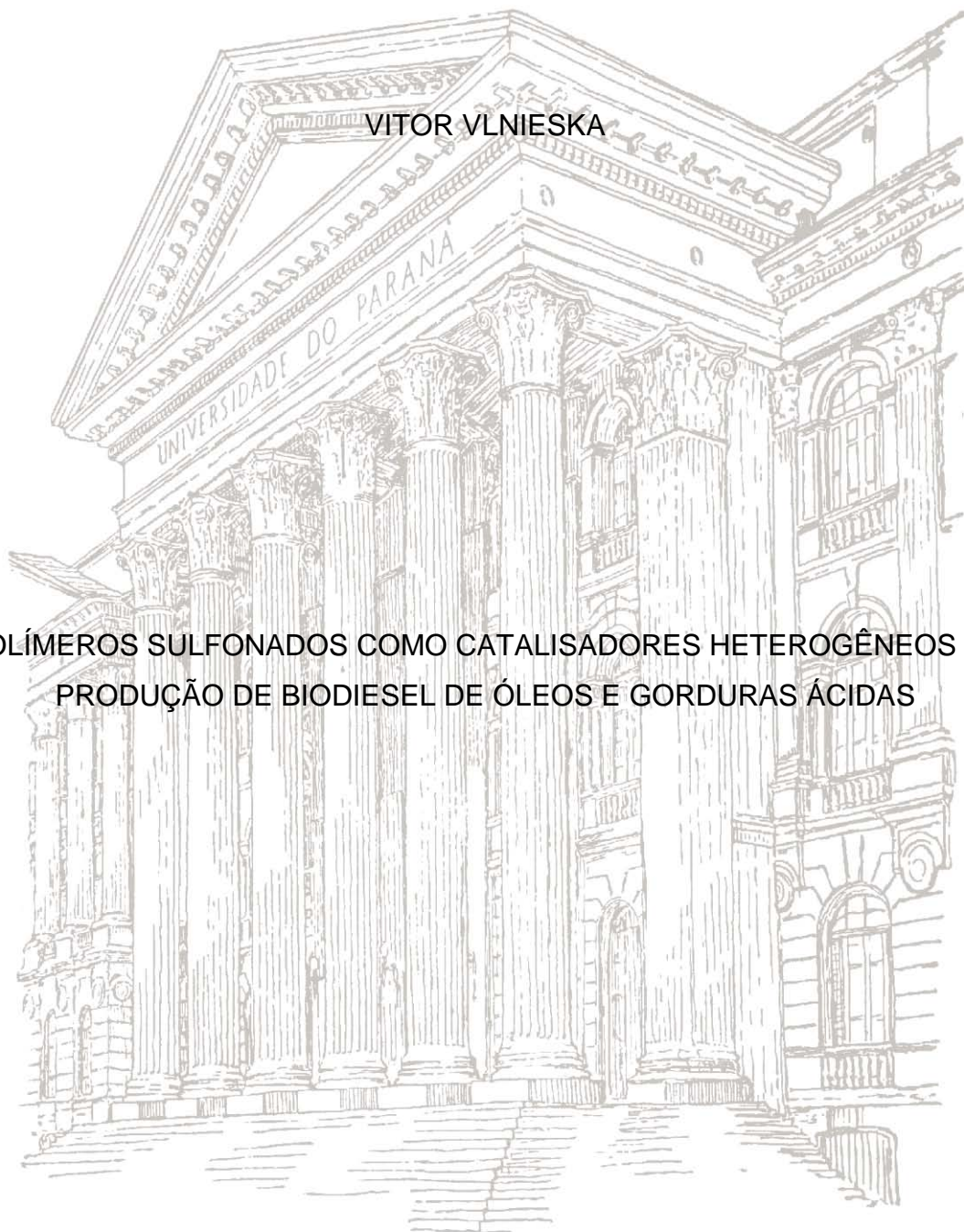


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VITOR VLNIESKA

POLÍMEROS SULFONADOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEOS E GORDURAS ÁCIDAS



CURITIBA

2013

VITOR VLNIESKA

POLÍMEROS SULFONADOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEOS E GORDURAS ÁCIDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orietadora: Prof. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2013

Dedico este trabalho à

Ruth Silveira

“Qualquer tecnologia suficientemente avançada é indistinguível de magia”

Artur Charles Clarke

AGRADECIMENTOS

A conquista deste trabalho tem o incentivo e apoio de um grupo de pessoas que me permeia, o Homem não realiza nada, absolutamente nada sozinho. Essa página é dedicada a vocês familiares e amigos que fazem parte da minha vida e me ajudaram e ajudam a trilhar esse caminho, esse trabalho é nosso, todos somos os autores. A vida é mais completa com vocês.

Eu agradeço especialmente aos que enraizaram e fortaleceram essa vontade constante de perguntar e questionar sobre o mundo, meus pais Raquel de Oliveira Vlnieska e Felislau Vlnieska, vocês foram os alicerces que me permitiram chegar até este ponto. À uma pessoa que com o passar dos anos e muita paciência me ensinou e ajudou a lapidar o conhecimento, Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira, a minha mãe acadêmica, eu também lhe agradeço imensamente por tudo. Não posso deixar de registrar aqui um sincero obrigado ao Angelo Roberto dos Santos Oliveira, que é o Tutor do laboratório.

Aos meus irmãos, Rafael Oliveira Vlnieska e Vanessa Vlnieska, que são verdadeiros exemplos pra mim, sem vocês, com certeza eu seria uma pessoa muito pior. Crescemos juntos, e ainda assim espero e pretendo viver sempre ao redor de vocês.

À Silvia Consoni, que abriu mão de tantas coisas para apoiar esse trabalho, o meu mais profundo agradecimento.

Aos companheiros de trabalho do laboratório, Agne Roani de Carvalho, Aline Silva Muniz, Fernando Augusto Ferraz, Thomas, Douglas, Mayara e a toda equipe, sem vocês esse trabalho não teria tanta alegria.

Aos amigos, aos que se fazem presentes hoje e também aos quais a vida afastou. Natália Turchetti, Ana C. Dultra, Paulo Vitor Azevedo, Solange C. Guindani, Janylson Araújo, Edione Canzi, Thalita G. Santos e Renan, Fábio S. Murakami, Juliana Strapasson, Ana Carolina Parejalobo, Grazielle F.F. Mancarz e aos demais, obrigado por me deixar fazer parte da vida de vocês.

