

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

OLIGÔMEROS DE ÉSTERES E POLIÉSTERES DERIVADOS DE EPÓXI-
ÉSTERES DO ÓLEO DE GIRASSOL: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

QUELEN BULOW REIZNAUTT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2008

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

QUELEN BULOW REIZNAUTT

OLIGÔMEROS DE ÉSTERES E POLIÉSTERES DERIVADOS DE EPÓXI-
ÉSTERES DO ÓLEO DE GIRASSOL: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

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

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Co-orientadora

Porto Alegre, Maio de 2008

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2006 e maio de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios e Co-orientação da Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Instituto de Química-UFPel)

Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland (Instituto de Química-UFRGS)

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker (Instituto de Química-UFRGS)

Prof. Dr. Dimitrios Samios (Orientador)

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia (Co-orientadora)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
irmã e à Vó Irma (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força, coragem e saúde para suportar as adversidades da vida.

Ao professor Dimitrios Samios, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos, confiança e pelos gestos de carinho.

A professora Irene Garcia, pela amizade, apoio, incentivo e por se dedicar sempre com sabedoria e presteza para que este trabalho fosse realizado da melhor maneira.

Aos Professores Dennis Russowsky, Griselda Galland e Ricardo Rosa, pelas discussões.

Ao Prof. Celso Camilo Moro, pelo treinamento no UV-Vis.

Ao professor Paulo Brenner, pelas análises de DSC e pelo carinho.

À Joyce Cristina Espíndola, pelas análises de RMN.

Ao Jonas Scheffer, pelas análises de FTIR.

Ao Pedro, pelas análises de GPC.

Ao Fabrício Pedrotti, pelo apoio no início do trabalho.

Aos professores, colegas e amigos do Lindim, pela boa convivência, amizade e colaboração.

Aos funcionários do Instituto de Química, pela amizade e companheirismo.

A minha família por tudo, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, por todo o tempo, incansavelmente. A vó Irma, pelo exemplo de vida e de fé e intensa dedicação à minha pessoa.

Aos amigos Charles Del Castel, Michele Espinosa da Cunha, Evelise, Marcelo Migliorini e Lilian pelos momentos de desabafo, descontração e pela torcida constante. As amigas Yasmine, Miriam e Gabriela, pelo apoio e convívio, que foram fundamentais.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA
DISSERTAÇÃO

- (1) FBPOL – French-Brazilian Meeting on Polymer. Florianópolis – Brasil. 20-25 de abril de 2008. Oligoesters and Polyesters obtained from sunflower oil through the reaction of its fatty acid epoxy-esters with dicarboxylic anhydrides and 1, 4-butanediol diglycidyl ether.
- (2) 30° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - Brasil. 31 de Maio a 03 de Junho de 2007. Obtenção e Caracterização de Ésteres e Poliésteres a partir de Ácidos Graxos Insaturados.
- (3) XI International Macromolecular Colloquium. Gramado – Brasil. 22 a 25 de Abril de 2007. Different molecular weight polyesteric structures produced by epoxidized methyl esters.
- (4) XI International Macromolecular Colloquium. Gramado –Brasil. 22 a 25 de Abril de 2007. Esters and Polyesters produced in solution from unsaturated fatty acids.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivo Geral.....	4
2.2	Objetivos Específicos e Metas do Trabalho	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	Estrutura dos óleos vegetais.....	6
3.2	Polímeros derivados de Óleos Vegetais	8
3.2.1	Poliésteres obtidos de óleos vegetais	12
3.3	Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais	17
3.3.1	Catálise Básica.....	18
3.3.2	Catálise Ácida.....	19
3.4	Reações de Epoxidação	20
3.5	Reações de abertura do Anel Epóxido	22
3.5.1	Mecanismo das reações de abertura do anel epóxido	23
3.6	Estruturas poliméricas como agentes de remoção de metais	26
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
4.1	Materiais Utilizados.....	31
4.1.1	Óleo de girassol.....	31
4.1.2	Anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico	32
4.1.3	1,4-Butanodiol Diglicidil Éter	32
4.1.4	Trietilamina	33
4.2	Reações de Transesterificação	33
4.3	Reações de Epoxidação	34
4.4	Reações de Abertura do Anel Epóxido	35
4.5	Purificação das amostras obtidas da abertura do anel epóxido.	35
4.6	Obtenção das Estruturas Eletrolíticas (PE).....	36
4.7	Caracterização das Amostras	37
4.8	Estudo da eficiência dos sistemas eletrolíticos na remoção de íons Cu^{+2} ..	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Preparação e caracterização dos produtos intermediários das reações	41
5.2	Caracterização dos produtos obtidos das reações de abertura do anel epóxido	55

5.3	Caracterização do Polieletrólito	72
5.4	Estudo da capacidade dos sistemas eletrolíticos (PE) na remoção de íons Cu^{+2}	76
6	CONCLUSÕES	80
7	SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	82
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
	APÊNDICE 1	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma molécula de triglicerídeo.....	6
Figura 2. Esquema de preparação de resinas alquídicas	13
Figura 3. Estolides obtida a partir do ácido oléico sob condições ácidas	16
Figura 4. Transesterificação de triglicerídeos com metanol.....	17
Figura 5. Epoxidação do metil linolenato.....	21
Figura 6. Mecanismo proposto por Matejka para a reação de BDGE com o CH em presença de TEA, adaptada por nós, para o epóxi éster derivado de ácidos graxos do óleo de girassol	25
Figura 7. Estrutura dos polímeros poli(sódio 4-estirenosulfonado) (PSS) e poli(alilamina) (PALA)	27
Figura 8. Estruturas de polieletrólitos	30
Figura 9. Estrutura química do anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico	32
Figura 10. Estrutura química do 1,4- butanodiol diglicidil éter	32
Figura 11. Estrutura química da trietilamina	33
Figura 12. Espectros de UV-VIS das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e da solução do eletrólito ($0,0250 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) no intervalo de 200 a 900 nm.	39
Figura 13. Espectro de RMN ^1H do Óleo de Girassol	41
Figura 14. Fragmento do triglicerídeo.....	42
Figura 15. Espectro de RMN ^1H de metil ésteres derivados do óleo de girassol ..	43
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C dos metil ésteres derivados do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos.....	45
Figura 17. Espectro de RMN ^1H dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos.....	46
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C dos epóxi-ésteres, com indicações dos deslocamentos químicos.....	49
Figura 19. Espectro de HMQC dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol .	50
Figura 20. Espectro de Infravermelho do metil-éster e do epóxi-éster obtidos a partir do óleo de girassol.....	51
Figura 21. Espectros de infravermelho dos substratos usados nas reações de abertura do anel epóxido em comparação com uma amostra de oligômero de éster sintetizada de acordo com a Tabela 3 (amostra B), a qual é um dos produtos finais.....	53

Figura 22. Espectro de Infravermelho dos produtos obtidos, conforme Tabela 3.	56
Figura 23. Espectro de RMN ^1H da Amostra A.....	57
Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C da Amostra A.....	59
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H da Amostra B, com indicações dos deslocamentos químicos.....	60
Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C da Amostra B.....	61
Figura 27. Espectro de RMN ^1H da Amostra C	61
Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C da Amostra C.	62
Figura 29. Espectro de RMN ^1H da Amostra D.....	63
Figura 30. Espectro RMN ^{13}C da Amostra D.	64
Figura 31. Espectro de RMN ^1H da amostra E	65
Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C da amostra E.....	65
Figura 33. Comparação entre os primeiros e segundos aquecimentos das amostras B, C e D, com velocidades de aquecimento de 20 °C/min	67
Figura 34. Termograma do segundo aquecimento das amostras finais obtidas, conforme Tabela 3	68
Figura 35. Curvas de TGA das amostras obtidas de acordo com a Tabela 3.....	70
Figura 36. Espectro de infravermelho da Amostra E em comparação com a estrutura de polieletrólito.....	72
Figura 37. Esquema de síntese do polieletrólito.....	73
Figura 38. Espectro de RMN ^1H do polieletrólito	74
Figura 39. Solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ antes e após adição de PE	76
Figura 40. Gráfico da quantidade em gramas de Cu^{+2} removidos a partir das diferentes soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com diferentes quantidades de PE	77
Figura 41. Espectro de infravermelho do sistema precipitado cobre-polieletrólito..	78
Figura 42. Curva de calibração para as soluções aquosas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtida a partir da técnica de espectrofotometria na região do UV-VIS a 810 nm ..	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns ácidos graxos comuns presentes na composição dos óleos vegetais.	7
Tabela 2. Composição dos principais ácidos graxos (% em massa) do óleo de girassol	32
Tabela 3. Composição molar das reações de abertura do anel epóxido.	35
Tabela 4. Massa Molecular e polidispersidade das amostras obtidas a partir da abertura do anel epóxido	55

SÍMBOLOS E ABREVIações

EE - Epóxi-ésteres

CH - Anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico

TEA - Trietilamina

BDGE - 1,4-butanodiol diglicidil éter

PE - Polieletrólito

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

RMN - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

DSC - Calorimetria diferencial exploratória

TGA - Análise termogravimétrica

UV-VIS - Ultravioleta-visível

MA - Anidrido maleico

MM - Massa molar média

M_w - Massa molar ponderal média

R₁ e R₂ - Representam partes das cadeias de metil-ésteres epoxidados

PSS - Poli(sódio 4-estirenosulfonado)

PALA - Poli(alilamina)

X - Fração molar

FN - Fator de normalização ou a área por próton;

%C_{ME} - Porcentagem de conversão da reação de transesterificação

V_{ME} - Volume dos metil-ésteres

ρ_{ME} - Densidade dos metil-ésteres

V_{óleo} - Volume de óleo

ρ_{óleo} - Densidade do óleo

NDi - Número médio de ligações duplas presente nos metil-ésteres

NDf - Número de ligações duplas restante nas cadeias de epóxi-ésteres

T_{eb} – Temperatura de ebulição

T_g – Temperatura de transição vítrea

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados oligômeros de ésteres e poliésteres a partir do óleo de girassol. Esses materiais foram posteriormente usados para a obtenção de polieletrólitos. As estruturas de oligômeros de ésteres e poliésteres foram obtidas através da reação dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol com o anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico, na presença de trietilamina. Além disso, foram estudados sistemas com diferentes quantidades da resina 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE), para aumentar a capacidade de reticulação. Foram analisados aspectos relativos à síntese das estruturas, como a influência das quantidades de trietilamina e da resina BDGE na massa molar e nas características finais dos produtos obtidos. A caracterização das estruturas obtidas em cada uma das etapas de reação foi realizada utilizando espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . O comportamento térmico dos produtos finais obtidos da abertura do anel oxirânico foi estudado através das técnicas de calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica. Foi observado que o BDGE aumenta a capacidade de ligação entre as cadeias, o que resulta em um aumento na massa molar e maior estabilidade térmica dos produtos obtidos. Estruturas de polieletrólitos solúveis em água foram obtidas a partir dos poliésteres com maior massa molar pela remoção dos grupos metila em meio básico. A capacidade do polieletrólito na remoção de íons bivalentes de cobre a partir de diferentes soluções aquosas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi obtida a partir da técnica de espectrofotometria na região do UV-VIS. Os polieletrólitos na presença de íons de cobre produzem estruturas polieletrólito-cobre insolúveis em água. Pode-se observar que a quantidade de íons Cu^{+2} removidos é diretamente proporcional à quantidade de PE adicionada ao sistema, independente da concentração de cobre na solução de partida. A capacidade de remoção de íons bivalentes de cobre foi de 0,035 g de Cu^{+2} por grama de polieletrólito utilizado.

ABSTRACT

In this work new structures from oligoesters and polyesters from sunflower oil were synthesized and characterized. Afterwards, these materials were used to prepare polyelectrolyte. Oligoesters and polyesters were synthesized from the reaction of fatty acid methyl epoxy-esters, obtained from sunflower oil, with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride in the presence of triethylamine (TEA). Different amounts of the resin 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDGE) were added in order to increase the capacity of crosslinking. The molar ratio of BDGE used in system was between 0 and 0.066. The intermediate structures, as well as the oligoesters and polyesters produced, were analyzed by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (^1H , ^{13}C - NMR). The thermal behavior of the products was realized through Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric analyses. The presence of BDGE in the materials chains increases the bonding capacity resulting in a higher molecular weight material which presents good thermal stability. The products obtained with different amounts of BDGE in two molar ratio of TEA ($2,0 \cdot 10^{-3}$ and $8,5 \cdot 10^{-3}$), present similar chemical structure but, depending on the amount of the epoxy resin BDGE, it can be observed thermoplastic or thermo rigid products. The thermoplastic materials presented molar weight between 3,844 g/mol and 13,350 g/mol. Polyelectrolyte was obtained by removal of the methyl groups from the polyesters and tested the capacity of copper removal from different $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solutions. The amount of the removed Cu^{+2} ions is proportional to the amount of add polyelectrolyte, independent of the initial Cu^{+2} concentration. It was found that 0.035 g de Cu^{+2} can be removed by 1 g of this polyelectrolyte. These materials, in presence of ions copper, produce insoluble polyelectrolyte-copper structures.

1 INTRODUÇÃO

Embora os óleos vegetais sejam já usados há muito tempo na formulação de tintas¹, nesta última década a investigação da obtenção de novos materiais a partir desses tem atraído maior atenção devido ao grande potencial na substituição de derivados petroquímicos. A motivação da pesquisa para a produção de novos materiais a partir de fontes alternativas e renováveis deve-se ao gradual aumento no preço do petróleo e à diminuição de suas reservas, além do fato dos óleos serem biodegradáveis e, dessa forma, menos agressivos ao meio ambiente^{2,3}. Devido à preocupação ambiental e a importância dos materiais poliméricos para a indústria química e para a vida cotidiana, tem crescido o interesse para a produção de polímeros biodegradáveis. Neste aspecto, dependendo das transformações químicas realizadas sobre os óleos, esses podem conferir aos polímeros biodegradabilidade. Além disso, em muitos casos, monômeros derivados de triglicerídeos possuem menor custo do que os derivados de petróleo¹.

A síntese de polímeros a partir de óleos vegetais possui aplicações industriais e recentes desenvolvimentos nesta área têm se mostrado promissores⁴. Polímeros tais como óleos oxipolimerizados, poliésteres, poliéteres, poliuretanas, poliamidas, resinas epóxi, poliesteramidas, entre outros são preparados a partir de triglicerídeos de óleos¹.

A estrutura dos monômeros usados na preparação de polímeros, além das condições de síntese, influi diretamente nas suas propriedades⁵. Dessa forma, as moléculas de triglicerídeos de óleos podem gerar produtos com diferentes propriedades, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos. Estes podem apresentar cadeias totalmente saturadas, com insaturações, com grupos hidroxila, epóxi, entre outros. Um dos parâmetros mais importantes é o grau de insaturação do ácido graxo. A presença de cadeias de óleos insaturados e seus derivados na estrutura do polímero melhora algumas propriedades físicas em termos de flexibilidade e adesão¹. Além disso, os carbonos insaturados são pontos de modificação nas cadeias de ácidos graxos. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como

objetivo o estudo do uso do óleo de girassol para a produção de novas estruturas de oligômeros de ésteres, poliésteres e polieletrólitos.

O óleo de girassol foi escolhido como matéria-prima para este trabalho devido a sua composição de ácidos graxos, rico em ácido linoléico, o qual possui 18 carbonos e duas insaturações⁶. O primeiro estágio da transformação de óleos vegetais é a reação de transesterificação, a qual tem por objetivo a formação de monoalquil ésteres de ácidos graxos a partir de triglicerídeos. Os monoalquil ésteres representam uma fonte interessante de matérias-primas para a produção de novos materiais², no entanto, sua reatividade pode ser melhorada através da introdução de outros grupos funcionais⁷. Dentre as muitas reações que podem ser realizadas para convertê-los em produtos de maior valor agregado, a epoxidação tem um papel importante, já que os epóxidos olefínicos são estruturas bastante versáteis em síntese orgânica, sendo suscetíveis a reagir com um grande número de substâncias⁸.

As novas estruturas de oligômeros de ésteres e poliésteres foram obtidas através da formação de metil-ésteres seguida da epoxidação usando ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno, e conseqüente reação de polimerização por abertura de anel epóxido usando como substratos os epóxi-ésteres do óleo de girassol (EE) e o anidrido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico (CH), na presença de trietilamina (TEA) como iniciador da reação. Além disso, foram estudados sistemas com diferentes quantidades da resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE), para aumentar a capacidade de reticulação. Aspectos relativos à síntese das estruturas, tais como a influência das quantidades de trietilamina e da resina 1,4 butanodiol diglicidil éter na massa molar e características finais dos produtos obtidos, através da adição de diferentes frações molares destes compostos ao sistema foram analisadas. A caracterização das estruturas obtidas em cada uma das etapas de reação foi realizada utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C. O comportamento térmico dos produtos finais obtidos da abertura do anel oxirânico foi estudado através das técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

Partindo-se dos poliésteres sintetizados a partir do óleo de girassol, estruturas de polieletrólitos solúveis em água foram obtidas pela remoção dos grupos metila. Após a síntese de polieletrólitos, foi realizado o estudo da interação destes com os íons bivalentes de cobre em meio aquoso para avaliar seu potencial na remoção destes metais se soluções aquosas. Para este estudo utilizou-se a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e FTIR. Os resultados obtidos indicam que os polieletrólitos assim sintetizados são extremamente sensíveis à presença de íons de cobre, capazes de formar estruturas insolúveis em água, mesmo em soluções bastante diluídas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em andamento no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular que tem como objetivo selecionar matérias-primas naturais e renováveis para a produção de novas estruturas, além do estudo das suas características químicas e físico-químicas. Dentro dessa proposta, o presente trabalho visa à obtenção de oligômeros de ésteres e poliésteres a partir do óleo de girassol, através da formação de metil-ésteres, seguido da epoxidação e conseqüente abertura do anel epóxi e a obtenção de polieletrólitos a partir dos poliésteres sintetizados.

2.2 Objetivos Específicos e Metas do Trabalho

Para a obtenção e estudo de novas estruturas de oligômeros de ésteres, poliésteres e polieletrólitos a partir do óleo de girassol, são objetivos desse trabalho:

- produzir metil-ésteres a partir do óleo de girassol;
- estudar as reações de epoxidação de metil-ésteres a partir do ácido perfórmico gerado *in situ*, com a finalidade de obter boa seletividade e conversão;
- estudar reações de abertura de anel epóxido usando como substratos os epóxi-ésteres e o anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico, na presença de trietilamina como iniciador da reação;
- estudar a influência das quantidades de trietilamina e da resina 1,4 butanodiol diglicidil éter na massa molar e características finais dos produtos obtidos, através da adição de diferentes frações molares destes compostos ao sistema;
- caracterizar química e estruturalmente os produtos obtidos em cada uma das etapas de reação utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C ;

- analisar o comportamento térmico dos produtos finais obtidos da abertura do anel oxirânico através das técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA);
- produzir estruturas eletrolíticas a partir dos poliésteres obtidos a partir do óleo de girassol e caracterizá-las;
- analisar a eficiência destas estruturas eletrolíticas na remoção de íons metálicos, como o Cu^{+2} , de soluções aquosas.

3 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 e as características dos materiais obtidos a partir de diferentes óleos e metodologias de polimerização, com destaque aos poliésteres. Além disso, também será apresentada uma revisão das diferentes transformações químicas usadas neste trabalho, tais como a reação de transesterificação, epoxidação e reações de abertura do anel epóxido, tendo os diferentes óleos vegetais como materiais de partida. Características dos materiais obtidos a partir destas reações e matérias-primas também serão discutidas.

3.1 Estrutura dos óleos vegetais

Os óleos vegetais constituem-se basicamente de moléculas de triglicerídeos. O termo “óleo” é usado para triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente. Estes são insolúveis em água. O triglicerídeo é um éster, constituído de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos (Figura 1).

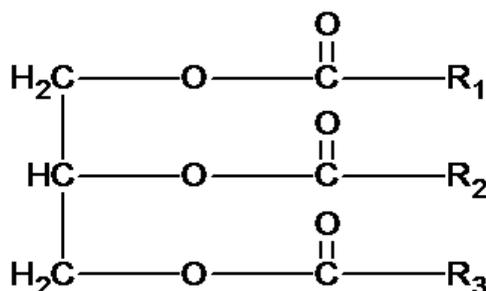


Figura 1. Esquema de uma molécula de triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos.

Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, diferem entre si principalmente pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. A variação da composição de ácidos graxos nas moléculas de

triglicerídeos de óleos depende do tipo de planta de onde são extraídos, das condições de crescimento da planta, como estação do ano, tipo de solo, etc. Os ácidos graxos contribuem para 94-96% do peso total de uma molécula de triglicerídeo de óleo¹. Os ácidos graxos mais comuns nas composições de óleos naturais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Alguns ácidos graxos comuns presentes na composição dos óleos vegetais¹.

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido α-Eleosteárico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₅ -CH(OH)-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Vernólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ -CH(O)-CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Licânico	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₄ -C(=O)-(CH ₂) ₂ COOH

Como podemos observar na Tabela 1, alguns ácidos graxos são saturados e outros são insaturados (possuindo uma ou mais ligações duplas). Nos ácidos poliinsaturados as ligações duplas na cadeia carbônica podem ser conjugadas, mas na maioria das vezes são separadas por um grupo metileno⁹. Os ácidos graxos insaturados de ocorrência natural apresentam ligações duplas com configuração cis¹⁰. Adicionalmente, alguns ácidos graxos naturais possuem diferentes estruturas, com cadeias de ácido contendo grupos hidroxila, epóxi, entre outros¹.

Dependendo da fonte de onde são extraídos, os óleos possuem diferentes distribuições de ácidos graxos, o que confere a estas matérias-primas propriedades físicas e químicas peculiares. Um dos parâmetros mais

importantes que afetam as propriedades dos óleos e ácidos graxos é o grau de insaturação.

Dentre os triglicerídeos de óleos, os de linhaça, girassol, mamona, soja e palma são comumente usados para a síntese de materiais poliméricos^{1,11}. Como os triglicerídeos de óleos variam largamente as suas propriedades físicas, dependendo dos ácidos graxos presentes na sua estrutura, a seleção dos triglicerídeos de óleos é um fator importante nas propriedades finais dos polímeros. Óleo de linhaça, por exemplo, que consiste de uma grande quantidade de ácidos linoléico e linolênico é comumente usado para a preparação de tintas, pois sua estrutura possui principalmente de ácidos graxos insaturados, capazes de sofrer cura na presença de atmosfera de oxigênio. Óleo de mamona possui principalmente o ácido graxo ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenóico) e é um importante reagente para reticular polímeros formando redes. Essa propriedade se deve à quantidade de ácidos graxos com grupos hidroxilas, presentes na estrutura do ácido graxo, capazes de reagir com grupos isocianatos e carboxílicos¹.

3.2 Polímeros derivados de Óleos Vegetais

Partindo-se de óleos vegetais pode-se realizar uma série de reações químicas transformando-os em produtos que encontram aplicações nas mais diferentes áreas. Dentre estes produtos temos biodiesel, medicamentos, cosméticos, surfactantes, perfumes, aditivos para polímeros, polímeros diversos, entre outros^{4,12}. A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais pode se dar pela reação de transesterificação, a qual será discutida no Capítulo 3.3.

Polímeros a partir de óleos vegetais podem ser usados em diferentes aplicações, tais como revestimentos de superfícies, tintas, borrachas, lubrificantes, polisurfactantes, etc^{4,12}. Dentro deste capítulo a obtenção de polímeros a partir de óleos vegetais será revisada, com ênfase na preparação de poliésteres.

Polímeros são quantitativamente os produtos mais importantes da indústria química, usados em diferentes aplicações na vida cotidiana. Devido

ao crescimento industrial das cidades, crescimento populacional e a necessidade crescente de praticidade, a produção anual de polímeros aumentou, sendo que a produção de plásticos cresceu de 7 milhões de toneladas em 1960 para 100 milhões de toneladas em 1990. Estes materiais são em sua maioria derivados de produtos petroquímicos. Dentro deste contexto dois aspectos devem ser levados em consideração, a disponibilidade de recursos e os efeitos destes produtos no meio ambiente¹².

Quanto à disponibilidade de recursos, sabe-se que o petróleo é um recurso não renovável. Além disso, suas reservas acessíveis estão se esgotando, o que está intimamente relacionado com o aumento de seu preço. Warwel *et al.* em 2001¹² havia previsto a disponibilidade de petróleo por aproximadamente mais 50 anos.

Devido as suas propriedades especiais, polímeros são indispensáveis para a sociedade moderna. Simultaneamente, estes são uma problemática ao meio ambiente devido a seu curto tempo de uso, por exemplo, como material de embalagens, em contraste com seus longos tempos de poluição ambiental. Esforços como reciclagem e combustão em plantas de incineração têm sido criticadas especialmente devido às razões econômicas e ecológicas (insuficiente separação dos rejeitos, emissão ou adicional produção de dióxido de carbono).

Dessa forma, a mudança de matérias-primas fósseis para recursos renováveis, tais como gorduras animais e óleos vegetais, pode contribuir consideravelmente para o desenvolvimento sustentável, usualmente traduzido como “ação responsável para encontrar as necessidades do presente sem compromissar a capacidade das gerações futuras para encontrar as suas necessidades particulares”. Especialmente óleos derivados de plantas têm mostrado um elevado potencial na substituição de derivados petroquímicos na produção de polímeros para um grande número de aplicações^{4,13}. O fato de serem biodegradáveis, e dessa forma menos agressivos ao meio ambiente, podem conferir a seus derivados, dependendo das transformações químicas, biodegradabilidade. A síntese de monômeros, assim como de polímeros, a partir de óleos vegetais já encontrou algumas aplicações industriais e recentes desenvolvimentos nesta área tem se mostrado promissores⁴.

Embora a grande usuária seja a indústria de revestimentos, é na última década que polímeros baseados em triglicerídeos de óleos têm sido usados para diferentes aplicações. Estes materiais são usados na preparação de revestimentos, tintas e adesivos. Alguns tipos de polímeros preparados a partir de triglicerídeos de óleos são óleos oxipolimerizados, poliésteres, poliuretanas, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epóxi, poliesteramidas¹. Dependendo da área de uso, os polímeros devem exibir algumas propriedades específicas, tais como estabilidade térmica, flexibilidade, resistência química, biocompatibilidade, biodegradabilidade, adesão, permeabilidade a gases, condutividade elétrica e não-flamabilidade. A estrutura do monômero usado na preparação de polímeros, além das condições de síntese e condições de operação, influi diretamente nas suas propriedades⁵. A presença de cadeias de óleos insaturados e seus derivados na estrutura do polímero melhoram algumas propriedades físicas em termos de flexibilidade e adesão¹.

Alguns exemplos dos polímeros derivados de óleos vegetais serão comentados abaixo, com a finalidade de ilustrar a grande importância de derivados de óleos vegetais na ciência. Uma maior ênfase será dada aos poliésteres derivados de óleos vegetais, devido à especial importância para este trabalho.

