% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto

Nas Figuras 27 e 28, respectivamente tem-se os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerídeo proveniente do biodiesel de soja e do estearato de metila. Onde a região de 4,3,4-4,2ppm é a mais importante, sendo a que confirma a formação dos monoglicerídeos.

De acordo com a maior reatividade da hidroxila primária do glicerol na reação de glicerólise com biodiesel, acredita-se que o produto majoritário das reações nessa etapa seja o 1-monoacilglicerol. Colaborando para esse resultado, os estudos da migração do 2-monoacilglicerol para 1-monoacilglicerol observados por RMN  $^1\text{H}$  por Compton *et al.*<sup>64</sup>, mostram que os hidrogênios pertencentes ao carbono acilado (C1) na estrutura do monoglicerídeo estão presentes os picos intensos na região acima de 4 ppm denominada aqui por A.

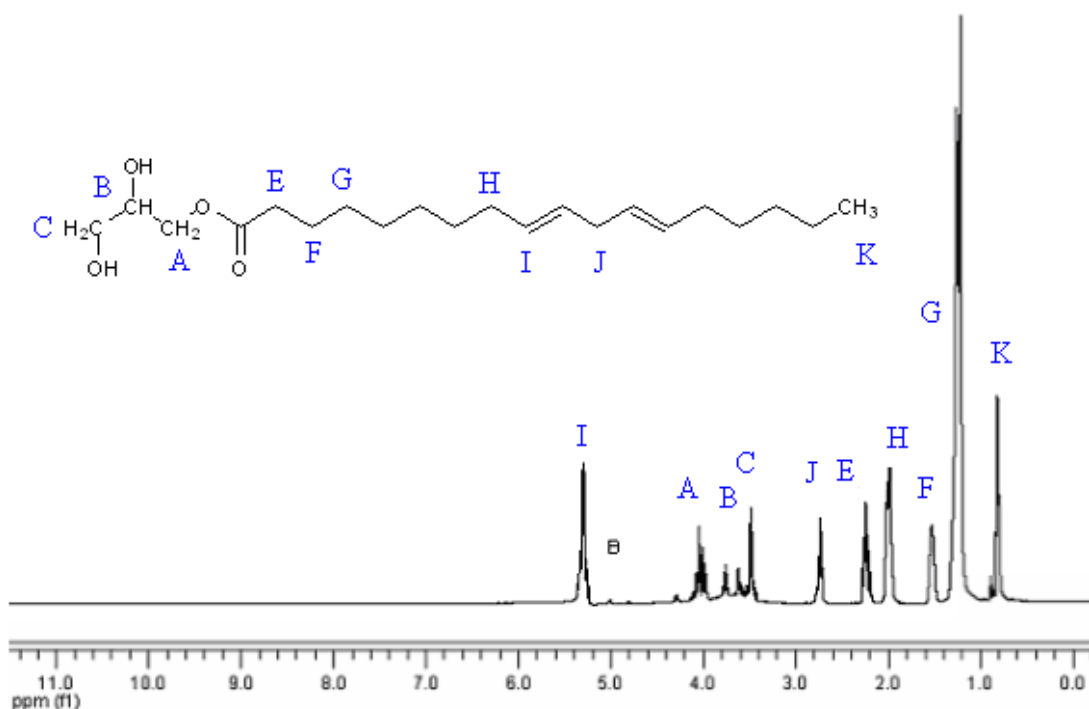


Figura 27. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da reação de glicerólise com biodiesel do óleo de soja com rendimento de 70% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.

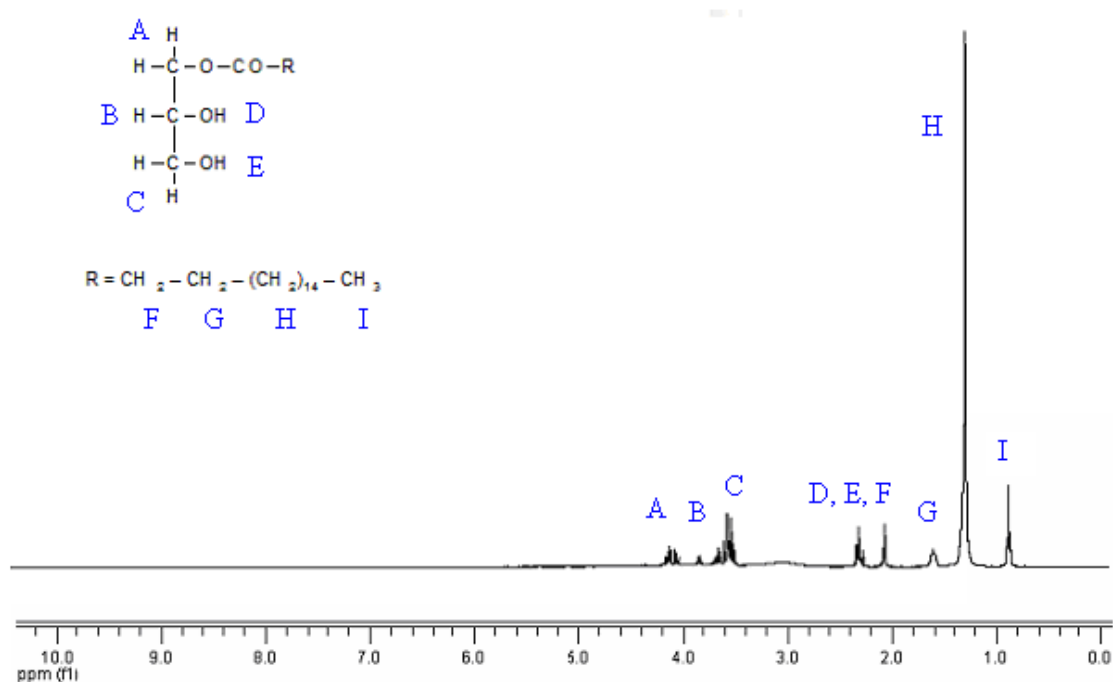


Figura 28. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto da reação de glicerólise com biodiesel do ácido esteárico com rendimento de 73,3% em monoglicerídeos e esquema geral incluindo os valores de deslocamentos dos hidrogênios do composto.

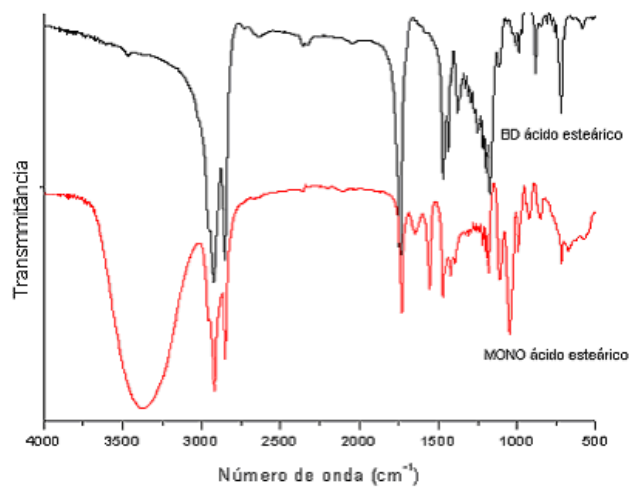
O pico característico do biodiesel em 3,6ppm não está presente nos espectros dos produtos da glicerólise, o que indica uma alta conversão do biodiesel para os monoglicerídeos. A quantificação das reações de glicerólise de ésteres metílicos está apresentada na seqüência, onde se utilizou a cromatografia gasosa (CG).

#### 4.2.1 Caracterização por FTIR

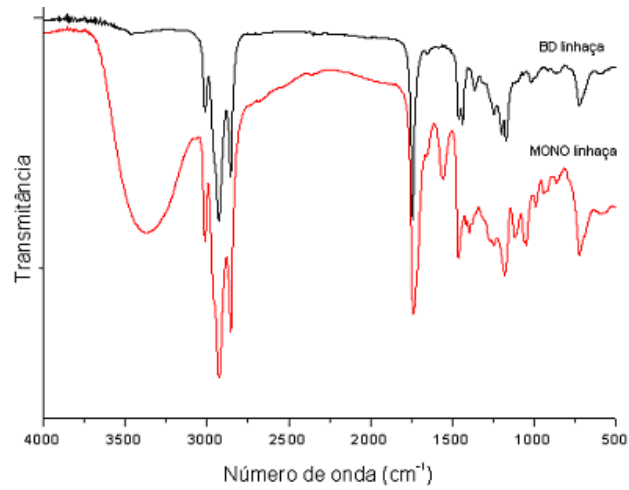
Os biodieseis sintetizados nesse trabalho e seus respectivos monoglicerídeos produzidos a partir da glicerólise desses ésteres metílicos foram analisados pela técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier e comparados a seguir de acordo as principais bandas de absorção.

As bandas do espectro de infravermelho estão apresentadas na Figura 29, sendo de grande relevância as frequências de vibração entre 3370-3470 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>O-H</sub>), 3009-3030 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H</sub> insaturação) presente somente nos monoglicerídeos de soja e linhaça, 2924 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H</sub> saturação), 1747 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>), 1249 e 1165 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-O-C</sub>) e 1655 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH=CH</sub>) para os monoglicerídeos de soja e linhaça.

a)



b)



c)

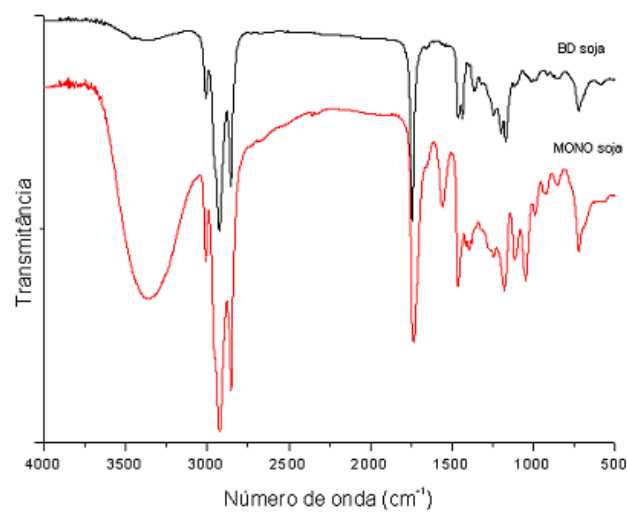


Figura 29- Espectro de Infravermelho comparando biodiesel (superior) e seu respectivo monoglicerídeo (inferior) a) Biodiesel e Monoglicerídeo de ácido esteárico b) Biodiesel e Monoglicerídeo de óleo de linhaça c) Biodiesel e Monoglicerídeo do óleo de soja

Os espectros de infravermelho, assim como os espectros de RMN  $^1\text{H}$ , colabaram para a elucidação dos produtos e confirmam a glicerólise nos três sistemas apresentados: linhaça, soja e ácido esteárico.

#### 4.2.2 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa pode fornecer bons dados para uma análise quantitativa. Dessa forma, a técnica foi empregada para análise de todos os produtos obtidos nas reações de glicerólise. Inicialmente fez-se um estudo da metodologia escolhida para formação dos monoglicerídeos com os diferentes catalisadores, trabalhando-se com o biodiesel proveniente do óleo de linhaça. Posteriormente, a metodologia desenvolvida com o melhor rendimento de monoacilgliceróis foi aplicada aos outros biodieseis sintetizados.

Nas tabelas 7, 8 e 9 as quantificações dos produtos com os diferentes catalisadores,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{NaOH}$ , foram mostradas respectivamente. De acordo com essas tabelas, uma grande concentração de monoglicerídeos foi produzida frente a uma pequena quantidade de diglicerídeos e uma insignificante concentração de triglicerídeos. Uma simples comparação desses dados indica que a maior conversão do biodiesel foi a partir do experimento com 5%  $\text{NaOH}$ , razão molar glicerol/biodiesel igual a 5 e tempo reacional de 10 horas.

Tabela 7. Síntese de monoacilgliceróis a  $130^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador. Rendimento por CG

Catalisador (m/m %)	Biodiesel: Glicerol proporção molar	Tempo (h)	Conversão do Biodiesel (%)	Rendimento mono- acilgliceróis (%)	Rendimento di- acilgliceróis (%)	Rendimento tri- acilgliceróis (%)
0.5	1:5	0.5	-	-	-	-
0.5	1:5	2	-	-	-	-
0.5	1:5	4	-	-	-	-
0.5	1:5	5	-	-	-	-
1	1:3	4	-	-	-	-
1	1:4	6	5	4	-	-
1	1:5	15	5	3	-	-
5	1:5	2	7	5	2	-
5	1:5	4	14	12	2	-
5	1:5	6	14	11	3	-
5	1:5	10	14	10	2	2
5	1:5	15	14	8	3	3

Observação: (-)\* concentração menor que 1%.



Tabela 8. Síntese de monoacilgliceróis a 130°C utilizando CaO como catalisador.  
Rendimento por CG

Catalisador (m/m %)	Biodiesel: Glicerol proporção molar	Tempo (h)	Conversão do Biodiesel (%)	Rendimento mono-acilgliceróis (%)	Rendimento di-acilgliceróis (%)	Rendimento tri-acilgliceróis (%)
0.5	1:5	0.5	-	-	-	-
0.5	1:5	2	-	-	-	-
0.5	1:5	4	-	-	-	-
1	1:4	4	-	-	-	-
1	1:3	4	-	-	-	-
1	1:5	6	10	9	1	-
1	1:5	15	13	11	2	-
5	1:5	2	51	23	26	2
5	1:5	4	71	39	28	4
5	1:5	6	72	39	27	5
5	1:5	10	72	42	24	6
5	1:5	15	76	48	22	6
5	1:6	6	17	14	2	1

Observação: (-)\* concentração menor que 1%.

Tabela 9. Síntese de monoacilgliceróis a 130°C utilizando NaOH como catalisador.  
Rendimento por CG

Catalisador (m/m %)	Biodiesel: Glicerol proporção molar	Tempo (h)	Conversão do Biodiesel (%)	Rendimento mono-acilgliceróis (%)	Rendimento di-acilgliceróis (%)	Rendimento tri-acilgliceróis (%)
0.1	1:5	0.5	-	-	-	-
0.2	1:5	0.5	-	-	-	-
0.5	1:5	0.5	-	-	-	-
0.5	1:5	2	-	-	-	-
0.5	1:5	4	-	-	-	-
1	1:4	4	-	-	-	-
1	1:3	4	-	-	-	-
1	1:5	6	11	6	3	2
1	1:5	15	25	18	5	2
5	1:5	2	8	7	-	-
5	1:5	4	84	65	19	-
5	1:5	6	85	69	16	-
5	1:5	10	85	72	13	-
5	1:5	15	85	68	13	4
5	1:6	6	42	35	5	2

Observação: (-)\* concentração menor que 1%.