RESUMO

Historicamente, a sociedade sofreu com diversas crises energéticas após a deflagração das tecnologias dependentes de fonte fóssil. Os governos, sociedade e meio acadêmico passam a buscar novas fontes de energia que possam suprir ou substituir parcialmente o petróleo e seus derivados. O biodiesel adentra na vanguarda das pesquisas científicas a partir do começo da década de 1990, com os primeiros incentivos governamentais para se pesquisar fontes energéticas renováveis paralelas ao petróleo. Desde então, inúmeras possibilidades de síntese de biodiesel estão registradas na literatura. Todavia, há matérias primas que delimitam qual técnica deva ser utilizada para promover uma maior eficiência de conversão de triacilgliceróis a ésteres de alquila (biodiesel). Matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres são inadequadas para a rota sintética básica, sendo a catálise ácida a alternativa mais interessante para esses materiais. Em todos os casos, o uso de catalisadores é primordial para aperfeiçoar a eficiência da conversão, que podem ser denominados de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Conceitualmente, os catalisadores homogêneos são as substâncias que melhoram a cinética de reação e estão na mesma fase de um ou todos os reagentes do sistema reacional, já os catalisadores heterogêneos são as substâncias que melhoram a cinética de reação e estão em fase diferente dos reagentes do sistema reacional. Os catalisadores, por sua vez, podem ser obtidos de infinitas maneiras, dentre as quais, a síntese de polímeros e sua modificação química com grupamentos ácidos é uma alternativa viável e com baixo custo para cumprir o papel de catalisador em reações de meio ácido para transformação de triacilgliceróis a ésteres de alquila. Neste trabalho foram sintetizados polímeros a partir dos ácidos *p*-hidroxi-benzóico, ácido *o*-hidroxi-benzóico e ácido 2,4-dihidroxi-benzóico, que em seguida foram substituídos quimicamente com grupos sulfônicos e avaliados frente à catálise ácida de sebo suíno e óleo de frituras pós-consumo. Foram obtidos materiais da classe dos oligômeros com altas concentrações de grupos sulfônicos por grama de polímero (cerca de 3,7 mmol de $\text{SO}_3\text{H}/\text{g}_{\text{polímero}}$). Em seguida foram avaliadas as propriedades catalíticas dos três oligômeros sintetizados, sendo que o poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo benzoico) e o poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico) apresentaram resultados de conversão de matérias graxas à ésteres de alquila acima de 90%, em especial o poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo benzoico) apresentou resultados de conversão acima do estabelecido pela ANP 04/2012, que delimita o mínimo de 96,5% de conversão à ésteres de alquila para sua comercialização como biodiesel. A etapa de separação durante a síntese de ésteres de alquila foi otimizada com o uso desses catalisadores, diminuindo o tempo de processo do sistema. A reutilização do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo benzoico) mostrou-se eficiente em no mínimo 3 ciclos de reutilização, onde ocorrem conversões acima de 96,5%.

Palavras-chave: Poliésteres. Catalisadores. Sulfonação. Materiais graxos. Acidez. Biodiesel. Esteres alquílicos.

ABSTRACT

Historically, the society suffered with several energetic crises after the deflagration of dependent technologies of petroleum sources. The governments, society and academia pass to find a new energy sources that can feed or partially replace the oil and its derivatives. The biodiesel enter on the head of scientific researchs from the beginning of 1990, with the first governments stimulus for to research renewable energy sources parallel to oil. Thenceforth, several synthesys possibilities of biodiesel are recorded on the literature. However, there are raw-materials that delimit whats the technique must be use for to promote an better conversion efficiency of triacylglycerols to alkyl esters (biodiesel). Raw-materials with great content of free fatty acids are inadequate to the synthetic basic route, being the acid catalysis the alternative more interesting for this materials. In all the cases, the use if catalyst is primordial to improve the the convection efficieny, that can be denominated of homogeneous or heterogeneous catalysts. Conceptually, the homogeneous catalysts are the substances that improve the kinetic reaction and are on the same phase of one or all the system reagents, now the heterogeneous catalysts are the substances that improve the kinetic reaction and are on distinct phase of system reagents. The catalytsm, on the other hand, can be obtained of infinity ways, among which, the polymer synthesys and its chemistry modification with acids groups is a viable alternative and with low cost for fullfil the role of catalyst in reactions of acidic for the transformation of tryacilglycerols to alkyl esters. On this work were synthezised polymers from the *p*-hydroxy-benzoic, *o*-hydroxy-benzoic and 2,4-dihydroxy-benzoic acids, that then were replaced chemically replaced chemically with sulfonic groups and evaluated front the acid catalisys of pig fat and pos frying oil consumption. Were obtained materials of oligomer class with high concentrations of sulfonic groups per gram of polymer (about of 3,7 mmol of $\text{SO}_3\text{H}/\text{g}_{\text{polymer}}$). Then were evaluated the catalytic properties of the tree synthetized oligomers, being that the poly(2,4-dihydroxy-benzoic acid) and the *o* poly(2-hydroxy-5-sulfo-benzoic acid) presented conversion results of raw greases to alkyl esters above of 90%, in special the poly(2,4-dihydroxy-benzoic acid) presented conversion results above of established by ANP 04/2012, that delimit the minimum of 96,5% of conversion to alkyl esters for its commercialization like biodiesel. The separation step during the synthesis of alkyl esters was optimized with use these catalyts, decreasing the process time of system. The reutilization of poly(2,4-dihydroxy-benzoic acid) showed efficient an a minimum of 3 cycles of reutilization, where occurs conversions above of 96,5%.

Keywords: Polyesters. Catalysts. Sulfonation. Fatty materials. Acidity. Biodiesel. Alkyl esters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenvolvimento do petróleo.....	15
Figura 2: Máquinas da primeira Guerra Mundial	16
Figura 3: Produtividade mensal de biodiesel no Brasil	22
Figura 4: Produção anual de biodiesel na União Européia	22
Figura 5: Reação de síntese do biodiesel a partir de triacilgliceróis.....	23
Figura 6: Reação de síntese do biodiesel a partir de ácidos graxos.	24
Figura 8: Possíveis produtos de síntese utilizando a enzima lipase a partir de um éster como substrato.....	26
Figura 9: Comparação entre catálise básica e enzimática.....	27
Figura 10: Equação geral da reação de saponificação de ácidos graxos.	30
Figura 11: Equação geral da reação de hidrólise do éster em meio básico.	31
Figura 12: Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio básico.....	32
Figura 13: Formação de intermediários de reação (íons enolato) na catálise básica de triacilgliceróis.....	33
Figura 14: Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio ácido.	34
Figura 15: Tipos de catalisadores e seus precursores.....	35
Figura 16: Mecanismo de catálise ácida heterogênea.	36
Figura 17: PET e poliéster alifático.....	38
Figura 18: Esterificação e transesterificação na síntese de poliésteres.....	39
Figura 19: Sulfonação do PS com sulfato de acetila.....	40
Figura 20: Polimerização dos ácidos <i>p</i> -hidroxi-benzóico, <i>o</i> -hidroxi-benzóico e 2,4-dihidroxi-benzóico.	47
Figura 21: Representação das reações realizadas e seus rendimentos.....	49
Figura 22: Sulfonação do poli(ácido <i>p</i> -hidroxi-benzóico).....	49
Figura 23: Sulfato de acetila e sulfonação do polímero.....	51

Figura 24: Comparação entre as metodologias de polimerização.....	52
Figura 25: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido <i>p</i> -hidroxi-benzóico.	53
Figura 26: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido <i>o</i> -hidroxi-benzóico.	55
Figura 27: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido 2,4-dihidroxi-benzóico.	56
Figura 28: Rendimentos dos polímeros sulfonados.	63
Figura 29: Reação de sulfonação em meio de clorofórmio.	63
Figura 30: Estrutura do poli (ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	65
Figura 31: Espectro de RMN de ¹ H para o Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).	66
Figura 32: TGA dos polímeros não sulfonados.	69
Figura 33: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido <i>o</i> -hidroxi-benzóico).....	70
Figura 34: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido <i>p</i> -hidroxi-benzóico).....	70
Figura 35: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico).....	71
Figura 36: TGA dos poliésteres sulfonados.	72
Figura 37: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico).	72
Figura 38: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico).	73
Figura 39: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).	74
Figura 40: Conversão e rendimento dos experimentos.....	79
Figura 41: Representação geométrica do planejamento fatorial 2 ³ , com ênfase nos efeitos da temperatura (A) e da concentração de catalisador (B).	83