Óleos insaturados são caracterizados pela sua habilidade de formar resinas devido à auto-oxidação, formação de radicais e subsequente polimerização radicalar, o que gera um aumento na viscosidade e na massa molar. Para este procedimento são usados catalisadores, também chamados de secantes, a base de metais de transição, como cobalto. Óleos oxipolimerizados são aplicados na formação de películas em formulações de tintas e revestimentos^{1,4,14}.

Revestimentos de poliuretanas são preferidos para muitas aplicações devido à exclusiva combinação das suas propriedades de aplicação e de atuação. Estes produtos fornecem excelente resistência à abrasão, flexibilidade, dureza e resistência química¹⁵. As poliuretanas são produtos obtidos da reação de diisocianatos com materiais contendo grupos hidroxilas. Para a obtenção de poliuretanas a partir de óleos, diisocianatos são reagidos com óleos contendo grupos hidroxilas, como o óleo de mamona, ou diferentes óleos são primeiramente convertidos a glicerídeos parciais (monoglicerídeos e

diglicerídeos) e posteriormente reagidos com diisocianatos. Quando estes polímeros são preparados a partir de óleos insaturados, como óleo de girassol e linhaça, estes podem ser usados na formulação de tintas devido a suas boas propriedades de formação de filme¹.

A síntese de poliuretanas pode também ser obtida a partir de polióis de óleos epoxidados. A densidade de ligações cruzadas nas cadeias de poliuretanas, e conseqüentemente, suas propriedades físicas dependem da quantidade de grupos hidroxilas nas cadeias dos monômeros usados para a sua síntese¹⁶. Elevada densidade de *crosslinking* e boas propriedades mecânicas foram obtidas a partir da reação de polióis derivados do óleo de linhaça epoxidado com metileno-4,4'-difênil-diisocianato⁴.

Algumas poliamidas preparadas a partir de dímeros de ácidos obtidos do óleo de soja e aminas apresentam a propriedade de tixotropia (propriedade que apresentam certos líquidos cuja viscosidade diminui quando são submetidos à agitação constante e retornam ao estado normal após repouso)¹, o que possibilita uma fácil aplicação e melhora a aparência dos filmes.

Um dos métodos mais antigos para modificação de triglicerídeos de óleos é a copolimerização de óleos insaturados com monômeros vinílicos como estireno, α -metil-estireno ou ciclopentadieno¹. Visto que os produtos obtidos apresentam boas propriedades de filmes, estes podem ser usados na formulação de materiais de revestimento de superfície. O estireno é um monômero bastante importante para este propósito. Óleos de linhaça, soja, girassol e óleo de mamona são largamente usados na preparação de produtos óleo-estireno¹. Polímeros termorrígidos baseados em óleos foram obtidos por copolimerização catiônica do óleo de soja com divinilbenzeno¹⁷. Os produtos obtidos exibiram um elevado módulo e estabilidade térmica devido às pequenas quantidades de óleos livres não reagidos. O método macroiniciador, foi sugerido para a “estirenação” de óleos¹⁸. Neste caso, primeiro foi preparada a estrutura de macromonômero através da reação de óleos contendo grupos hidroxilas com monômero vinil como o ácido acrílico e metil-metacrilato. O passo seguinte foi a reação desse monômero formando homopolímeros ou copolímeros com estireno.

Recentemente, compósitos preparados a partir de polímeros baseados em óleos com grafite, fibras naturais e vidro adquiriram interesse em muitas

áreas. Segundo autores, polímeros baseados em óleos são uma boa alternativa para a preparação de compósitos¹.

Nesse trabalho enfocaremos os poliésteres derivados dos óleos vegetais. Abaixo métodos de preparação, propriedades e usos de poliésteres baseados em óleos serão detalhados.

3.2.1 Poliésteres obtidos de óleos vegetais

Poliésteres constituem uma grande variedade de materiais com diferentes estruturas químicas e diferentes propriedades e são largamente usados em laminados, compostos de modelagem, revestimentos, adesivos, entre outros¹⁹. Eles podem ser sintetizados por diferentes rotas como reações de policondensação de hidróxi-ácidos ou de um diácido ou anidrido e um diol ou por polimerização por abertura do anel de lactonas, etc¹. Estes monômeros são geralmente obtidos a partir de produtos de petróleo¹⁹.

Poliésteres preparados a partir reações de um polioliol com poliácidos ou anidridos e ácidos graxos são provavelmente os mais antigos polímeros preparados a partir de triglicerídeos de óleos e são chamados de resinas alquídicas devido às longas cadeias de ácidos graxos. Em 1914 Kienle usou ácidos graxos na preparação de resinas poliésteres e o resultado foi que as resinas alquídicas exibiram boas propriedades de filmes¹. Essas resinas são uma grande extensão de polímeros biologicamente biodegradáveis. Em geral, monoglicerídeos e ácidos graxos são usados para preparar resinas alquídicas. Monoglicerídeos são produzidos pelo método de alcoólise. A seguir, as hidroxilas livres dos produtos da alcoólise são esterificadas por poliácidos. As reações estão representadas na Figura 2, onde o glicerol e o anidrido ftálico são usados como componentes de polióis e poliácidos, respectivamente¹.

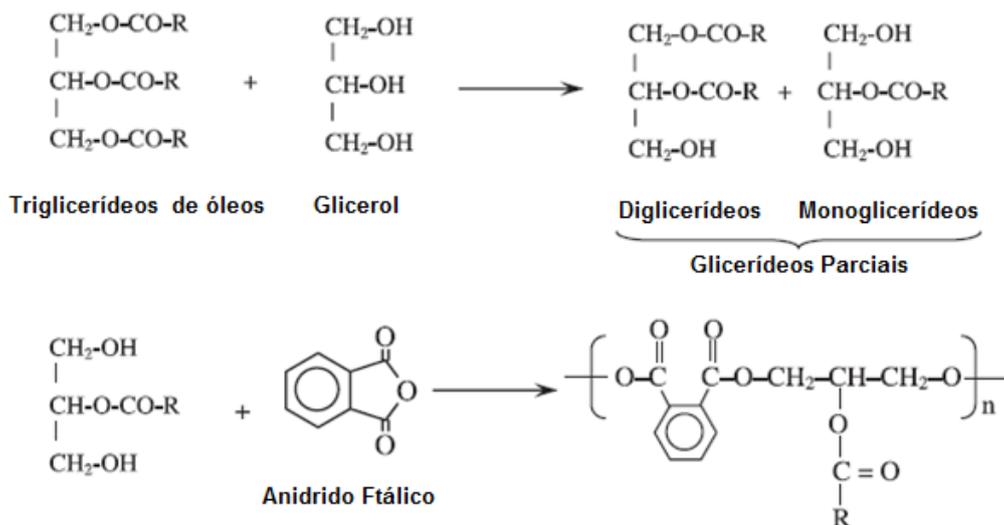


Figura 2. Esquema de preparação de resinas alquídicas.

Um método mais tarde descoberto, e mais freqüentemente usado do que o anterior devido ao fato de não exigir passos intermediários, consistiu na adição de poliácidos, poliálcool e ácidos graxos a partir do início da reação. As resinas alquídicas obtidas por este caminho possuem elevada viscosidade, boa secagem e elevada dureza. A proporção das razões molares e a estrutura química dos componentes usados para a síntese de resinas alquídicas são fatores importantes nas propriedades dos produtos finais. A literatura reporta o uso de quatro tipos de anidridos, anidrido glutárico, anidrido maleico, anidrido ftálico e anidrido succínico na formulação de resinas alquídicas e as suas propriedades de filmes²⁰. Uma das mais importantes propriedades de filmes de materiais de revestimentos é o tempo de secagem, isto é, o tempo de formação do filme. Comparando os tempos de secagem dos polímeros preparados a partir dos diferentes anidridos, com diferentes quantidades dos mesmos, foi observado que para todos os anidridos, enquanto a quantidade de anidrido aumenta, o tempo de secagem diminui. Para a mesma quantidade de anidrido nas amostras, resinas preparadas a partir de anidrido maleico possuem menor tempo de secagem.

Poliésteres são geralmente selecionados pela elevada resistência química e ao calor e para a produção de tecidos. No entanto, poliésteres com grupos carboxílicos ou hidroxílicos terminais foram modificados com resinas epóxi como glicidil éter e usados na preparação de revestimentos. Estes

materiais exibiram boas propriedades de impacto e resistência a solventes. Foi descoberto que a incorporação de ligações cruzadas pelo componente contendo grupos epóxi melhora as propriedades de revestimento¹⁵.

Em 1998, diferentes sistemas de copolímeros poliuretanas-poliésteres foram preparados e avaliados como materiais de revestimentos por Motawie e seus colaboradores¹⁵. Poliuretanas epoxidadas (EU) foram sintetizadas a partir da reação do óleo de linhaça epoxidado com tolueno diisocianato. Óleo de linhaça epoxidado foi reagido com anidrido ftálico para fornecer poliésteres epoxidados (EP). O óleo de linhaça foi epoxidado pelo método com ácido peracético. A preparação de filmes de revestimentos se deu pela mistura de diferentes quantidades das poliuretanas epoxidadas e dos poliésteres epoxidados para gerar três tipos de sistemas de resinas poliuretanas-poliéster epoxidados (EP-EU). Estes sistemas de resinas foram avaliados como revestimentos em painéis de metais e de vidro. Após depósito dos diferentes sistemas de revestimentos nas superfícies de vidro e de metal a cura foi realizada a 170 °C. Os materiais sintetizados exibiram boa adesão e resistência química, especialmente para o sistema de resinas epoxidadas EP-EU de razão de porcentagem em peso de 15:85 de poliuretana para poliéster. Os autores atribuíram estes resultados aos elevados graus de ligações cruzadas entre os grupos hidroxilas livres nos poliésteres epoxidados e grupos isocianatos livres na poliuretana epoxidada e ainda sugeriram um mecanismo para a formação de ligações cruzadas entre estes sistemas.

Em 2005, Bakare e colaboradores¹⁹ sintetizaram poliésteres a partir de óleo de semente de seringueira, o qual é um subproduto agrícola disponível em abundância na Nigéria, rico em ácidos graxos insaturados e um excelente material de partida para muitos produtos. Nesse trabalho, três diferentes resinas de poliésteres foram sintetizadas com monoglicerídeos preparados a partir desta matéria-prima e suas propriedades foram comparadas. A primeira foi obtida a partir de monoglicerídeos do óleo sem tratamento anterior e, para a síntese das demais resinas, o óleo passou por um pré-tratamento com diferentes quantidades de anidrido maleico (MA) a 210°C e subsequente formação dos monoglicerídeos. Os monoglicerídeos usados para a síntese foram obtidos pelo método de alcoólise com glicerol. As resinas de poliésteres foram então preparadas através da condensação dos monoglicerídeos com

anidrido ftálico. Os autores observaram que o índice de saponificação e o índice de iodo diminuem com o aumento da porcentagem de MA no meio, indicando que podem ocorrer ligações cruzadas entre as cadeias. Segundo os autores, durante a modificação de óleos não conjugados com MA, um átomo de hidrogênio pode ser abstraído a partir do grupo metileno na posição α à dupla ligação nas cadeias de ácidos graxos a temperaturas maiores ou iguais a 200 °C. Os radicais metilenos resultantes podem entrar em ressonância com as insaturações existentes para introduzir conjugação seguida pela reação de Diels-Alder. Esta é uma medida de introduzir mais grupos reativos nas cadeias de ácidos graxos e, conseqüentemente, melhorar o grau de polimerização. Os autores observaram ainda que o tempo de secagem e a resistência química das resinas melhoram com o aumento no nível de maleinização. A resina poliéster sintetizada com maior quantidade de MA se mostrou elevadamente resistente a ácidos diluídos, soluções aquosas de NaCl e água.

Em 2001, Siegfried Warwel *et al*¹² prepararam diferentes tipos de polímeros como poliolefinas, poliéteres, poliamidas e poliésteres bem como polisurfactantes. Os autores primeiramente obtiveram metil-ésteres derivados de óleos vegetais e, através de reação de metátese com etileno, obtiveram metil-ésteres com insaturação terminal. Essas estruturas são importantes na preparação de polímeros com grupos funcionais ésteres, éteres e amidas na cadeia lateral. Em uma das rotas de síntese de poliésteres, diésteres de ácidos graxos internamente insaturados obtidos por dimerização por metátese dos metil-ésteres com insaturações terminais sofreram de reações de policondensação com dióis, tais como etileno glicol, 1,4-butanodiol e 1,4-di(hidroximetil)ciclohexano. Em outra rota de síntese, os ésteres de ácidos graxos com insaturações terminais podem ser convertidos em α - ω -alquilenos dialquenoatos por transesterificação ácida com dióis e polimerizados por policondensação de metátese.

Ácidos dicarboxílicos de longas cadeias são industrialmente aplicados para produzir polímeros tais como poliamidas, poliuretanas e poliésteres utilizados em adesivos, revestimentos, fibras ou resinas. Dentro deste contexto, propriedades físicas e químicas de polímeros, tais como adesão ou compatibilidade com aditivos ou polímeros polares, são melhoradas através da incorporação de grupos funcionais¹².

Ainda que poliésteres alifáticos de elevadas massas molares exibam propriedades térmicas inferiores em comparação com seus análogos aromáticos, poliésteres alifáticos possuem uma importante vantagem de serem completamente biodegradáveis¹². Nesta última década, sínteses e uso de polímeros biodegradáveis tem sido muito popular. Especialmente, poliésteres biodegradáveis são materiais úteis e convenientes com a finalidade médica¹.

Outros poliésteres baseados em ácidos graxos são também chamados de estolides. Estolides resultam de ligações éster formadas entre uma hidroxila ou grupo olefínico de um ácido graxo e um grupo carboxílico terminal do segundo ácido graxo. Um exemplo de estolides preparada a partir de ácido oléico é mostrado na Figura 3. Estas e outras estolides são biodegradáveis e podem ser usadas para aplicações como lubrificantes ou em produtos cosméticos⁴.

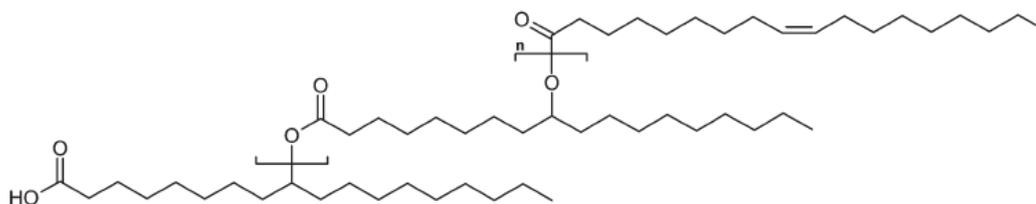


Figura 3. Estolides obtida a partir do ácido oléico sob condições ácidas.

No presente trabalho foram obtidos oligômeros de ésteres e poliésteres a partir do óleo de girassol. Para a síntese partindo-se do óleo foram obtidos metil-ésteres a partir da reação de transesterificação, os quais foram epoxidados. Os epóxi-ésteres obtidos foram usados nas reações de abertura do anel epóxido juntamente com o anidrido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico na presença de trietilamina. Em algumas reações foram adicionadas pequenas quantidades da resina 1,4-butanodiol diglicidil éter e sua influencia nas propriedades dos materiais foram analisadas. Abaixo é apresentada uma revisão da literatura sobre as reações usadas para a síntese neste trabalho.

3.3 Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais

A reação de transesterificação tem por objetivo a formação de monoalquil ésteres de ácidos graxos a partir dos triglicerídeos. Estas reações são importantes devido ao uso na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais com alcoóis de baixo peso molecular^{21,22,23}. O uso de biocombustíveis no setor automotomotivo tem aumentado recentemente, o que é o resultado da diminuição das reservas de petróleo e de exigências governamentais impulsionadas pelo desejo de minimizar as emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente²⁴.

Na transesterificação dos diferentes tipos de óleos, os triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para a produção de ésteres e glicerol, utilizando-se um catalisador. A reação de transesterificação representada pela equação geral mostrada na Figura 4 consiste de um número de reações reversíveis consecutivas. Um excesso de álcool é utilizado para deslocar a reação no sentido dos produtos. O primeiro passo é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos; a partir de diglicerídeos, monoglicerídeos são formados e os monoglicerídeos são convertidos a glicerol, rendendo uma molécula de metil éster em cada uma das etapas²².



Figura 4. Transesterificação de triglicerídeos com metanol.

As variáveis relevantes na transesterificação são: temperatura de reação, razão de álcool para óleo vegetal, quantidade de catalisador, tipo de óleo e catalisador utilizado, além da quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo de partida²⁵.

A procura por métodos alternativos para a produção de biodiesel com bons rendimentos tem levado a estudos do uso de diferentes tipos de óleos como matérias-primas, diferentes alcoóis, assim como diferentes tipos de catálises incluindo procedimentos homogêneos e heterogêneos de catálises ácidas, básicas, além de novos catalisadores, como lípases^{26,27,28} e resinas de

troca iônica²⁹. Estudos envolvendo enzimas relataram que estes procedimentos exigem grandes volumes e longos tempos de reação²⁸.

3.3.1 Catálise Básica

A catálise básica é a mais empregada na indústria para a produção de biocombustíveis. Os catalisadores mais comuns são NaOH, KOH e carbonatos, devido à eficácia, disponibilidade e baixo custo. Neste processo é mais vantajosa a produção de alcóxi antes da reação²¹. Na catálise alcalina a transesterificação ocorre de maneira mais rápida em comparação a catálise ácida, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos. No entanto, alguns resíduos alcalinos no biodiesel também geram preocupação para os fabricantes de automóveis. A razão molar de álcool para óleo usada varia de 1:1 até 6:1. No entanto, a razão 6:1 é mais usada por promover uma maior conversão. A quantidade de catalisador que deve ser adicionada no reator varia de 0.5% a 1% em massa²².

A temperatura reacional mais utilizada é 60°C, mas dependendo dos diferentes catalisadores, diferentes bases mostram diferentes graus de conversão e, por esta razão, a temperatura pode alcançar de 25 a 120°C^{30,31,32}.

Uma desvantagem deste processo é que se pode obter sabão como subproduto devido à presença de ácidos graxos livres, aumentando a viscosidade do meio e elevando os custos de separação dos produtos²¹. Se a quantidade normal de ácidos graxos livres for maior que 2% em massa, alguns autores recomendam um tratamento antecipado via esterificação com álcool e ácido sulfúrico²². Lotero *et al.* garantem que a quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima não deve exceder a 0,5% em massa²¹.

A solução para os problemas associados com a catálise homogênea pode ser o uso de catalisadores heterogêneos os quais podem ainda fornecer reciclabilidade dos sistemas catalíticos. No entanto, o desempenho destes catalisadores são, na maioria das vezes, inferiores comparados com catalisadores básicos acima mencionados. Neste sentido, óxidos metálicos, tais como CeO₂, La₂O₃ e ZnO, foram usados como catalisadores básicos sólidos para a transesterificação de óleos vegetais³³.

Recentemente, Verziu e seus colaboradores²³ estudaram o uso de nanoestruturas de MgO como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de girassol a baixas temperaturas. Os catalisadores foram testados sob diferentes condições experimentais: autoclave, microondas e ultra-som. Os autores observaram que estes materiais sob condições de microondas fornecem elevadas conversões e seletividades de metil-ésteres, comparadas com as condições de autoclave ou ultra-som, além de pequenos tempos de reação. Sob ultra-som boas conversões e rendimentos de metil-ésteres foram obtidas, porém, ocorreram também reações de saponificação. Segundo autores, estes sistemas catalíticos são sintetizados somente com reagentes não tóxicos e permitem trabalhar com razões muito pequenas de metanol para óleos vegetais comparado com outros sistemas heterogêneos relatados na literatura.

3.3.2 Catálise Ácida

Devido às exigências quanto às matérias-primas para as reações base-catalisadas, a catálise ácida tem sido estudada com a intenção de minimizar os custos de produção. Na transesterificação com ácido é bastante comum o uso de catalisadores homogêneos como os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico, hidrocloreto, BF_3 , e ácidos sulfônicos orgânicos^{7,23}. Este tipo de catálise proporciona um elevado rendimento em ésteres, mas a reação é muito lenta e/ou necessita de temperaturas mais elevadas quando comparada a catálise básica. Freedman *et al.*³⁴ obtiveram o produto desejável com óleo de soja, butanol e 1 mol % de ácido sulfúrico, com uma razão molar de álcool para óleo de 30:1, e alcançaram uma conversão aproximadamente completa em 3 horas a 117°C e em 20 horas a 77°C. Segundo esses autores, para uma grande conversão, uma elevada concentração de álcool deve ser utilizada. O tipo de álcool, assim como o tipo de óleo, são os mesmos que podem ser usados na reação de catálise alcalina. A desvantagem da catálise homogênea ácida é o uso de catalisadores agressivos.

A quantidade de catalisador que pode ser adicionado no reator varia de 0,5 a 1 mol%. O valor típico é 1 mol%, mas alguns autores têm usado 3,5%³⁰,³⁵. A transesterificação ácida é uma forma importante para a produção de

biodiesel e mostra ser mais adequada quando a amostra de óleo possuir uma quantidade relativamente elevada de ácidos graxos livres³⁶. Tanto a catálise básica quanto a ácida pode levar à hidrólise do éster na presença de água. No entanto, Kusdiana e Saka³⁷ observaram que a concentração de água é mais crítica na catálise ácida, onde a conversão de ésteres foi reduzida a 6% quando 5% em massa de água foi adicionada ao sistema; a catálise básica sob condições semelhantes foi levemente afetada e a conversão de ésteres foi de 70%.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos envolvendo a catálise ácida sólida (catálise heterogênea), onde utilizam alumino silicatos³⁸, zeólitas³⁹, óxidos metálicos⁴⁰, entre outros. A utilização destes materiais no processo catalítico permite simplificar os processos de separação e purificação dos produtos e diminuir os problemas de corrosão²¹.

3.4 Reações de Epoxidação

Anéis epóxidos ou oxirânicos são anéis de três membros constituídos por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si. Óleos vegetais epoxidados e seus derivados, como os metil ésteres epoxidados, possuem várias aplicações como, por exemplo, estabilizantes e plastificantes em polímeros, aditivos em lubrificantes, componentes em plásticos, intermediários para um grande número de produtos^{41,42} e em formulações cosméticas e farmacêuticas⁴³. Estes materiais são caracterizados pela flexibilidade e resistência à corrosão⁴⁴.

Ácidos graxos epoxidados são obtidos em escala industrial principalmente por processos de perácidos⁴⁵. O oxidante perácido é obtido *in situ* quando o ácido carboxílico (usualmente ácido acético) reage com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador ácido como, por exemplo, ácido sulfúrico e outros ácidos inorgânicos. O perácido reage com os carbonos insaturados para a formação do anel epóxido⁴⁶. A vantagem da utilização do H₂O₂ como oxidante é que este gera água como subproduto. Frequentemente emprega-se também o ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Esse sistema tem a vantagem de dispensar catalisadores para a formação de ácido

percarboxílico, contudo, tem a desvantagem da formação de subprodutos pela abertura do anel oxirano em meio ácido (tais como dióis, dímeros e ésteres)⁴⁷.

A Figura 5 mostra um esquema da reação de epoxidação usando o processo de ácido perfórmico gerado *in situ* para metil linolenato.

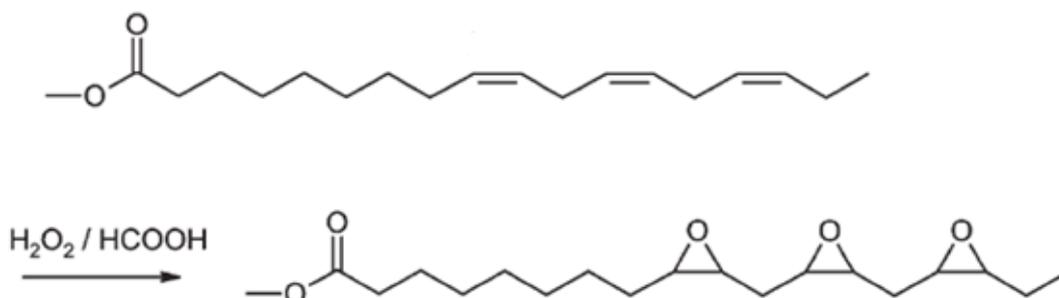


Figura 5. Epoxidação do metil linolenato pelo processo de ácido perfórmico⁴.

Algumas desvantagens que podem ser melhoradas no processo de perácido são: (i) a seletividade dos produtos epoxidados que é relativamente baixa devido ao catalisador ácido, o qual causa a abertura do anel epóxido; (ii) separação dos subprodutos ácidos; (iii) a manipulação de reagentes perigosos e reativos que podem causar problemas de corrosão.

Com a finalidade de solucionar estes problemas, uma variedade enorme de reagentes tem sido utilizada para ativar o H₂O₂ e gerar bons agentes de epoxidação. Uma alternativa que tem sido pesquisada é o uso de catalisadores a base de metais de transição como o Rênio⁴⁸.

A cinética da reação de epoxidação de metil ésteres derivados do óleo de palma por ácidos peracético e perfórmico, gerados *in situ*, e a reação de clivagem oxirânica foram estudados por Gan *et al.*⁴⁷ Os autores observaram epoxidação com quase completa conversão e insignificante abertura do anel na presença de benzeno. O efeito estabilizante do benzeno nos oxiranos formados é atribuído à natureza heterogênea do sistema empregado, onde somente uma pequena quantidade de ácido fica presente na fase do óleo. Os efeitos ficaram mais aparentes em temperaturas elevadas (80°C), nas reações com ácido peracético, o qual mostrou claramente menor destruição do oxirano. Os valores de energia de ativação mostraram que a epoxidação e a clivagem do anel oxirânico são reações competitivas.

Recentemente foi mostrado que a incorporação de Ti na sílica amorfa produz catalisadores para oxidação que são bastante efetivos nas reações de

epoxidação com H_2O_2 , devido às propriedades oxidativas do Ti/SiO_2 e as vantagens relacionadas ao uso de catalisadores sólidos no processo industrial⁴⁹. Campanella *et al.*⁴³ relataram o estudo da epoxidação do óleo de soja e metil ésteres derivados do óleo de soja com peróxido de hidrogênio, utilizando catalisadores amorfos heterogêneos Ti/SiO_2 e terc-butanol como diluente. Os autores não identificaram abertura do anel oxirânico, o que demonstra a seletividade do método, ainda que sejam necessários longos tempos para que se alcance elevada conversão do óleo de soja. Guidotti *et al.*⁴² estudaram a epoxidação de misturas de metil ésteres de ácidos graxos com titanossilicatos usando tert-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante. As misturas foram obtidas a partir dos óleos de girassol, coentro, mamona e soja. Os autores observaram que a sílica incorporada com titânio é um catalisador adequado para a epoxidação em reações completamente livres de ácidos orgânicos. Sharma *et al.*⁴⁹ estudaram a estabilidade oxidativa do metil oleato, metil linoleato e metil linolenato epoxidados, assim como o óleo de soja epoxidado. Os epóxidos mostraram melhor estabilidade sob os oleoquímicos olefínicos. Dados de viscosidade, ponto de escoamento e ponto de turvação destes componentes, em baixas temperaturas, indicaram que alguns destes epóxidos possuem potencial para serem usados como aditivo de combustíveis ou lubrificantes⁴⁹. Com exceção ao metil linolenato epoxidado, as viscosidades são relativamente baixas a temperatura ambiente. Além disso, entre os ésteres epoxidados, quando a quantidade de grupos oxiranos aumenta de 1 para 3 por molécula, a viscosidade aumenta.