Na Figura 30 estão inclusos três cromatogramas que permitem a quantificação dos produtos da glicerólise. A comparação dos cromatogramas permite a avaliação das

metodologias de acordo com a conversão do biodiesel e seus respectivos rendimentos de monoglicérides. Eles mostram o padrão interno, a tricaprina, na mesma concentração. O cromatograma **A** contém a composição dos padrões externos éster metílico do ácido linolênico, monooleína, dioleína e trioleína e o padrão interno, tricaprina. O cromatograma **B** contém o biodiesel antes da reação incluindo o padrão interno. O cromatograma **C** contém a amostra preparada com o produto obtido da reação teste utilizando 5% NaOH, razão biodiesel:glicerol 1:5 e tempo reacional de 10h. De acordo com cromatograma A, o éster metílico de ácido linolênico (a) aparece no tempo de retenção 10,4 min. O biodiesel utilizado (cromatograma **B**) inclui uma mistura de diferentes ésteres metílicos, C16 e C18 (a1, a2, a3), com tempos de retenção entre 9 e 13 min. Esses picos (a1, a2, a3) aparecem no cromatograma **C** como biodiesel residual. Mono-acilgliceróis (b1, b2) aparecem no cromatograma **A** na faixa entre 14 e 17 min. Pequenas quantidades de mono-acilgliceróis (b1, b2) estão presentes no cromatograma **B** e um aumento significativo é observado no cromatograma **C**. A presença de tricaprina (c1, c2, c3) em todos os três cromatogramas garante a exatidão dos tempos de retenção. No cromatograma **A** aparece a dioleína (d) após 25 min, sendo observado que não há vestígios de di-acilgliceróis no biodiesel e uma pequena quantidade é detectada em **C**. A trioleína (e) é detectada no cromatograma **A** depois de 31 min, mas tri-acilgliceróis não estão presentes no biodiesel utilizado ou na amostra do produto analisado. Para avaliar quantitativamente os produtos obtidos na cromatografia os fatores resposta (rF) das espécies envolvidas devem ser considerados.

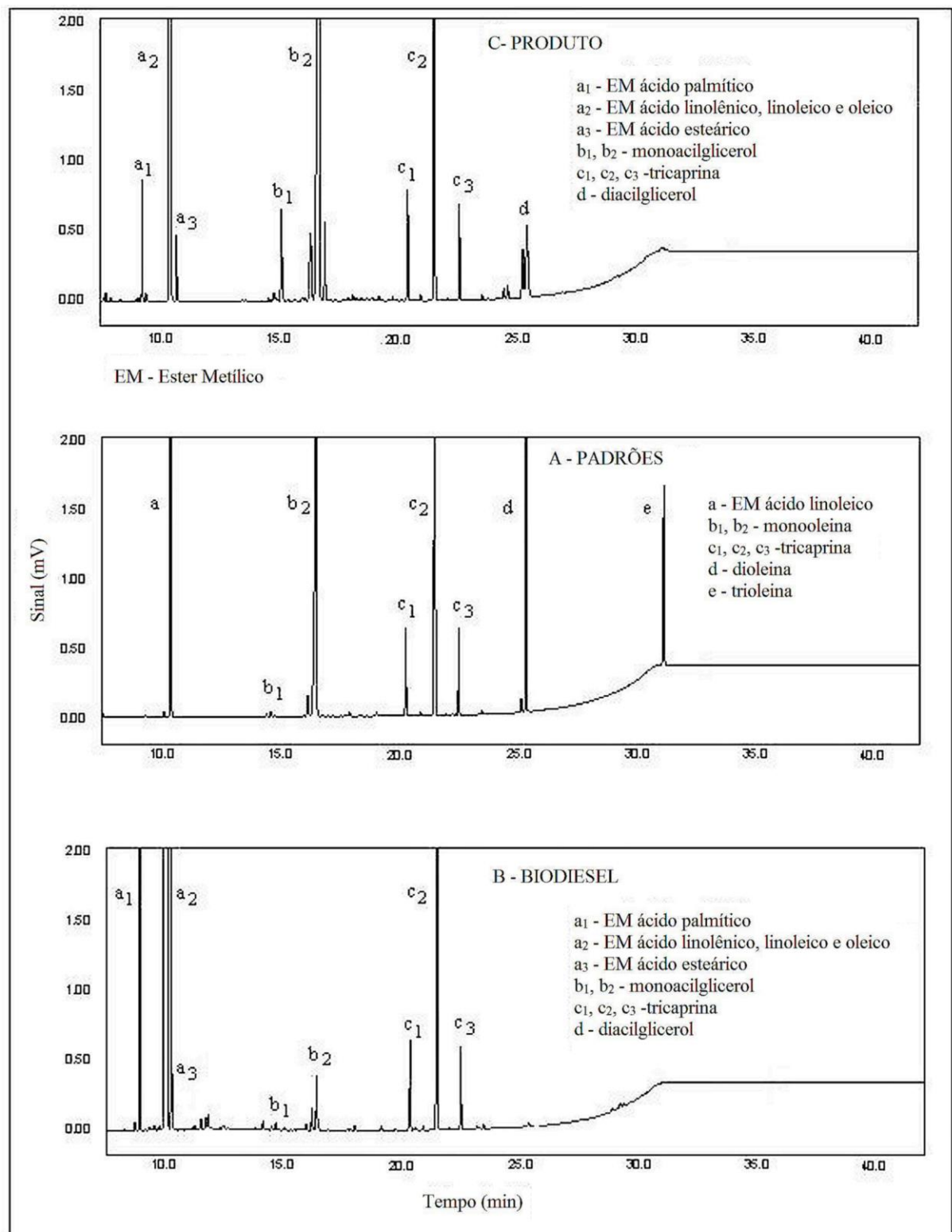


Figura 30. Cromatogramas de amostras analisadas: 1 - amostra do produto obtido com 72% de rendimento de monoacilgliceróis e padrão interno tricaprina; 2 - amostra de mistura de padrões internos e externos (monooleína, dioleína, trioleína e tricaprina) e 3 - amostra

Considerando-se os resultados do biodiesel antes da reação e o cromatograma dos produtos, a conversão de biodiesel ( $C_{BD}$ ) pode ser obtida, de acordo com a equação a seguir:

$$C_{BD} = (1 - \sum A_{ES} / \sum A_{EBD}) \times 100 \quad (20)$$

Nessa equação,  $\sum A_{EBD}$  é o somatório das áreas dos picos correspondentes ao éster metílico do biodiesel antes da reação, e  $\sum A_{ES}$  é o somatório da área dos picos correspondentes ao éster metílico após a reação. Os rendimentos de mono, di e triacilgliceróis devem ser expressos em relação ao  $C_{BD}$ .

Os rendimentos (%) de mono-, di- e tri-acilgliceróis ( $Y_{MG}$ ,  $Y_{DG}$ , e  $Y_{TG}$ , respectivamente) foram calculados de acordo com as equações (2), (3) e (4):

$$Y_{MG} (\%) = C_{BD} \times (\sum A_{MG} / rF_{MG}) / [ (\sum A_{MG} / rF_{MG}) + (\sum A_{DG} / rF_{DG}) + (\sum A_{TG} / rF_{TG}) ] \quad (21)$$

$$Y_{DG} (\%) = C_{BD} \times (\sum A_{DG} / rF_{DG}) / [ (\sum A_{MG} / rF_{MG}) + (\sum A_{DG} / rF_{DG}) + (\sum A_{TG} / rF_{TG}) ] \quad (22)$$

$$Y_{TG} (\%) = C_{BD} \times (\sum A_{TG} / rF_{TG}) / [ (\sum A_{MG} / rF_{MG}) + (\sum A_{DG} / rF_{DG}) + (\sum A_{TG} / rF_{TG}) ] \quad (23)$$

Nessas equações,  $A_{MG}$ ,  $A_{DG}$ , e  $A_{TG}$  são as respectivas áreas. Os fatores de resposta correspondentes são dados por  $rF$ . Os respectivos valores de rendimento (%) dos mono-, di- e tri-acilgliceróis, por  $H_2SO_4$ ,  $CaO$  e  $NaOH$ , são dados nas tabelas 4, 5 e 6 respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos e tendo em vista que o objetivo do estudo é estabelecer as condições ideais para produção de mono-acilgliceróis, observa-se que os testes com proporção molar de biodiesel:glicerol diferentes de 1: 5 não foram eficientes. Aumentando a proporção para 1:6, observa-se uma diminuição no rendimento. Conclui-se que quantidades muito pequenas de catalisador e/ou tempos reacionais pequenos não são favoráveis para a produção de monoglicerídeos em reações com temperatura em torno de 130 °C e também, ao trabalhar-se com um maior tempo reacional (mais de 10h), o rendimento diminuiu de 72% para 68%, como mostrado no caso de  $NaOH$  empregado como catalisador (Tabela 9).

Os resultados nas Tabelas 7, 8 e 9 estão graficamente resumidos na Figura 31, onde os rendimentos de mono-, di-e tri-acilgliceróis e o parâmetro (1-X), onde X é a conversão de biodiesel, são apresentados em função da tempo, para o catalisador  $H_2SO_4$  (28a),  $CaO$  (28b) e  $NaOH$  (28c). Na Figura 8d todos os valores de rendimento de mono-

acilgliceróis para os experimentos com diferentes tempos de reação são apresentados contra a conversão do biodiesel. A comparação gráfica demonstra que o catalisador mais eficiente foi NaOH seguida por CaO, tendo a maior especificidade, sendo 72% dos monoacilgliceróis. Esses resultados demonstraram a viabilidade da produção de monoacilgliceróis usando a glicerólise de biodiesel a uma temperatura relativamente baixa. A questão da atividade e seletividade dos catalisadores ainda está aberta. No entanto, um estudo cinético da glicerólise com biodiesel com os três catalisadores diferentes iria fornecer mais detalhes em relação à atividade e seletividade desses sistemas.

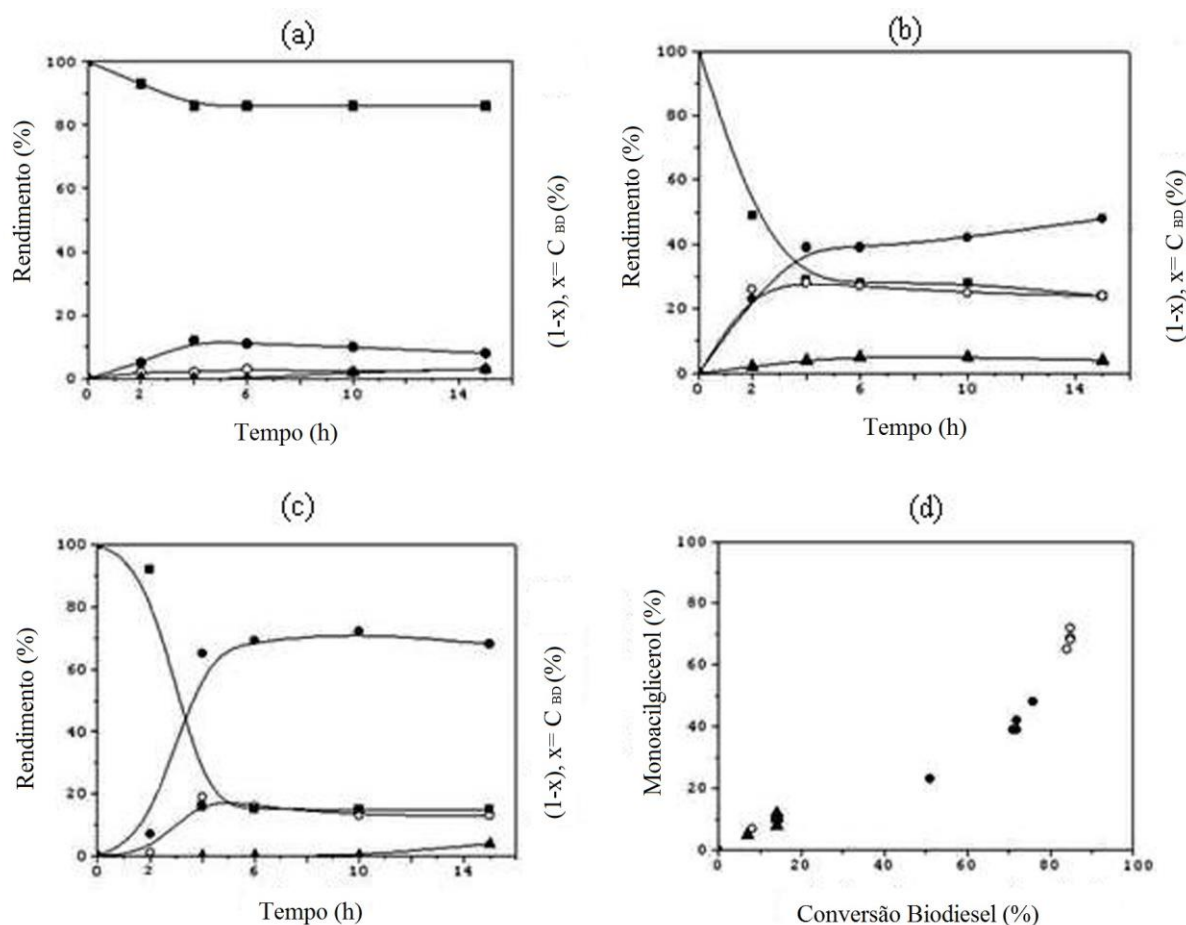


Figura 31. Visão geral da glicerólise de biodiesel por (a)  $H_2SO_4$ , (b)  $CaO$  e (c)  $NaOH$ : conversão de biodiesel (■) e produção de mono- (●), de di-(○) e tri-acilgliceróis (▲) versus tempo. (d) Produção de monoacilgliceróis versus conversão de biodiesel, usando  $NaOH$  (○),  $CaO$  (●) e  $H_2SO_4$  (▲) após 10 horas de reação.

Os monoglicerídeos provenientes do biodiesel de óleo de soja apresentaram um rendimento de 70,0% de monoglicerídeos, 17,1% de diglicerídeos e 2,1% triglicerídeos, com uma conversão de biodiesel de 89,2%. Os monoglicerídeos a partir do estearato de

metila foi sintetizado com um rendimento de 73,3% de monoglicerídeos, 8,8% de diglicerídeos e 0,9% de triglicerídeos, sendo uma conversão de 83,2%.

#### 4.2.3 Modificações no processo de glicerólise de ésteres metílicos

Inicialmente, o processo de purificação foi realizado com solubilização dos monoglicerídeos em solvente orgânico, no caso ciclohexano, como já mencionado. A purificação de grande escala da mistura reacional foi prejudicada com esse sistema, já que o glicerol não era efetivamente separado. Testes com diferentes solventes (heptano, tolueno, éter de petróleo, ciclohexano) e misturas desses solventes foram realizadas até que um processo mais eficiente e simples foi empregado. A purificação do sistema com solução salina, além de eficiente é ecologicamente favorável. Na Figura 32 a seguir a comparação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , onde em (a) o produto foi lavado com solução salina e em (b) com solvente orgânico, mostrando o espectro ainda contaminado com o glicerol solubilizado na mistura de monoglicerídeos visível em 3,0-3,6ppm.