Figura 42: Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 , salientando-se as condições de conversão de reação.....	84
Figura 43: Comparação entre os catalisadores P24S e POS.	88
Figura 44: Imagens ao final da reação de transesterificação, fase glicérica e catalisador.....	89
Figura 45: FTIR do catalisador após a reação de transesterificação com sebo suíno.	91
Figura 46: CCD da mistura catalisador/glicerol.	92
Figura 47: Espectro de FTIR do catalisador purificado em coluna.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações extraídas do petróleo.....	18
Tabela 2: Principais diferenças entre a catálise básica e ácida na síntese de biodiesel.....	30
Tabela 3: Índices de acidez para os polímeros obtidos pela Metodologia 01.	58
Tabela 4: Índices de acidez dos polímeros gerados a partir do ácido 2,4-dihidroxi-benzóico através da Metodologia 01.....	59
Tabela 5: Solubilidade em soluções de isopropanol/tolueno para os polímeros não sulfonados.....	60
Tabela 6: Solubilidade em soluções de isopropanol/tolueno para os polímeros sulfonados.....	61
Tabela 7: Solubilidade dos polímeros não sulfonados em diferentes solventes.....	61
Tabela 8: Solubilidade dos polímeros sulfonados em diferentes solventes.	62
Tabela 9: Rendimentos médios das reações de sulfonação em clorofórmio.	64
Tabela 10: Teste de solubilidade para os polímeros sulfonados em meio de clorofórmio.....	65
Tabela 11: Sulfonação do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).	68
Tabela 12: Índice de acidez das amostras de sebo suíno e óleo de soja pós-consumo.....	75
Tabela 13: Especificações para os sebos e graxas.	76
Tabela 14: Planejamento 2^4	77
Tabela 15: Variáveis do sistema de reação, taxa de conversão e rendimento.	78
Tabela 16: Experimento em triplicata do ponto central para o planejamento fatorial.	80
Tabela 17: Efeitos calculados a partir do planejamento fatorial 2^4 utilizado para avaliação do efeito das variáveis estudadas no rendimento da síntese.....	81

Tabela 18: Efeitos a partir do planejamento fatorial 2^3 utilizado para avaliação da conversão.....	82
Tabela 19: Condições de ensaios ao redor da reação 12 e seus resultados.	85
Tabela 20: Triplicata do ponto central referente ao planejamento da Tabela 20.....	86
Tabela 21: Avaliação de outros catalisadores e matrizes no ponto ótimo.....	87
Tabela 22: Ensaios de solubilidade da mistura entre o catalisador P24S e glicerol..	90
Tabela 23: Reações de reutilização do catalisador P24S.	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AGL - Ácidos Graxos Livres.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis.
- AOCS - *American Oil Chemists' Society*.
- B100 - Composição de 100% de biodiesel
- CCD - Cromatografia em Camada Delgada.
- DCM - Diclorometano.
- DMF - Dimetilformamida.
- DPR - Desvio Padrão Relativo Experimental.
- EtOH - Etanol.
- FAC - Comitê de Análise de Gorduras do AOCS.
- FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
- GPC - Cromatografia de Permeação em Gel.
- Hex - Hexano.
- ICI - *Imperial Chemistry Industries*.
- LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
- MEC - Metil-etil-cetona.
- MeOH - Metanol.
- Mp - Matérias Primas.
- PA -Produto Absoluto.
- PBT - Poli(tereftalato de butileno).
- PET - Poli(tereftalato de etileno).
- pH -Potencial Hidrogeniônico.
- pp - Pontos Percentuais.
- PPS - Poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico).
- PS - Poliestireno.
- POS - Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico).
- P24S - Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).
- RMN de ^1H - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.
- R&B - Refinada e Branqueada.
- UII - Umidade, Impurezas e Insaponificáveis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 HISTÓRICO.....	14
1.2 BIODIESEL.....	20
1.1.1 Craqueamento ou pirólise.....	24
1.1.2 Catálise enzimática.....	25
1.1.3 Catálises ácida e básica.....	27
1.3 CATALISADORES POLIMÉRICOS.....	37
2 OBJETIVOS	41
2.1 OBJETIVO GERAL.....	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS.....	41
3.2 MÉTODOS.....	42
3.2.1 Síntese dos poliésteres.....	42
3.2.2 Sulfonação dos polímeros.....	43
3.2.3 Caracterização dos poliésteres e dos polímeros sulfonados.....	44
3.2.4 Avaliação dos polímeros como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação de sebo e óleo de frituras.....	46
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	47
4.1 SÍNTESE DOS POLIÉSTERES.....	47
4.2 SULFONAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	49
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR FTIR.....	52
4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	57
4.5 TESTES DE SOLUBILIDADE.....	59
4.6 OTIMIZAÇÃO DA ETAPA DE SULFONAÇÃO.....	62
4.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN de ¹ H)....	65
4.8 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	67
4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	69
4.10 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO/TRANSESTERIFICAÇÃO DE SEBO UTILIZANDO O POLI(ÁCIDO 2,4-DIHI-DROXI-5-SULFO-BENZÓICO) COMO CATALISADOR.....	74
4.11 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR.....	89
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	94

REFERÊNCIAS.....	96
ANEXOS	101

1. INTRODUÇÃO

1.1.HISTÓRICO

A alternativa de gerar combustíveis ecologicamente corretos, menos poluentes e auto-sustentáveis tem levado a sociedade a buscar fontes de energia renováveis. Nas últimas três décadas, o desenvolvimento de novas tecnologias para limitar o uso de combustíveis de origem fóssil vem sendo fortemente incentivada tanto pelas agências governamentais, iniciativa privada e comunidade científica ^[1]. Pode-se entender por energia renovável toda e qualquer energia que provenha de matérias-primas que possam ser restauradas na natureza. Desta maneira, diversas matérias-primas que se enquadram neste conceito têm sido pesquisadas e exploradas.

Para compreender de maneira mais clara as políticas de incentivo e pesquisa a combustíveis alternativos, é extremamente importante o estudo dos acontecimentos ao longo do tempo que acomediram na realidade dos dias de hoje. O início da relação do Homem com o petróleo é um contexto histórico altamente relevante que será sinteticamente abordado neste trabalho.

O petróleo é uma substância presente no cotidiano humano há muitas eras. Existem registros há cerca de seis mil anos, em sociedades bem desenvolvidas como os Egípcios, Incas, Sumérios, Persas, Astecas, etc. Nesta época o petróleo já era utilizado como matriz energética, sendo empregado na calefação de edifícios de grande porte, iluminação e aquecimento em geral, na pavimentação de estradas, no processo de mumificação do povo egípcio e, curiosamente, tinha espaço também na área medicinal para confecção de laxativos e pomadas. Nesse período, grande parte da exploração desse produto era realizada através de exsudados naturais, ou seja, pequenos pontos na superfície do solo onde ocorria o vazamento espontâneo de petróleo ^[2].

Até o século XI, o petróleo era consumido de forma totalmente rudimentar, mas em 1271, em Baku (hoje Azerbaijão) surge efetivamente um comércio deste material com a exploração de um grande exsúdo na região. A partir deste momento o petróleo passa a adquirir lentamente um maior interesse. Cerca de 6 séculos depois, na década de 1850, com o desenvolvimento das primeiras técnicas de refinamento de James Yong e em 1859, quando Edwin Laurentine Drake perfurou o primeiro poço de petróleo, ocorre o desencadeamento da “corrida do ouro negro”, uma busca frenética ao redor de todo o planeta por poços de petróleo (Figura 1). Como estimativa, em 1859, o planeta comercializava o equivalente a 2000 barris de petróleo anualmente, quatro anos depois essa produção saltou para 3 milhões de barris ao ano e em 1874, quinze anos apenas após o primeiro poço de petróleo perfurado, a produção passou a 10 milhões de barris ^[3].