Além disso, enzimas têm sido estudadas para a reação de epoxidação de óleos de plantas e seus derivados. Este método tem a vantagem de evitar que ocorram reações simultâneas de abertura do anel epóxido⁴.

3.5 Reações de abertura do Anel Epóxido

As resinas epóxi são caracterizadas por um ou mais anéis epóxidos. Possuem um vasto campo de aplicação que compreende o uso na indústria aeroespacial, como matriz de compósitos e de plásticos reforçados, na indústria eletrônica, na impregnação de componentes, adesivos de alta resistência entre outras aplicações^{50,51,52,53,54}. A versatilidade destas resinas advém do processo de reticulação (cura), que ocorre através de reações de abertura do anel quando submetidas ao calor na presença de um agente reticulante, como diaminas, anidridos, ácidos dicarboxílicos, dióis e alcóxidos^{55, 56, 57}. Essas reações são facilmente obtidas quando o anel epóxido é terminal, no entanto, nos triglicerídeos epoxidados os grupos epóxi são internos, o que diminui sua reatividade. Na literatura encontra-se um grande número de trabalhos envolvendo a polimerização de sistemas epóxi derivados de triglicerídeos de plantas^{58,59,60}. Em 2000, Warwel *et al.*⁶¹ obtiveram poliéteres de elevado peso molecular a partir de epóxidos terminais de cadeias de metil ésteres de ácidos graxos, através de reações de metátese, epoxidação e posterior polimerização. Óleos epoxidados podem também ser submetidos à homopolimerização¹.

As vantagens da polimerização por abertura do anel epóxido são: (i) durante a polimerização não há formação de subprodutos e todas as reações são do tipo adição; (ii) o grau de reticulação e, conseqüentemente, as propriedades finais das resinas podem ser controladas pela estequiometria grupo epóxi/ agente reticulante⁶²; (iii) o estado físico e a rigidez dos produtos podem ser manipuladas pela adição de vários co-reagentes (alcoóis e aminas primárias ou secundárias) e catalisadores, reduzindo ou aumentando a reatividade (iv) as reações podem ser interrompidas pela diminuição da temperatura. Além disso, devido à diversidade das cadeias de ácidos graxos, diferentes óleos ou misturas de óleos podem ser usados, dependendo das propriedades desejadas nos produtos finais. Meier e colaboradores⁴ citaram em seu trabalho que aumentado a quantidade de grupos epóxidos ocorre elevação das propriedades físicas das resinas obtidas.

3.5.1 Mecanismo das reações de abertura do anel epóxido

O sistema em estudo neste trabalho é composto de duas resinas epóxi, os epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol e, em algumas composições, a resina epóxi 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE). Além desses compostos, fazem parte do sistema um anidrido e uma amina terciária. A polimerização de epóxi-anidrido em presença de amina terciária, que tem o papel de iniciador da reação, foi discutida na literatura, em 1960 por Fischer⁶³, em 1964 por Tanaka e Kakiuchi⁶⁴ e em 1969, Feltzin *et al.*⁶⁵. Em todos os casos foram propostos mecanismos em que a primeira etapa é a abertura do anidrido pela amina terciária. Em 1983, Matejka *et al.*⁶⁶ propuseram um mecanismo em que a iniciação ocorre pelo ataque da amina terciária ao anel epóxido, ligando-se a ele e formando um alcóxido, sítio ativo que ataca o anidrido.

Em 1989, Steinmann⁶⁷ apresentou uma revisão onde mostra que é possível a ocorrência do mecanismo proposto por Matejka e, também, uma iniciação devido à isomerização do anidrido. O mecanismo de Matejka para o BDGE com o anidrido do ácido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico e a trietilamina foi, neste trabalho, adaptado para o epóxi-éster derivado do óleo de girassol e está representado na Figura 6.

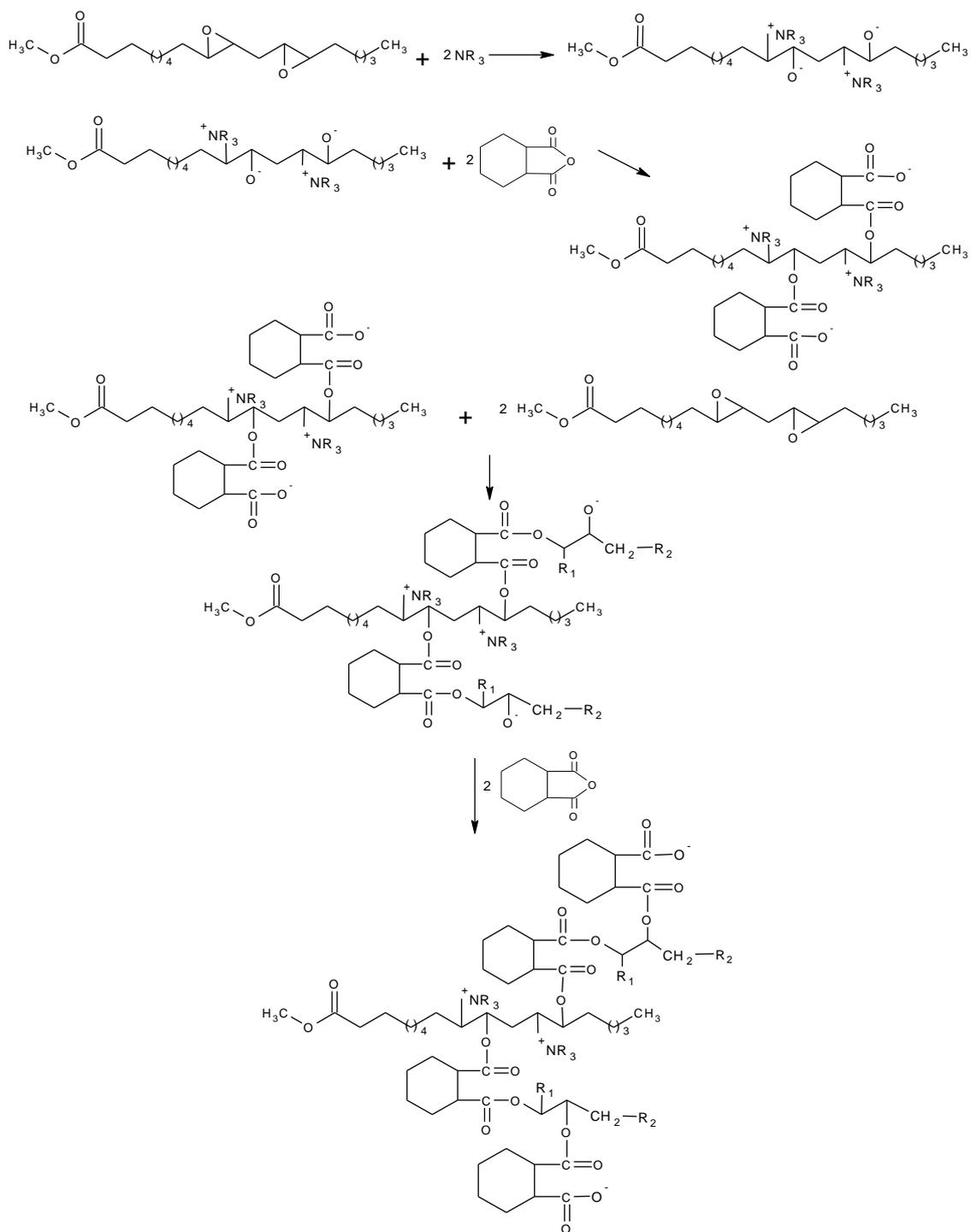


Figura 6. Mecanismo proposto por Matejka⁶⁶ para a reação de 1,4-butanodiol diglicidil éter com o anidrido do ácido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico em presença de trietilamina, adaptada por nós, para o epóxi éster derivado de ácidos graxos do óleo de girassol, onde R_1 e R_2 representam partes das cadeias de metil-ésteres epoxidados.

3.6 Estruturas poliméricas como agentes de remoção de metais

Materiais contendo Ni, Cu, Ru, Os, Rh e metais preciosos, como Au e Ag, Pd e Pt são largamente empregados industrialmente na manufatura de componentes eletrônicos, em eletrodeposições, no preparo de catalisadores e na síntese de produtos químicos devido às propriedades químicas e físicas peculiares dos compostos destes elementos. Estes materiais são sérios poluentes de solos, plantas e lençóis freáticos⁶⁸. A fim de prevenir a poluição ambiental e preservar o meio ambiente, faz-se necessário desenvolver metodologias adequadas para separação destes de águas contaminadas. Além disso, a recuperação e reciclagem destes metais, principalmente os considerados nobres é também justificada por motivos econômicos⁶⁹.

Dentro deste enfoque muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com a finalidade de desenvolver materiais e métodos capazes de remover metais pesados de águas contaminadas.

Interações entre polímeros e diferentes íons metálicos são um interessante campo de estudo devido ao potencial analítico e aplicações tecnológicas. Estas interações podem ser eletrostáticas ou por formação de ligações coordenadas. Os polieletrólitos têm ação diferenciada dos polímeros quelantes. As interações eletrostáticas dos polieletrólitos com seus contra íons são não específicas, e as ligações de íons metálicos com polímeros quelantes são sítio-específicas⁷⁰.

Rivas e colaboradores^{71,72} modelaram a interação polímero-íon metálico como uma reação química onde a concentração do polímero foi assumida constante. Usando a técnica de ultrafiltração em método de batelada, algumas equações semi-empíricas foram desenvolvidas para ajuste dos valores experimentais da retenção de íons metálicos, para calcular a quantidade de íons metálicos ligados ao polímero em cada instante durante a filtração, assim como a quantidade de íons metálicos livres em solução. Foi observado que valores de distribuição de íons metálicos são fortemente dependentes da força iônica. Estas mesmas equações semi-empíricas também foram usadas por Moreno-Villoslada em 2003⁷⁰.

Moreno-Villoslada e seus colaboradores⁷⁰ estudaram as interações de polímeros solúveis em água com íons metálicos através da técnica de

ultrafiltração. A técnica de ultrafiltração usa soluções de polímeros em combinação com membrana de filtração. Íons metálicos com elevados graus de interações com polímeros permanecem retidos pelo polímero, os quais não são capazes de passar através de uma membrana de ultrafiltração, até que outros íons são eluídos através da membrana. Quando soluções de misturas de íons metálicos são colocadas em contato com uma solução de polímero, o perfil da retenção de diferentes íons metálicos pelo polímero durante a filtração pode ser obtido. Expressões analíticas para corresponder ao perfil de retenção foram obtidas considerando as expressões das isothermas de Freundlich and Langmuir para os sistemas poli(sódio 4-estirenosulfonado) (PSS)/Cd⁺² e poli(alilamina) (PALA)/Ni⁺². Os experimentos foram realizados a força iônica constante e concentração de íon metal bivalente em duas ordens de magnitude menor do que a concentração do polímero. Dessa forma, a aproximação da concentração constante de polímero é revisada e o polímero é incluído no modelo. Os polímeros funcionais solúveis em água PSS e PALA foram tomados como modelos de polieletrólitos e polímeros quelantes, respectivamente. As estruturas são mostradas na Figura 7. O PSS sofre interações eletrostáticas com Cd⁺² circundante e o polímero quelante forma complexos com Ni⁺².

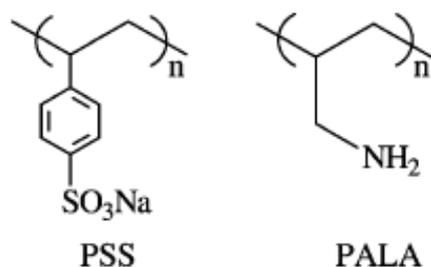


Figura 7. Estrutura dos polímeros poli(sódio 4-estirenosulfonado) (PSS) e poli(alilamina) (PALA).

Os valores encontrados para o polieletrólito interagindo com Cd⁺² alcançaram bons ajustes das isothermas de Langmuir e Freundlich. Ao contrário, os resultados alcançados para o sistema PALA/Ni⁺² mostrou desvio da linearidade sob a isoterma de Langmuir, mas eles mostraram boa linearidade sob os tratamentos da isoterma de Freundlich.

Polímeros quelantes são materiais importantes em aplicações ambientais devido à capacidade de remover íons de metais tóxicos de águas residuais através da ligação covalente destes com íons metálicos, sendo, desta forma, importantes em aplicações ambientais. A quitosana, a qual é um polímero quelante natural, foi relatada como eficiente para a recuperação de íons metálicos pela formação de complexos metálicos⁷³.

Resinas quelantes exibiram uma propriedade muito elevada de absorção de cátions metálicos, especialmente para íons multivalentes. A seletividade e a eficiência de separação de elementos a partir de soluções aquosas dependem do elemento e das propriedades quelantes do polímero. Por exemplo, poliestireno ligado a hexacetona e ácido polialiamino fosfônico são altamente seletivos para a extração de UO_2^{2+} da água do mar. Resinas quelantes baseadas em poliestireno com grupos funcionais oxima e dietilamina são altamente seletivas para Cu^{2+} e UO_2^{2+} . O número de resinas quelantes disponíveis comercialmente e descritas na literatura é relativamente grande. No entanto, polímeros quelantes geralmente são disponíveis somente para técnicas de bio-separação ou recuperação de íons de metais valiosos devido aos elevados custos de sua manufatura⁷³.

Polímeros quelantes e seus complexos com íons metálicos têm atualmente algumas aplicações, como materiais semi-condutores, catalisadores orgânicos, materiais para tratamentos de águas residuais e recuperação de traços de íons metálicos preciosos, etc. Além disso, complexos de quelante-íon metálico são produzidos nos processos de manufatura de placas de circuito impresso e na indústria de galvanoplastia.

Resinas de troca iônica também são consideradas como materiais adequados para a recuperação de metais pesados no tratamento de águas. Em 2001 Cheng-Chien Wang *et al.*⁷³ desenvolveram resinas trocadoras de íons bifuncionais através de reações do ácido metacrilato (resina trocadora de íons fraca) e glicidil metacrilato com o material quelante sal de sódio do ácido iminodiacético ($-\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) usando β , β' -Metileno-di-acrilamina como agente de reticulação. Resinas bifuncionais com diferentes proporções de grupos quelantes e grupos trocadores de íons na cadeia lateral do polímero foram sintetizados. Foi avaliada a capacidade destes materiais sintetizados na adsorção de quatro metais pesados: Cr^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} e esses resultados

foram comparados com os diâmetros dos diferentes íons metálicos. Os autores observaram que a adsorção dos íons metálicos diminui com o aumento do seu diâmetro nas resinas sintetizadas sem a adição de grupos quelantes. À medida que íons metálicos de grande diâmetro são absorvidos pela resina trocadora de íons, estas devem contrair-se em água devido ao *crosslinking* físico. A adição de grupos quelantes em resinas trocadoras de íons fracas aumenta a eficiência do material em absorver íons metálicos devido ao aumento do volume livre da estrutura do polímero. O comportamento de adsorção para todas as resinas bifuncionais de troca iônica foi seguido pela equação da isoterma de Langmuir. Os autores também realizaram experimentos de desorção de íons metálicos do material polímero quelante-íon metálico em soluções de HNO₃ e observaram que quanto menor a quantidade de grupos quelantes na cadeia das resinas maior a liberação de íons nas soluções. Consecutivas operações de adsorção e desorção mostraram possibilidade do uso repetido para todas as resinas de troca iônica bifuncionais.

Em 1999, Hailing Duan patenteou um processo contínuo para a remoção de íons metálicos e complexos contendo íons metálicos contidos em águas residuais industriais⁷⁴. Neste processo, a solução contendo íons metálicos é misturada com uma quantidade efetiva de agente precipitante polimérico para formar complexos quelantes íon metálico-agente precipitante. O complexo formado é depois misturado com uma solução contendo uma quantidade adicional de íons metálicos para ocupar os sítios aniônicos do polímero que permaneceram não reagidos, causando uma adicional neutralização das cargas e significativa redução da solubilidade em água do complexo quelante íon metálico- agente precipitante. Este último processo ajuda a induzir uma precipitação rápida do complexo, sem a adição de agentes de floculação, ajuste do pH ou um prolongado período de sedimentação.

Adicionalmente, segundo Hailing Duan⁷⁴, o agente precipitante adequado deve ser solúvel em água, como polieletrólitos capazes de capturar com eficiência íons metálicos e seus aglomerados. De preferência, o agente precipitante é um polímero contendo átomos de enxofre com um ou mais grupos de coordenação. Os polímeros preferencialmente incluem uma das estruturas apresentadas na Figura 8.

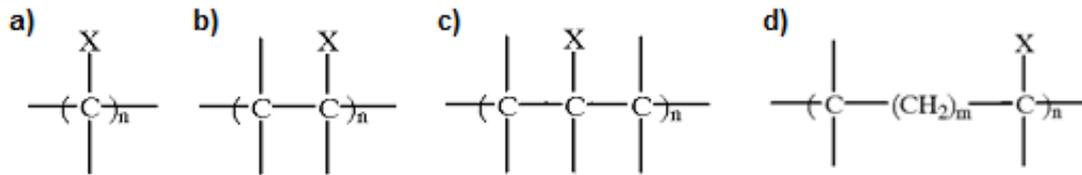


Figura 8. Estruturas de polieletrólitos, onde X é -SM, -NHCOSM ou -NHCS₂M; M representa ou lítio, sódio, potássio ou hidrogênio; n varia preferencialmente de 300 a aproximadamente 10.000 e m varia de zero a 3. Outros agentes precipitantes adequados podem ser usados na invenção.

A razão entre o agente precipitante e íons metálicos que pode ser usada no processo varia de 1 a 10 equivalentes de agente precipitante por equivalente de íon metálico. O tempo necessário para a conclusão do processo depende dentre outros parâmetros, da concentração do íon metálico, da concentração do agente precipitante, da temperatura e pH da solução.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se o óleo de girassol para a obtenção de sistemas epóxi-ésteres. Na primeira etapa realizou-se a reação de transesterificação. Os metil-ésteres obtidos foram então epoxidados com ácido perfórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno. Os epóxi-ésteres resultantes, juntamente com o anidrido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico, foram usados como substratos nas reações de abertura do anel oxirânico, tendo a trietilamina como iniciador da reação. Em algumas das reações foram adicionadas diferentes quantidades da resina epóxi 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) com a finalidade de aumentar os pontos de reticulação. Aspectos relativos à síntese das estruturas tais como a influência das quantidades de trietilamina e da resina tetrafuncional 1,4 butanodiol diglicidil éter na massa molar e características finais dos produtos obtidos, foram analisados. Os produtos são oligômeros de ésteres e poliésteres. Os poliésteres sintetizados não reticulados e que apresentaram maior massa molar foram usados para a obtenção de estruturas eletrolíticas, pela remoção de grupos metila e formação de carboxilato de sódio através da reação com NaOH em meio aquoso. Foi realizado o estudo da interação dos polieletrólitos gerados com íons bivalentes de cobre em meio aquoso, com o objetivo de obterem-se indicações sobre o desempenho desses sistemas na remoção destes íons metálicos em águas contaminadas.

4.1 Materiais Utilizados

Os seguintes reagentes foram usados para a obtenção de oligômeros de ésteres, poliésteres e estruturas eletrolíticas.

4.1.1 Óleo de girassol

Foi utilizado óleo de girassol refinado comercializado para fins alimentares de marca Blue Ville, da empresa Santa Lúcia S.A. - Brasil. O óleo de girassol refinado possui densidade de $0,860 \text{ g.cm}^{-3}$. Óleos vegetais

refinados contêm uma percentagem de 98% de triglicerídeos e nos outros 2% estão fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, ácidos graxos livres, etc⁴³.

A composição dos principais ácidos graxos presente no óleo de girassol é mostrada na Tabela 2²².

Tabela 2. Composição dos principais ácidos graxos (% em massa) do óleo de girassol²².

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Palmitoleico	C16:1	6,08
Ácido Esteárico	C18:0	3,26
Ácido Oléico	C18:1	16,93
Ácido Linoléico	C18:2	73,73

4.1.2 Anidrido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico – Acros (99%)

A estrutura química do anidrido usado nas reações de abertura do anel epóxido é mostrada na Figura 9.

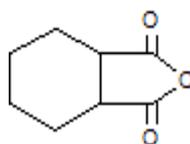


Figura 9. Estrutura química do anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico.

Este reagente possui ponto de fusão entre 32 e 34 °C, ponto de ebulição igual a 158 °C igual a e massa molar de 154,17 g.mol⁻¹.

4.1.3 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter – Aldrich (95%)

Este reagente, caracterizado por líquido pouco viscoso, é uma resina epóxi derivada do petróleo e possui estrutura química de acordo com a Figura 10.

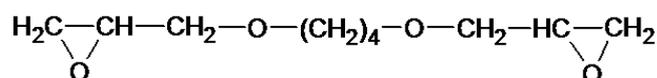


Figura 10. Estrutura química do 1,4- butanodiol diglicidil éter.

Este material possui ponto de ebulição entre 155-160 °C, massa molar de 202,25 g.mol⁻¹ e densidade igual a 1,049 g.cm⁻³.

4.1.4 Trietilamina – Merck (99%)

A trietilamina é o iniciador das reações entre os grupos epóxidos e o anidrido. A estrutura química deste reagente é mostrada na Figura 11.

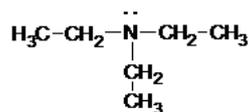


Figura 11. Estrutura química da trietilamina.

A trietilamina possui ponto de ebulição em 88,8 °C, ponto de fusão em -155 °C, massa molar de 101,19 g.mol⁻¹ e densidade igual a 0,726 g.cm⁻³.

Os demais reagentes usados neste trabalho foram os seguintes:

- metanol (99,9%) – Synth;
- NaOH (98,1%) – Nuclear;
- KOH (85,0%) – Synth
- H₂SO₄ (98%) – Merck;
- Tolueno (99,5%) – Synth
- H₂O₂ (29,0%) – Nuclear
- Ácido Fórmico (85%) – Synth
- Acetona (99,5%) – Nuclear

Outros solventes usados são de qualidade P.A. de marcas Sigma-Aldrich, Merck e Nuclear S/A.

4.2 Reações de Transesterificação

Foi proposto para a reação de transesterificação um procedimento alternativo aos métodos apresentados na literatura, sendo este processo realizado em duas etapas consecutivas de catálise homogênea. A primeira etapa consistiu em uma catálise básica, usando KOH como catalisador e a segunda etapa, uma catálise ácida, usando H₂SO₄. Dessa forma, podemos

dizer que o sistema foi básico-ácido catalisado. O metanol foi o álcool usado em ambas as etapas.

A etapa fundamental, ponto de partida desse processo, consiste na dissolução do KOH no álcool (0,80 g de KOH em 50 mL de metanol), com a finalidade de formar a espécie ativa que irá atacar, inicialmente, a estrutura do triglicerídeo. A mistura metanol/KOH é adicionada ao balão de 500 mL e, a seguir, o óleo de girassol (100mL). A razão molar de óleo:álcool é de aproximadamente 1:12. A temperatura foi elevada lentamente até 60°C, sob refluxo e agitação, mantida constante e, então, deixou-se a mistura reagir por 1 hora. A seguir, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, ocorrendo à separação em duas fases. Após separação de fases, adicionou-se à fase menos densa a mesma quantidade de metanol usada anteriormente (50 mL) e então se iniciou a catálise ácida com a adição de 1,5 mL de H₂SO₄. Após o sistema atingir novamente a temperatura de 60°C, sob refluxo e agitação constante, deixou-se reagir por mais 1,5 horas.

Após termino da reação e resfriamento até temperatura ambiente, realizou-se uma nova separação de fases. A fase superior, rica em álcool e metil-ésteres, foi lavada com água destilada para a retirada do catalisador. O solvente residual foi separado por evaporação a vácuo, sob agitação.

Os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C e por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

4.3 Reações de Epoxidação

Os metil-ésteres obtidos a partir do óleo de girassol foram epoxidados com ácido perfórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno com a finalidade de minimizar a abertura do anel epóxido. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturação (duplas ligações) foi de 20/2/1. A cada 30 g de éster foram adicionados 100 mL de tolueno. As reações foram realizadas após a adição de todos os reagentes em condensador acoplado com agitação magnética e temperatura controlada de 80°C durante 10 horas. Após o termino da reação foi realizada separação de fases em um funil de separação. A fase orgânica (fase superior) é neutralizada com solução de carbonato de sódio

(10% em massa) se o meio estiver ácido e com solução de NaCl saturada se o meio estiver básico. Após separação de fases, lavagem com água destilada e nova separação de fases, adicionou-se sulfato de sódio anidro a fase orgânica para a retirada do excesso de água e, após filtragem o solvente é removido à vácuo.

4.4 Reações de Abertura do Anel Epóxido

Os epóxi-ésteres (EE) obtidos foram postos a reagir com o anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico (CH) na presença de trietilamina (TEA) em balões de 125 ml, com condensador de refluxo sob agitação magnética. Em algumas reações foram adicionados diferentes quantidades da resina BDGE. A reação foi realizada a 160°C durante 4 horas. As composições dos sistemas em termos de X_{EE} , X_{CH} e X_{BDGE} , onde X representa as frações molares dos componentes, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Composição molar das reações de abertura do anel epóxido.

Amostra	X_{EE}	X_{BDGE}	X_{CH}	$X_{TEA} \cdot 10^{-3}$
A	0,3300	0	0,67	2,0
B	0,3300	0	0,67	8,5
C	0,2970	0,033	0,67	2,0
D	0,2970	0,033	0,67	8,5
E	0,2800	0,050	0,67	8,5
F	0,2640	0,066	0,67	2,0
G	0,2640	0,066	0,67	8,5

4.5 Purificação das amostras obtidas da abertura do anel epóxido.

Os produtos foram purificados pelo método de precipitação fracionada, dissolvendo-se em acetona P.A. e precipitando as frações de maior massa molecular em água, repetindo-se o procedimento até o desaparecimento de coloração amarela do material solúvel no solvente. As amostras insolúveis (Amostras F e G, conforme Tabela 3) foram lavadas com acetona P.A. à

temperatura ambiente, sob agitação constante, até o desaparecimento da mesma coloração na fase da acetona. As amostras foram secas em estufa a vácuo a 60°C até peso constante e estocadas em dessecador a temperatura ambiente para posterior análise. Este procedimento foi realizado principalmente para remover das amostras as frações de metil ésteres de ácidos graxos saturados, que não participam das reações de epoxidação e posterior abertura do anel epóxido.