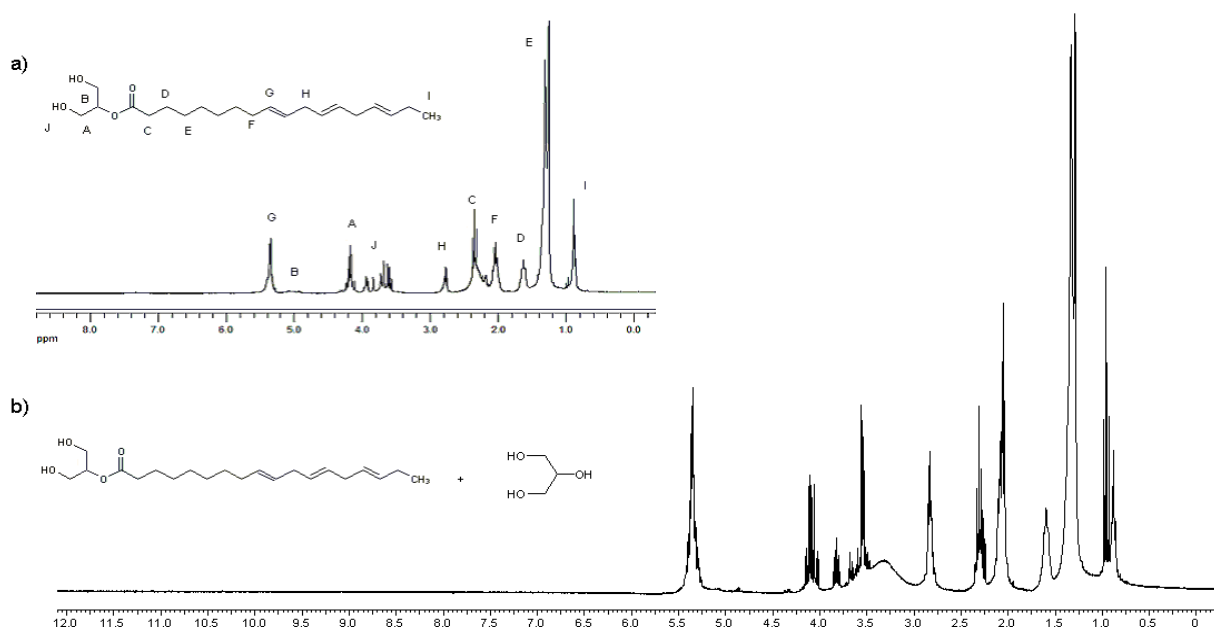


Figura 32. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos monoglicerídeos de linhaça purificados com solução salina (a) e com ciclohexano (b).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÉSTERES

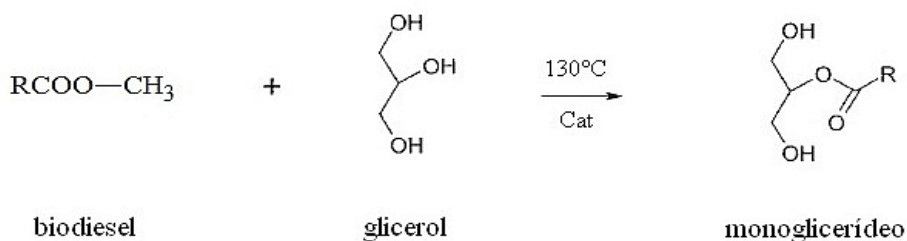
Os materiais poliméricos sintetizados por diferentes métodos de polimerização conforme protocolo reacional apresentado anteriormente, foram caracterizados espectroscopicamente. O processo de polimerização em massa foi acompanhado mediante medidas de índice de acidez que contribuíram para avaliação do processo e também para discussão da cinética da reação. A determinação de propriedades das resinas a partir da polimerização pelo método do azeótropo se deu a partir do estudo de viscosimetria e determinação por GPC de massa molar e índice de polidispersão.

#### 4.3.1 Polimerização em massa

O processo de polimerização nessa etapa do trabalho foi acompanhado por titulação ácido-base para determinação do índice de acidez (IA). As curvas a seguir mostram a evolução do índice de acidez durante o tempo reacional. Alíquotas foram retiradas da massa reacional com intervalos de 30 minutos.

Para melhor entendimento do processo, um esquema genérico para a preparação do poliéster a partir do monoglicerídeo produzido e do ácido succínico está representado a seguir na Figura 33.

PRIMEIRA ETAPA



SEGUNDA ETAPA

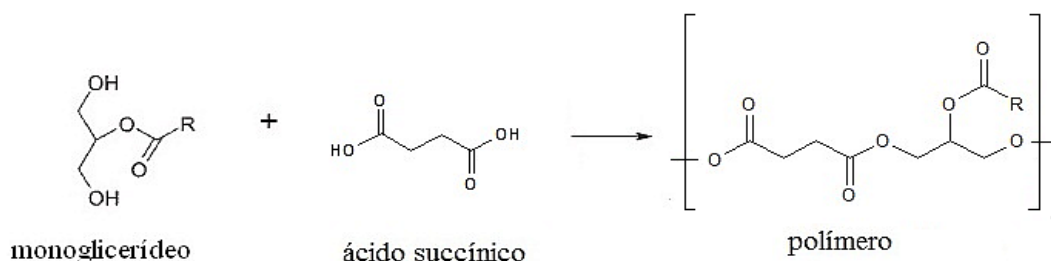


Figura 33. Esquema geral das etapas reacionais para a produção do poliéster a partir do monoglicerídeo com ácido succínico

Para as resinas formuladas para adições dos monômeros em etapas alternadas, nas curvas de avanço reacional mostradas nas Figuras 34, 35 e 36 pode-se observar coerência na oscilação de índice de acidez no início do processo, compatível com a adição de carga, mas sem deixar de ir diminuindo com o avanço da policondensação.

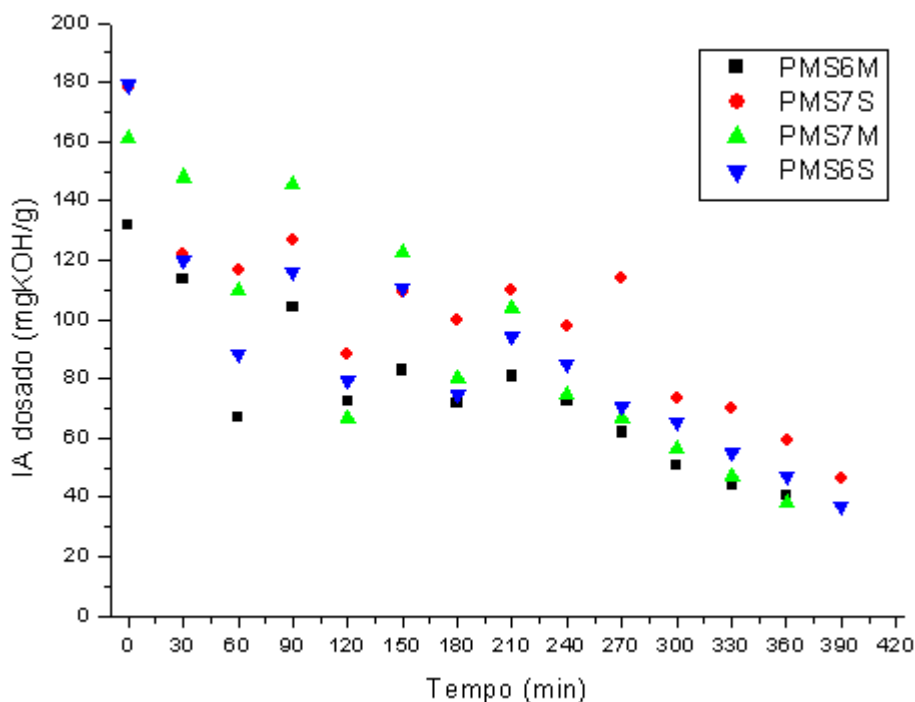


Figura 34. Avanço da reação de poliesterificação com monoglicerídeo de soja - relação de tempo versus índice de acidez dosado

O índice de acidez próximo a 40 mgKOH/g de amostra foi obtido após 6,5 horas de reação. Com esse tempo reacional, a resina começa a ficar escura (marrom escuro) para as resinas provenientes dos monoglicerídeos de biodiesel de soja e linhaça e amarelada para a resina do monoglicerídeo do biodiesel estearato de metila, o que pode indicar o início de um processo de degradação do produto formado.



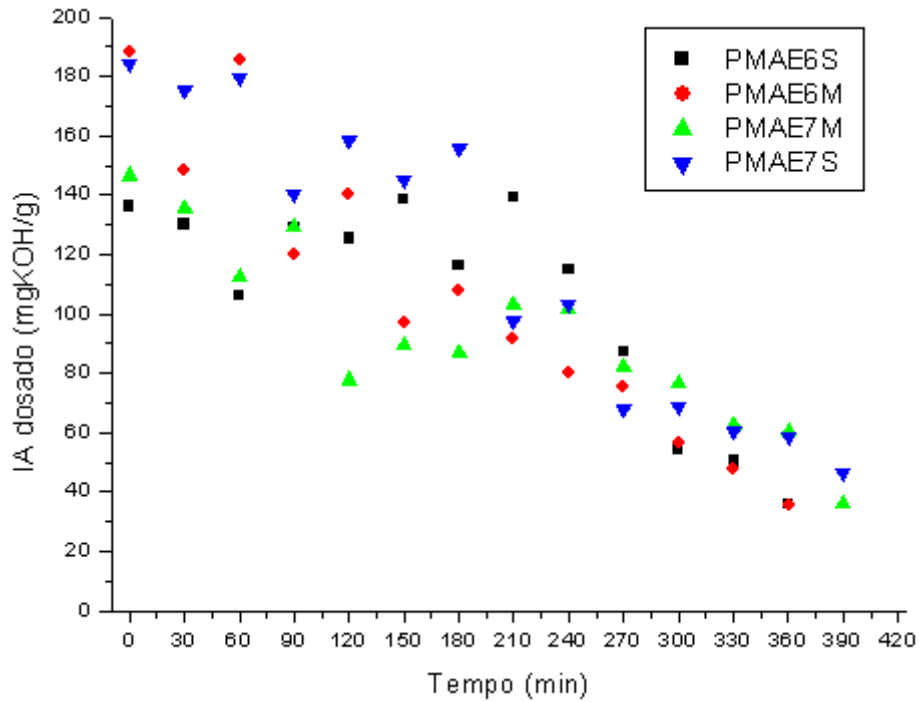


Figura 35. Avanço da reação de poliesterificação com monoglicerídeo de ácido esteárico - relação de tempo versus índice de acidez dosado

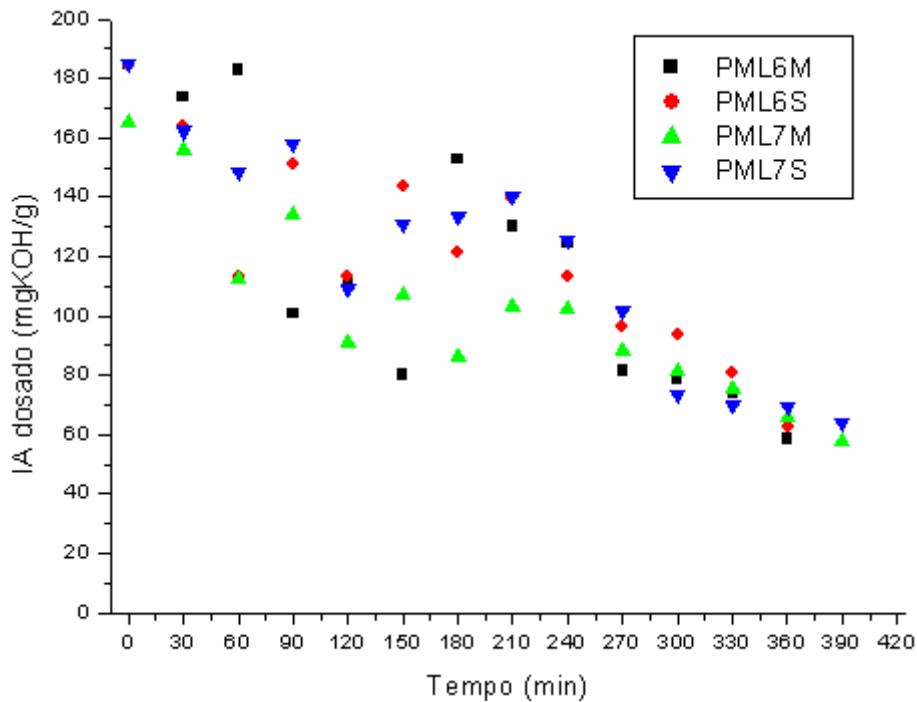


Figura 36. Avanço da reação de policondensação com monoglicerídeo de linhaça - relação de tempo versus índice de acidez dosado

Os valores teóricos de parâmetros importantes para caracterização de uma resina alquídica estão apresentados na Tabela 10 para os três sistemas de monoglicerídeos

estudados. A conversão em 6,5h reacionais é baixa, mas compatível com a literatura quando se fala desse tipo de processo. Usualmente mais de 10h reacionais são necessárias para uma conversão significativa, onde o índice de acidez abaixo de 10 mgKOH/g de amostra é buscado.

Tabela 10. Resultados das propriedades calculadas teoricamente para as resinas sintetizadas nessa etapa

<b>Polímero</b>	<b>EOH</b>	<b>EH</b>	<b>ROH</b>	<b>RH</b>	<b>IA0</b>	<b>IA</b>	<b>W</b>	<b>P</b>	<b>Ht</b>	<b>Y</b>	<b>IOH</b>	<b>Mt</b>	<b>M̄n</b>
<b>PMAE6M</b>	0,123	0,123	-	-	235,8	30,4	29,262	87,1%	2,122	27,139	-	0,123	1846
<b>PMAE7M</b>	0,154	0,123	25,2%	-	198,5	31,2	34,761	84,3%	2,096	32,666	84,44	0,138	1799
<b>PMAE6S</b>	0,123	0,123	-	-	235,8	30,1	29,262	87,2%	2,001	27,261	-	0,123	1864
<b>PMAE7S</b>	0,123	0,154	-	25,2%	278,0	32	31,077	88,5%	2,398	28,680	-	0,141	1754
<b>PML6M</b>	0,125	0,125	-	-	238,1	58,5	29,452	75,4%	2,176	27,275	-	0,125	959
<b>PML7M</b>	0,157	0,125	25,6%	-	200,5	58,1	34,969	71,0%	2,047	32,922	112,63	0,141	966
<b>PML6S</b>	0,125	0,125	-	-	238,1	62,8	29,452	73,6%	2,029	27,422	-	0,125	894
<b>PML7S</b>	0,125	0,156	-	24,8%	279,6	63,9	31,297	77,1%	2,426	28,871	-	0,141	878
<b>PMS6M</b>	0,119	0,119	-	-	238,2	40,9	28,029	82,8%	2,001	26,029	-	0,119	1372
<b>PMS7M</b>	0,148	0,119	24,4%	-	200,6	37,1	33,280	81,5%	2,012	31,268	89,13	0,134	1513
<b>PMS6S</b>	0,119	0,119	-	-	238,2	38,4	28,029	83,9%	2,099	25,930	-	0,119	1461
<b>PMS7S</b>	0,119	0,149	-	25,2%	298,2	46,4	28,029	84,4%	2,204	25,825	-	0,134	1209

O progresso reacional das poliesterificações formuladas para uma única etapa, está apresentadas na Figura 37, onde se percebe a rápida diminuição do índice de acidez durante o primeiro estágio reacional, essa taxa de diminuição fica lenta a partir de 3 horas reacionais. A mudança dos valores para o índice de acidez é devido à hidroxila primária do grupo poliol (monoglicérido) que reage mais rapidamente com o ácido succínico que a hidroxila secundária, menos reativa, em um primeiro momento. A concentração de reagentes diminui com o andamento da reação, sendo lógica a queda da taxa de decréscimo do índice de acidez.