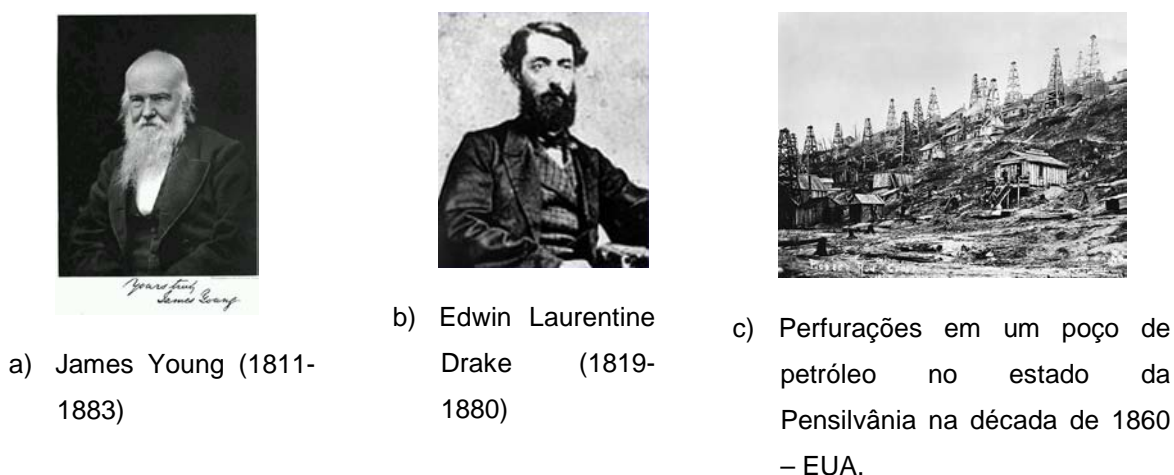


Figura 1: Desenvolvimento do petróleo.

Um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento do comércio e exploração do petróleo nesta época foi o industrial Jhon D. Rockefeller, investidor pioneiro neste ramo, ficando praticamente 40 anos com o domínio da produção mundial. Somente em 1901, a produção americana (Rockefeller) foi ultrapassada por um grupo liderado pelas empresas de Alfred Nobel, com capital Russo e Sueco que comercializou um total de 11,7 milhões de barris contra 9,5 milhões de domínio americano. Concomitantemente, no início do século XX, a empresa Britânica Royal Shell Group expandiu-se rapidamente e obteve o domínio da maior parte das reservas do Oriente Médio, assim como no México, Venezuela e poços no estado da

Califórnia-EUA. Com essa rápida expansão descobriu-se também que a maior parte das reservas mundiais estava concentrada na região do Oriente Médio (cerca de 70%), resultando na estagnação por novos pontos de exploração ^[3].

Em 1914, com a primeira Guerra Mundial, o desenvolvimento tecnológico passa a ser questão estratégica para muitos países e a utilização do petróleo e seus derivados resulta nas primeiras máquinas de grande porte como os aviões e automóveis de guerra (Figura 2).



a) Automóvel



b) Fokker DRI



c) Trator de reboque

Figura 2: Máquinas da primeira Guerra Mundial ^[4].

Após o fim da primeira Guerra Mundial, os sucessos tecnológicos alcançados através da corrida armamentista começaram a ser incorporados nos mercados mundiais. Os governos passam então a considerar o controle e o suprimento de petróleo uma questão de interesse nacional. Em 1920, o petróleo já era dominante nos transportes terrestres, marítimos e aéreos. Em 1930, a indústria petroquímica começa a se desenvolver fortemente e em 1938, trinta por cento da energia mundial provinha do petróleo, evidenciando a dependência do homem a essa matriz energética ^[5-8].

Paralelamente a todo este contexto, até final de 1890 toda a tecnologia industrial era pautada nos motores a vapor, disponíveis somente à alta classe social e às grandes industriais, o que gerava consequentemente uma segregação na sociedade e impossibilitava o desenvolvimento de regiões mais afastadas dos centros urbanos e industriais. Ademais, essa tecnologia era extremamente pobre em termos de eficiência, um motor a vapor era capaz de converter apenas cerca de 6 a

10% do poder calorífico do combustível em trabalho. Em grande parte por esse motivo (a baixa conversão), um engenheiro projetou durante 12 anos de sua vida um motor que utilizava outras fontes de energia que não o vapor para transformar calor em trabalho de forma mais eficiente. Na sua invenção, patenteada com o nº US542846, e intitulada: *Method of and apparatus for converting heat into work*, Rudolf Diesel descreve um equipamento capaz de utilizar óleos vegetais, de peixe e frações mais pesadas do petróleo como propelente. Seu intuito central era inserir no mercado um maquinário mais eficiente na conversão do calor em trabalho, acessível às pessoas de menor renda e viabilizar sua utilização em regiões agrárias, onde os motores a vapor ainda não estavam disponíveis. Seu projeto foi apresentado na Feira Mundial de Paris, em 1898, projeto esse que mais tarde revolucionou a indústria e os transportes. Abaixo, encontra-se um trecho de um dos seus trabalhos publicados [5-8].

“O motor pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

Rudolf Diesel

Aos poucos, o interesse por seu invento cresceu e contratos e fábricas em várias regiões do mundo foram inauguradas com essa nova tecnologia. Entretanto, misteriosamente, em 1913, durante uma viagem de volta da Bélgica, onde tinha negociado seu invento, Rudolf Diesel caiu no Canal da Mancha durante o percurso de balsa para Londres, falecendo com apenas 55 anos. É relevante notar que nesta época, as frações mais pesadas (acima da fração querosene) do petróleo não tinham grande interesse comercial, não havia equipamentos capazes de processar esses materiais. Coincidentemente, o motor criado por Rudolf Diesel que tinha o propósito de trabalhar não só com matrizes fósseis, se encaixava perfeitamente para a fração do petróleo logo acima da fração querosene. Neste ano, esta fração foi então denominada Diesel em sua homenagem [5-8].

A Tabela 1 apresenta as frações extraídas atualmente do petróleo.

Tabela 1: Frações extraídas do petróleo ^[5].

Frações do Petróleo	Intervalo de ebulição (° C)	Constituintes da Fração*
Gás natural	20 a 30	C ₁ e C ₂
Gás liqüefeito de petróleo	30 a 40	C ₃ e C ₄
Éter de petróleo	30 a 60	C ₂ a C ₆
Benzina	60 a 100	C ₅ a C ₈
Gasolina	40 a 200	C ₆ a C ₈
Nafta	40 a 250	C ₅ a C ₁₀
Querosene	180 a 280	C ₁₀ a C ₁₅
Óleo diesel	200 a 350	C₁₀ a C₁₈
Óleo combustível pesado	280 a 400	C ₁₈ a C ₂₂
Óleo lubrificante	300 a 500	C ₂₀
Parafina e vaselina	350	C ₂₅
Resíduos: asfalto	> 350	C ₃₀

*C_n = número de carbonos que constitui a substância.

A partir desta data (1913), relatos muito escassos sobre o aprimoramento e continuidade dos princípios de Rudolf Diesel foram registrados, ou seja, priorizar o uso de sua invenção em regiões agrícolas e de preferência com matrizes disponíveis àquela comunidade que, em sua maior parte eram matrizes vegetais. Sua invenção passou a ser largamente empregada com a utilização da fração de petróleo. Somente em 1938, surge uma patente mencionando a utilização de matérias primas alternativas ao diesel de petróleo. Em 1943, o artigo de um pesquisador francês intitulado *Sur un Mode d'Utilisation Possible de l'Huile de Palme à la Fabrication d'un Carburant Lourd* (A Method of Possible Utilization of Palm Oil for the Manufacture of a Heavy Fuel) apresenta resultados do uso de óleo de palma como combustível pesado ^[9].

Com o início da Segunda Guerra Mundial, vários países estavam sofrendo escassez de fornecimento de petróleo, iniciou-se paralelamente a corrida armamentista, uma corrida tecnológica por fontes alternativas que pudessem substituir as frações de petróleo sem grandes modificações nos equipamentos existentes. Neste período há relatos, em diversos países, da realização de pesquisas com óleos vegetais em motores de ciclo diesel:

- A China produziu óleo diesel, óleos lubrificantes, gasolina e querosene por craqueamento do óleo de Tung (*Vernicia fordii*).

- Pesquisadores na Índia, fizeram investigações com dez tipos de óleos vegetais para desenvolvimento de combustíveis domésticos.