4.6 Obtenção das Estruturas Eletrolíticas (PE)

Para a síntese da estrutura de polieletrólito foi selecionado o produto da reação de abertura do anel epóxido de composição E (Tabela 3), já que dentre as amostras não reticuladas foi a que apresentou a maior massa molar. As estruturas de polieletrólito foram alcançadas a partir da reação destes materiais com NaOH em meio aquoso, ocorrendo remoção dos grupos metila com formação de poliesterato. Aproximadamente 5 g da amostra E foi reagida com 0,8 g de NaOH em 50 mL de água em balão equipado com refluxo e agitação magnética à temperatura ambiente, por 2 horas. A amostra E é insolúvel em água e a estrutura eletrolítica formada é solúvel em água. A estrutura solúvel foi separada do meio aquoso por precipitação com solução saturada de NaCl. Após separação do produto, o processo de lavagem consistiu em dissolver o PE em água e precipitar novamente com solução saturada de NaCl. O processo de lavagem foi repetido aproximadamente três vezes, até que o sobrenadante atingisse pH 7, indicando a remoção do NaOH residual. O produto foi seco em estufa até massa constante e mantido em dessecador. O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e RMN de ^1H . A avaliação preliminar da capacidade deste material na remoção íons bivalentes de cobre foi realizada por análises de espectroscopia na região do UV-VIS.

4.7 Caracterização das Amostras

A caracterização das estruturas obtidas em cada uma das etapas de reação foi realizada utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . Com a finalidade de confirmar e correlacionar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos epóxi-ésteres foi produzido o espectro de HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence) destes produtos. O comportamento térmico dos produtos finais obtidos da abertura do anel oxirânico foi estudado através das técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

As análises de Espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no equipamento Shimadzu-FTIR-8300. As amostras líquidas foram realizadas em cristal de NaCl e as amostras sólidas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa entre 4.000 a 500 cm^{-1} , com 32 varreduras.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram realizadas em um equipamento Varian Modelo Inova - 300 MHz. Exceto as estruturas eletrolíticas, as demais amostras foram preparadas em CDCl_3 , utilizando o tetrametilsilano como referência. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio presentes nos espectros de RMN ^1H foram determinadas a massa molar média do óleo de girassol, a conversão das reações de transesterificação e epoxidação, além da percentagem de epoxidação, segundo Miyake, Y. *et al.*⁷⁵. As estruturas eletrolíticas obtidas foram preparadas usando água deuterada como solvente, utilizando o tetrametilsilano como referência. O espectro de HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence) dos epóxi-ésteres foi obtido utilizando este mesmo equipamento.

As análises de Calorimetria Diferencial Exploratória foram realizadas no equipamento Differential Scanning Calorimeter, modelo DSC-2910 – TA Instruments. Aproximadamente 5 mg de amostra foram aquecidas de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, a $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento Q-50 – TA Instruments. Aproximadamente 4 mg de amostra foram aquecidas de 30 °C a 800 °C, a 20 °C.min⁻¹.

As análises de Cromatografia por Exclusão de Tamanho foram realizadas no equipamento GPC Waters 510 acoplado com índice de refração RI-410. O equipamento possui quatro colunas de poliestireno/divinilbenzeno e as curvas de calibração foram obtidas com poliestireno, usando tetrahidrofurano como diluente.

As análises de espectroscopia de UV-VIS foram realizadas no Espectrofotômetro Shimadzu –UV– 1601PC, utilizando cubetas de quartzo.

4.8 Estudo da eficiência dos sistemas eletrolíticos (PE) na remoção de íons Cu⁺²

A avaliação da eficiência dos sistemas eletrolíticos na remoção de íons bivalentes de cobre foi realizada através da medida de absorbância por Espectrometria na região do UV – VIS. Para a obtenção da construção da curva de calibração foi realizada uma varredura preliminar das soluções de CuSO₄.5H₂O e de PE na faixa de 200 a 900 nm, em cubetas de quartzo, à temperatura ambiente, para determinar o comprimento de onda máximo de absorção. Estes dados são mostrados na Figura 12 e se fazem importantes para garantir que as medidas de absorbância medidas estão relacionadas somente às soluções de sulfato de cobre, sem interferência da estrutura eletrolítica.

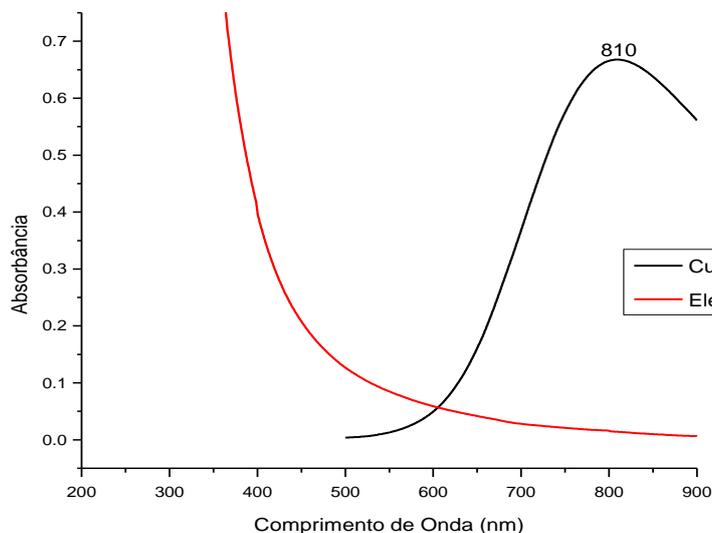


Figura 12. Espectros de UV-VIS das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e da solução do eletrólito ($0,0250 \text{ g.mL}^{-1}$) no intervalo de 200 a 900 nm.

A Figura 12 mostra que o pico máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) para as soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é 810 nm. O eletrólito mostrou uma banda de absorção em aproximadamente 620 nm indo até abaixo de 200 nm. Dessa forma o comprimento de onda escolhido para a obtenção da curva de calibração e para as medidas de absorbância dos diferentes sistemas foi 810 nm. A curva de calibração é mostrada no Apêndice 1.

Para o estudo da remoção dos cátions metálicos pela estrutura eletrolítica, foram preparadas diferentes soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e uma solução de PE ($0,0250 \text{ g.mL}^{-1}$). Foi estudado uma matriz de 42 sistemas partindo-se de sete soluções de sulfato de cobre ($8,0 \cdot 10^{-3}$; $1,00 \cdot 10^{-2}$; $2,00 \cdot 10^{-2}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$; $4,00 \cdot 10^{-2}$; $6,00 \cdot 10^{-2}$; $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Essa matriz foi construída pela adição de alíquotas de 1 a 6 mL da solução de PE a cada 10 mL das diferentes soluções de sulfato de cobre, perfazendo 42 sistemas PE/sol. CuSO_4 diferentes. A solução de PE usada possui pH igual a 8,5. Os sistemas PE/sol. CuSO_4 foram mantidos sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. Após, as soluções foram centrifugadas a 3.500 rotações por minuto durante 20 minutos e então foram realizadas as medidas de absorbância.

Através das medidas de absorvância obtidas pela técnica de espectrometria na região do UV-VIS a 810 nm foi possível calcular a diminuição da concentração dos íons Cu^{2+} dos diferentes sistemas PE/sol. CuSO_4 estudados.

O precipitado formado, após secagem em estufa até massa constante, foi analisado por FTIR utilizando-se pastilhas de KBr. Testes adicionais de solubilidade foram realizados com esse material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação e caracterização dos produtos intermediários das reações

Os principais ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeos do óleo de girassol é mostrado na Tabela 2. O cálculo da massa molar média do óleo de girassol e a caracterização da conversão dos triglicerídeos em metil-ésteres foram obtidos através da técnica de RMN de ^1H . O óleo de girassol possui massa molar média de $896 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os espectros de RMN ^1H do óleo de girassol e dos seus derivados metil-ésteres, com indicações dos deslocamentos químicos são mostrados nas Figuras 13 e 15, respectivamente.

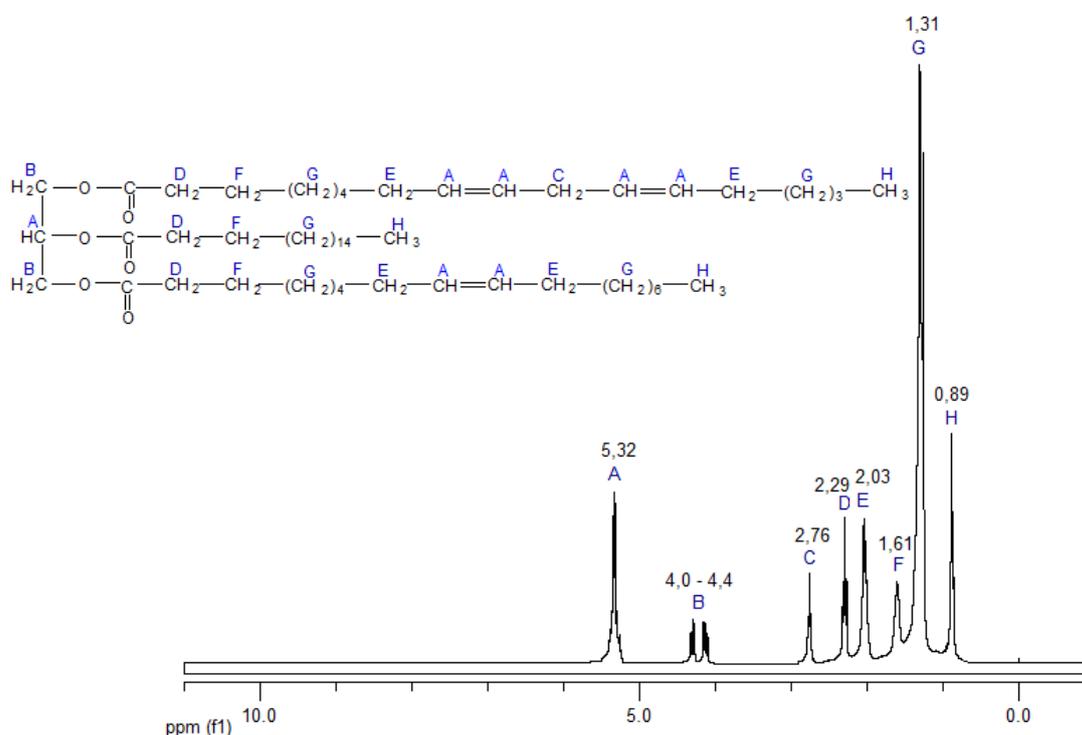


Figura 13. Espectro de RMN ^1H do Óleo de Girassol.

Para a determinação da massa molar média do óleo de girassol (MM), utilizou-se a equação 1⁷⁵.

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C + D + E + F + G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A - FN}{2 \times FN} + 173,100 \quad (1)$$

onde,

FN é o fator de normalização ou a área por próton;

H é a área do sinal dos hidrogênios dos grupos metila (de massa igual a 15,034 g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

C, D, E, F e G são as áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,026 g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

A é a áreas dos sinais de hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (ver estrutura química da Fig. 13), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,016 g.mol⁻¹;

173,100 é o valor da massa molar do fragmento mostrado na Figura 14.

O fator de normalização (FN) foi calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metileno do glicerol (Pico B da Figura 13), já que não possuem interferência de outros sinais:

$$FN = \frac{B}{4} \quad (2)$$

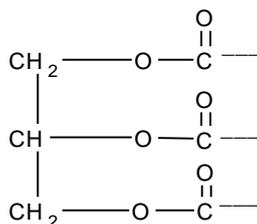


Figura 14. Fragmento do triglicerídeo.

Partindo-se do óleo de girassol, realizou-se a reação de transesterificação. Como já mencionado anteriormente, os intermediários da reação de transesterificação são monoglicerídeos e diglicerídeos. Da mesma forma que no caso dos triglicerídeos, os prótons dos grupos metilenos glicerídicos dos mono e di-glicerídeos aparecem nos espectros de RMN ¹H na região entre $\delta = 4,0 - 4,4$ ppm⁷⁶.

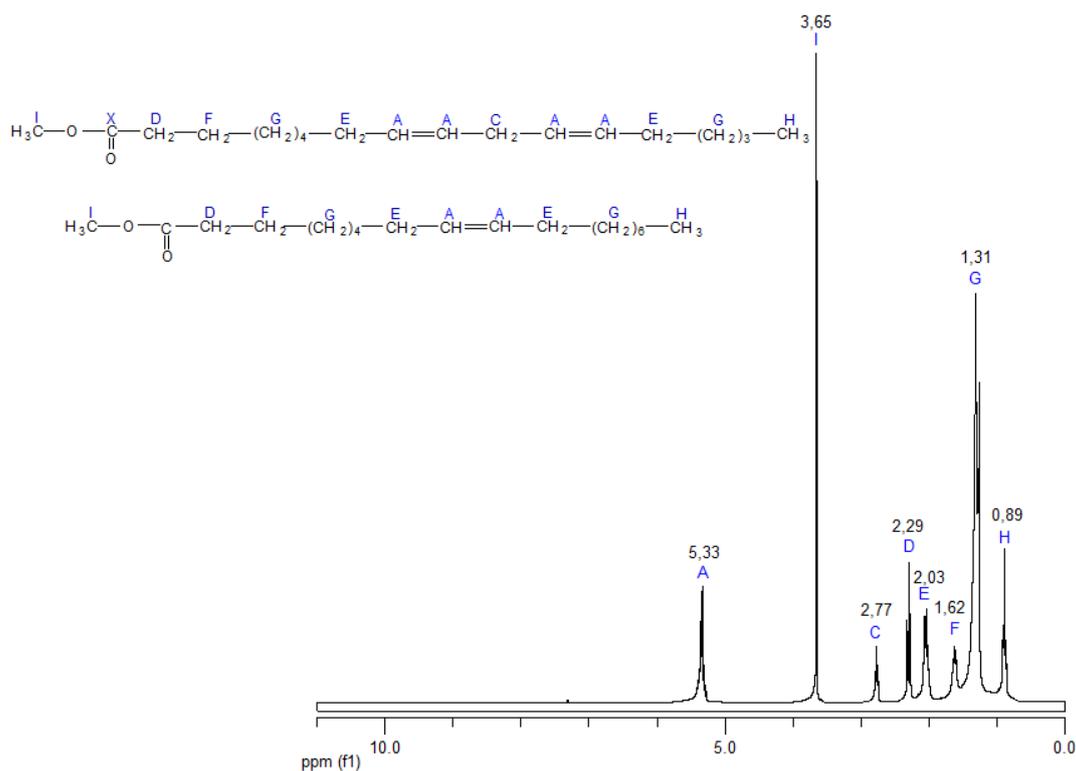


Figura 15. Espectro de RMN ^1H de metil ésteres derivados do óleo de girassol.

A Figura 15 mostra o espectro de RMN de ^1H do produto obtido da reação de transesterificação após separação de fases, lavagem com água e retirada do solvente. As estruturas químicas mostradas na Figura 15 representam os principais metil-ésteres obtidos a partir do óleo de girassol, devido a sua composição de ácidos graxos.

Comparando os espectros de RMN ^1H do óleo de girassol de partida e dos metil ésteres, obtidos a partir desta matéria-prima, observa-se no espectro dos metil-ésteres o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em $\delta = 4,0\text{-}4,4$ ppm (Pico B). A ausência destes sinais indica que no produto obtido não há triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e, dessa forma, que ocorreu completa conversão da reação de transesterificação. A ausência destes sinais também demonstra eficiência do processo de separação dos produtos da reação (glicerol e metil-ésteres) usando a catálise básico-ácida pela elevada pureza dos produtos obtidos, o que nem sempre é observado na catálise básica homogênea²¹.

O aparecimento do deslocamento químico em $\delta = 3,65$ ppm no espectro dos metil-ésteres, referente aos prótons do grupo metila de éster (Pico I),

confirmam que ocorreu a transesterificação. Os prótons dos carbonos insaturados (Pico A) aparecem em aproximadamente $\delta = 5,33$ ppm.

O rendimento (% em massa) de metil-ésteres foi calculado considerando o volume inicial do óleo de girassol e o volume final dos metil-ésteres obtidos, as densidades dos materiais e a porcentagem de conversão obtida pela técnica de RMN, de acordo com a equação 3:

$$\text{Rendimento (\%massa)} = \%C_{ME} \left(\frac{V_{ME} \rho_{ME}}{V_{\text{óleo}} \rho_{\text{óleo}}} \right) \quad (3)$$

Onde $\%C_{ME}$ é a porcentagem de conversão da reação de transesterificação que, como já discutido anteriormente foi igual a 100%, V_{ME} e ρ_{ME} são o volume e a densidade dos metil-ésteres obtidos, $V_{\text{óleo}}$ e $\rho_{\text{óleo}}$ são o volume e a densidade do óleo usado na reação. Os rendimentos obtidos foram maiores que 90%. Este resultado é relacionado às impurezas presentes no óleo de partida e a perda de material durante o procedimento de manejo. Os dados obtidos para a reação de transesterificação mostraram que a catálise básico-ácida fornece elevada conversão e pureza em metil-ésteres, além de separação eficiente dos produtos da reação. A figura 16 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C dos metil ésteres derivados do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos.

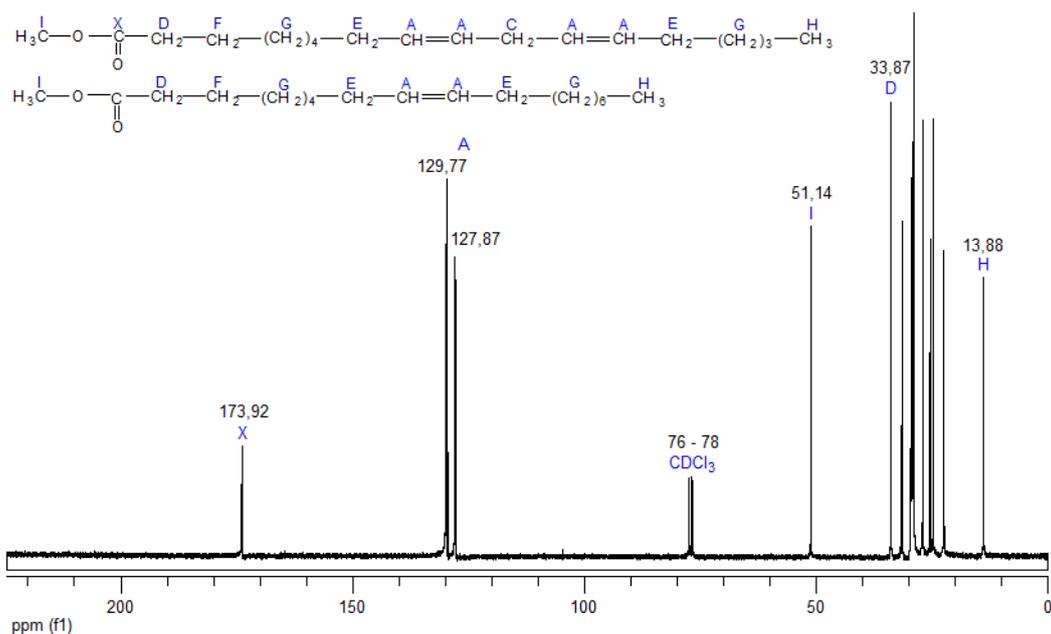


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C dos metil ésteres derivados do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos.

O espectro da Figura 16 é típico de ésteres derivados de ácidos graxos. O pico em $\delta = 13,88$ ppm (Pico H) é característico de grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos e $\delta = 22 - 34$ ppm são de carbonos de grupos CH_2 internos da cadeia, ou seja, dos carbonos indicados pelas letras C, E, F e G, conforme estrutura química da Figura 16. O pico em $\delta = 33,87$ ppm é dos grupos CH_2 ligados ao lado carbonila do éster (Pico D). Em $\delta = 127 - 130$ ppm observam-se os carbonos insaturados. Os picos em $\delta = 51,14$ ppm (Pico I) são devidos à metila terminal do grupo éster e em $\delta = 173,92$ ppm (Pico X) observa-se o carbono do grupo éster, conforme indica a Figura 16. Estes dois últimos picos confirmam que ocorreu a transesterificação.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos epóxi-ésteres derivados dos metil ésteres do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos, são mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

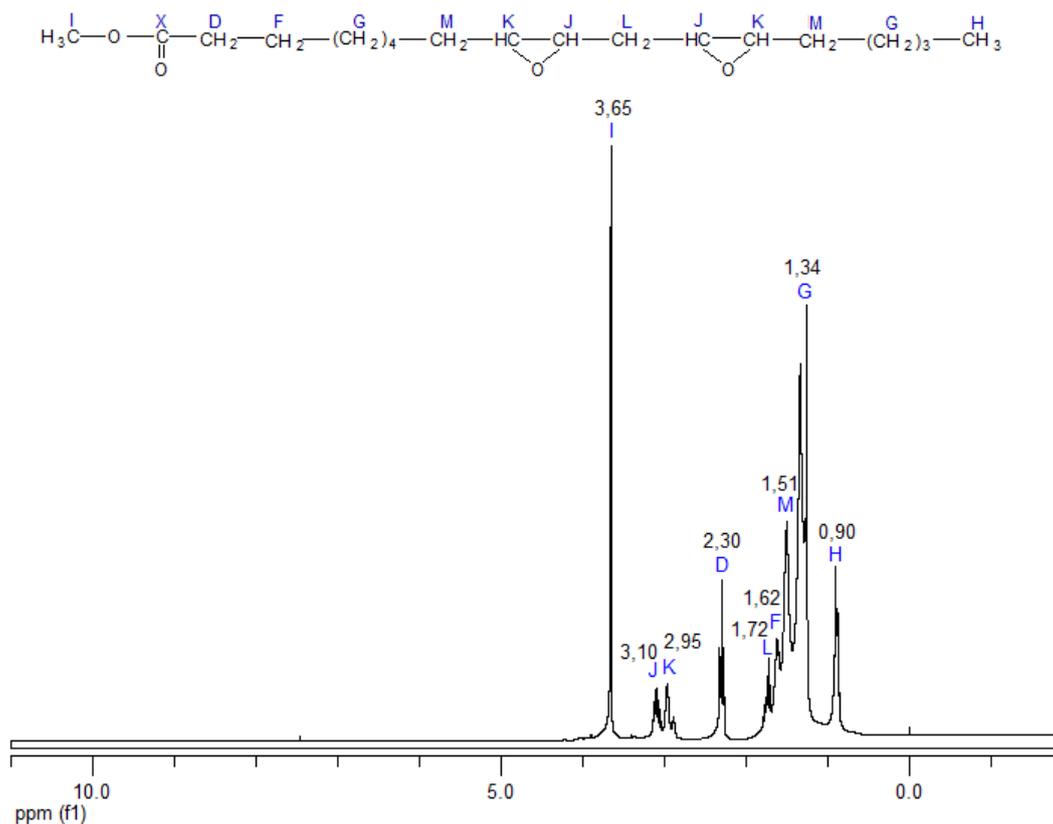


Figura 17. Espectro de RMN ^1H dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol, com indicações dos deslocamentos químicos.

A conversão das reações de epoxidação foi determinada através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio na região de duplas ligações através de ambos os espectros de RMN ^1H de metil-ésteres e epóxi-ésteres. É calculada também a seletividade das reações, já que a reação de epoxidação pode levar a formação de dióis pela abertura do anel epóxido. A partir das reações de epoxidação utilizadas neste trabalho são obtidas seletividade em torno de 90%. O espectro da Figura 17 mostra conversão igual a 100% devido ao total desaparecimento do deslocamento químico em $\delta = 5,3$ ppm (Pico A das Figuras 13 e 15) proveniente dos prótons de carbonos insaturados.

As equações usadas para os cálculos são mostradas abaixo:

- **Cálculo do Número de Ligações Duplas dos metil-ésteres do óleo de girassol^{9,75}:**

Neste caso o fator de normalização (**FN**) é obtido a partir da área dos picos referentes aos prótons dos grupos metila terminais das cadeias de metil-ésteres (Pico H da Figura 15).

$$FN = \frac{H}{3} \quad (4)$$

O número de ligações duplas iniciais é dada pela equação 5:

$$NDi = \frac{A/2}{FN} \quad (5)$$

Onde, **NDi** é o número médio de ligações duplas presente nos metil-ésteres e **A** é a área dos sinais dos hidrogênios das duplas ligações. O NDi calculado para os metil-ésteres do óleo de girassol foi igual a 1,4.

- **Cálculo do Número de ligações duplas no espectro dos epóxi-ésteres⁷⁵:**

O fator de normalização é obtido a partir da área dos picos dos grupos metila terminais das cadeias de epóxi-ésteres (Pico H da Figura 17), conforme equação 4.

O número de ligações duplas que restaram no espectro dos epóxi-ésteres ou número de ligações duplas finais é:

$$NDf = \frac{A/2}{FN} \quad (6)$$

Onde, **NDf** é o número de ligações duplas restante nas cadeias de epóxi-ésteres.

- **Cálculo da percentagem de conversão da reação de epoxidação⁷⁵:**

$$Conversão(\%) = \frac{NDi - NDf}{NDi} \times 100 \quad (7)$$

Onde, **NDi** é o número de ligações duplas nas cadeias de metil-ésteres e **NDf** é o número de ligações duplas que restaram nestas cadeias após a reação de epoxidação.

▪ **Cálculo da percentagem de epoxidação⁷⁵:**

Como as reações de epoxidação podem levar a formação de subprodutos a partir da abertura do anel epóxido é importante calcular a percentagem de grupos epóxidos formados, conforme equação 8.

$$Epóxido (\%) = \frac{[(K + J)/2]}{FN \times NDi} \times 100 \quad (8)$$

Onde, **K** e **J** são as áreas dos sinais de hidrogênios dos grupos epóxidos, indicadas na Figura 17.

▪ **Cálculo da Seletividade da reação de epoxidação (%)**

A seletividade das reações de epoxidação foi obtida dividindo-se a percentagem de grupos epóxido formados pela percentagem de conversão das duplas ligações nas reações de epoxidação e multiplicando-se este valor por 100.

$$Seletividade (\%) = \frac{Epóxido (\%)}{Conversão (\%)} \times 100 \quad (9)$$

Ainda no espectro da Figura 17 referente aos epóxi-ésteres do óleo de girassol, observa-se o desaparecimento dos sinais em $\delta = 2,03$ ppm (Pico E das Figuras 13 e 15) e $\delta = 2,77$ ppm (Picos C das Figuras 13 e 15) referentes aos prótons alílicos. O aparecimento dos picos em $\delta = 3,10$ e $\delta = 2,95$ ppm (Picos J e K, respectivamente) se deve aos prótons do anel epóxido. Os picos em $\delta = 1,72$ e $\delta = 1,51$ ppm (Picos L e M) estão relacionados aos prótons de grupos metileno, ligados entre os grupos oxirânicos e ao lado dos grupos oxirânicos, respectivamente⁷⁷.

A Figura 18 mostra o espectro de RMN ¹³C dos epóxi-ésteres.