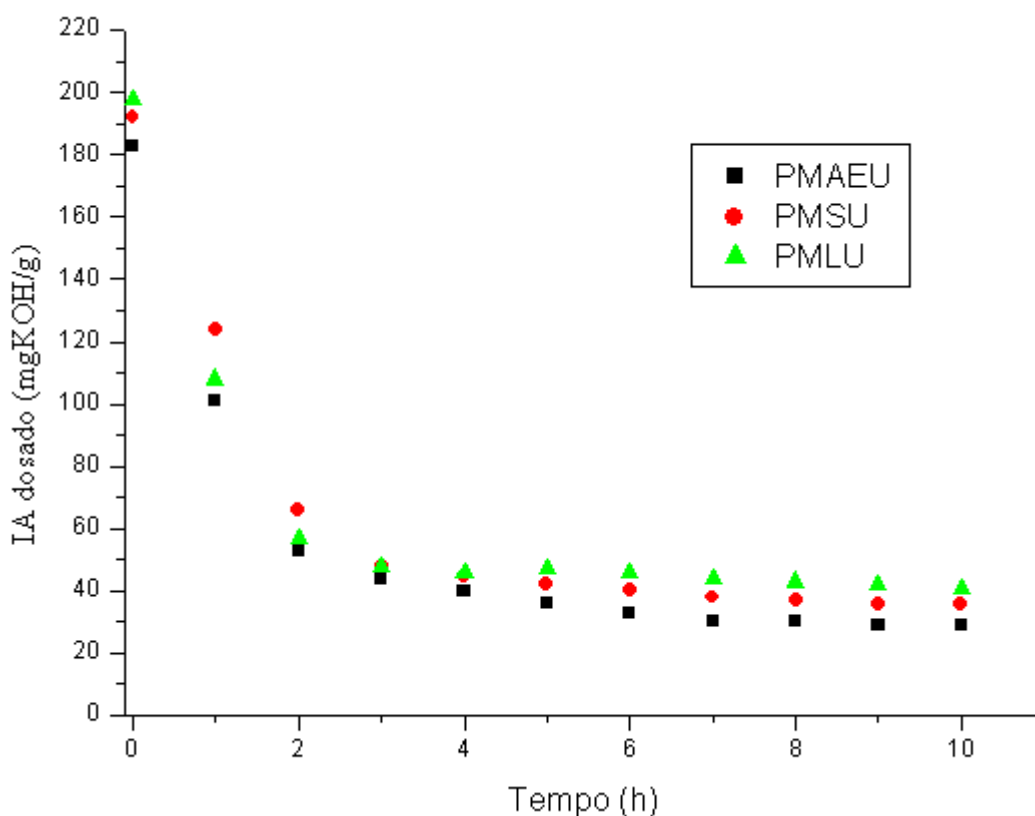


Figura 37. Relação de índice de acidez dosado pelo tempo para reações com etapa única

Os índices de acidez são menores, em comparação com o processo anterior, no entanto, ainda altos (maiores que 30mgKOH/g). A dificuldade nesse sistema, além do escurecimento dos produtos, foi a retirada de água do sistema após 6 horas de reação, já que o arraste feito pelo gás inerte não foi suficiente para carregar toda água que vai sendo formada, mantendo-se praticamente constante o índice de acidez após 7 horas de reação. Para as resinas sintetizadas nessa etapa do trabalho, PMAEU, PMSU e PMLU, os parâmetros teóricos de massa molar e extensão da reação são dados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores teóricos para resinas sintetizadas em uma etapa de processo

<b>Polímero</b>	<b>IA<sub>0</sub></b>	<b>IA</b>	<b>P</b>	<b><math>\bar{M}_n</math></b>	<b><math>\bar{M}_w</math></b>	<b>Mw/Mn</b>
<b>PMAEU</b>	184,0	30	83,7%	1870,00	3494	1,87
<b>PMSU</b>	191,0	36	81,2%	1558,33	3227	2,07
<b>PMLU</b>	198,0	39,0	80,3%	1438,46	2630	1,83

Uma conversão na faixa de 80% é alcançada, no entanto os valores para o índice de acidez dosado no final do processo ainda são altos para uma resina alquídica hidroxilada, levando a uma massa molar média ( $\bar{M}_n$ ) ainda pequena.

No entanto, o processo é suficientemente avançado em termos de conversão para uma avaliação do processo cinético. Sendo a média do grau de polimerização<sup>66</sup> DP, representada por

$$DP = (1-P)^{-1} \quad (24)$$

E lembrando que o grau de avanço da reação, P, ou extensão da reação pode ser dada pela expressão a seguir

$$P = \frac{IA_0 - IA}{IA_0} \quad (25)$$

As reações de condensação monofuncionais e polifuncionais podem ser consideradas como essencialmente reações entre os grupos funcionais, de modo que o seu grau de polimerização pode ser expresso como uma lei de velocidade de segunda ordem<sup>66</sup>.

$$(1 - P)^{-1} = C_0 kt + 1 \quad (26)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de reagente, o tempo  $t$  de reação,  $P$  a extensão da reação e  $k$  é a constante de velocidade da reação. Na Figura 38 observa-se o comportamento.

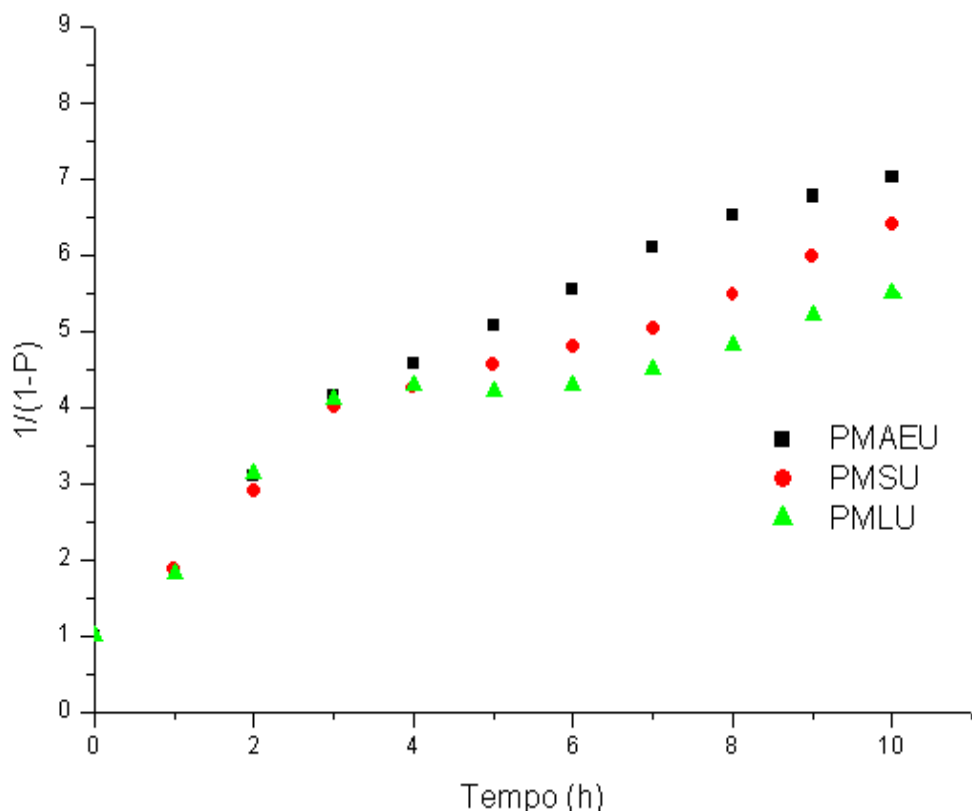


Figura 38. Gráfico da média de grau de polimerização (DP) *versus* tempo reacional

Assim, o gráfico de  $(1/1-P)$  *versus* tempo deve ser linear, se a constante  $k$ , for invariável ao longo da reação. No entanto, apesar de inicialmente o comportamento cinético ser linear, o gráfico das reações mostra uma variação não-linear na sequencia, indicando variações de  $k$  durante a reação de policondensação. Observação semelhante foi relatada para a preparação de diferentes resinas de poliéster modificadas.<sup>66,67</sup>

A variação do valor da constante  $k$  ao longo da reação, de acordo com a curva de DP *versus* tempo reacional, pode ser explicada pela mudança de hidroxila a ser reagida, onde, com menor reatividade, a hidroxila secundária passa a reagir com o ácido succínico, após consumo dos monômeros 2-monoacilgliceróis, provocando uma diminuição no valor da constante  $k$ , compatível com a queda da inclinação da segunda reta que, aparentemente, começa a se formar a partir de 7 horas.

A extensão da reação foi calculada para a resina no ponto de desvio da linearidade, o resultado indica que a extensão da reação nessa região é aproximadamente de 73% para os sistemas. Embora esse resultado seja pouco menor do que o valor (75-80%) obtido por reação de anidrido ftálico com glicerol,<sup>68</sup> em uma polimerização em solução, mostra a concordância com os dados da literatura mesmo

trabalhando com processos modificados e monômeros diferentes. No entanto, em um processo com a utilização de solvente adequado possivelmente melhoraria essa conversão já que favorece a retirada do subproduto e protege a resina formada evitando sua degradação, observada aqui, com a técnica de polimerização em massa.

O valor médio do grau de polimerização (73%) indica a formação de cadeias com massa molecular relativamente baixa. A partir desse estudo, percebe-se que a preparação de resina alquílica a partir de alta concentração de monoglicerídeos com ácido succínico é relativamente simples, no entanto a técnica de polimerização em massa dificulta o progresso da reação. Ao proceder com maior quantidade de monoglicerídeos, as propriedades do produto final são melhoradas, principalmente a resistência química.

#### **4.3.2 Polimerização em solução**

Nessa etapa do trabalho, uma comparação de reatividade na produção da resina alquílica foi feita. Analogamente aos demais derivados de ácidos carboxílicos, os cloretos de acila e os anidridos reagem principalmente por substituição nucleofílica. As reações são muito semelhantes àquelas que ocorrem com os ácidos carboxílicos, onde o grupo OH é protonado e abandona a estrutura para a entrada de outro grupo básico. No entanto, os cloretos de acila são muito mais reativos do que seus respectivos ácidos, visto que o cloro abandona facilmente a estrutura. Daí a grande importância dos cloretos de ácidos em laboratório.

Nas reações realizadas, trabalhou-se com proporção molar 1:1, polimerização em solução com sistema adaptado com Dean Stark para retirada do azeótropo formado. Nesse processo, um período de aproximadamente 10 horas foi requerido. Os resultados teóricos para os três sistemas de monoglicerídeos com ácido e anidrido succínico, assim como cloreto de ácido succínico estão na Tabela 12.

Tabela 12. Valores teóricos para progresso reacional e massa molar

<b>Polímero</b>	<b>IA<sub>0</sub></b>	<b>IA</b>	<b>P</b>	<b><math>\bar{M}_n</math></b>
<b>PLAN</b>	235,0	24,4	89,6%	2299,18
<b>PLAC</b>	235,0	32	86,4%	1753,13
<b>PLCL</b>	-	15,9	-	3528,3
<b>PSAN</b>	238,2	23,4	90,2%	2397,44
<b>PSAC</b>	238,2	30,1	87,4%	1863,79
<b>PSCL</b>	-	14,9	-	3765,1
<b>PAEAN</b>	278,0	19	93,2%	2952,63
<b>PAEAC</b>	278,0	28,0	89,9%	2003,57
<b>PAECL</b>	-	16,2	-	3463,0

Para as resinas formuladas com cloreto de succinila sintetizado conforme protocolo mencionado nesse trabalho, o processo foi realizado a temperatura ambiente por aproximadamente 4 horas, momento em que se percebe a não formação de gás (HCl) na reação, uma vez que o borbulhador adaptado na saída do condensador não acusa mais a saída de gás do sistema.

Com índices de acidez mais baixos, com um progresso reacional maior e consequentemente uma massa molar teórica maior, as resinas sintetizadas nesse momento foram submetidas à caracterização espectroscópica e à determinação de propriedades importantes para uma resina alquídica, como a viscosidade intrínseca.

A viscosidade das soluções poliméricas foi estudada com viscosímetro de Ostwald mostrado na Figura 39, submerso em banho termostatizado.



Figura 39. Viscosímetro de Ostwald utilizado para determinação do tempo de escoamento das soluções poliméricas diluídas



A Figura 40 ilustra um gráfico de Huggins obtido para soluções da resina PLAN em tolueno, a 25°C. De acordo com esse gráfico, a viscosidade intrínseca (coeficiente linear da melhor reta obtida por regressão linear) é  $[\eta] = 5,77 \text{ mL/g}$  com o viscosímetro capilar de Ostwald, e o coeficiente de Huggins, calculado a partir da relação de Huggins, é 1,21.