- O navio de Guerra Japonês YAMATO usou óleo de soja refinado como combustível.

- Os EUA logo após a Segunda Guerra desenvolveram um projeto na The Ohio State University (Columbus, Ohio), onde óleo de algodão e óleo de milho foram investigados como blendas em petrodiesel.

- O Brasil, durante a Segunda Guerra Mundial proibiu a exportação de óleo de algodão com intuito de substituir o óleo diesel, que na época estava sendo restringido ^[9-10].

Os primeiros relatos do termo biodiesel datam de 1988, num artigo chinês onde o autor enunciou pela primeira vez esta palavra. Esta expressão aparece novamente em 1991 e desde então a palavra biodiesel cresceu exponencialmente nas bases de dados.

Justamente nesta década, se voltarmos nossas atenções aos acontecimentos políticos, o mundo passava por uma pós-crise de petróleo devido à invasão do Kuwait pelo Iraque, denominada de revolução iraniana, que acarretou em um aumento significativo do custo do barril de petróleo, gerando incertezas quanto ao suprimento global de energia. Com isso, alguns governos criaram medidas políticas que visavam incentivar a pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas de

energia, como o Clean Air Act Amendments de 1990 e o Energy Policy Act de 1992. Esses dois acordos determinavam, entre outras coisas, o uso regular de combustíveis alternativos ou “limpos” nas frotas de caminhões e ônibus. Em 1998, foi anexada uma lei ao Energy Policy Act que fornece créditos ao uso de biodiesel nos Estados Unidos ^[10-11].

1.2. BIODIESEL

No caso de biocombustíveis para motores com ignição por compressão o biodiesel tem sido a principal motivação para pesquisa e desenvolvimento. Isto porque ele pode ser obtido de muitas fontes da natureza (óleos vegetais de diversas plantas) e através de subprodutos da indústria alimentícia como sebos dos mais variados gêneros e óleos de cocção. Além da facilidade da matéria-prima o biodiesel é biodegradável e não tóxico, tem baixa emissão de poluentes quando em combustão e é ambientalmente correto ^[12]. O biodiesel é um combustível não fóssil composto de alquil ésteres, que são derivados principalmente da transesterificação de triacilgliceróis e/ou da esterificação de ácidos graxos livres (AGL's) com álcoois de cadeia curta. As propriedades viscosimétricas e de combustão do biodiesel são similares às do diesel de petróleo, o que faz com que ele possa ser usado como seu substituto, ou ainda na forma de misturas com o diesel, que são conhecidas como blendas. Como comparação, o biodiesel puro (B100) libera cerca de 90% da energia do diesel e, portanto, espera-se que a performance seja similar ou muito próxima em relação ao torque e à potência do motor. Em relação ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta um aumento da lubrificação das peças com as quais entra em contato, prolongando a vida e reduzindo a frequência de manutenção dos motores. Outra grande vantagem é seu perfil de baixa emissão de poluentes, sendo considerado ambientalmente correto, oferecendo também um novo caminho para reciclar o dióxido de carbono. Em outras palavras, resumidamente, o biodiesel não contribui para o aquecimento global ^[13].

Especificamente, o Brasil é um dos países que mais emprega e explora fontes energéticas renováveis. É um país de extensa área territorial e grande variação de cultivo, o que propicia a obtenção de biocombustíveis de diversas fontes. Em 2007, o Ministério das Minas e Energia veiculou que de toda a produção energética gerada

no país, 30,9% é oriunda da biomassa, fonte esta que foi a responsável em 2006 pela conquista da autossuficiência em produção energética no Brasil, principalmente com a produção de etanol, tecnologia já fortemente implementada desde 1970 ^[14].

A portaria número 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como sendo um “Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 observando atendimento ao Regulamento Técnico ANP nº 4/2004”. Pela lei número 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

No Brasil, atualmente incorporam-se 5% de biodiesel no combustível fóssil vendido para automotores. Para se enquadrar nas especificações nacionais o biodiesel deve obedecer aos limites divulgados pela portaria ANP número 42.

Até 2006 o país contava com vinte e quatro usinas de biodiesel. Já em janeiro de 2011, a ANP registrou que havia 56 usinas produtoras de biodiesel cadastradas, o que é demonstrado pelo grande aumento da produtividade no país, segundo a Figura 3. Hoje a produção no país tem capacidade para 5,2 milhões de metros cúbicos por ano (dos 5,2 milhões de metros cúbicos, 4,5 milhões - 33 usinas - são obtidos de usinas que possuem o Selo Combustível Social. Este selo garante aos produtores a venda da colheita, preços mínimos de negociação e possibilidade de assistência técnica e capacitação quanto ao cultivo da oleaginosa) ^[15].

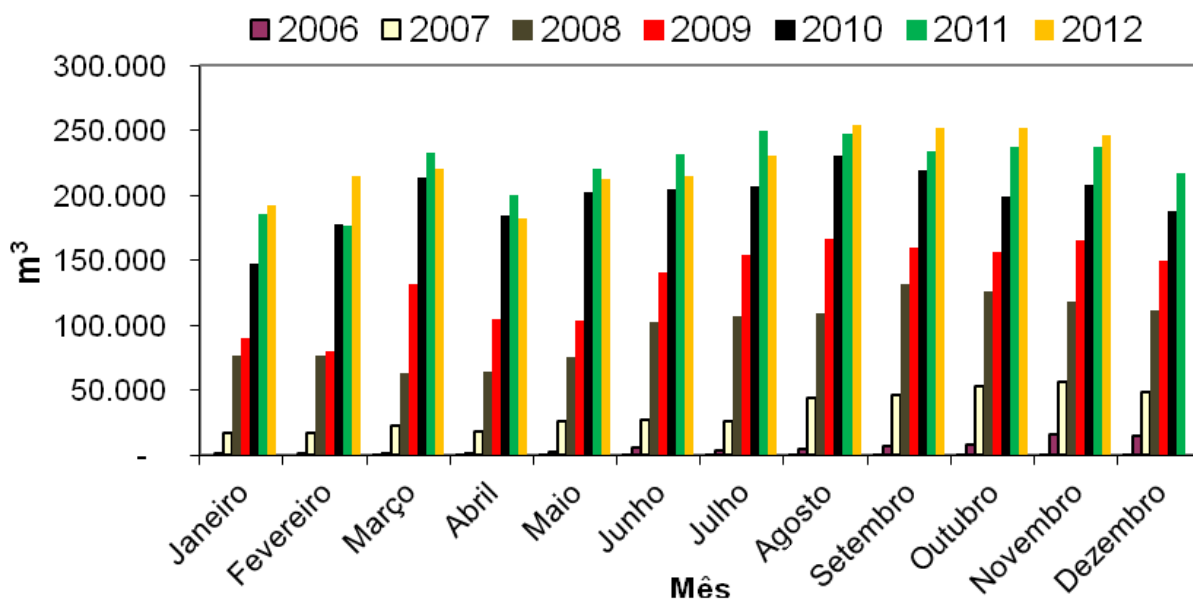


Figura 3: Produtividade mensal de biodiesel no Brasil ^[16].

Em 2005, o país produziu apenas 736 m³ de biodiesel. Em 2010 a produção foi 3250 vezes maior, um acréscimo surpreendente em apenas cinco anos. Para nível de comparação com o mercado mundial, no ano de 2011 o Brasil estocou e consumiu 2.672.760 metros cúbicos de biodiesel, o que equivale aos níveis de produção da Alemanha, maior produtora da União Européia, segundo a Figura 4.