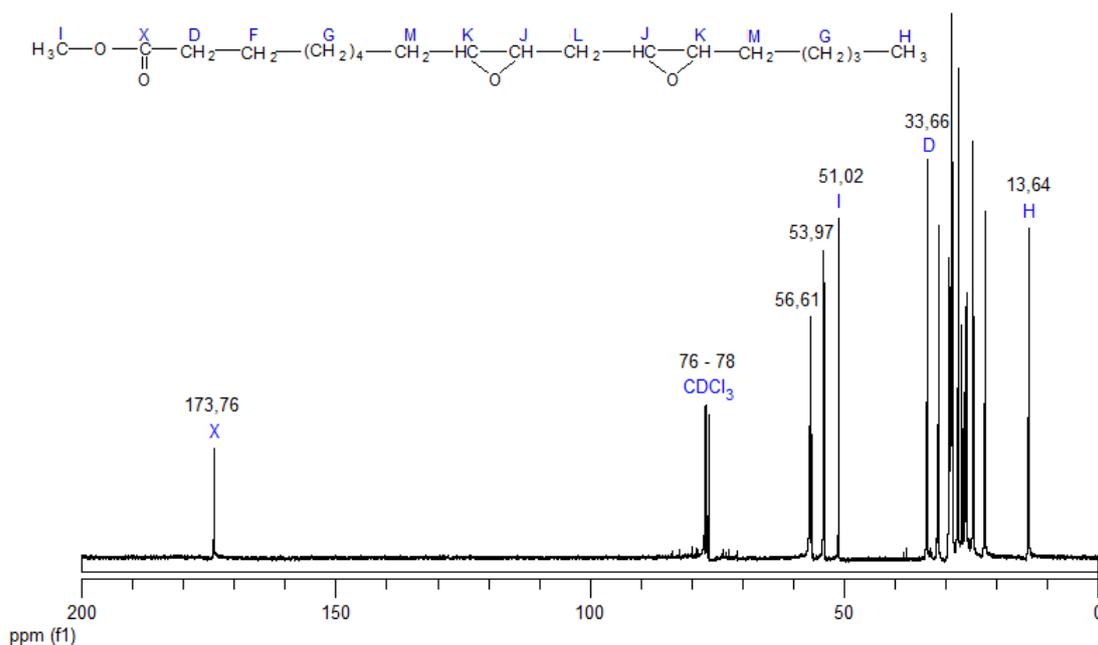


Figura 18. Espectro de RMN de ¹³C dos epóxi-ésteres, com indicações dos deslocamentos químicos.

No espectro de RMN de ¹³C dos ésteres epoxidados observa-se o desaparecimento dos sinais em $\delta = 127 - 130$ ppm referentes aos carbonos insaturados, indicando que as duplas ligações foram convertidas completamente. Os carbonos dos anéis epóxidos são observados em $\delta = 53 - 57$ ppm. Entre $\delta = 70 - 90$ ppm (próximos aos picos de CDCl₃) surgem sinais de pouca intensidade devido aos carbonos de grupos HC- ligados ao grupamento hidroxila⁷⁸ indicando abertura de alguns grupos oxirânicos e formação de dióis. Os demais deslocamentos químicos são os mesmos observados no espectro dos metil ésteres de ácidos graxos.

Com a finalidade de confirmar os deslocamentos químicos dos espectros de RMN dos epóxi-ésteres foi produzido o espectro de HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence) destes produtos. O HMQC é um tipo de espectro bidimensional de RMN que permite a correlação dos núcleos de ¹³C com os hidrogênios a eles diretamente ligados. Partindo-se de um pico referente a um dado carbono, ao traçar uma linha vertical até encontrar um pico cruzado e a partir dele traçar uma linha horizontal podem-se encontrar os deslocamentos químicos dos prótons a eles diretamente ligados. A Figura 19 mostra o espectro de HMQC dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol.

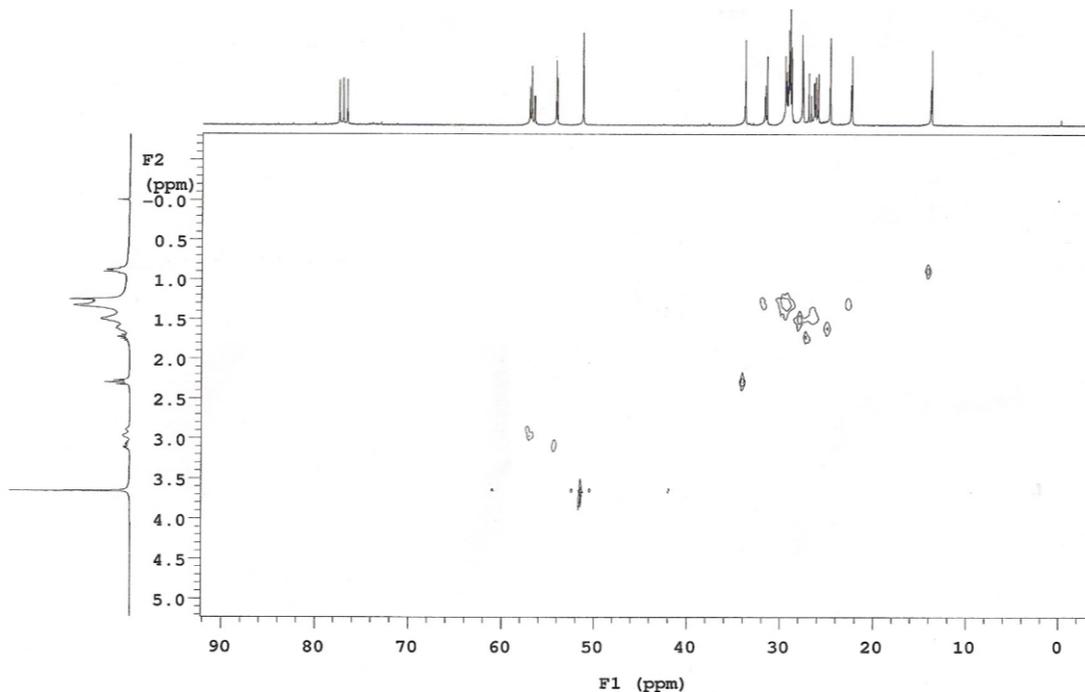


Figura 19. Espectro de HMQC dos epóxi-ésteres derivados do óleo de girassol. No eixo F_1 são mostrados os deslocamentos químicos dos carbonos e no eixo F_2 os deslocamentos químicos dos prótons.

O espectro da Figura 19 é importante, neste caso, já que os triglicerídeos do óleo de girassol possuem uma distribuição de diferentes ácidos graxos, conforme indicado na Tabela 2. A partir da Figura 19 pode-se observar que os carbonos de grupos metila terminais das cadeias de epóxi-ésteres ($\delta = 13,64$ ppm) se correlacionam com os hidrogênios em $\delta = 0,90$ ppm. Os hidrogênios na região entre $\delta = 1,30 - 1,70$ ppm se correlacionam com os carbonos com deslocamento químico entre $\delta = 22$ e 32 ppm, os quais são de grupos CH_2 internos das cadeias. Nesta região é observado um conjunto de linhas cruzadas no interior do espectro tornando difícil a correlação individual dos sinais. Observa-se que o carbono cujo sinal aparece em $\delta = 33,66$ ppm está diretamente ligado aos hidrogênios em $\delta = 2,30$ ppm. O carbono em $\delta = 51,02$ ppm, devido aos grupos metila de ésteres, está correlacionado com os prótons de sinais em $3,65$ ppm. Os carbonos em $\delta = 53,82$ e $53,97$ ppm estão correlacionados aos prótons em $\delta = 3,10$ ppm e os carbonos entre $\delta = 56,27$ e $56,80$ ppm estão correlacionados aos prótons em $\delta = 2,90 - 3,00$ ppm. Estes últimos sinais são atribuídos aos grupos epóxidos. No

eixo F_1 referente aos carbonos pode-se observar vários sinais devido aos grupos epóxidos. Este conjunto de sinais é explicado pela presença de cadeias com um único anel epóxido e de cadeias com dois grupos epóxidos derivadas dos ácidos oléico e linoléico presentes na estrutura do triglicerídeo do óleo de partida. Estes dados estão de acordo com as discussões anteriores para os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos epóxi-ésteres, mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

As reações de formação dos metil-ésteres, epoxidação e posterior abertura do anel epóxido também foram acompanhadas por análises de FTIR. O espectro de infravermelho do metil-éster e do epóxi-éster são mostrados na Figura 20.

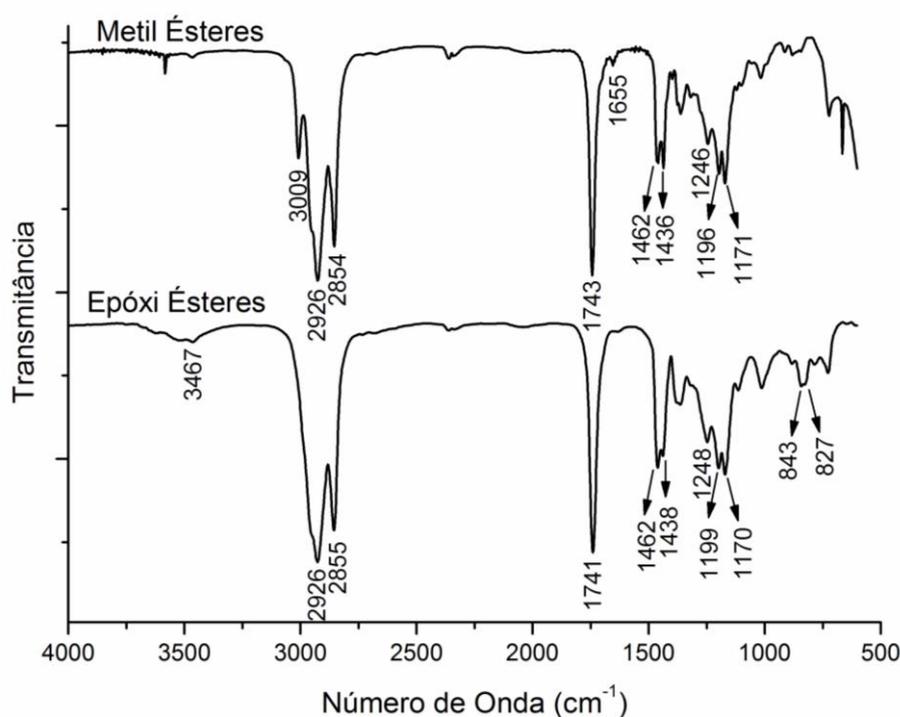


Figura 20. Espectro de Infravermelho do metil-éster e do epóxi-éster obtidos a partir do óleo de girassol.

No espectro de infravermelho do metil-éster observa-se as absorções em 3009 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} , referentes às vibrações de deformação axial de $=\text{C}-\text{H}$ e de $\text{C}=\text{C}$, respectivamente. A banda fraca em 1.655 cm^{-1} é característica de duplas ligações *cis* - dissustituídas. No espectro do epóxi-éster observou-se o desaparecimento destas duas bandas em 3.009 cm^{-1} e 1.655 cm^{-1} indicando

que ocorreu conversão total das duplas ligações⁷⁹. Além disso, o aparecimento de duas bandas, em 827 e 843 cm^{-1} , características da vibração do anel epóxido, confirmam que ocorreu epoxidação das duplas ligações⁸⁰. Uma pequena absorção em 3467 cm^{-1} , característica da ligação O-H, indica abertura residual do anel epóxido, confirmada pelo espectro de RMN ^{13}C .

A banda de absorção intensa em aproximadamente 1.742 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos. Esta banda não varia muito de posição, é muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho. A carbonila é associada à função éster devido às absorções de deformação axial de C-O na região entre 1.300 e 1.100 cm^{-1} . Esta região, compreendida entre 1.300 e 1.100 cm^{-1} , apresenta um padrão com três bandas, sendo a banda de maior frequência a mais intensa, o que é característico dos ésteres de metila derivados de ácidos graxos de cadeia longa⁸⁰. Nos ésteres obtidos neste trabalho, estas bandas estão em 1.171, 1.196 e 1.246 cm^{-1} . Os espectros dos ésteres epoxidados, dos oligoésteres e poliésteres obtidos a partir dos ésteres também mantêm este mesmo conjunto de bandas, indicando que as reações se deram pela abertura do anel epóxido e não pelas extremidades das cadeias.

A Figura 21 mostra, através de espectros de infravermelho, a abertura dos anéis epóxidos e a inserção do anidrido dentro das cadeias dos produtos finais.

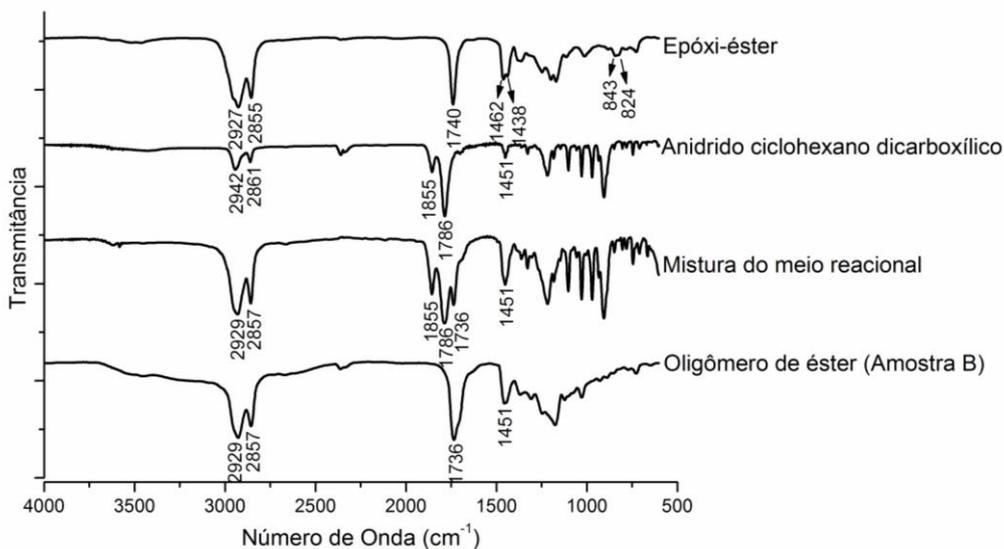


Figura 21. Espectros de infravermelho dos substratos usados nas reações de abertura do anel epóxido em comparação com uma amostra de oligômero de éster sintetizada de acordo com a Tabela 3 (amostra B), a qual é um dos produtos finais.

O espectro da mistura do meio reacional (mostrado na Fig. 21) foi obtido a partir da mistura de éster epoxidado e anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico, antes da reação. A mistura não sofreu aquecimento e nem foi adicionada trietilamina, a qual é o iniciador da reação.

As absorções entre 3.000 e 2.840 cm^{-1} presentes em todos os espectros obtidos correspondem à deformação axial de C-H.

No espectro de infravermelho do éster epoxidado observa-se em 1.462 cm^{-1} e em 1.438 cm^{-1} duas das vibrações de deformação angular de grupamentos de C-H alifático. No espectro do anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico aparece, nesta região, uma única banda de intensidade fraca em 1.451 cm^{-1} devido à deformação angular de C-H do grupamento do anel ciclohexano presente na cadeia do anidrido. O espectro de infravermelho da mistura do meio reacional (epóxido + anidrido) mostra, nesta região, uma única banda mais larga em relação ao anidrido puro com centro em 1.451 cm^{-1} , devido à sobreposição das absorções referentes aos grupos C-H alifáticos do éster epoxidado e de C-H do grupamento ciclohexano do anidrido usado. Esta mesma banda também é observada em todos os produtos finais obtidos,

apresentados na Tabela 3, indicando que houve a abertura do grupo C(=O)-O-C(=O) do anidrido, evidenciado pela presença do grupamento ciclohexano dentro das cadeias dos produtos finais.

Os anidridos de ácidos carboxílicos têm duas bandas de deformação axial na região da carbonila em consequência dos modos de deformação axial simétrico e assimétrico de C=O. O anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico, o qual é cíclico absorve em 1.855 e 1.786 cm^{-1} . A banda de menor frequência é a mais intensa. O desaparecimento destas duas bandas no espectro dos produtos finais é outra evidência da abertura do grupo (O=)C-O-C(=O) do anidrido. A banda da carbonila em 1740 cm^{-1} , no caso dos epóxi-ésteres se desloca para 1736 cm^{-1} nos produtos finais, devido ao novo ambiente químico. Os espectros de infravermelho nos permitem afirmar isso porque as bandas provenientes dos modos de deformação axial de C-H e de C=O, permanecem razoavelmente fixas nos espectros, independente das possíveis interações. Então, como foi observado, as mudanças nos contornos das bandas de absorção e suas posições exatas revelam detalhes importantes da estrutura⁸⁰.

Além disso, o desaparecimento das bandas em 824 e em 843 cm^{-1} (características dos grupos oxirânicos) nos espectros da amostra B, observado na Figura 21, e nos demais produtos finais obtidos, mostrados na Figura 22, indica que a adição do anidrido às cadeias de epóxi-ésteres ocorre a partir da abertura do anel epóxido.

5.2 Caracterização dos produtos obtidos das reações de abertura do anel epóxico

Neste trabalho foram obtidos oligômeros de ésteres e poliésteres a partir de reações de abertura do anel epóxico. Os materiais foram obtidos a partir de diferentes frações molares dos epóxi-ésteres (EE) derivados do óleo de girassol, da resina 1,4- butanodiol diglicidil éter (BDGE) e de trietilamina (TEA), na presença do anidrido cis-1,2-ciclohexano dicarboxílico, conforme mostra a Tabela 3.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos através das análises de Cromatografia por Exclusão de Tamanho.

Tabela 4. Massa Molecular e polidispersidade das amostras obtidas a partir da abertura do anel epóxico.

Amostra	Mw (Daltons)	Polidispersidade
A	3.844	1,70
B	5.329	1,70
C	6.233	1,70
D	9.652	2,00
E	13.535	1,86
F	Reticulada	-
G	Reticulada	-

A partir da análise da Tabela 4 e comparando os resultados com as composições usadas para a síntese das amostras (Tabela 3), podemos observar que a presença de BDGE aumenta a capacidade de ligações entre moléculas gerando um aumento na massa molar. O BDGE é mais reativo do que os epóxi-ésteres produzidos neste trabalho por terem os grupos epóxidos terminais nas cadeias e, dessa forma são menos impedidos, favorecendo o crescimento das cadeias. As amostras F e G foram sintetizadas com uma maior quantidade de BDGE ($X_{BDGE} = 0,066$) possuem um elevado grau de reticulação, quando comparadas às demais amostras. Isso é verificado pela incapacidade dessas amostras se dissolverem em solventes polares e

apolares. As amostras F e G diferem apenas na quantidade de trietilamina adicionada para iniciar a reação, a qual é $2,0 \cdot 10^{-3}$ e $8,5 \cdot 10^{-3}$, respectivamente. Além disso, a partir da comparação da amostra A com a amostra B e da amostra C com a amostra D, podemos observar que o aumento da fração molar de trietilamina de $2,0 \cdot 10^{-3}$ para $8,5 \cdot 10^{-3}$ também gera um aumento na massa molar. Esse aumento na massa molar é devido à capacidade da trietilamina em formar estruturas instáveis, como COO^- , pelo seu ataque aos grupos oxirânicos, conforme indicado na Figura 6. Um aumento destes grupos instáveis, obtido a partir da adição de maior quantidade de trietilamina ao sistema, também favorece a propagação das reações e, dessa forma, o crescimento das cadeias.

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho dos produtos finais obtidos a partir dos materiais de partida, conforme mostrado na Tabela 3.

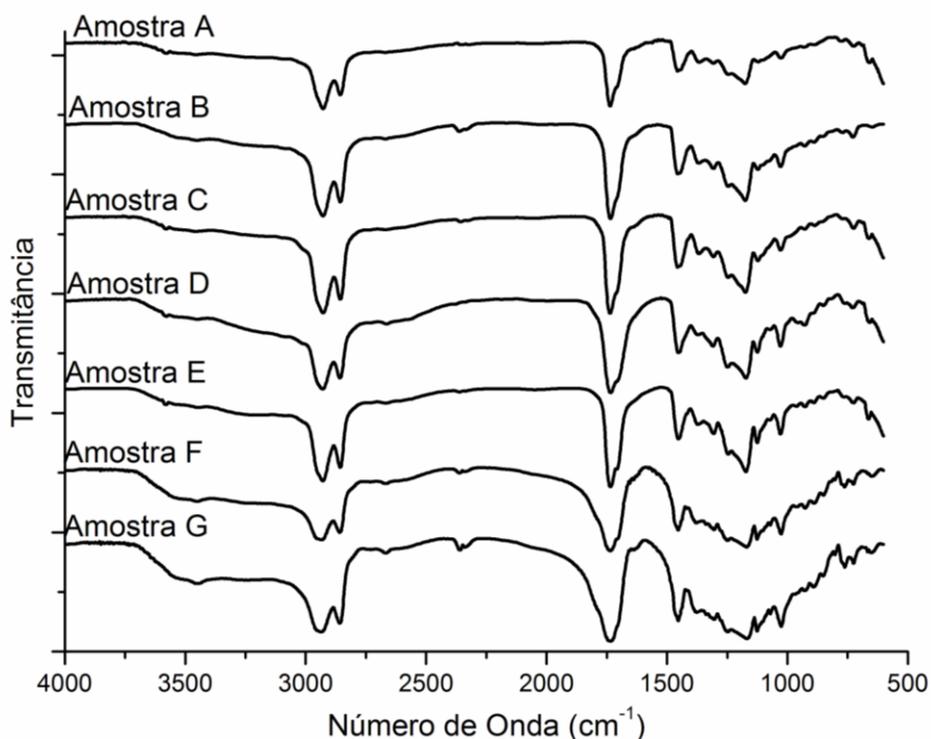


Figura 22. Espectro de Infravermelho dos produtos obtidos, conforme Tabela 3.

Ao comparar os espectros de infravermelho dos produtos obtidos com diferentes composições (diferentes quantidades da resina 1,4- butanodiol diglicidil éter e em duas frações molares de trietilamina), conforme especifica a

Tabela 3, podemos observar que todas as amostras apresentam os mesmos grupos funcionais, já que os espectros são muito semelhantes. Dessa forma, todos os comentários feitos para o espectro de infravermelho da Amostra B, na Figura 21, são válidos para todas as demais amostras.

Nos espectros das Amostras F e G da Figura 22, observa-se uma banda larga, mas não intensa, em aproximadamente 3.450 cm^{-1} , região característica de deformação axial de O-H. Uma possível explicação para a maior quantidade de grupos O-H presentes nas cadeias destas amostras é o grau de reticulação, o qual é maior que as demais, com maior impedimento estérico e menor mobilidade das cadeias, levando os grupos -O^- finais a absorverem um hidrogênio ácido. As propriedades térmicas desses materiais serão discutidas adiante.

A Figura 23 mostra o espectro de RMN ^1H da amostra A, com indicações dos deslocamentos químicos.

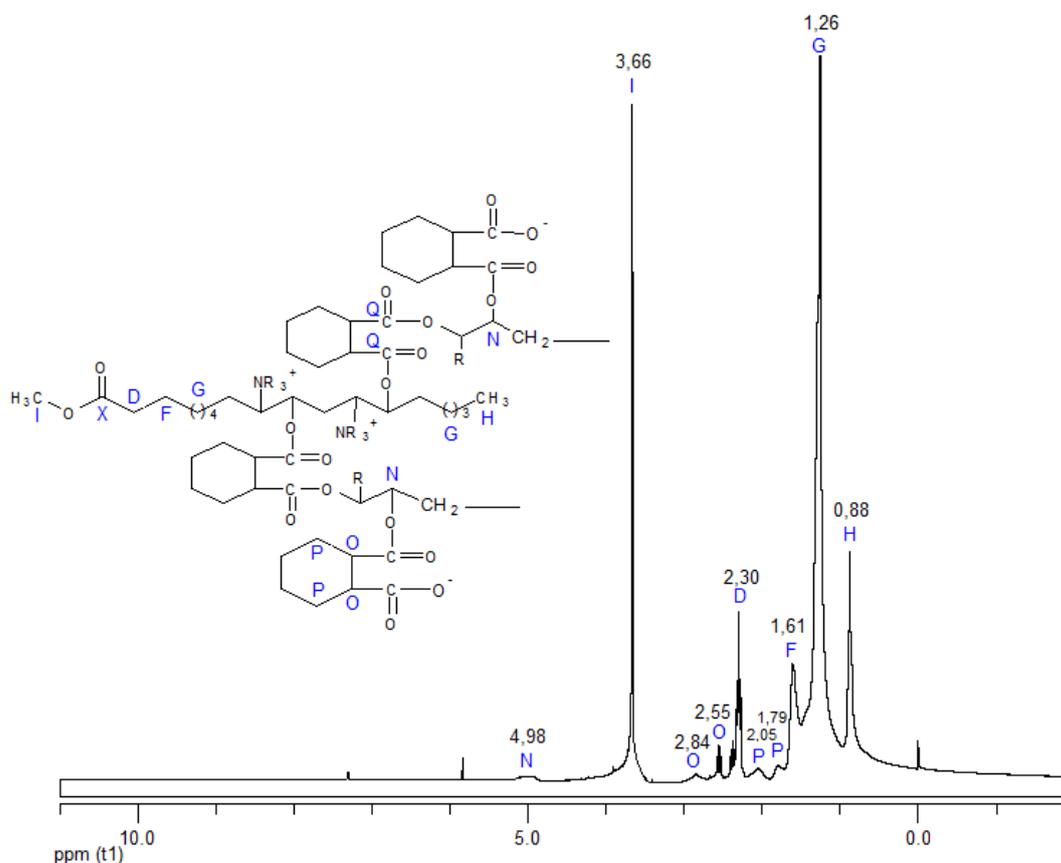


Figura 23. Espectro de RMN ^1H da Amostra A.

No espectro da Figura 23 observa-se o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,95 - 3,10$ ppm referentes aos prótons dos grupos oxirânicos, indicando que

ocorreu abertura de todos os anéis epóxidos presentes nas cadeias. Observam-se também o desaparecimento dos sinais em $\delta = 1,51$ e $1,72$ ppm, presentes no espectro dos epóxi-ésteres (Figura 17) que estão relacionados com os prótons de grupos $-\text{CH}_2$ ligados aos anéis oxirânicos. O pico H em $\delta = 0,88$ ppm é devido aos grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos do óleo de girassol. Os sinais em $\delta = 1,26, 1,61, 2,30$ ppm são os mesmos observados nas cadeias de metil-ésteres de ácidos graxos e se devem a grupos $-\text{CH}_2$ internos. Em $\delta = 3,66$ ppm observa-se os prótons de grupos $-\text{CH}_3$ do grupamento éster, como também é observado nos espectros dos metil-ésteres e seus derivados epóxi-ésteres.