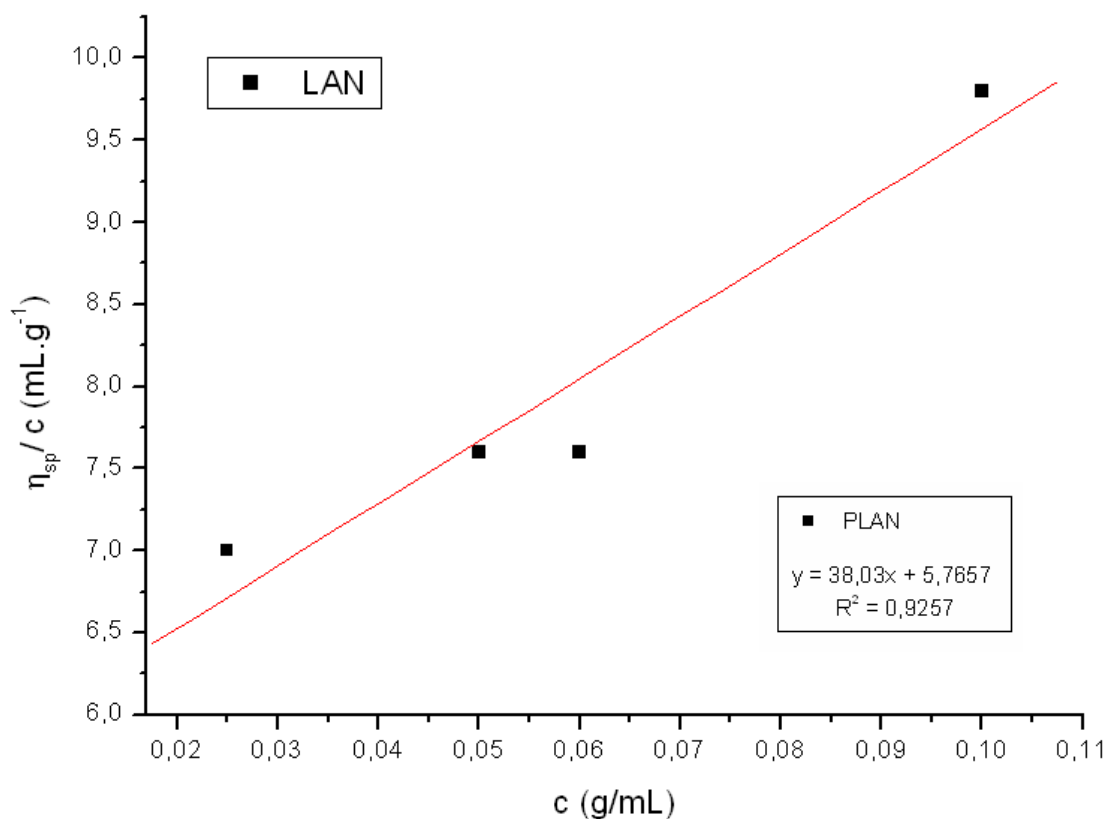


Figura 40. Gráfico de Huggins para a resina PLAN

Os parâmetros calculados para as resinas estão organizados a seguir na Tabela 13, sendo viscosidade intrínseca, coeficiente de Huggins e concentração crítica de *overlap* para as resinas obtidas pelo método do azeótropo.

Tabela 13. Valores de viscosidade intrínseca, constante de Huggins e concentração crítica de *overlap*

<b>Polímero</b>	<b>[<math>\eta</math>] (mL/g)</b>	<b><math>k_H</math></b>	<b><math>c^*(g/mL)</math></b>
<b>PLAN</b>	5,77	1,21	0,17
<b>PLAC</b>	5,59	0,68	0,18
<b>PLCL</b>	3,27	2,08	0,31
<b>PSAN</b>	5,30	0,53	0,19
<b>PSAC</b>	5,16	2,83	0,19
<b>PSCL</b>	4,46	0,57	0,22
<b>PAEAN</b>	4,52	1,61	0,22
<b>PAEAC</b>	3,30	0,64	0,30
<b>PAECL</b>	5,03	0,64	0,20

Para todas as resinas exceto as PLCL, PSAC e PAEAN o coeficiente de Huggins mostra que o solvente tolueno é um  $\theta$ -solvente,<sup>68</sup> no entanto para as resinas PLCL, PSAC e PAEAN o tolueno não é um bom solvente. Quanto menor o valor de  $k_H$ , melhor deve ser o solvente, ou seja, mais solvatada deve estar a macromolécula. Usualmente para valores  $k_H < 0,5$  o solvente é considerado bom e um intervalo de  $0,5 < k_H < 1,5$  é encontrado para um  $\theta$ -solvente.<sup>62,69</sup>

A viscosidade em sistemas polímero-solvente aumenta rapidamente com a massa molecular do polímero, devido às interações intermoleculares e à formação de entrelaçamentos. Acima da concentração crítica,  $c^*$ , ocorre uma mudança nas propriedades de escoamento devido à formação dos entrelaçamentos intermoleculares. Em concentrações mais baixas que  $c^*$  as cadeias estão livres para se moverem individualmente, ou seja, as soluções estão em sistema diluído.

Os valores de  $\bar{M}_w$  (Dalton) encontrados para as resinas pela técnica de GPC estão apresentadas na Tabela 14. Os produtos não foram purificados previamente, logo resíduos dos monômeros permaneceram nas amostras.

Tabela 14. Valores de  $M_w$  e respectiva polidispersão para as resinas sintetizadas pelo método do azeótropo

<b>Polímero</b>	$\bar{M}_w$ (Da)	$M_w/M_n$
<b>PLAN</b>	14317	7,3
<b>PLAC</b>	16223	8,6
<b>PLCL</b>	1766	1,8
<b>PSAN</b>	2901	4,4
<b>PSAC</b>	2737	3,9
<b>PSCL</b>	2162	5,3
<b>PAEAN</b>	2063	2,7
<b>PAEAC</b>	2321	17,6
<b>PAECL</b>	2757	2,5

Apesar de viscosidades similares, os resultados do GPC evidenciam massas molares maiores para os sistemas PLAN, PLAC e PAEAC. Os valores encontrados são referentes apenas à fração do material solúvel em THF.

As análises de GPC são limitadas em relação ao solvente, coluna de trabalho do cromatógrafo e curva de calibração, dessa maneira os resultados aqui apresentados mostram uma ideia do comportamento em relação à massa molar média das resinas sintetizadas. Outra técnica como espalhamento de luz, deve ser utilizada para obtenção de valores confiáveis passíveis de comparação com os valores teóricos encontrados nesse trabalho.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram os espectros de infravermelho das resinas sintetizadas, e seus respectivos monômeros. As bandas características são as mesmas para todos os espectros, com pequenas diferenças descritas a seguir.

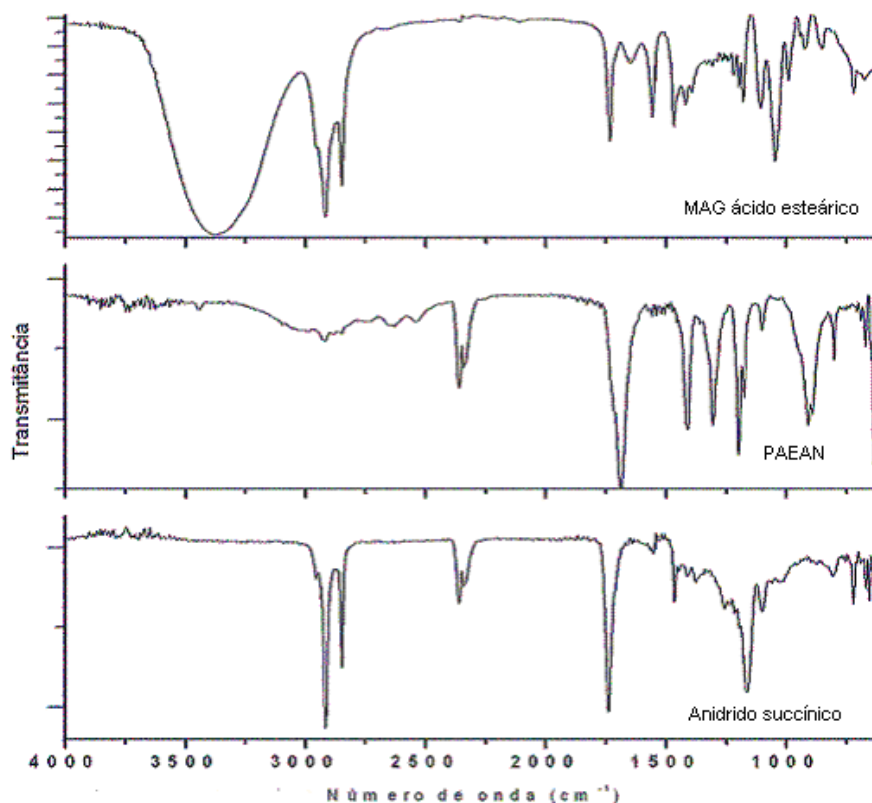


Figura 41. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de ácido esteárico, resina PAEAN e anidrido succínico

Em comparação de um típico espectro FTIR do monoglicerídeo com um poliéster, observa-se a presença do grupo hidroxila com absorbância de  $3393\text{ cm}^{-1}$  no monoglicerídeo, bem destacado. No entanto, a intensidade da banda de absorção no infravermelho é drasticamente reduzida na resina poliéster, o que mostra que a hidroxila foi utilizada em uma ligação no poliéster.

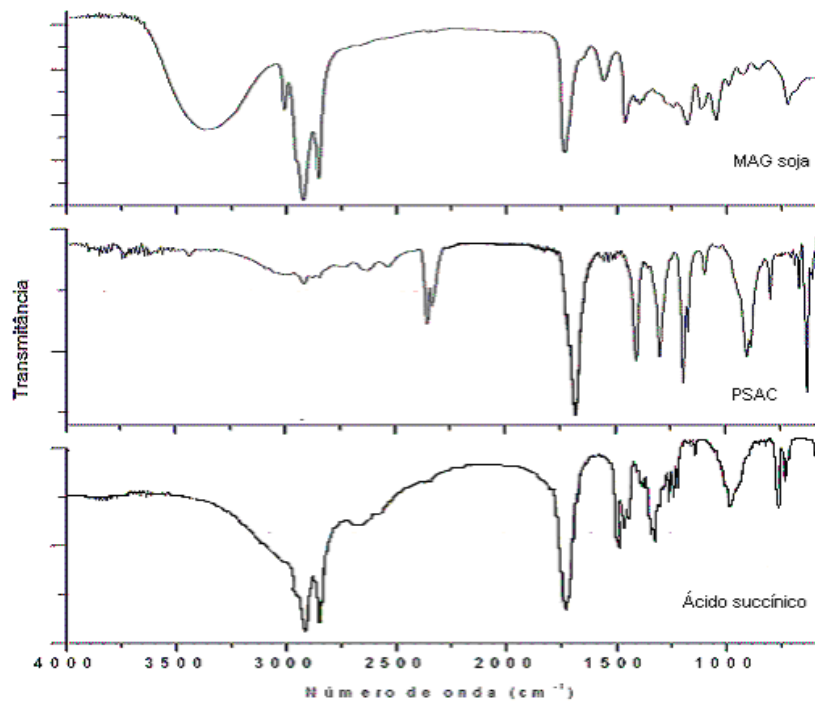


Figura 42. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de soja, resina PSAC e ácido succínico

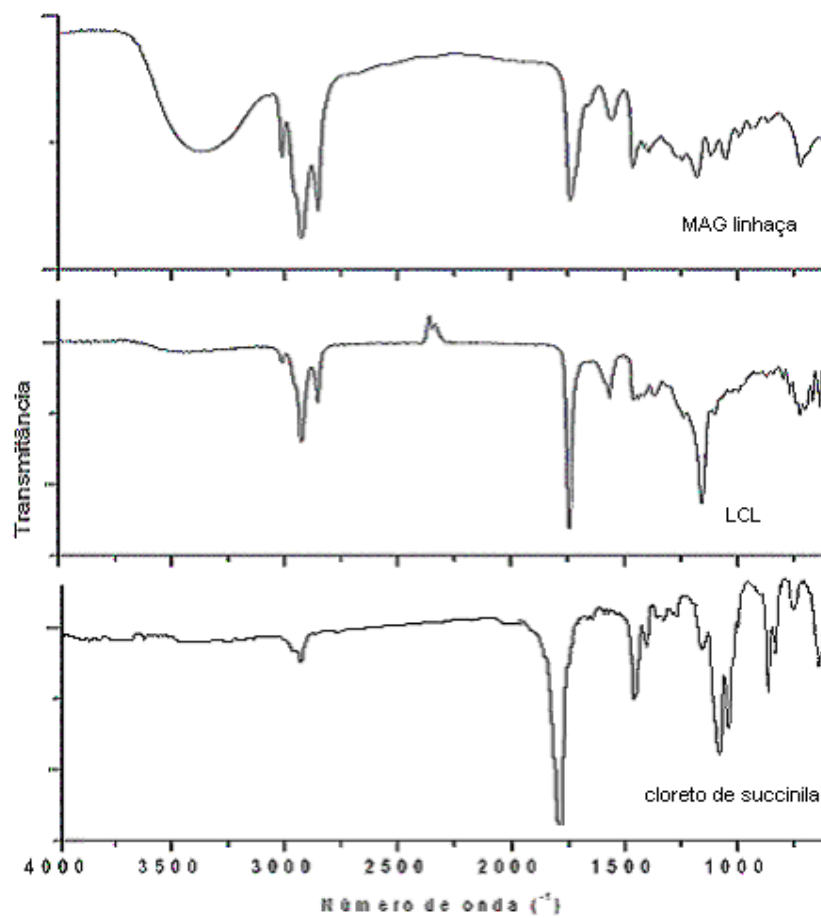


Figura 43. Espectros de FTIR para monoglicerídeo de linhaça, resina PLCL e cloreto de succinila

Os espectros de infravermelho das resinas mostram uma banda intensa em 1736  $\text{cm}^{-1}$  característica da frequência de vibração da carbonila de éster. A banda em aproximadamente 1270 $\text{cm}^{-1}$  indica a ligação do grupo éster ( C(=O)-O). A presença de ligações duplas olefínicas e outras bandas características estão mostradas a seguir na Tabela 15.

Tabela 15. Análise funcional dos espectros de FTIR das resinas sintetizadas

Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento
3600-3200	v OH do poliol
3200-3000	v OH do ácido carboxílico
~3030	v $\square$ C <sub>sp2</sub> H*
2950-2932	v C <sub>sp3</sub> H
1439-1371	v $\square$ CH <sub>3</sub>
~1750	v C=O no anidrido
~1820	v C=O cloreto de acila
~1736	v C=O no poliéster
1300-1000	v C-O
1680-1630	v C=C* olefinas

\*Ausente nos produtos derivados do ácido esteárico

As Figuras 44 e 45 mostram um típico espectro de RMN <sup>1</sup>H para os produtos sintetizados, onde a região central do espectro (3,5-6,0 ppm) contém picos dos hidrogênios vinílicos dos ácidos graxos incorporados nos monoglicerídeos reagidos para formar as resinas. A Figura 43 apresenta o espectro para a resina PLAC com seus monômeros de partida e a Figura 44 apresenta o espectro para a resina PSCL.