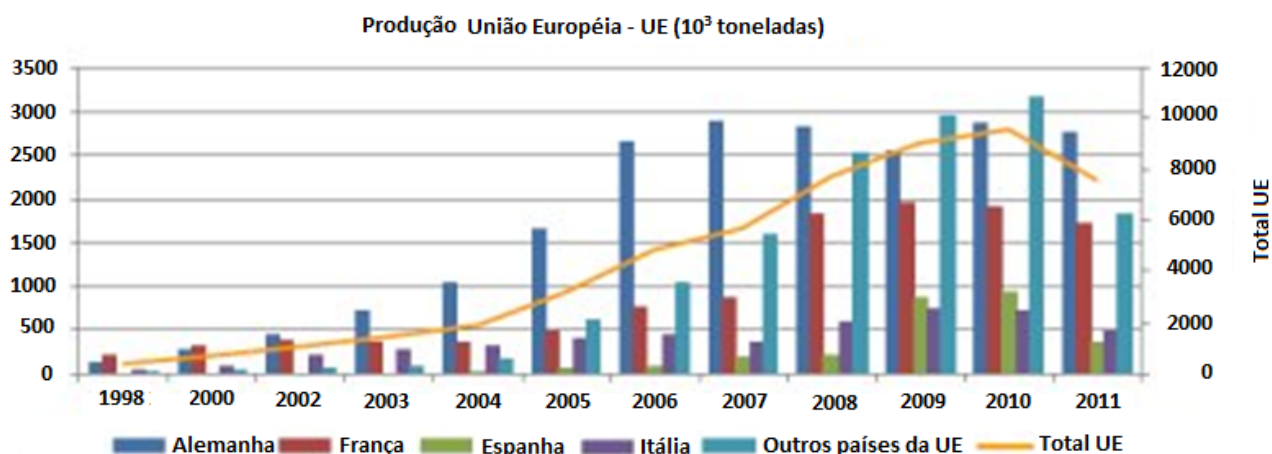


Figura 4: Produção anual de biodiesel na União Européia ^[17].

Entretanto, analisando o aspecto macroeconômico mundial, o biodiesel gerado a partir de óleos vegetais e resíduos da indústria alimentícia é suficiente para suprir apenas uma ínfima parte da demanda mundial de biocombustíveis. Com a implementação do aumento gradativo do biodiesel na blenda comercial, a área

necessária para cultivo será conseqüentemente expandida a grandes níveis, prejudicando outros setores da agricultura. A área plantada necessária para atender ao percentual de mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é estimada em 1,5 milhão de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares plantados e disponíveis para agricultura no Brasil. Este número não inclui as regiões ocupadas por pastagens e florestas ^[5]. A meta até 2020 segundo o governo federal é atingir os 10% de mistura no petro-diesel, o que acarretaria em uma área próxima aos 5% das terras produtivas do país.

Uma alternativa interessante para aumentar a cadeia produtiva do biodiesel sem comprometimento das áreas de manejo de outros cultivos é através da exploração do óleo de microalgas. As microalgas têm gerado muita expectativa devido às grandes vantagens que apresentam em relação à produção de óleos originados de oleaginosas. Elas necessitam apenas de energia solar e dióxido de carbono para gerarem óleos e possuem relação entre área cultivada/volume de óleo muito maior do que em plantações convencionais. Estima-se que a eficiência por área empregada para o processo seja cem vezes melhor ^[18-21].

Como dito anteriormente, em termos químicos, o biodiesel é nada mais nada menos que um éster alquílico, podendo ser sintetizado de ácidos graxos e/ou triacilgliceróis, como mostram as Figuras 5 e 6.

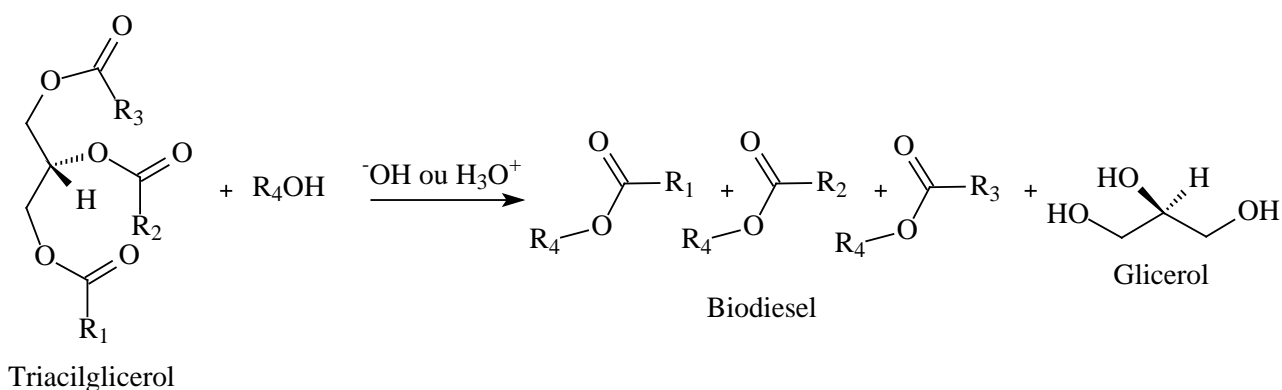


Figura 5: Reação de síntese do biodiesel a partir de triacilgliceróis.

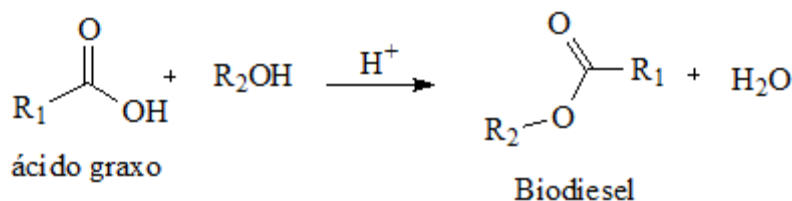


Figura 6: Reação de síntese do biodiesel a partir de ácidos graxos.

O material graxo pode ser sintetizado de diversas maneiras, dentre as quais destacam-se as catálises ácida, básica, enzimática e o craqueamento.

1.1.1. Craqueamento ou pirólise

O craqueamento ou pirólise é sinteticamente a conversão de uma substância em outra em função do calor ou da combinação de calor com a adição de um catalisador ao meio reacional. O sistema reacional é isolado de ar atmosférico ou oxigênio. Esse processo promove a quebra de ligações químicas, formando moléculas menores que os produtos de partida. Entretanto, a pirólise pode ser de difícil controle devido à variedade de produtos formados, uma vez que os mecanismos de reação são diversos e simultâneos. O material pirolizado pode ser constituído de óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais ou ésteres alquílicos de ácidos graxos, no caso de se partir de matrizes graxas ^[12, 22].

A pirólise de materiais graxos tem sido estudada desde a primeira guerra mundial, onde alguns trabalhos relatam tentativas de, a partir de matérias graxas se obter produtos capazes de substituir e/ou integrar matrizes energéticas comerciais. Como exemplo Chang e Wan (1947) relataram o craqueamento do óleo de sementes da noz de *Vernicia fordii*, popularmente conhecido como tung oil ou China wood oil. Neste trabalho, os autores apresentam os resultados da saponificação seguida de craqueamento do óleo. Foram obtidos materiais compatíveis com a fração diesel do petróleo e pequenas quantidades de gasolina e querosene ^[12, 23].

Já em 1962, Grossley e colaboradores, demonstraram o efeito da temperatura no tipo de produto obtido com o aquecimento de triacilgliceróis, com o objetivo de avaliar a decomposição de óleos usados principalmente em frituras. Diversos

produtos de reação saturados e insaturados foram identificados como: ácidos voláteis, ácidos não voláteis, aldeídos e cetonas ^[24]. Alencar, Alves, e Craveiro (1983) demonstraram os produtos formados do processo de pirólise a partir dos óleos de babassu (*Orbignya martiana*), piqui (*Caryocar coriaceum*) e palma (*Elaeis guineensis*), que foram em sua maior parte alcanos e alquenos de médias cadeias. Pequenas quantidades de hidrocarbonetos cíclicos também foram detectadas ^[25].