O sinal dos hidrogênios em $\delta = 4,98$ ppm (Pico N) é referente aos grupos $-\text{CH}$ das cadeias de metil-ésteres ligados ao anidrido, conforme sugerido no mecanismo da Figura 6, indicando a clivagem do anel epóxido e a adição do anidrido a cadeia do produto, formando, assim, uma ligação éster interna. Observa-se também o aparecimento dos sinais em $\delta = 2,55$ e $2,84$ ppm (Picos O) e em $\delta = 1,79$ e $2,05$ ppm (Picos P) dos grupos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente, do anel ciclohexano do anidrido adicionado às cadeias de éster⁸¹, conforme mostra a estrutura química da Figura 23. A Figura 24 mostra o espectro de RMN ^{13}C da Amostra A, com indicações dos deslocamentos químicos.

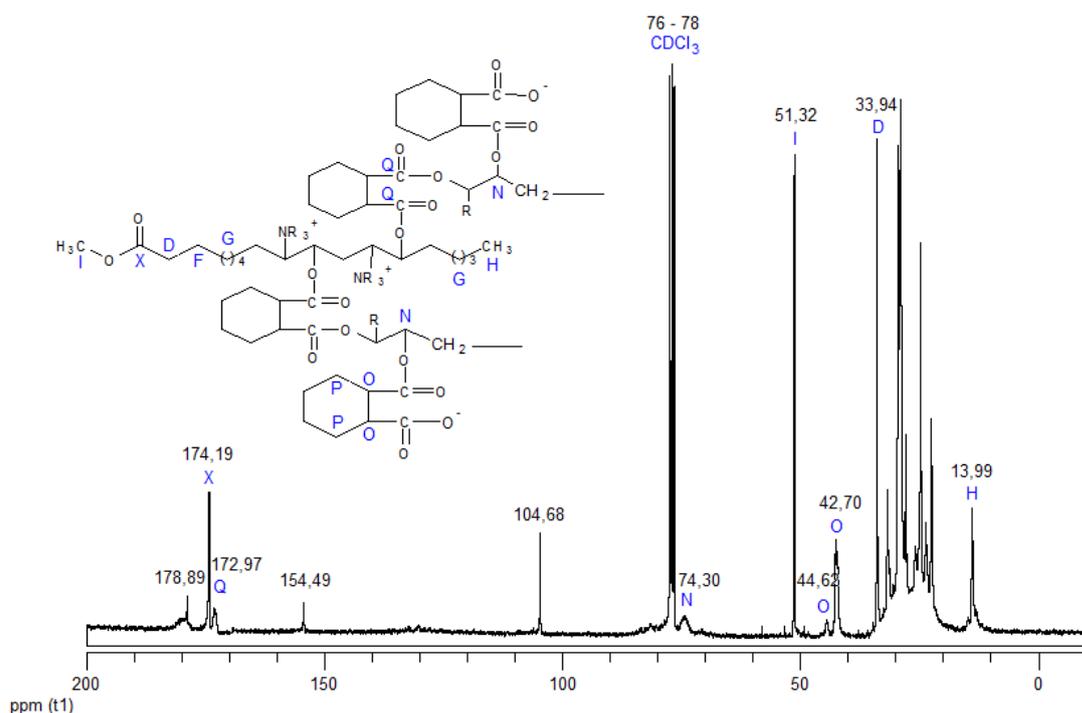


Figura 24. Espectro de RMN de ¹³C da Amostra A.

Na Figura 24, observa-se o desaparecimento dos sinais entre $\delta = 53 - 57$ ppm referentes aos carbonos de grupos epóxi, terminando por confirmar a abertura dos anéis oxirânicos. O pico H em $\delta = 13,99$ ppm são de grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos do óleo de girassol. Entre $\delta = 21$ e 34 ppm observa-se os carbonos de grupos CH₂ internos das cadeias e o sinal em $51,32$ ppm é devido a carbonos de grupos CH₃ ligados ao grupamento éster, o qual também é observado nos espectros dos metil-ésteres e epóxi-ésteres.

O pico N ($\delta = 74,30$ ppm) é de carbonos dos grupos -CH ligados à -OC(=O)R. Nesta mesma região aparece o deslocamento de carbonos de grupos -CH ligados a hidroxila (HC-OH), como mostra o espectro de ¹³C dos epóxi ésteres, indicando que nesta região há sobreposição das absorções destas duas espécies de carbono. A região compreendida entre $\delta = 20-34$ ppm é atribuída aos carbonos dos grupos CH₂ internos, incluindo alguns carbonos do anel ciclohexano. A presença do pico em $\delta = 51,32$ ppm referente ao carbono da metila terminal do grupamento éster, presente no espectro dos metil-ésteres, confirma que as reações nas cadeias dos epóxi-ésteres se deram pela abertura dos anéis epóxidos e não através do grupamento éster dos extremos das cadeias. O desaparecimento dos picos em $\delta = 53 - 57$ ppm referentes ao anel oxirânico, termina por confirmar a abertura do anel epóxido.

Os picos em $\delta = 42,70$ e em $\delta = 44,62$ ppm (Picos O) são devidos aos carbonos terciários (CH) do grupamento ciclohexano ligados diretamente aos grupos éster internos⁸¹. Na região entre 170 e 180 ppm observam-se três picos, sendo o pico em $\delta = 172,97$ ppm devido aos carbonos de grupamentos ésteres internos, que fazem a união entre as cadeias de anidrido e dos epóxi-ésteres; o pico em $\delta = 174,19$ ppm (Pico X) é devido ao carbono do grupo éster do final das cadeias de ésteres de ácidos graxos e o pico em $\delta = 178,89$ ppm é, provavelmente, devido aos grupos -COOH referentes aos anidridos terminais ligados às cadeias de oligômeros de ésteres.

As Figuras 25 e 26 mostram os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da amostra B, respectivamente.

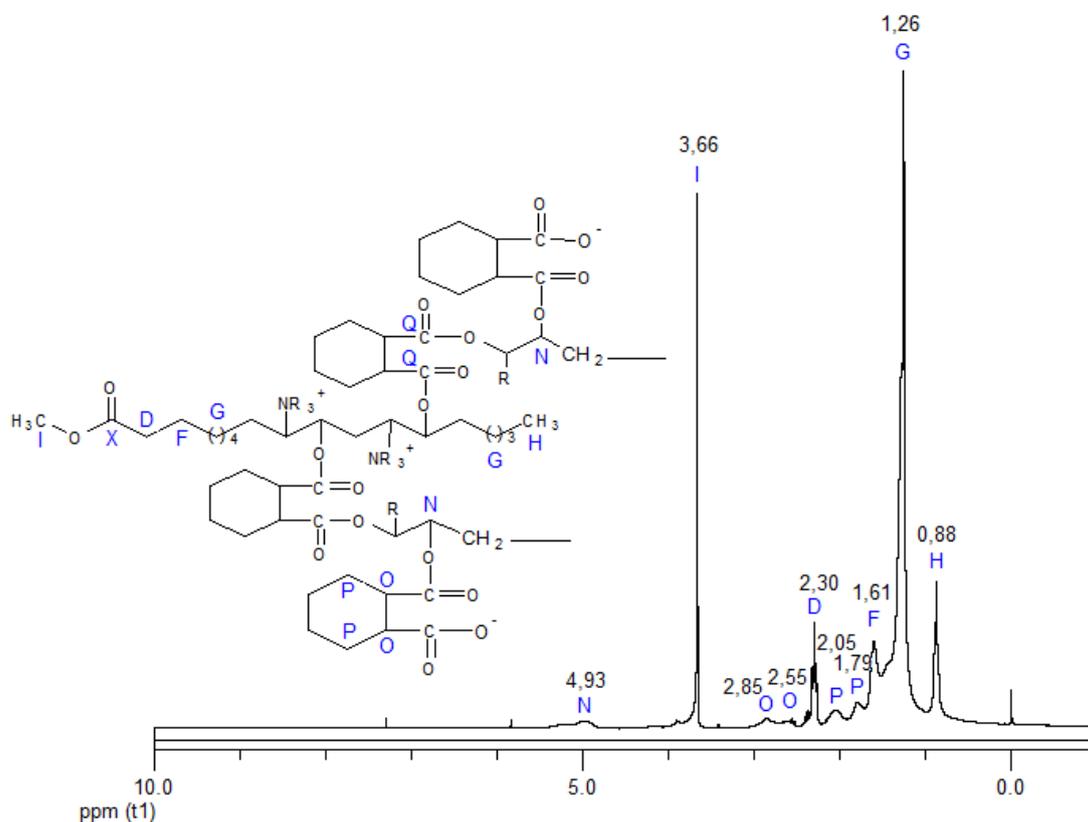


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H da Amostra B, com indicações dos deslocamentos químicos.

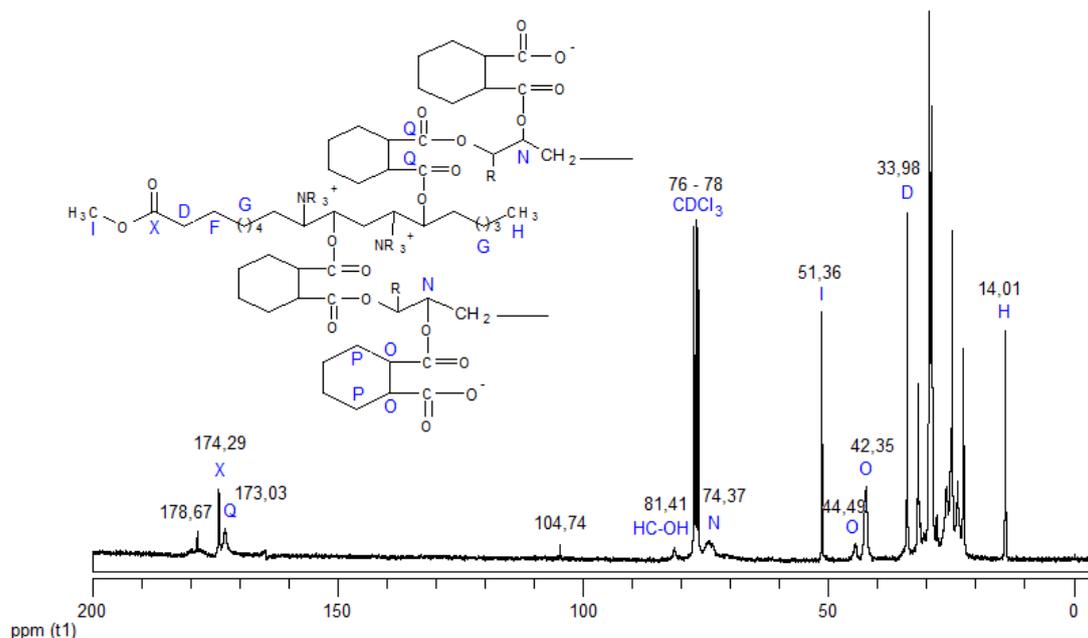


Figura 26. Espectro de RMN de ¹³C da Amostra B.

Podemos observar que ambas as amostras, A e B, apresentam os mesmos deslocamentos químicos de RMN, tanto nos espectros de ¹H como nos espectros de ¹³C, o que indica que apresentam os mesmos grupos funcionais.

A Figura 27 mostra o espectro de RMN ¹H da Amostra C, conforme Tabela 3.

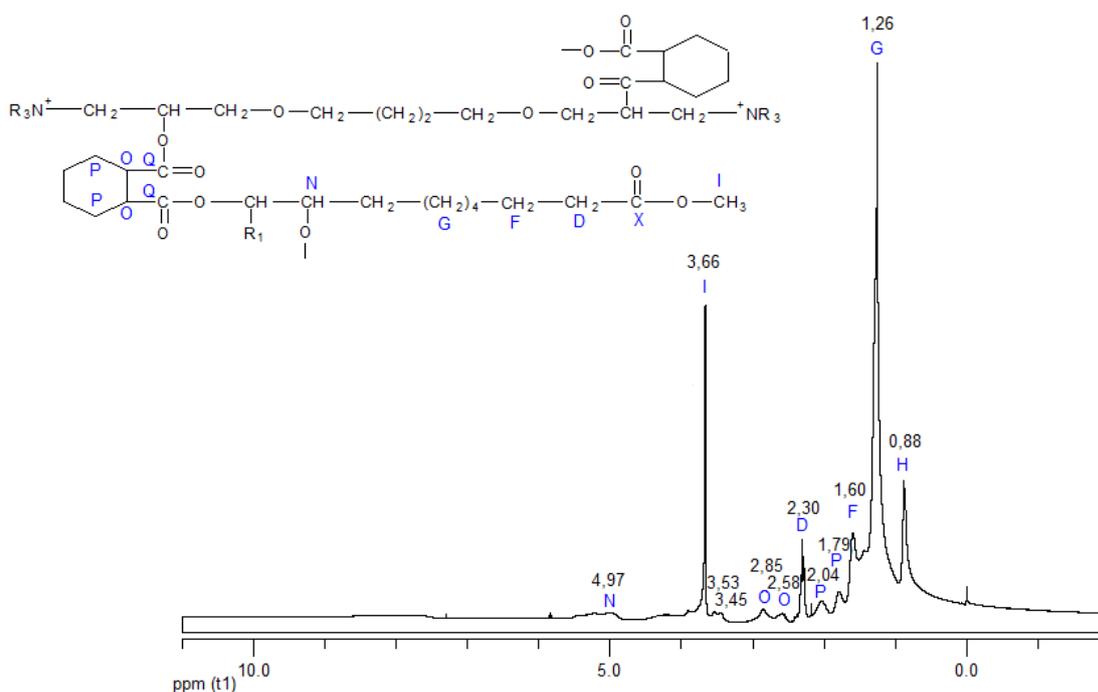


Figura 27. Espectro de RMN ¹H da Amostra C.

Conforme mostra Tabela 3, na composição para a síntese da amostra C foi adicionada a resina BDGE. Os picos em 3,53 e 3,45 ppm, que não aparecem nos espectros de RMN das amostras anteriores, são devidos aos prótons de grupos éter ($\text{H}_2\text{C-O-CH}_2$), os quais estão presentes nas cadeias de BDGE. Como nos espectros das demais amostras, observa-se o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,95 - 3,10$ ppm referentes aos prótons dos grupos oxirânicos.

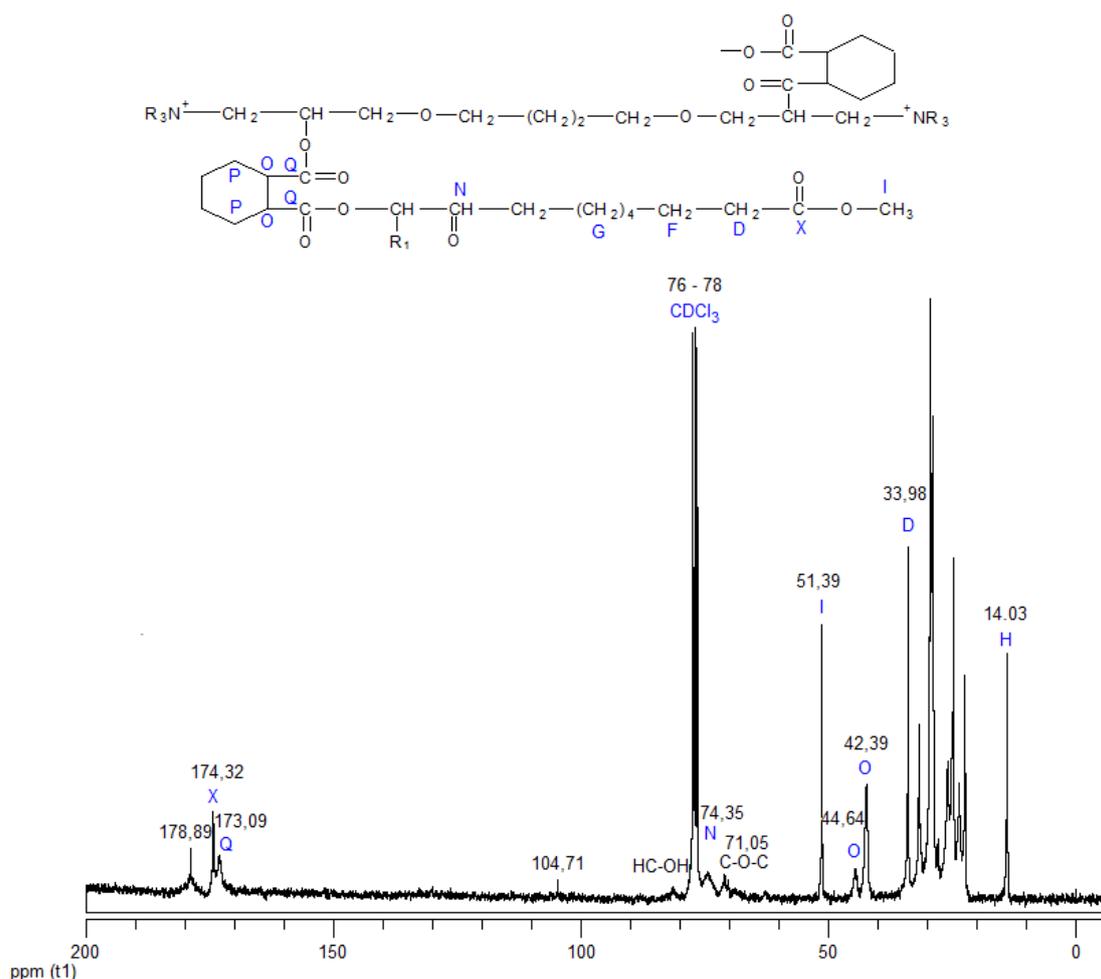


Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C da Amostra C.

Observa-se, no espectro da Figura 28, ausência de sinais entre 50 e 60 ppm de carbonos de grupos oxirânicos, indicando abertura do anel epóxido tanto das cadeias de metil-ésteres epoxidados quanto das cadeias da resina BDGE. Além dos deslocamentos químicos já mencionadas para os espectros de RMN ^{13}C as amostras A e B, observa-se um pico em $\delta = 71,05$ ppm,

referente aos carbonos de ligações éter (C-O-C), devido à adição da cadeia de BDGE ao produto. A pouca intensidade de absorção em $\delta = 71,05$ ppm é, provavelmente devido à pequena quantidade de BDGE ($X_{\text{BDGE}} = 0,033$) adicionada à reação de síntese da Amostra C.

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , respectivamente, da Amostra D, com indicações dos deslocamentos químicos.

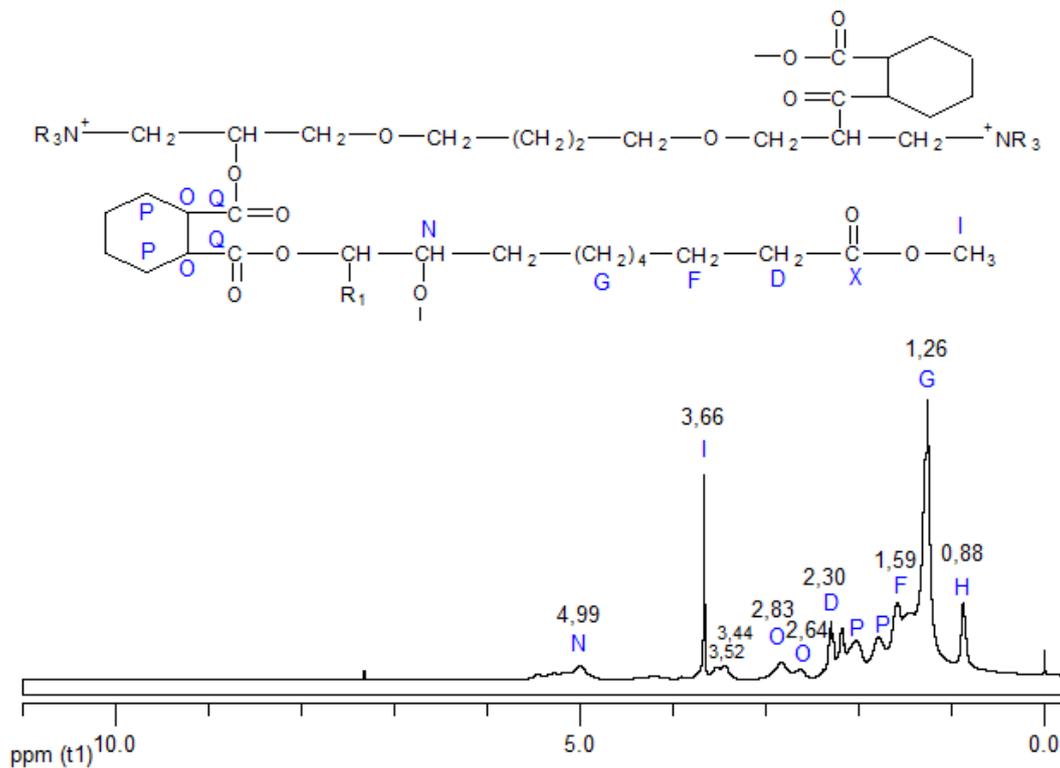


Figura 29. Espectro de RMN ^1H da Amostra D.

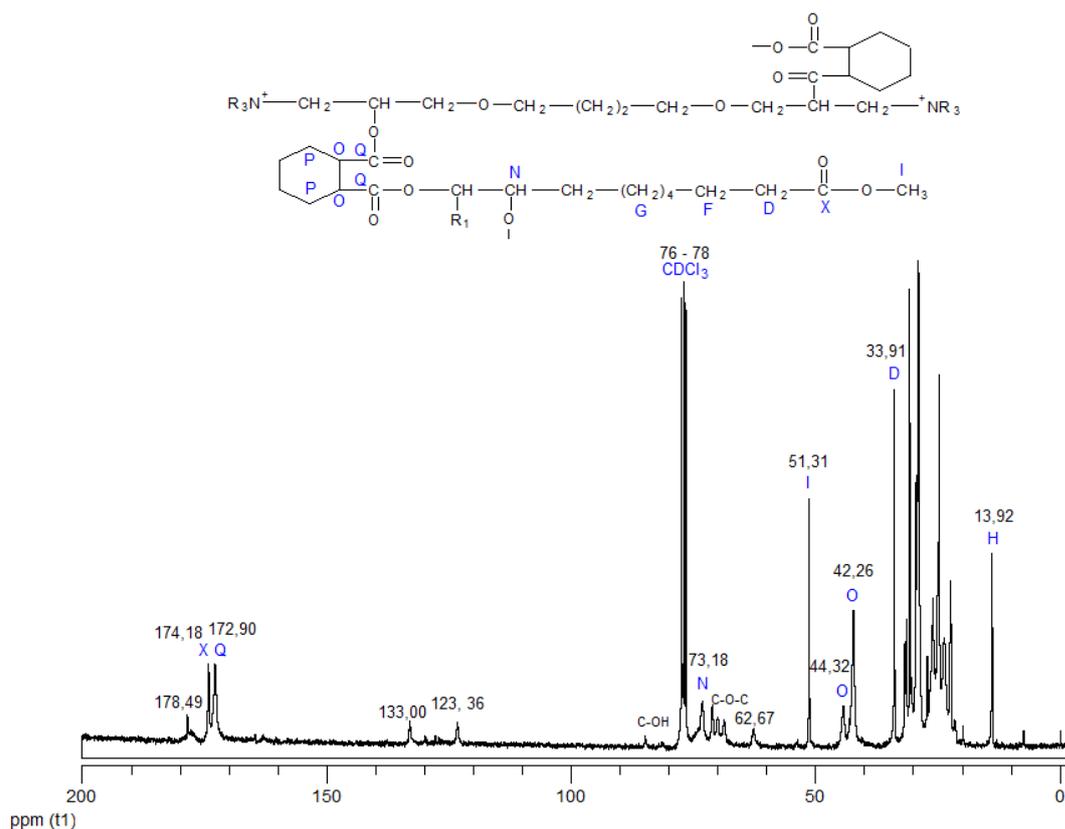


Figura 30. Espectro RMN ^{13}C da Amostra D.

Analisando os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da amostra D, podemos observar que na amostra há carbonos insaturados, devido à pequena intensidade em $\delta = 5,3$ ppm no espectro de prótons e a picos entre $\delta = 120 - 135$ ppm no espectro de ^{13}C . As duplas ligações observadas nos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para a amostra D são das cadeias de ésteres epoxidados, os quais não obtiveram conversão total das duplas ligações em grupos oxirânicos. Além disso, podemos observar que a amostra D possui os mesmos deslocamentos químicos da amostra C, ambas possuem a mesma quantidade de BDGE e diferem apenas na quantidade de trietilamina adicionada ao sistema.

Conforme indica a Tabela 3, a composição para a síntese da amostra E difere das anteriores devido à quantidade de BDGE ($X_{\text{BDGE}} = 0,050$). A fração molar de trietilamina usada foi de $8,5 \cdot 10^{-3}$. As Figuras 31 e 32 apresentam os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C da amostra E.

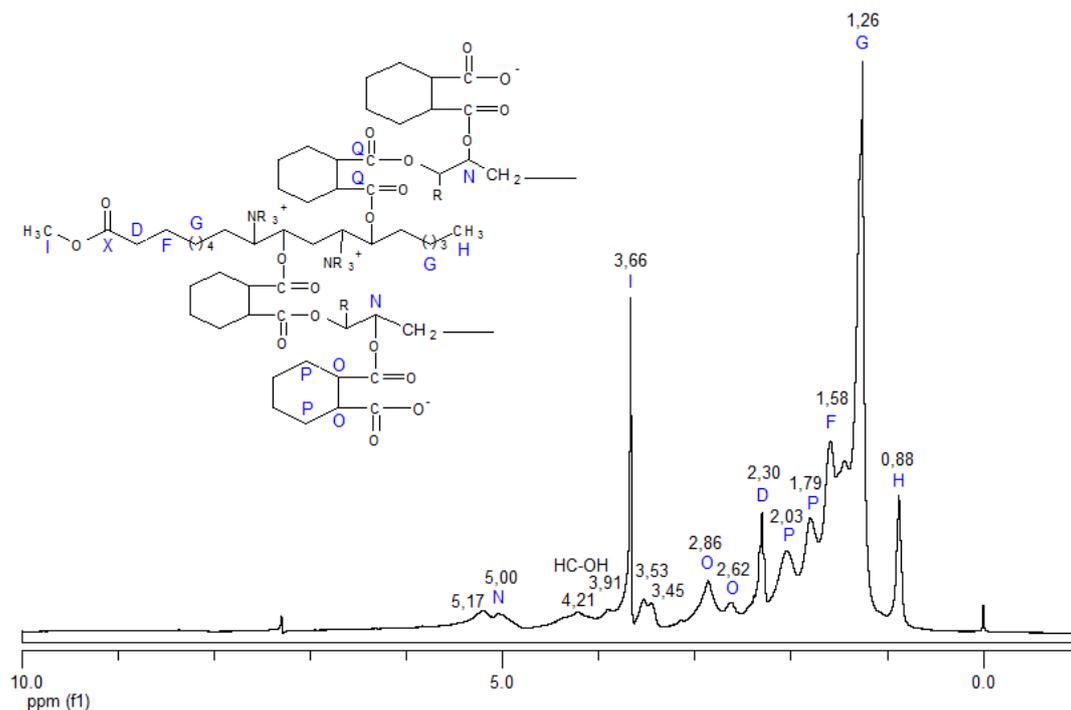


Figura 31. Espectro de RMN ^1H da amostra E.