A Tabela 14 apresenta os deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN <sup>1</sup>H das resinas PLAC e PSCL

Tabela 16. Deslocamentos químicos (ppm) das resinas alquídicas sintetizadas

Deslocamento químico (ppm)	Hidrogênios
0,84 - 0,90	CH <sub>3</sub> terminal
1,15 - 1,30	CH <sub>2</sub> internos
1,5 - 1,6	CH <sub>2</sub> do grupo ligado ao CH <sub>3</sub> terminal
1,9 - 2,0	CH <sub>2</sub> alílico
2,2-2,3	H's do grupo éster
~2,7	CH <sub>2</sub> alílico
4,0-4,3	H's da porção de glicerídeo
5,2-5,4	RCH=CHR
~3,3	H's do cloreto de acila
~2,4	H's do ácido dicarboxílico

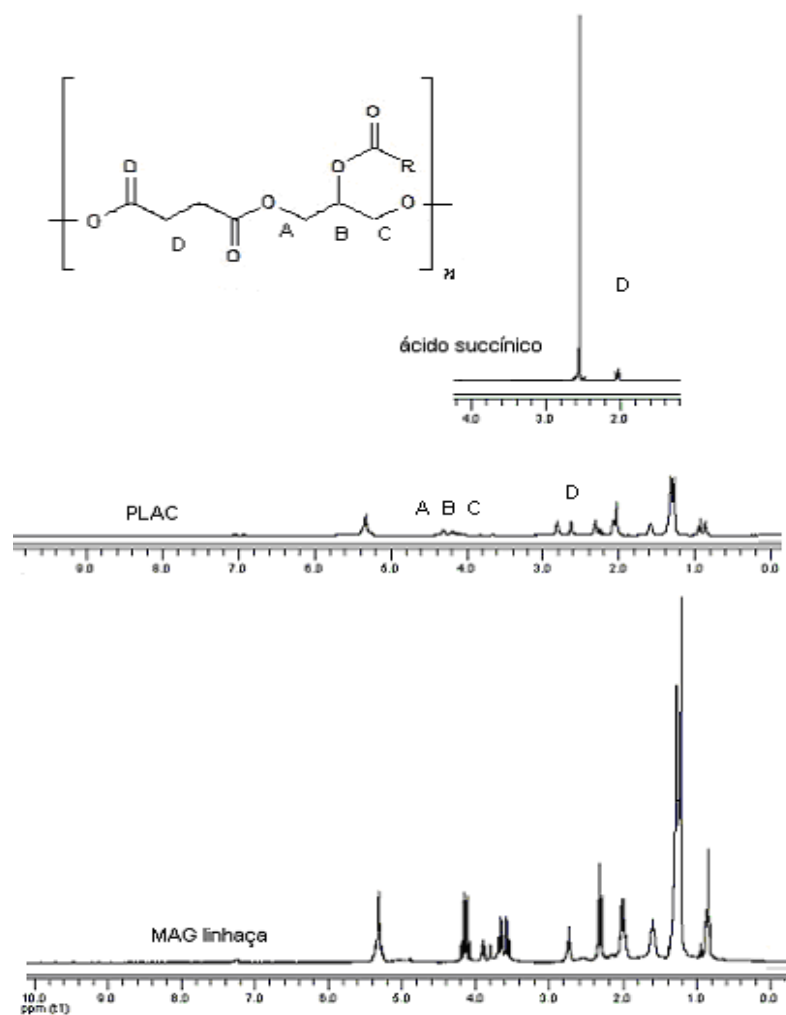


Figura 44. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para resina PLAC

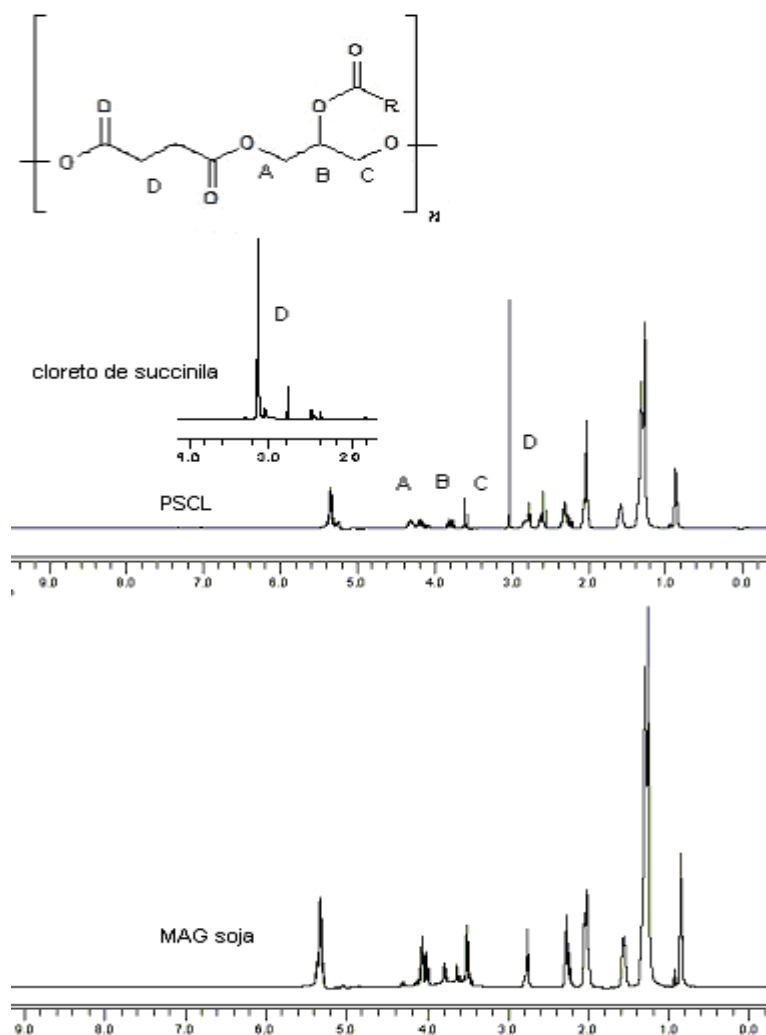


Figura 45. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  comparativo para resina PSCL

Picos entre 2-3 ppm no espectro do cloreto de succinila na Figura 44 estão relacionadas à formação de anidrido e ácido succínico no produto final após armazenamento, já que o composto é instável.

Observa-se a formação da resina PSCL representado pelo aparecimento do pico na região de 3,0-3,2 ppm semelhante aos hidrogênios observados no cloreto. O mesmo observa-se para o espectro da resina PLAC entre 2,4-2,8 ppm representado na Figura 42, o aparecimento de um pico referente aos hidrogênios do ácido succínico.

A cadeia do biodiesel é mantida na região inicial do espectro, entre 0,8- 3,0 ppm. Em aproximadamente 2,1 ppm observa-se o sinal do solvente deuterado utilizado, a acetona.



Corroborando para a estrutura proposta, o espectro de FTIR de ambas resinas mostra em aproximadamente  $1736\text{ cm}^{-1}$  uma frequência de estiramento de carbonila característica de poliéster, além de uma menor intensidade da banda de OH característica do monoglicérideo, mostrando uma possível ligação formada com essa função no produto final.

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados discutidos, verifica-se uma melhor possibilidade para a síntese de monoglicérideos ao trabalhar-se com a catálise básica em comparação com a ácida. No estudo realizado com os três catalisadores, mostra-se mais eficiente a rota trabalhada com 5% de NaOH, sendo a proporção molar de 1:5 dos reagentes onde foi obtido por CG 72% de monoglicérideos. Esse resultado é coerente com trabalhos apresentados na literatura<sup>20</sup>, no entanto, o sistema de trabalho tem condições brandas de temperatura, em um tempo reacional menor. Outro ganho do trabalho é referente à simplicidade do sistema reacional, onde as reações foram realizadas em balão, sendo o sistema aberto, sem o uso de reatores ou altas temperaturas, que pode degradar o produto, como muitos estudos relatam.

Embora a alimentação alternada de monômeros não tenha aparentemente favorecido o progresso reacional, o comportamento reacional acompanhado pelo índice de acidez dosado, mostra que após as adições há uma rápida queda do IA, compatível com o início reacional das reações de única etapa, onde em menos de 4 horas o sistema atinge índice de acidez próximo a  $35\text{ mgKOH/g}$  de sólidos, valor atingido no sistema de única etapa após 6 horas reacionais. É possível que esse processo em uma polimerização com solvente tenha resultados melhores com um tempo reacional inferior ao processo realizado nesse trabalho e na maioria dos processos estudados. O que prejudicou esse sistema, além da falta de um reator adequado para as reações (com agitação mecânica, melhor controle de temperatura), as características de cor dos produtos são de baixa qualidade ao comparadas com as resinas do processo de polimerização com solvente.

Diferentes produtos a partir de reações de policondesação, com baixas massas molares e contendo os mesmos resíduos monoméricos, foram obtidos com sucesso a partir de diferentes abordagens.

As resinas hidroxiladas, formuladas para reação em única etapa para polimerização em massa, mostraram um progresso reacional de acordo com a

literatura<sup>65,66</sup> para um policondensação de formação de resinas alquídicas, onde na primeira porção reacional o comportamento linear confirma uma cinética de segunda ordem. Sem a formação de reticulado, o processo ocorre facilmente onde uma conversão de 73% é alcançada antes do desvio da linearidade.

As reações de polimerização em solução mostraram-se mais eficientes nas propriedades físicas das resinas relacionadas à cor, sendo mais claras ao comparar-se com as polimerizações em massa.

Em um progresso reacional superior a 80% , os melhores resultados para massa molar de acordo com a técnica de GPC foram apresentados pelos materiais PLAN com 14317 Da, PLAC com 16223 Da e AEAC com  $2,5 \times 10^6$  Da. Demais produtos são oligômeros apenas.

Em comparação da reatividade do ácido succínico e seus derivados frente as policondensações com solvente, o cloreto de succinila foi o mais eficiente, como esperado pela sua maior reatividade, sendo que uma reação de 4 horas apresentou características de viscosidade intrínseca similares a reações com anidrido e ácido succínico após 10 horas reacionais, além da economia térmica, já que as reações foram realizadas à temperatura ambiente.

Adicionalmente, observa-se a importância das estruturas sintetizadas, uma vez que todas, além de sua função já definida de biocombustível, de emulsificante ou de resina para uso em tintas, são substratos com a possibilidade de uso para a síntese de novos materiais.

## 6 BIBLIOGRAFIA

1. Chen, G. F.; *Prog. Org. Coat.* **1992**, 20, 139.
2. Van der Walle, G. A. M.; Buisman, G. J. H.; Weusthuis, R. A.; Eggink, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, 25, 123.
3. Hill, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1255.
4. Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quim. Nova.* **2001**, 24, 247.
5. Suarez, P. A.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C.R. *Quim. Nova.* **2007**, 30, 3, 667-676.
6. Reiznautt, Q.B.; Oligômeros De Ésteres e Poliésteres Derivados de Epóxi-Ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2008.
7. Martini, D.D.; Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2010.
8. Güner, F.S.; Yagc, Y.; Erciyas, A.T.; *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 633-670.
9. Marquetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. *Renewable and Sustainable Energy Review*, **2007**, 11, 1300.
10. Costa, R., *Biodieselbr*, **2008**, 1, 3, 16.
11. Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; Manual do Biodiesel, Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
12. Bossaert, W. D., D. E. De Vos; Van Rhijin, W. M., Bullen, J.; Grobet, P. J., Jacobs, P.A. *Journal of Catalysis*, **1999**, 182, 156.
13. Ferreira-Dias, S.; Correia, A. C.; Baptista, F. O.; da Fonseca, M. M. R., *Journal of Catalysis B: Enzymatic*, **2001**, 11, 699.
14. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M.; *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, 599-605 .
15. Guzzato, R.; de Martini, TL.; Samios, D.; *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 2083
16. Solomons, T.W.G. *Química orgânica*. 8. Ed. Rio de Janeiro, v.2, 2005.
17. Guzzato, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q.B.; Cadore, I.R. e Samios, D. *Fuel*, **2012**, 92, 197.

18. Sharma, V. ; Banait, J.S. ; Larock, R.C. ; Kundu, P.P.; *Express Polymer Letters* **2008**, 2, 265
19. Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M.; *Princípios de bioquímica*; Sarvier: São Paulo, 1995
20. Allinger, N.L., *Química Orgânica*. 2 Ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois,1978.
21. Geris, R.; Santos, A.C.; Amaral, B.A.; Maia, I.S.; Castro, V.D.; Carvalho, J.R.M. *Quím. Nova*, **2007**, 30, 5, 1369.
22. Formo, M.W. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1954**, 31, 548.
23. Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V.H.; Castro, H. *Quim. Nova*. **2008**, 31, 6, 1514-1521.
24. Fregolente, P.B.L.; Pinto, G.M.F.; Wolf-Maciel, M.R.; Maciel Filho, R.; Batistella, C. B. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 6, 1539-1543.
25. Sonntag, N. O. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, 59, 795.
26. Pouilloux, Y.; Vanhove A.S.C.; Barrault, J. *Journal of Catalysis*, **1999**,149, 243.
27. Freitas, L.; Paula, AV, Santosa, JC, Zaninb, GM, Castroa, HF. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2010**, 65, 87–90
28. Freitas, L; DA Rosa, P.C.M.; Santos J.C.; Castro, H.F, *Process Biochemistry*. **2009**, 44, 1068–1074
29. Muniyappa, P.R.; Brammer, S.C.; Nouredini, H. *Bioresource Technology*. **1996**, 56, 19-24
30. Bornscheuer, U. T.; *Enzyme Microb. Technol.* **1995**. 17, 578.
31. Alvarez, J. G.; Cazes, J. C. L.; *J. Liq. Chromatogr.* **1990**, 13, 3603.
32. Steffen, B.; Ziemann, A.; Lang, S.; Wagner, F.; *Biotechnol. Lett.* **1992**, 14, 773.
33. Watanabe, Y.; Nagao, T.; Kanatani, S.; Kobayashi, T.; Terai, T.; Shimada, Y.; *J. Oleo Sci.* **2006**, 55, 537.
34. López-López, A.; Castellote-Bargalló, A. I.; López-Sabater, M. C.; *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2001**, 760, 97.
35. Kristensen, J. B.; Xu, X.; M, H.; *J. Agric. Food. Chem.* **2005**, 53, 7059.
36. Fregolente, L. V.; Batistella, C. B.; Maciel, R.; Maciel, M. R. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 673.
37. Kaplon, J.; Minkowski, K.; Kaplon, E.; *Inzynieria Chemiczna I Procesowa* **2001**, 22, 627.
38. Torres, C. F.; Nettekoven, T. J.; Hill, C. Jr.; *Enzyme Microb. Technol.* **2003**, 32, 49.