Maher e Bressler (2007) descreveram as principais rotas de degradação de matérias graxas através do craqueamento catalítico ^[22].

Em contrapartida, um sistema de transformação química baseado no craqueamento possui algumas vantagens como a fácil construção, baixo custo e o fato do tema ser largamente discutido, sendo encontrados diversos artigos de revisão na literatura. A pirólise de biomassa pode gerar produtos como gases, líquidos e frações sólidas, sendo essas frações totalmente dependentes das condições de pirólise aplicadas. A maioria das pesquisas em pirólise de biomassa dá prioridade à otimização do rendimento da fração de produtos em fase líquida, que geram combustíveis de alta qualidade e podem conter produtos químicos em quantidades economicamente recuperáveis. Em geral, as temperaturas médias de trabalho são em torno de 500°C. Bridgwater e Peacocke (2000) apresentam uma revisão das principais tecnologias de pirólise ^[22].

1.1.2. Catálise enzimática

A catálise enzimática consiste na utilização de macromoléculas de origem proteica natural com sítios ativos específicos. São extraídas de microorganismos e utilizadas como catalisadores para diversas finalidades, inclusive na reação de transesterificação de matérias graxas. Gotor-Fernández et al., (2006) demonstram as possíveis aplicações com biocatalisadores partindo-se de um éster como substrato.

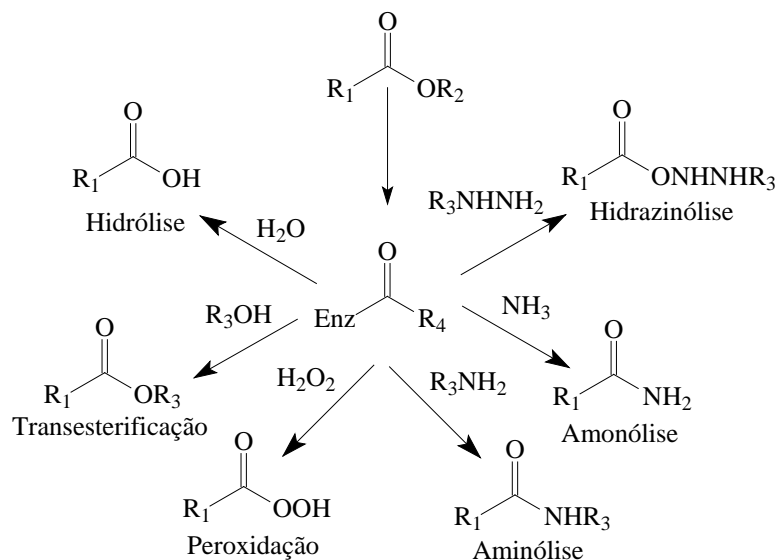


Figura 7: Possíveis produtos de síntese utilizando a enzima lipase a partir de um éster como substrato ^[26].

Em comparação com outros métodos catalíticos, a catálise enzimática apresenta um gasto energético menor, as etapas de purificação são desnecessárias, fazendo com que o biodiesel produzido possa ser utilizado diretamente após a etapa de síntese. Há, entretanto, problemas de adequação desse catalisador no meio reacional, o álcool a ser aplicado na síntese deve ser capaz de solubilizar a enzima que, na maioria dos casos já estudados, mostrou-se pouco solúvel no metanol, principal substrato em uso no meio industrial da produção de biodiesel. O metanol pode causar também a inativação da enzima, tornando os resultados de conversão pouco satisfatórios. As condições de reação precisam ser controladas com maior rigor, principalmente pH e temperatura. Os métodos de obtenção de enzimas para esse fim (principalmente lipases) ainda são muito onerosos e impedem a introdução desse material no meio comercial ^[27].

Srivathsan et al (2008) apresentaram um fluxograma comparativo entre as etapas do processo de catálise básica (mais comum em maior escala) e o processo com biocatalisadores (enzimas), representado pela Figura 8.

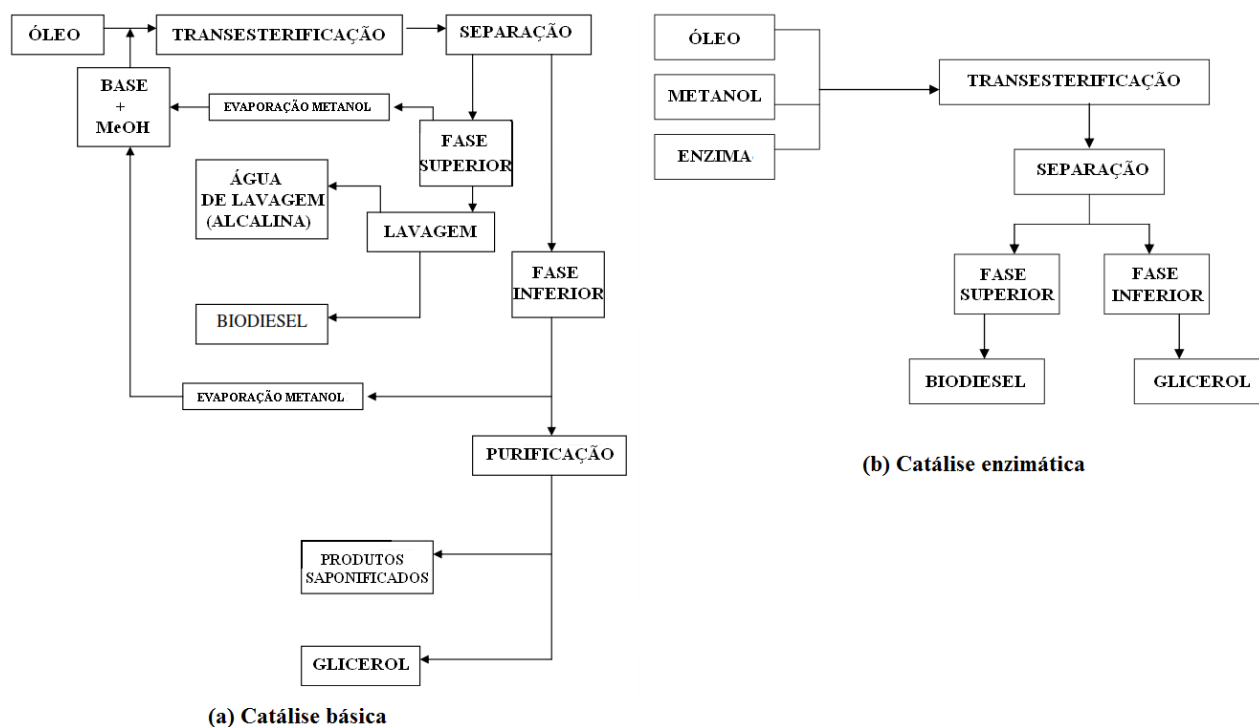


Figura 8: Comparação entre catálise básica e enzimática ^[28].

A catálise enzimática, como já afirmado por Giraldo et al (2012), reduz etapas do processo de obtenção de biodiesel e gera um biocombustível com menores quantidades de contaminantes. Diversos trabalhos relatam a aplicação de enzimas na transesterificação de materiais graxos imobilizadas em suportes, com objetivo de facilitar a recuperação da enzima no final da síntese, uma vez que os biocatalisadores ainda possuem alto custo, é interessante que se reutilize esse material no máximo de ciclos possíveis ^[28-29].

1.1.3. Catálises ácida e básica

Como a transesterificação possui velocidade de reação muito baixa e é energeticamente desfavorável, ácidos ou bases são usados como catalisadores para otimizar o processo químico. Por definição, catalisadores são substâncias capazes de otimizar a cinética de uma dada reação, chegando ao final da mesma inalterados ^[30]. A transformação de triacilgliceróis em ésteres de alquila pode ser conduzida tanto em meios catalíticos ácidos quanto básicos.