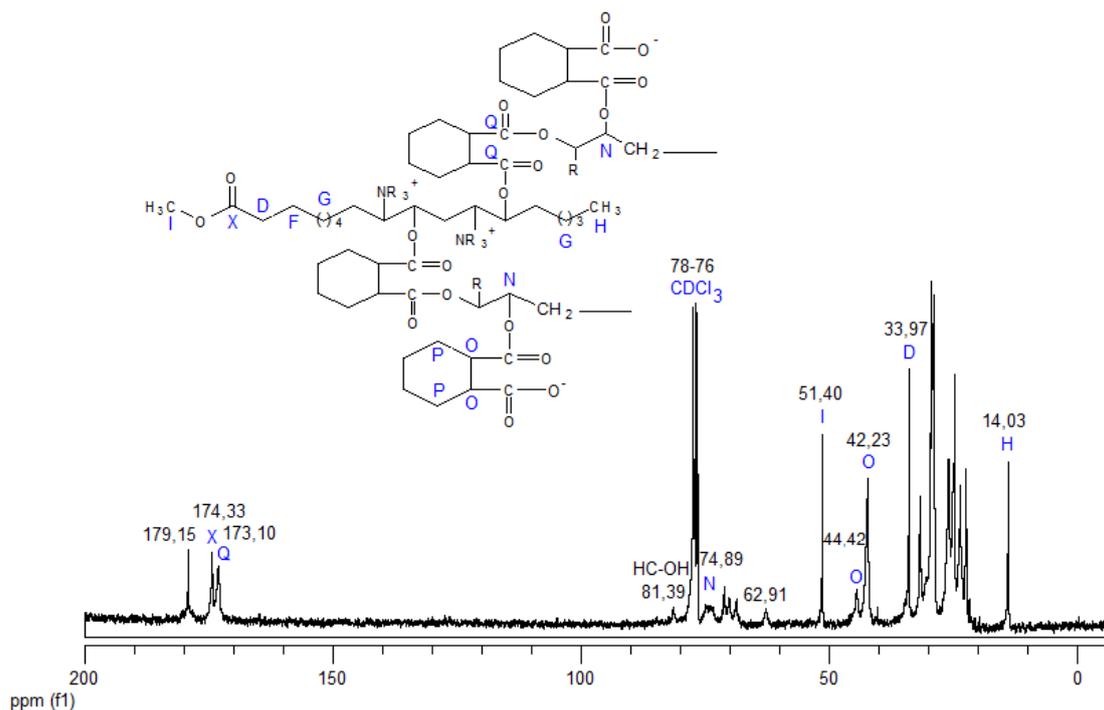


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C da amostra E.

O espectro de ^1H da amostra E apresenta um pico em $\delta = 5,17$ ppm. Este deslocamento químico não pode ser atribuído à insaturações, pois no espectro de ^{13}C da mesma não se observa absorções na região característica de carbonos insaturados ($\delta = 127\text{-}130$ ppm). Uma possível atribuição à este

pico deve-se a maior quantidade de BDGE usada para a síntese da amostra. Os anéis epóxidos do BDGE, assim como dos epóxi-ésteres produzidos, também sofrem a clivagem no meio reacional ligando-se ao anidrido e produzindo uma ligação éster interna. Uma maior quantidade de BDGE adicionada ao sistema permite a melhor visualização dos prótons de grupos C-H do BDGE que fazem a união ao anidrido formando uma ligação éster interna, conforme indicado na Figura 31. Isso pode ser confirmado pelo espectro de ^{13}C da mesma amostra (Figura 32). No espectro de ^{13}C o deslocamento químico referente a este grupo (Pico N em aproximadamente 74,89 ppm) apresenta, diferentemente das amostras anteriormente comentadas, um conjunto de dois picos. Este desdobramento do sinal pode ser outra evidência dos grupos CH do BDGE e dos grupos CH dos epóxi-ésteres ligados diretamente ao anidrido. O pico em $\delta = 5,00$ ppm é devido a grupos CH das cadeias de epóxi-ésteres que fazem uma ligação éster com o anidrido, conforme indicado na Figura 31.

Como nos espectros das demais amostras, observa-se o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,95 - 3,10$ ppm referentes aos prótons dos grupos oxirânicos. Os picos em 3,53 e 3,45 ppm são devidos aos prótons de grupos éter ($\text{H}_2\text{C-O-CH}_2$), os quais estão presentes nas cadeias de BDGE.

No espectro de RMN ^{13}C da amostra E observa-se ausência de sinais entre 50 e 60 ppm de carbonos de grupos oxirânicos dos epóxi-ésteres. Os carbonos dos grupos oxirânicos do BDGE são observados entre 44-55 ppm, os quais também não são observados no espectro da Figura 32, indicando abertura dos anéis epóxidos tanto das cadeias de metil-ésteres epoxidados quanto das cadeias da resina BDGE. Os picos em aproximadamente $\delta = 68,75 - 71,18$ ppm são provavelmente referentes aos carbonos de ligações éter (C-O-C), devido à adição da cadeia de BDGE ao produto.

Como nas demais amostras, observa-se três deslocamentos químicos entre 170 e 180 ppm, sendo o pico em $\delta = 173,10$ ppm devido aos carbonos de grupamentos ésteres internos, que fazem a união entre as cadeias de anidrido e dos epóxi-ésteres; o pico em $\delta = 174,33$ ppm (Pico X) é devido ao carbono do grupo éster do final das cadeias de ésteres de ácidos graxos e o pico em $\delta = 178,89$ ppm é, provavelmente, devido aos grupos -COOH referentes dos anidridos terminais ligados às cadeias de oligômeros de ésteres.

Ao compararmos os espectros de RMN das amostras conforme Tabela 3 podemos observar que são bastante semelhantes assim como seus infravermelhos, o que indica que possuem os mesmos grupos funcionais. No entanto estes materiais diferem quanto as suas massas molares e comportamento térmico. As amostras F e G não foram analisadas por RMN devido ao fato de serem insolúveis em solventes orgânicos polares e apolares.

A Figura 33 apresenta uma comparação entre os primeiros e os segundos aquecimentos das amostras obtidas a partir de análises de DSC.

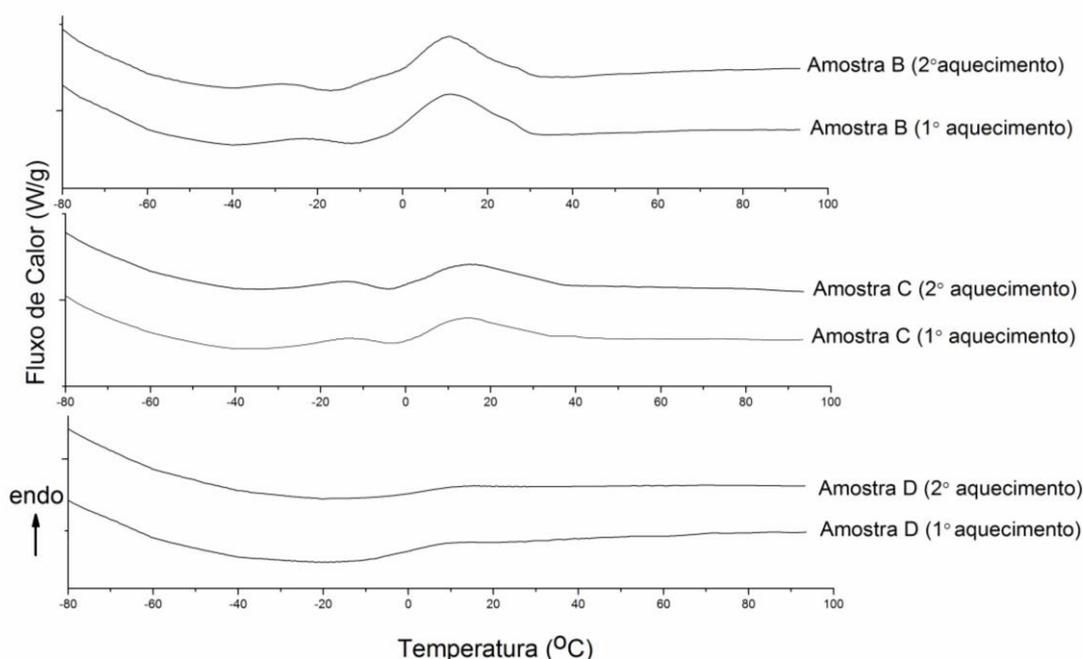


Figura 33. Comparação entre os primeiros e segundos aquecimentos das amostras B, C e D, com velocidades de aquecimento de 20 °C/min.

Na Figura 33 são apresentados os termogramas relativos aos dois aquecimentos sofridos pelas amostras B, C e D. Os dois aquecimentos foram realizados no mesmo intervalo de temperatura (-100 a 100°C). A estabilidade dos materiais formados é evidenciada pela reprodutibilidade das curvas de aquecimento, (1º e 2º aquecimentos) podendo-se concluir que, para o intervalo de temperatura estudado, não há reações de polimerização ocorrendo, perda de material volátil, assim como também não é observada a degradação do material.

A Figura 34 mostra os resultados obtidos do segundo aquecimento para as amostras analisadas. Os termogramas das Figuras 33 e 34 estão normalizados pela massa.

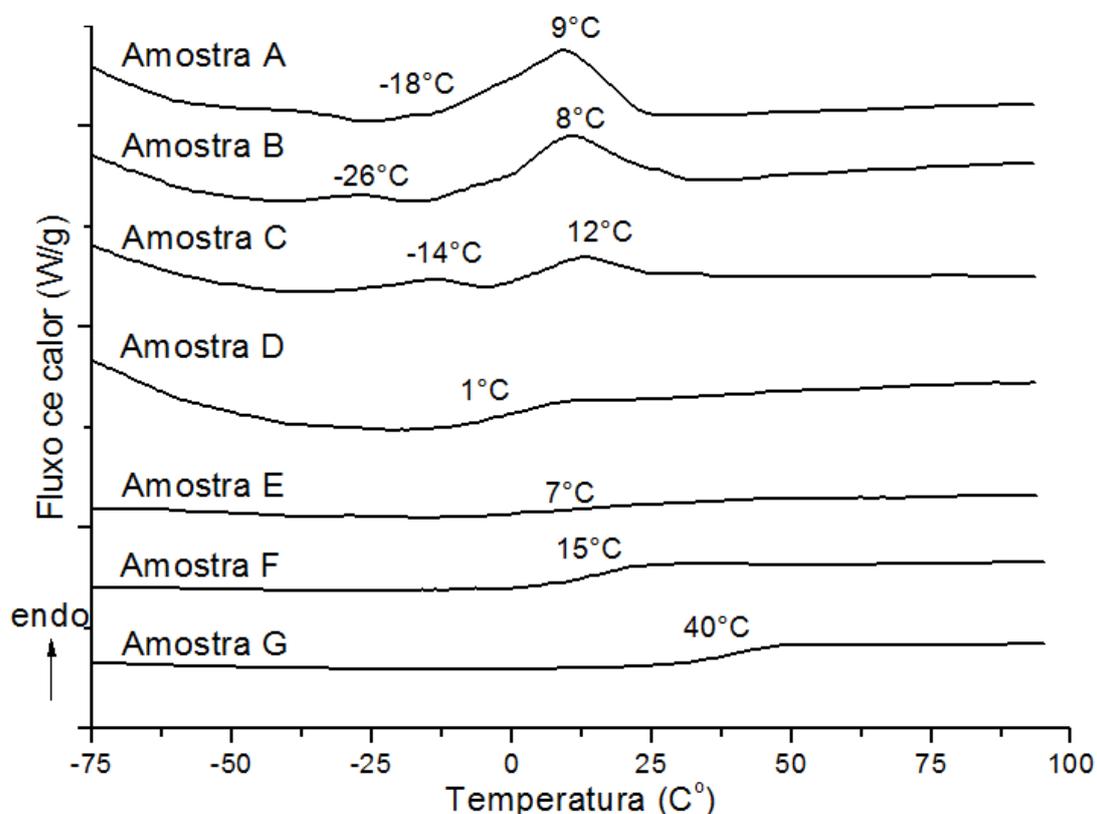


Figura 34. Termograma do segundo aquecimento das amostras finais obtidas, conforme Tabela 3.

Podemos observar dois comportamentos característicos para os sistemas estudados, podendo-se separar as amostras em dois grupos: o primeiro consiste das amostras A, B e C, e o segundo grupo das amostras D, E, F, e G.

Análise das curvas das amostras A, B e C:

As amostras A, B e C são caracterizadas por duas bandas largas endotérmicas, situada nas temperaturas de -18 e 9°C, para a amostra A, -26 e 8°C, para a amostra B e -14°C e 12°C, para a amostra C. Estas bandas poderiam ser interpretadas como relaxação das cadeias oligoméricas, no entanto, as bandas estão presentes tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento (como observado na Figura 33 para as amostras A, B e C). As

intensidades bem como a localização dessas bandas não se alteram do primeiro para o segundo aquecimento, indicando que pode se tratar de uma fusão de material parcialmente cristalizado.

Análise das curvas das amostras D, E, F, e G:

As amostras identificadas D, E, F, e G são caracterizadas por uma clara zona de transição de segunda ordem, a temperatura de transição vítrea, caracterizada por uma descontinuidade brusca na linha de base. O ponto de inflexão dessa descontinuidade está situado em 1°C, para amostra D, 15°C para amostra F e 40°C para amostra G. A amostra E apresentou uma descontinuidade da linha de base mais alargada menos intensa que as demais em aproximadamente 7°C. Valores crescentes na temperatura de transição de segunda ordem indicam uma diminuição da mobilidade das cadeias. O aumento da temperatura da transição vítrea é compatível com o aumento de massa molar dos sistemas estudados, na seqüência das amostras D, E, F e G, como indica a Tabela 4.

Dessa forma, como os picos endotérmicos estão relacionados com uma parcial organização das amostras, comparando as amostras A e B, as quais não possuem BDGE em sua composição, com a amostra C, a qual possui BDGE em sua composição, podemos ver que ao se adicionar uma pequena quantidade da resina BDGE a cristalinidade do material diminui. Isto ocorre porque o BDGE aumenta os pontos de reticulação, diminuindo a capacidade do material em formar estruturas organizadas.

Comparando as amostras C e D, as quais possuem a mesma quantidade de BDGE, que diferem na quantidade de trietilamina adicionada ao sistema, podemos observar que uma maior fração de trietilamina também diminui a cristalinidade do material. Isso se deve à maior quantidade de estruturas instáveis obtidas a partir do ataque da trietilamina aos anéis epóxidos, gerando da mesma forma uma maior quantidade de estruturas agregadas e uma maior massa molar.

Ao comparar a amostra E com as amostras B e D, as quais foram sintetizadas com a mesma quantidade de TEA ($X_{TEA} = 8,5 \cdot 10^{-3}$) podemos observar que o aumento da quantidade de BDGE causa uma elevação da Tg indicando que esta resina epóxi tem a capacidade de aumentar os pontos de

reticulação levando a um aumento da massa molar e uma diminuição da mobilidade das cadeias.

Ao analisar as amostras F e G, foi observado também que uma maior fração molar de BDGE ($X_{BDGE} = 0,66$, para ambas as amostras) torna o material reticulado, o que foi observado pela incapacidade destes materiais em se dissolver e pelo desaparecimento do pico endotérmico nos termogramas. Dentre estas amostras, a amostra H, que foi sintetizada com uma maior fração de trietilamina ($8,5 \cdot 10^{-3}$), possui menor mobilidade, o que foi evidenciada pelo deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores maiores. Então, uma maior quantidade de trietilamina produz uma maior quantidade de cadeias agregadas, diminuindo a mobilidade e deslocando a Tg para temperaturas mais elevadas.

A estabilidade térmica dos oligômeros de ésteres e poliésteres obtidos a partir de diferentes composições dos materiais de partida, conforme Tabela 3, foi estudada também por análises de TGA. A Figura 35 mostra as curvas de TGA destes materiais.

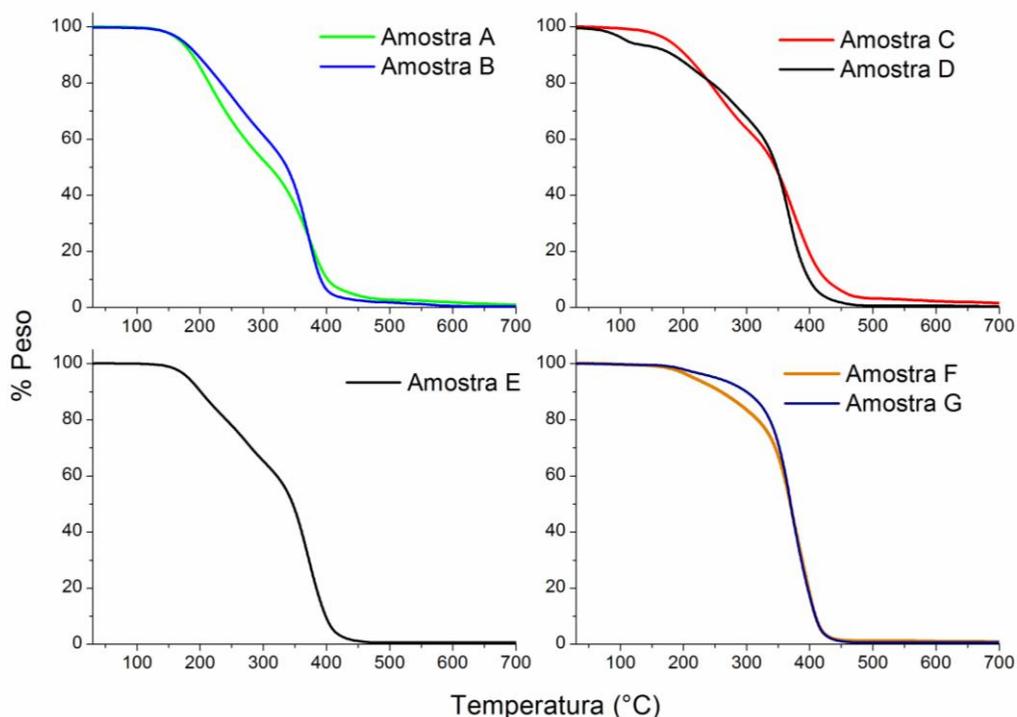


Figura 35. Curvas de TGA das amostras obtidas de acordo com a Tabela 3.

Como observado na Figura 35, as amostras A, B, C, D e E apresentam duas temperaturas de degradação. As temperaturas mais baixas de degradação dessas amostras foram de 215,6°C; 253,5°C, 252,7°C; 270,5 e 278,5 °C para os sistemas A, B, C, D e E, respectivamente. Essas temperaturas não podem ser atribuídas à saída dos materiais de baixa massa molar como TEA ($T_{eb}=88^{\circ}\text{C}$), anidrido puro ($T_{eb}=155^{\circ}\text{C}$) ou BDGE ($T_{eb}=160^{\circ}\text{C}$), uma vez que suas temperaturas de ebulição ficam abaixo das primeiras temperaturas de degradação. Por outro lado, essas temperaturas são bastante próximas à temperatura de degradação observada para o epóxi-éster puro, que é de 261,6°C. Podemos inferir que trata-se de material de baixa massa molar o que é corroborado pela transição observada em temperatura negativa no DSC. Esses sistemas apresentam ainda uma segunda temperatura de degradação, ficando na faixa de 370-390°C para todas as amostras analisadas. As amostras F e G apresentam somente uma temperatura de degradação que também situa-se nessa faixa. As duas últimas amostras se diferem das anteriores por serem reticuladas, isto é, estão na forma de redes de elevada massa molar, o que gera uma maior estabilidade térmica.

Estes dados, juntamente com os dados de DSC e massa molar nos permitem concluir que a presença de BDGE nas cadeias aumenta a capacidade de ligações entre moléculas, o que gera um aumento na massa e conseqüente estabilidade térmica. O BDGE é mais reativo do que os epóxi-ésteres produzidos neste trabalho por terem os grupos epóxidos terminais nas cadeias e dessa forma são menos impedidos, favorecendo o crescimento das cadeias.

5.3 Caracterização do Polieletrólito

Para a síntese da estrutura de polieletrólito foi selecionado o produto da reação de abertura do anel epóxido de composição E (Tabela 3), já que dentre as amostras não reticuladas foi a que apresentou a maior massa molar. As estruturas de polieletrólito foram alcançadas a partir da reação do poliéster, denominado amostra E, com NaOH em meio aquoso, ocorrendo remoção dos grupos metila com formação de poliesterato.

A transformação do poliéster em estrutura de polieletrólito foi acompanhada por análises de FTIR e por análises de RMN de ^1H . A Figura 36 mostra o espectro de infravermelho da estrutura de polieletrólito em comparação com a Amostra E (usada para a sua síntese).

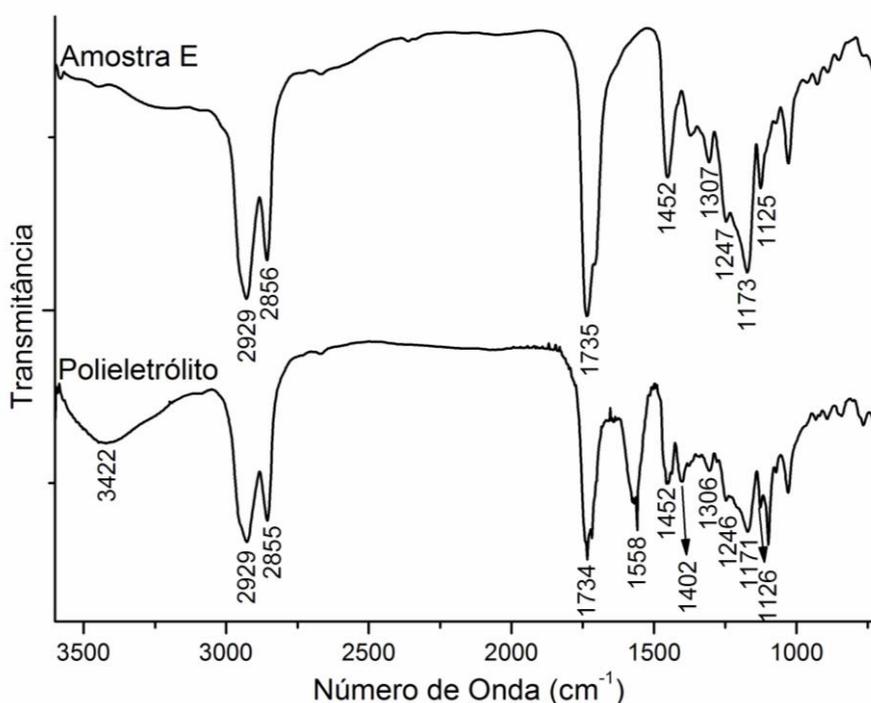


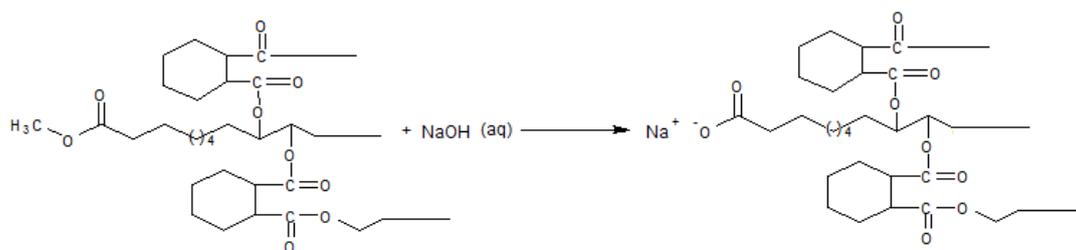
Figura 36. Espectro de infravermelho da Amostra E em comparação com a estrutura de polieletrólito.

A amostra de polieletrólito difere da amostra de poliéster usada para a sua síntese quanto as suas afinidades com diferentes solventes. A amostra E, assim como as amostras A, B, C e D, sintetizadas conforme Tabela 3, são totalmente solúveis em solventes orgânicos polares tais como clorofórmio,

acetona, metanol, tetrahidrofurano, mas insolúvel em água. No entanto, a estrutura de polieletrólito obtida a partir da amostra E é totalmente solúvel em água e insolúvel nos solventes orgânicos polares já citados acima.

Comparando os espectros de infravermelho da amostra E com o espectro da estrutura de polieletrólito, observar-se o aparecimento das bandas em 1558 e 1402 cm^{-1} no espectro da estrutura eletrolítica. A banda intensa em 1558 cm^{-1} provém da deformação axial assimétrica do íon carboxilato e a banda mais fraca observada em 1.402 cm^{-1} provêm da deformação axial simétrica do íon carboxilato, confirmando a quebra de ligações éster externas e formação do carboxilato de sódio.

Na Figura 36, podemos observar no espectro de polieletrólito o aparecimento de uma banda larga em 3.422 cm^{-1} . Ácidos carboxílicos, por sua vez, geram uma banda de deformação axial de O-H intensa e muito larga observada entre 3.300 e 2.500 cm^{-1} , com centro em aproximadamente 3.000 cm^{-1} , fazendo com que as bandas de deformação axial de C-H da porção alquila mais fracas se sobreponham geralmente à banda larga de O-H, o que não é observado nos espectros gerados⁸⁰. Esses dados sugerem que o estiramento OH observado é de álcool formado pela clivagem de algumas ligações éster entre o anidrido e a cadeia do epóxi-éster, conforme esquema proposto na Figura 37.



O NaOH pode atacar alguns grupamentos éster internos das cadeias:

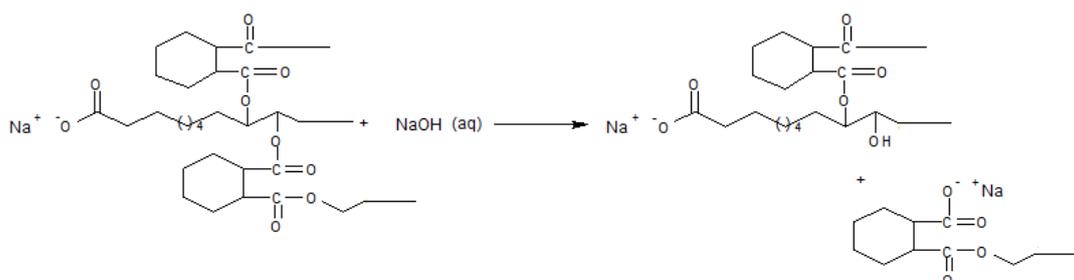


Figura 37. Esquema de síntese do polieletrólito.

No espectro da amostra E a banda de absorção intensa em aproximadamente 1.735 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos. A carbonila é associada à função éster devido às absorções de deformação axial de C-O na região entre 1.300 e 1.100 cm^{-1} ⁸⁰⁸⁰. Estas mesmas bandas características de ésteres são também observadas nos espectros de polieletrólito. As presenças destas bandas no espectro de PE se devem às ligações éster internas indicando que a clivagem destas ligações, como já mencionado acima, se deu apenas em poucos pontos já que estas bandas são ainda facilmente perceptíveis no espectro. Estas bandas não podem ser atribuídas aos grupamentos ésteres de metila das extremidades das cadeias, já que o RMN de próton indicou uma considerável diminuição ou ausência destes grupos através do desaparecimento do deslocamento químico em 3,66 ppm.