39. Xu, X. B.; Skands, A.; Adler-Nissen, J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 715.
40. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, ZS.; *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics.* **2004**, 42, 809.
41. Amass, A. J.; *Compr. Polym. Sci.* **1989**, 4, 109.
42. Rouhi, A. M.; *Chem. Eng. News* **2005**, 83, 8.
43. Patton, T. C.; *Alkyd Resin Technology*, 19th ed., John Wiley & Sons: New York, 1962.
44. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D.; *Materials Science and Engineering C.* **2009**, 29, 2302–2311.
45. Martini, D.D.; Braga, B.A.; Samios, D.; *Polymer* **2009**, 50, 2919.
46. Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.A.; Martini, D.D.; Samios, D.; *Materials Science and Engineering C* **2010**, 30, 951.
47. Hare, C.; *Protective Coatings*; Technology Publishing Company: Pittsburg, **1994**.
48. Fazenda, J. M. R., *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia*, 2ª ed., Ed. Abrafati, São Paulo, **2005**.
49. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, 33, 575.
50. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S.K.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, 49, 146.
51. Akintayo, C. O.; Adebowale, K. O.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, 50, 138.
52. Fernandes, J. A.; Motta, L.; Amaral, L. C.; Lima, D. G.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; *Anais do 7o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
53. Oliveira, A. B.; Jorge, I. F.; Suarez, P. A. Z.; Basso, N. R.; Einloft, S.; *Polym. Bull.* **2000**, 45, 341.
54. Solomon, D. H.; Hopwood, J. J.; *J. App. Polymer Sc.*; **1966**, 10, 993.
55. Wicks, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P.; *Organic Coatings*; John Wiley: Hoboken, **2007**.
56. March, J.; *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley: New York, **1992**, p 312.
57. Casarano, R.; Polímeros Copolímeros biodegradáveis com potencial uso como biomaterial. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2009.
58. A Myriant Technologies recebe apoio para produção de ácido succínico. [http://bioplasticnews.blogspot.com/2009\\_12\\_01\\_archive.html](http://bioplasticnews.blogspot.com/2009_12_01_archive.html). Acesso em março de 2012.

59. Chemical industry awaits for bio-succinic acid potencial <http://www.icis.com/Articles/2012/01/30/9527521/chemical-industry-awaits-for-bio-succinic-acid-potential.html>. Acesso em março de 2012.
60. Biopolímeros e Intermediários Químicos. [http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06\\_biopolimeros.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf). Acesso em março de 2012.
61. Cason, J. and Reist, E. J. J. Org. Chem. **1958**, 23, 1492-1496.
62. Moreira, J.C., da Silva, I.F. , Wang, S.H., Balogh, DT, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2004**, 14, 2, 80-82.
63. Martins, RM, Estudo da agregação de surfactantes aniônicos em presença de (xidroxipropil)celulose. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química -UFRGS, 2002.
64. Compton, D. L.; Vermillion, K. E.; Lazlo, J. A.; J. Am. Oil Chem. Soc. **2007**, 84, 343-348.
65. Bakare, O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 3748.
66. Dutta, N. ; Karak, N., Dolui, S.K. *Progress in Organic Coatings*. **2007**, 58, 40–45
67. A.I. Aigbodion, F.E. Okieimen, *Ind. Crops Products*. **2011**, 13,29.
68. W.H. Carothers, *Trans Faraday Soc.* 32 (1936) 39.
69. Determinação da Viscosidade Intrínseca e da Massa Molar de um Polímero. [http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409\\_viscosimetria\\_polimeros.html](http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409_viscosimetria_polimeros.html). Acesso em abril 2012.

## **7 ANEXOS**

**7.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ácido succínico**

**7.2 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cloreto de succinila**

**7.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos monoglicerídeos purificados com solvente orgânico e com solução salina**

**7.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerídeo de ácido esteárico**

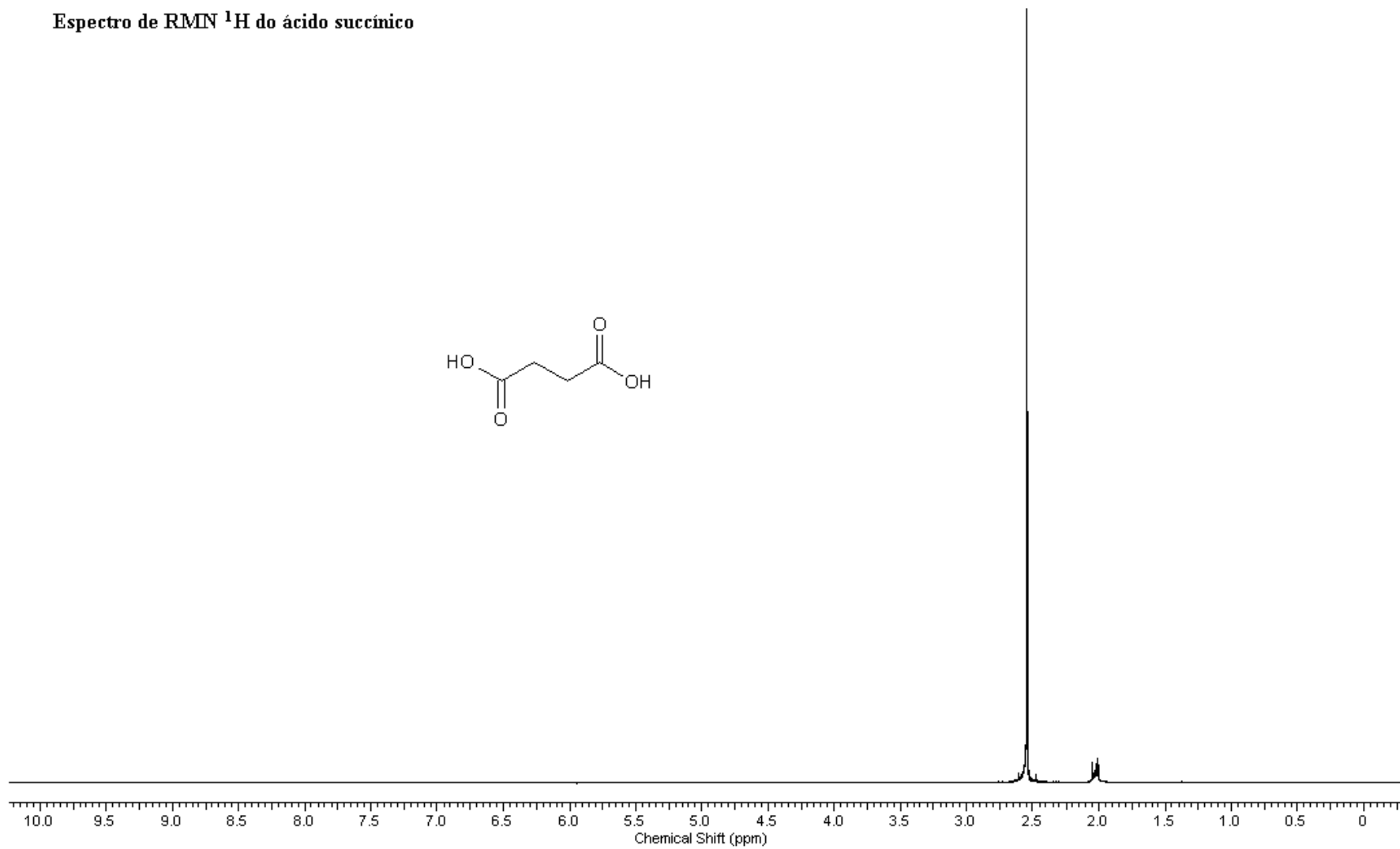
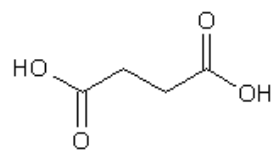
**7.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerídeo de soja**

**7.6 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerídeo de linhaça**

**7.7 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da resina PSCL**

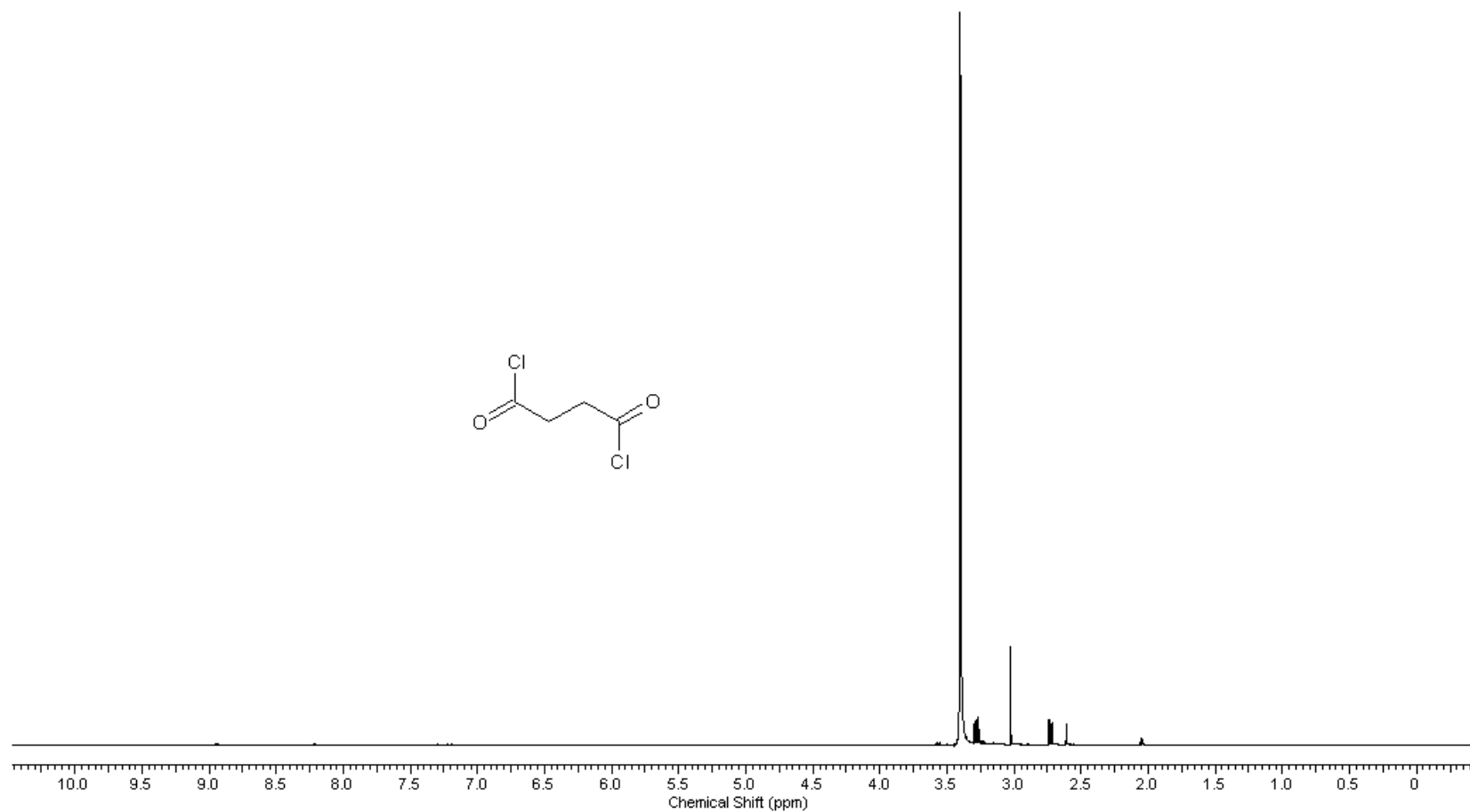
**7.8 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da resina PSAN**

7.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ácido succínico

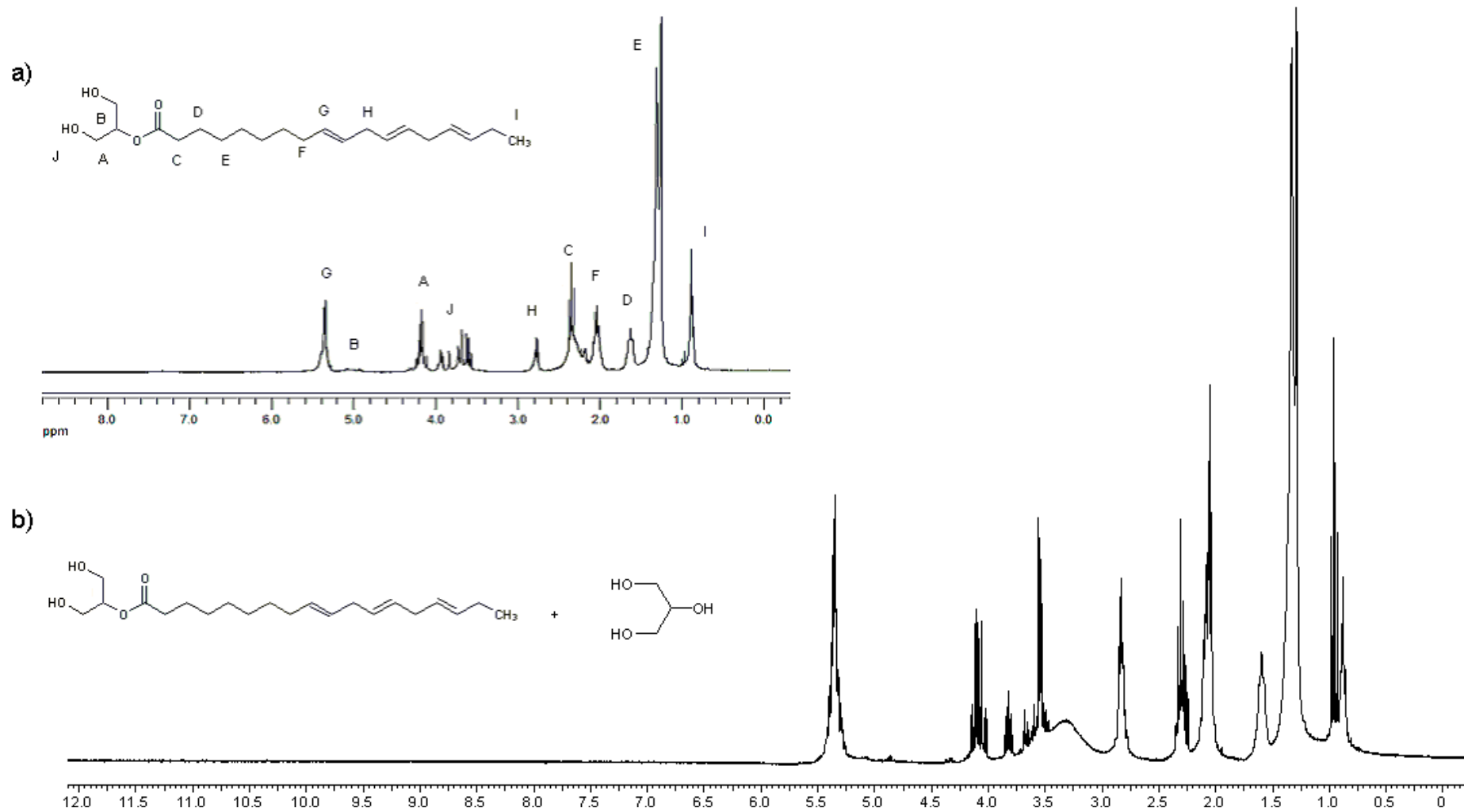




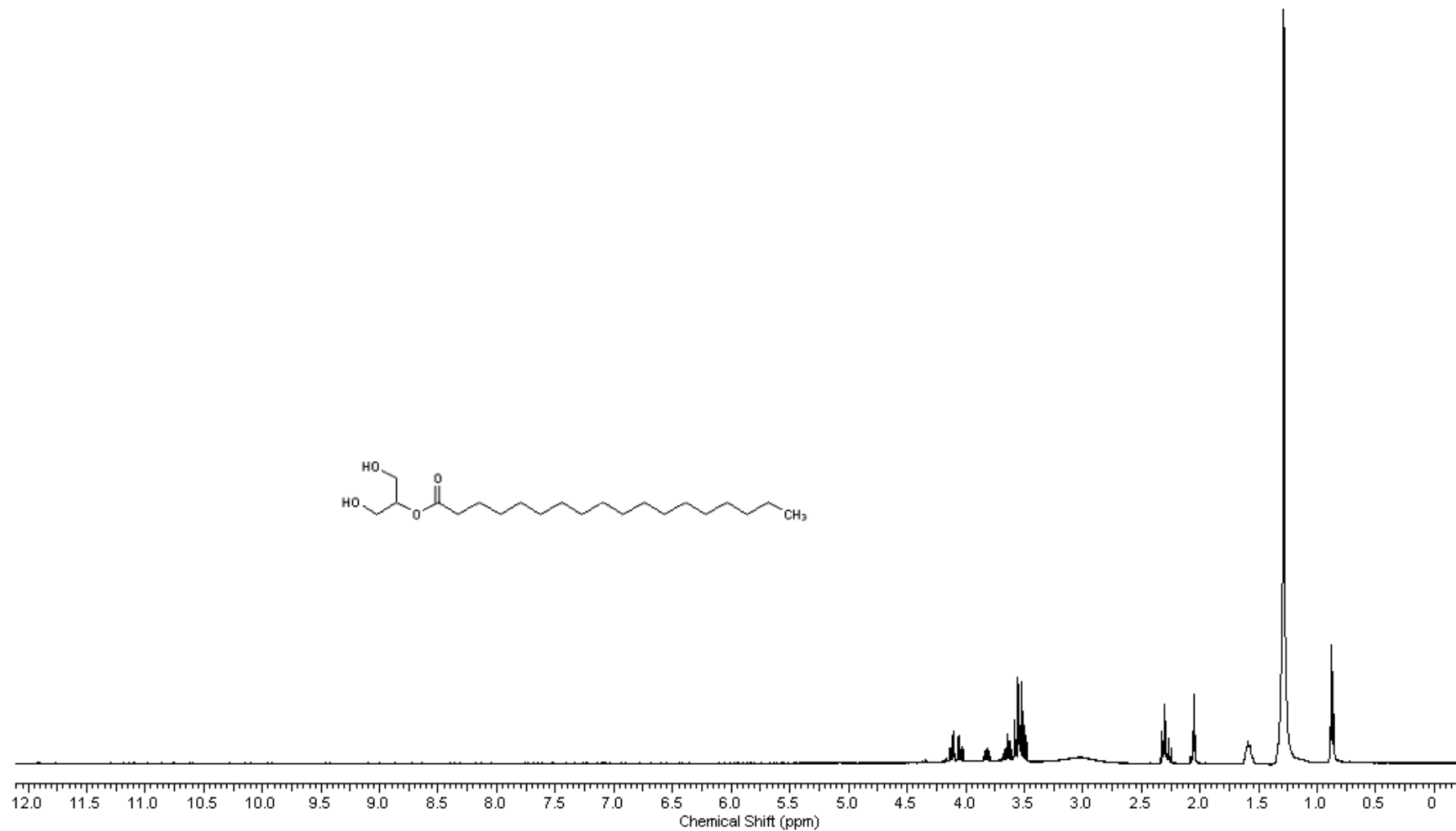
7.2 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do cloreto de succinila



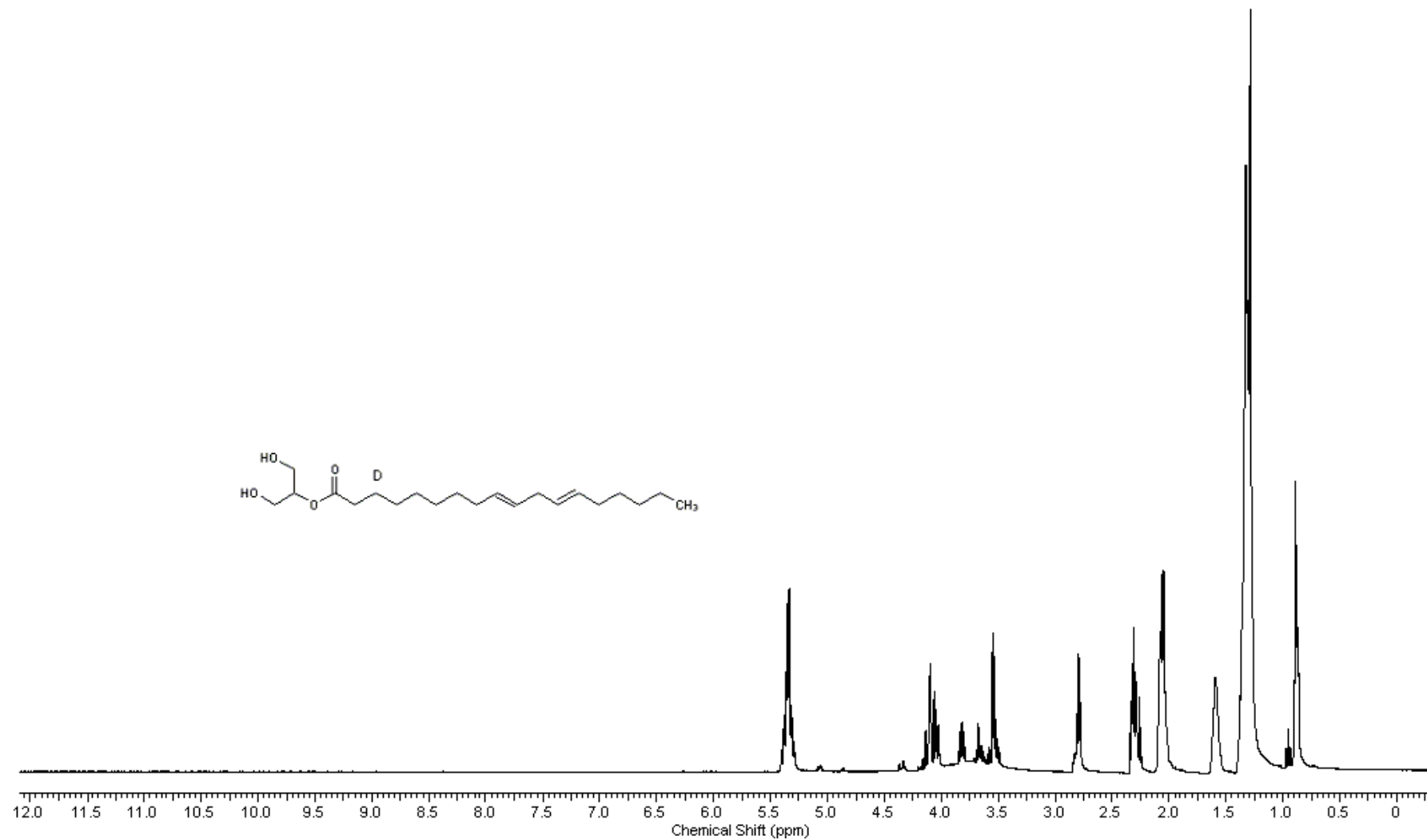
7.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos monoglicerídeos purificados com solvente orgânico e com solução salina



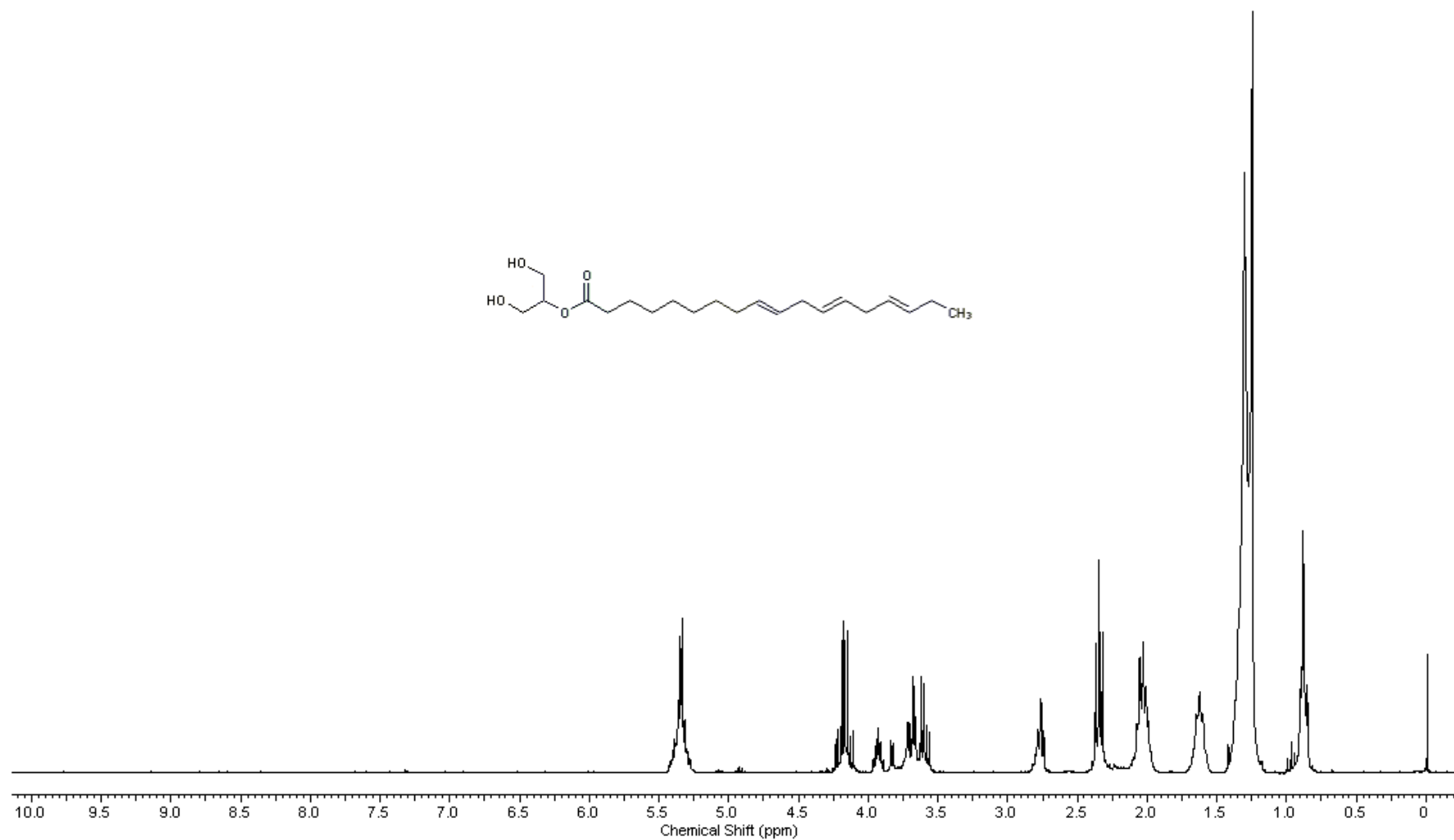
#### 7.4 Espectro de RMN $^1\text{H}$ do monoglicerídeo de ácido esteárico



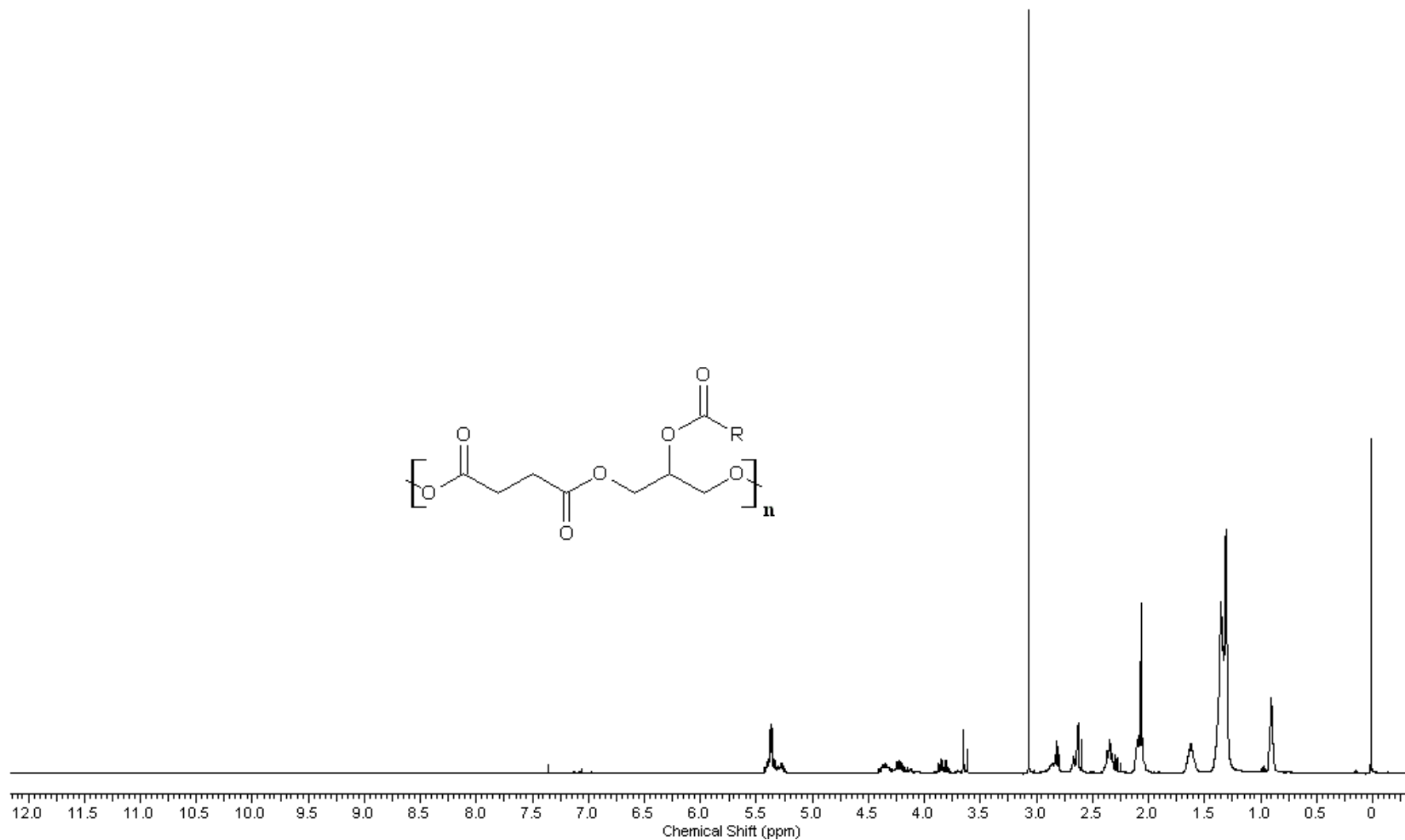
7.5 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerideo de soja



7.6 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monoglicerídeo de linhaça



### 7.7 Espectro de RMN $^1\text{H}$ da resina PSCL



7.8 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da resina PSAN