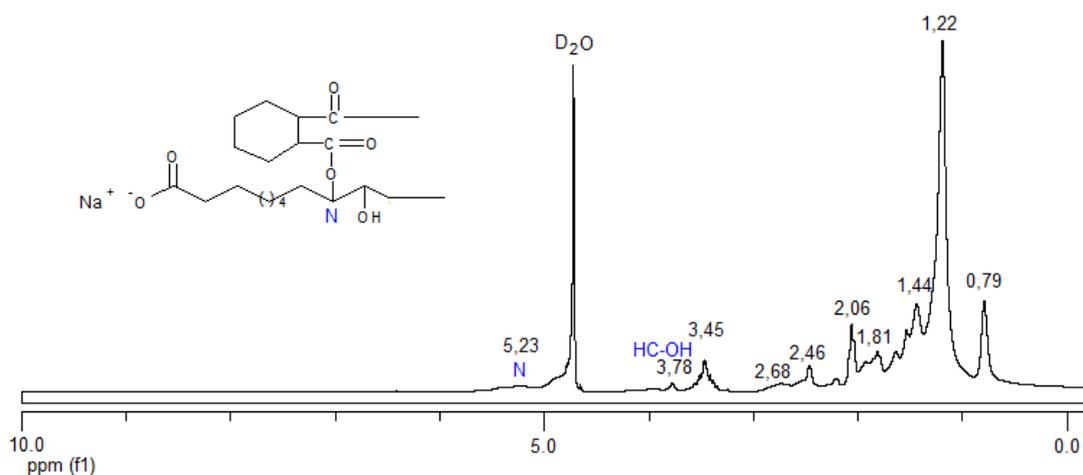


Figura 38. Espectro de RMN ^1H do polieletrólito.

No espectro da Figura 38 do polieletrólito foi usado D_2O como solvente, ao contrário das amostras anteriores onde foram usados CDCl_3 como solvente, devido a diferença de solubilidade.

A partir da análise do espectro da Figura 38, em comparação com o espectro da Figura 31, referente à amostra E usada para a produção do polieletrólito observa-se uma mudança nos valores dos deslocamentos químicos, o que é devido à mudança de solvente. No espectro da Figura 31 observou-se um pico intenso em $\delta = 3,66$ ppm, o qual foi atribuído aos prótons dos grupos metila de éster terminais. No espectro da Figura 38 não é

observado o pico em $\delta = 3,66$ ppm. No entanto, observa-se dois sinais um em $\delta = 3,45$ ppm e outro em $\delta = 3,78$ ppm. Devido à mudança do solvente usado para a obtenção dos espectros da amostra de polieletrólito, não se pode afirmar o desaparecimento dos grupos CH_3 dos ésteres terminais das cadeias, podendo apenas afirmar uma considerável diminuição da intensidade do sinal. Esta diminuição da intensidade do sinal confirma a formação do carboxilato de sódio. O sinal em $\delta = 3,47$ ppm pode ser devido aos prótons dos grupos éter do BDGE, conforme anteriormente mencionado na discussão dos espectros de RMN de ^1H das amostras sintetizadas com BDGE.

O sinal em $\delta = 3,78$ ppm pode ser atribuído a hidrogênios de grupos CH ligados a OH^{80} . Esse deslocamento químico confirma os resultados obtidos por infravermelho sobre a clivagem dos grupos éster internos das cadeias e formação de álcool, conforme apresentado no esquema proposto na Figura 37. A presença do deslocamento químico em $\delta = 5,23$ ppm no espectro da Figura 38, o qual foi anteriormente atribuído aos prótons de CH-OR das cadeias de epóxi-ésteres que fazem a ligação éster com o anidrido indica que apenas alguns pontos das ligações éster entre as cadeias foram rompidas para a formação de CH-OH. Em $\delta = 0,79$ ppm observa-se os hidrogênios dos grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos e entre $\delta = 1,20$ e $2,70$ ppm são observados os prótons de grupos CH e CH_2 internos das cadeias.

5.4 Estudo da capacidade dos sistemas eletrolíticos (PE) na remoção de íons Cu^{+2}

Quando a solução de polieletrólito entra em contato com uma solução contendo íons bivalentes de cobre observa-se a formação rápida de um precipitado de cor azul, semelhante à cor da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, conforme mostra a foto da Figura 39.

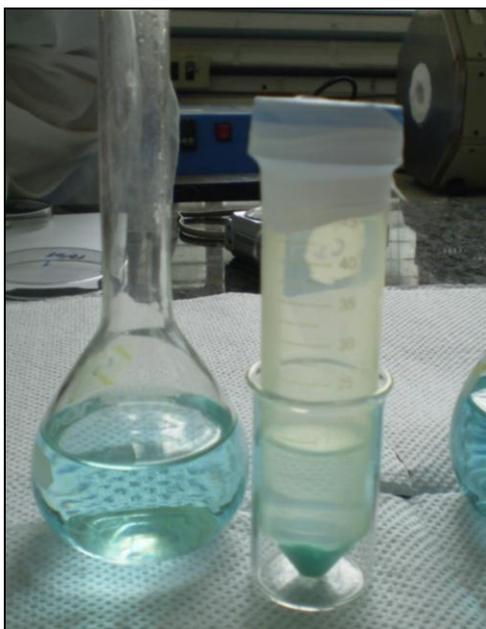


Figura 39. Solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ antes e após adição de PE.

Através da equação de primeira ordem obtida a partir da curva de calibração e das medidas de absorvância das soluções, após a adição de diferentes quantidades da solução de PE, foi possível calcular a quantidade de Cu^{+2} removida do sistema pela ação do PE. A curva de calibração obtida a partir de medidas de absorvância das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 810 nm é mostrada no Apêndice 1.

A Figura 40 mostra um gráfico da quantidade de Cu^{+2} removida (em gramas) a partir da adição de diferentes quantidades de PE às diferentes soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A quantidade em gramas de cobre removido por grama de PE fornece informações sobre a capacidade do polieletrólito na remoção destes íons.

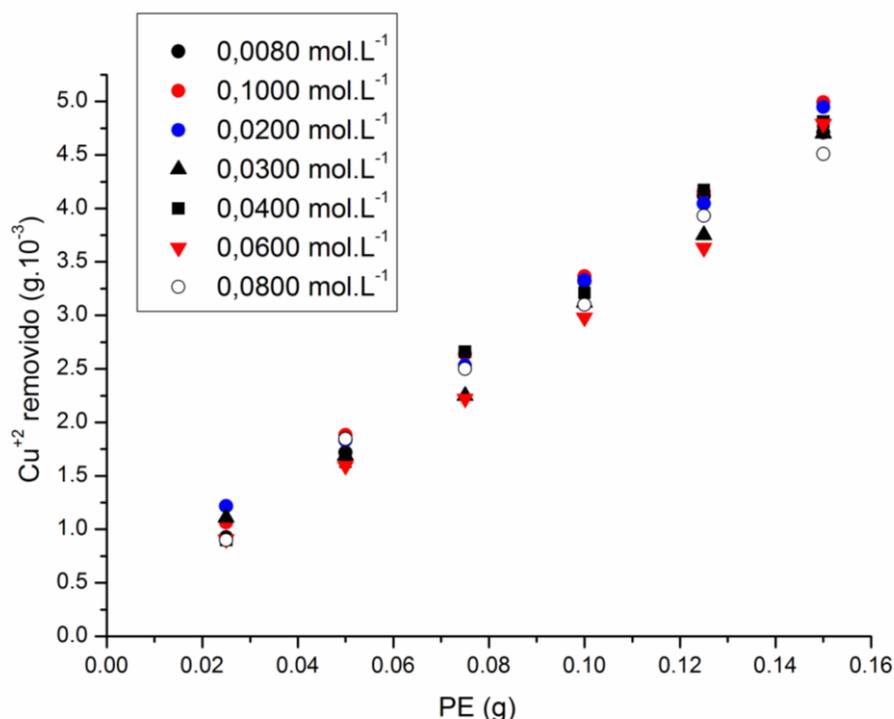


Figura 40. Gráfico da quantidade em gramas de Cu^{+2} removidos a partir das diferentes soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com diferentes quantidades de PE.

Analisando as diferentes soluções de sulfato de cobre separadamente podemos observar que, à medida que aumenta a concentração do PE adicionada ao sistema, a porcentagem de cátions removidos aumenta. A partir da Figura 40 podemos observar que a quantidade de íons Cu^{+2} removidos de todas as concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é diretamente proporcional à quantidade de PE adicionada ao sistema, independente da concentração de cobre na solução de partida. Isso pode ser concluído já que, para todas as soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com uma determinada quantidade de PE, a quantidade de cobre removida é praticamente igual. Dessa forma, a partir da quantidade (em gramas) de íons removidos dividido pela quantidade (em gramas) de PE adicionado ao sistema é possível determinar a capacidade do PE na remoção de íons bivalentes de cobre. A partir da média de todos os valores obtidos observou-se que 1g de PE é capaz de remover 0,035 g de Cu^{+2} .

Foi realizado FTIR do sistema precipitado polieletrólito/cobre após lavagem do mesmo com água e secagem em estufa até peso constante, conforme mostra a Figura 41.

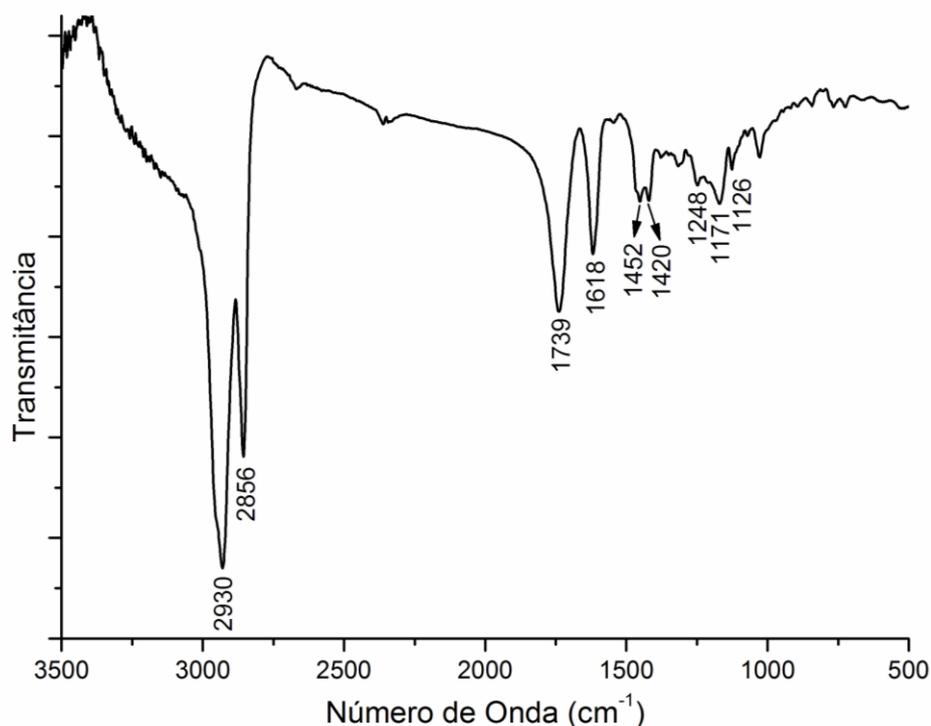


Figura 41. Espectro de infravermelho do sistema precipitado cobre-polieletrólito.

A Figura 41 mostra o espectro do polieletrólito após absorver íons de cobre, ou seja, do sistema que precipita através da adição de solução de polietrólito às soluções de sulfato de cobre.

Analisando o espectro de infravermelho da Figura 41 e comparando com o espectro do polieletrólito (Figura 36) observa-se que no espectro do precipitado polieletrólito-cobre a banda em 1.558 cm^{-1} , característica do carboxilato de sódio, se desloca para 1.618 cm^{-1} . Ambas as bandas podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica do íon carboxilato⁸⁰. A banda em 1.618 cm^{-1} é característica do grupo carboxilato ligado ao íon metálico⁸², o que confirma a presença do cobre no sistema precipitado e sugere interações iônicas entre os materiais⁷³. As demais absorções são as mesmas discutidas anteriormente para as amostras de oligômeros de ésteres e poliésteres: absorções entre 3.000 e 2.840 cm^{-1} correspondem à deformação axial de C-H; em 1.452 cm^{-1} é devido à deformação angular de C-H; a banda em 1.740 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos. A

carbonila é associada à função éster devido às absorções de deformação axial de C-O na região entre 1.300 e 1.100 cm^{-1} ⁸⁰.

O sistema precipitado é insolúvel em água, acetona, clorofórmio e em metanol.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho novas estruturas de oligômeros de ésteres e poliésteres foram obtidas através da formação de metil-ésteres, seguida da epoxidação usando ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno, e conseqüente reação de polimerização por abertura de anel epóxido, usando como substratos os epóxi-ésteres do óleo de girassol (EE), a resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) e anidrido cis-1,2 ciclohexano dicarboxílico (CH) na presença de trietilamina (TEA) como iniciador da reação.

Foi observado que a reação de transesterificação realizada através da catálise básico-ácida fornece completa conversão da reação, o que gera elevados rendimentos em metil-ésteres, superiores a 90%. Verificou-se eficiência do processo de separação dos produtos da reação pela elevada pureza dos ésteres obtidos.

Os dados de análise termogravimétrica, juntamente com os dados de calorimetria diferencial exploratória e cromatografia de permeação em gel, permitem concluir que a presença de BDGE nas cadeias aumenta a capacidade de ligação das moléculas de anidrido com os grupos oxirânicos, o que gera um aumento na massa e conseqüente estabilidade térmica.

O BDGE é mais reativo do que os epóxi-ésteres produzidos neste trabalho por possuir seus grupos epóxidos terminais nas cadeias que, por serem menos impedidos, favorecem o crescimento das mesmas.

Ao comparar os produtos obtidos das reações de abertura do anel epóxido com diferentes composições, podemos observar que todas as amostras apresentam os mesmos grupos funcionais, já que os espectros de FTIR e de RMN ^1H e ^{13}C são muito semelhantes.

A amostra da abertura do anel epóxido não reticulada e com maior massa molar (amostra E) foi usada para a síntese de estruturas de polieletrólito. Foi possível a obtenção de polieletrólitos (PE) solúveis em água pela hidrólise de ligações éster do poliéster em presença de NaOH.

A solução de polieletrólito em presença dos íons bivalentes de cobre forma um precipitado de cor azul indicando a remoção de íons Cu^{+2} .

Pode-se observar que a quantidade de íons Cu^{+2} removidos de todas as concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é diretamente proporcional a quantidade de PE

adicionada ao sistema, independente da concentração de cobre na solução de partida. Foi determinado que para o polieletrólito produzido, 1g deste é capaz de remover 0,035 g de Cu^{+2} .

7 SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

As próximas etapas sugeridas para a continuação do trabalho são:

- determinar a massa molecular do polieletrólito sintetizado;
- produzir novas estruturas de polieletrólitos a partir dos oligômeros de ésteres de menor massa molar sintetizados neste trabalho e verificar sua capacidade na remoção de íons metálicos;
- estudar a interação destes materiais com outros íons metálicos;
- analisar as propriedades dos polieletrólitos em solução, como a concentração micelar crítica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyas, A.T.; *Progress in Polymer Science*. **2006**, 31, 633.
2. Meher; L.C. Sagar; D.V. Naik, S.N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2006**, 10, 248.
3. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; *Industrial Crops and Products*. **2002**, 15, 247.
4. Meier, M.A.R.; Metzger, J.O.; Schubert, U.S.; *Chemical Society Reviews*. **2007**, 36, 1788.
5. Güner, F.S.; Baranak, M.; Soytaş, S.; Erciyas, A.T.; *Progress in Organic Coatings*. **2004**, 50, 172.
6. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 482, de 23 de Setembro de 1999. Publicada em 20/06/2000.
7. Liu, K.S.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1994**, 71, 1179.
8. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; *Industrial Crops and Products*. **2004**, 20, 301.
9. Brasil, M.C. **Estudos Comparativos de Sistemas de Epoxidação do Óleo de soja**. Porto Alegre, 2000. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
10. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Química Nova*. **1996**, 19, 400.
11. Metzger, J.O.; Bornscheuer, U.; *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2006**, 71, 13.
12. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M.R.; *Chemosphere*. **2001**, 43, 39.
13. Khot, S.N.; Lascada, J.J.; Can, E.; Morye, S.S.; Williams, G.I.; Palmese, G.R.; Kusefoglu, S.H.; Wool, R.P.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2001**, 82, 703.
14. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Química Nova*. **2007**, 30, 676.
15. Motawie, A.M.; Sadek, E.M.; Awad, M.M.B.; El-Din, A.F.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1998**, 67, 577.
16. Monteavaro, L.L.; Silva, E.O.; Costa, A.P.O.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **2005**, 82, 564.

-
17. Li, F.; Hanson, M.V.; Larock, R.C.; *Polymer*. **2001**, *42*, 1567.
 18. Akbas, T.; Beker, U.G.; Güner, F.S.; Erciyas, A.T.; Yagci, Y.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, *88*, 2373.
 19. Bakare, I.O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, *100*, 3748.
 20. Aydın, S.; Akçay, H.; Ozkan, E.; Güner, F.S.; Erciyas, A.T.; *Progress in Organic Coatings*. **2004**, *51*, 273.
 21. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2005**, *44*, 5353.
 22. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2007**, *11*, 1300.
 23. Verziu, M.; Cojocaru, B.; Hu, J.; Richards, R.; Ciuculescu, C.; Filip, P.; Parvulescu, V.I.; *Green Chemistry*. **2008**, *10*, 373.
 24. Hammond, G.P.; Kallu, S.; McManus, M.C.; *Applied Energy*. **2008**, *85*, 506.
 25. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Fuel*. **2007**, *86*, 906.
 26. Nelson, L.A.; Folgia, T.A.; Marmer, W.N.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1996**, *73*, 1191.
 27. Shimada, Y.; Watanebe, Y.; Sugihara, A.; Tominaga, Y.; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2003**, *17*, 133.
 28. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Matsumoto, T.; Ban, K.; Koudo, A.; Shimada, Y.; Noda, H.; Nomoto, F.; Ohtsuka, K.; Izumoto, E.; Fukuda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **1999**, *88*, 627.
 29. Okamoto, S.; Takano, K.; Ishikawa, T.; Ishigami, S.; Tshako, A.; *Tetrahedron Letters*. **2006**, *47*, 8055.
 30. Zhang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D., Kates, M.; *Bioresource Technology*. **2003**, *89*, 1.
 31. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1984**, *61*, 1638.
 32. Nouredini, B.; Zhu, D.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1997**, *74*, 1457.
 33. Bancquart, S.; Vanhove, C.; Pouilloux, Y.; Barrault, J.; *Applied Catalysis A: General*. **2001**, *218*, 1.

-
34. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1986**, 63, 1375.
35. Aksoy, H.A.; Kahraman I.; Karaosmanoglu, F.; Civelekoglu, H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1988**, 65, 936.
36. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2001**, 92, 405.
37. Kusdiana, D.; Saka, S.; *Bioresource Technology*. **2004**, 91, 289.
38. Mittelbach, M.; Silberholz, A.; Koncar, M.; Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research, The Hague, October 1995, 1996; 497-499.
39. Corma, A.; Garcia, H.; *Catalysis Today*. **1997**, 38, 257.
40. Waghoo, G.; Jayaram, R.V.; Joshi, M.V.; *Synthetic Communications*. **1999**, 29, 513.
41. Bunker, S.P.; Wool, R.P.; *Journal of Polymer Science Part A – Polymer Chemistry*. **2002**, 40, 451.
42. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2006**, 250, 218.
43. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; Capel-Sánchez, M.C.; Campos-Martín, J.M.; Fierro, J.L.G.; *Green Chemistry*. **2004**, 6, 330.
44. Sharmin, E.; Ashraf, S.M.; Ahmad, S.; *International Journal of Biological Macromolecules*. **2007**, 40, 407.
45. Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulkey, E.A.; Culnan, P.D.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1995**, 72, 1161.
46. Goud, V.V.; Patwardhan, A.V.; Pradhan, N.C.; *Bioresource Technology*, **2006**, 97, 1365.
47. Gan, L.H.; Goh, S.H.; Ooi, K.S.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1992**, 69, 1992.
48. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Woo, L.K.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **2004**, 81, 477.
49. Sharma, B.K.; Doll, K.M.; Erhan, S.Z.; *Green Chemistry*. **2007**, 9, 469.
50. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecules*. **1996**, 29, 1867.
51. Gonis, J.; Simon, G.P.; Cook, W.D.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 72, 1479.

-
52. Liu, Y., Zhao, M., Shen, S., Gao, J.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 70, 1479.
53. Quintela, A.L.; Prendes, P.; Pellin, M.P.; *Macromolecules*. **1998**, 31, 4770.
54. Nucci, A.M.; Nicolau, A.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *European Polymer Journal*. **2006**, 42, 195.
55. Sonnet, P.E.; Foglia, T.A.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1996**, 73, 461.
56. May, C.A.; *Epoxi Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekk, **1998**.
2a edição Editora Marcel Dekker, New York.
57. Miranda, M.I.G.; Tomedi, C.; Bica, C.I.D.; Samios, D.; *Polymer*. **1997**, 38, 1017.
58. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M.R.; *Chemosphere*. **2001**, 43, 39.
59. Wool, R.; Kusefoglu, S.; Palmese, G.; Khot, S.; Zhao, R.; *Journal of Molecular Catalysis*. **1991**, 121, 398.
60. Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; *Applied Catalysis B: Environmental*. **2007**, 69, 207.
61. Warwel, S.; Wiege, B.; Fehling, E.; Kunz, M.; *European Polymer Journal*. **2000**, 36, 2655.
62. Nicolau, A.; Nucci, A.M.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *European Polymer Journal*. **2007**, 43, 2708.
63. Fischer, R.F.; *Journal of Polymer Science*. **1960**, 44, 155.
64. Tanaka, Y.; Kakiuchi, H.; *Journal of Polymer Science Part A – General Papers*. **1964**, 2, 3405
65. Feltzin, J.; Barsh, M.K.; Peer, E.J.; Petker, I.; *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*. **1969**, 3, 261
66. Matejka, L.; Lovy, J.; Pokorni, S.; Bouchol, K.; Dusek, K.; *Journal of Polymer Science Part A- Polymer Chemistry*. **1983**, 21, 2873.
67. Steinmann, B.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1989**, 37, 1753.
68. Coutinho, C.F.B.; Mazo, L.H.; *Química Nova*. **2005**, 28, 1038.
69. Afonso, J.C.; Lima, T.S.; Campos, P.C.; Pinheiro, A.A.S.; *Química Nova*. **2003**, 26, 924.

-
70. Moreno-Villoslada, I.; Rivas, B. L.; *Journal of Membrane Science*. **2003**, 215, 195.
71. Rivas, B.L.; Moreno-Villoslada I.; *Journal of Physical Chemistry B*. **1998**, 102, 6994.
72. Rivas, B.L.; Moreno-Villoslada, I.; *Journal of Physical Chemistry B*. **1998**, 102, 11024.
73. Wang, C.C.; Chang, C.Y.; Chen, C.Y.; *Macromolecular Chemistry and Physical*. **2001**, 202, 882.
74. Duan, Hailing.; Allendale, N. J. Method for removing metal ions and/or complexes containing metal ions from a solution. United States Patent. U.S.Patente número 5,993,668 de 30 de noviembre de 1999. 1997.
75. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1998**, 75, 15-19.
76. Morgenstern, M.; Cline, J.; Meyer, S.; Cataldo, S.; *Energy & Fuels*. **2006**, 20, 1350.
77. Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **2004**, 81, 841.
78. Husain, S.; Kifayatullah, M.; Sastry, G.S.R.; Raju, P.N.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1993**, 70, 1251.
79. Gan, L.H.; Ooi, K.S.; Goh, S.H.; Chee, K.K.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1992**, 46, 329.
80. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificacao Espectrometrica de Compostos Organicos*; Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, **1991**.
81. Arrieta, N. S.; Ilarduya, A. M.; Alla, A.; Guerra, S. M.; *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 1493.
82. Macías, B.; Villa, M. V.; Rubio, I.; Castineiras, A.; Borrás, J.; *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2001**, 84, 163.

APÊNDICE 1

Curva de calibração obtida a partir de medidas de absorbância das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ usando a técnica de espectrofotometria na região do UV-VIS a 810 nm.

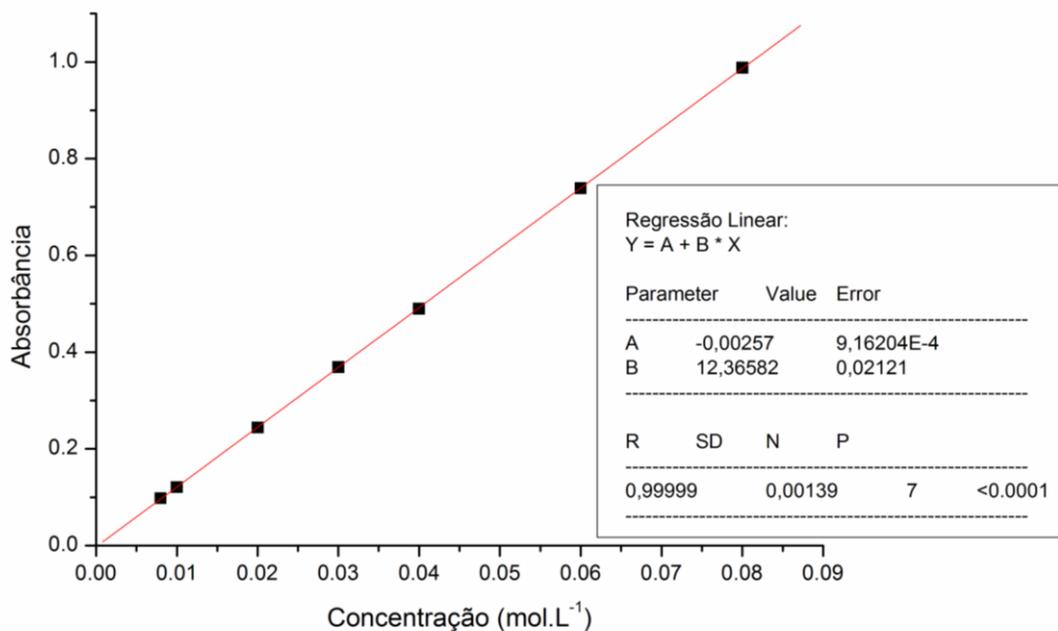


Figura 42. Curva de calibração para as soluções aquosas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtida a partir da técnica de espectrofotometria na região do UV-VIS a 810 nm.