A catálise pode ainda ser subdividida em homogênea e heterogênea. Entende-se por catálise heterogênea o sistema reacional no qual o catalisador encontra-se em fase diferente dos reagentes, já na catálise homogênea o catalisador encontra-se na mesma fase dos reagentes. No caso da transesterificação de ésteres alquílicos a partir de triacilgliceróis, há um sistema bifásico líquido/líquido entre álcool e material graxo. Quando o catalisador é solúvel em uma das fases, o sistema torna-se homogêneo. Caso contrário, diz-se que o sistema é heterogêneo. O uso de sistemas catalíticos homogêneo ou heterogêneo, sendo ele básico ou ácido, incorre em vantagens e desvantagens que interferem em variáveis como tempo de reação, proporção molar entre álcool e material graxo, temperatura, matéria prima a ser utilizada, custo de produção, etc ^[10, 12, 31].

A seleção do tipo de catalisador é de importância fundamental para o processo de transesterificação de materiais graxos. Ultimamente, as catálises homogênea e heterogênea vêm sendo investigadas paralelamente. A catálise homogênea empregando catalisadores básicos, principalmente hidróxidos de sódio e potássio, é a mais utilizada nos processos industriais de obtenção de biodiesel a partir de materiais graxos. Isso porque ela permite uma alta conversão de triacilgliceróis a ésteres alquílicos em temperaturas consideradas baixas e um menor custo. Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos possui a limitação de introduzir uma etapa no processo de síntese do biocombustível, que ao ser separado, precisa passar por uma purificação para remover o catalisador. Durante a síntese, o glicerol formado tende a solubilizar o catalisador homogêneo e assim prejudicar a cinética de reação, aumentando o tempo do processo. A catálise básica, seja ela homogênea ou heterogênea, limita-se ao uso de matérias primas com baixo teor de ácidos graxos livres (AGL's), uma vez que os mesmos são transformados em sais carboxílicos (sabões), prejudicando as etapas de purificação e reduzindo o rendimento do processo ^[31-32].

Já a catálise ácida, tanto em fase homogênea como heterogênea, são aplicadas em geral a sistemas de menor escala, como projetos pilotos ou escalas laboratoriais. Os sistemas heterogêneos possuem como vantagem principal a reutilização dos catalisadores empregados e a facilidade de separação dos mesmos do meio reacional. O glicerol formado tem maior pureza, pois no processo

heterogêneo, é possível se obter glicerol com 99% de pureza, enquanto no processo homogêneo a pureza do glicerol está em torno de 75%. Em geral, o catalisador heterogêneo é mais resistente ao teor de umidade e AGL's da matriz graxa. Por outro lado, a catálise heterogênea necessita de condições de reação mais severas, como: maior proporção molar entre álcool e material graxo, temperatura, pressão, tempo, e há a possibilidade de lixiviação do catalisador para o biocombustível formado, reduzindo a vida útil do catalisador ^[32].

Em relação à matéria prima, óleos vegetais e gorduras animais que originam o biodiesel contêm impurezas como ácidos graxos livres (AGL's), fosfolípidios, água e esteróis. Todos os óleos e gorduras possuem pequenas quantidades de água e AGL's. Essas duas substâncias em especial têm efeito significativo na transesterificação de triacilgliceróis com álcoois tanto em meio ácido como básico e interferem no processo de separação dos ésteres alquílicos formados e o glicerol. A catálise alcalina é consideravelmente prejudicada com pequenas proporções de água e AGL's ^[12].

A cinética de reação é mais favorecida em meio básico, sendo cerca de quatro mil vezes maior em relação à catálise ácida, logo, este é o processo mais empregado no meio industrial. Ainda assim, é possível atingir a mesma taxa de conversão de triglicerídeos para biodiesel com a catálise ácida, entretanto com aumento significativo do tempo de reação. A Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre os dois tipos de catálise ^[13].

Tabela 2: Principais diferenças entre a catálise básica e ácida na síntese de biodiesel.

Catálise Básica	Catálise Ácida
Aplicável somente a MP's com baixo teor de AGL's	Aplicável a MP's de alto e baixo teor de AGL's
Cinética de Reação: cerca de 4000 vezes mais rápida	Reações de longo período para atingir a mesma taxa de conversão
Catalisador alcalino: menos corrosivo	Catalisador ácido: mais corrosivo
Menor razão molar entre álcool/óleo	Maior razão molar entre álcool/óleo

MP's = matérias-primas; AGL's = ácidos graxos livres.

Reações em meio básico envolvem principalmente matérias-primas com baixo teor de AGL's (especificamente, o total de AGL's contido na matéria graxa não deve ultrapassar de 0,5%), como já mencionado ^[13]. Fontes de energia com alto teor de AGL's ocasionam a formação de sabões (sais carboxílicos) em meio básico, prejudicando demasiadamente a taxa de conversão, isso porque os sais formados consomem o catalisador do meio reacional e ocasionam a formação de emulsão e impossibilidade de separação. A Figura 9 demonstra o raciocínio.

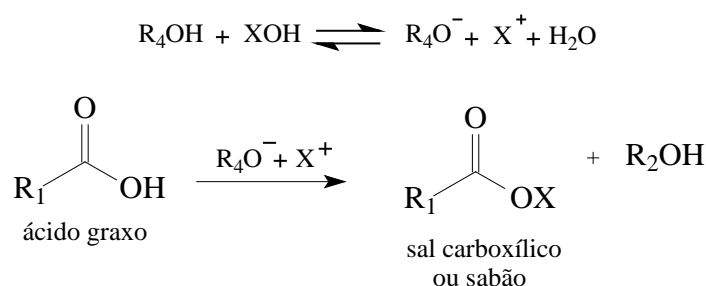


Figura 9: Equação geral da reação de saponificação de ácidos graxos.

O álcool e o catalisador utilizados também devem estar essencialmente secos (com tolerância de 0,1 a 0,3 % de umidade). A umidade em excesso, pode causar a hidrólise do éster alquílico formado, convertendo-o a ácido e conseqüentemente

levando a formação de sais carboxílicos no uso de catálise básica, como mostra a Figura 10.

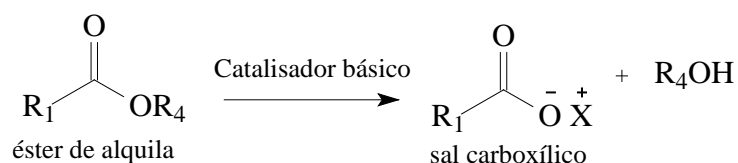


Figura 10: Equação geral da reação de hidrólise do éster em meio básico.

Esta é, portanto, uma grande desvantagem da catálise básica, que exige um controle rigoroso do material de partida para a síntese do biocombustível. Segundo Talley (2004), o custo da matéria prima, neste caso, pode representar cerca de 60 a 75% do preço final do biodiesel [33].

Outras fontes de triacilgliceróis, com menor valor agregado, podem ser usadas para amenizar o alto preço da matéria prima utilizada para síntese de biodiesel. Entretanto, serão necessárias etapas adicionais ou a mudança da catálise associada ao processo de produção do biodiesel [13].

Os óleos provenientes de frituras contêm tipicamente de 2 a 7 % de AGL's na sua composição e os sebos ficam situados na faixa de 5 a 30 % de AGL's. Para esse tipo de matéria prima ser quimicamente transformado em biodiesel com maior eficiência o processo de conversão deve ocorrer em meio ácido [10].

Dependendo das características do óleo obtido o uso de catalisadores ácidos pode ser mais eficaz, pois eles são capazes de converter os ácidos graxos livres e os triacilgliceróis em uma única etapa operacional. Os mecanismos de reações para meio básico e ácido (incluindo alguns subprodutos) mais divulgados na literatura são apresentados abaixo, conforme Figuras 11, 12 e 13, auxiliando a visualização da síntese [31-32, 34-37].

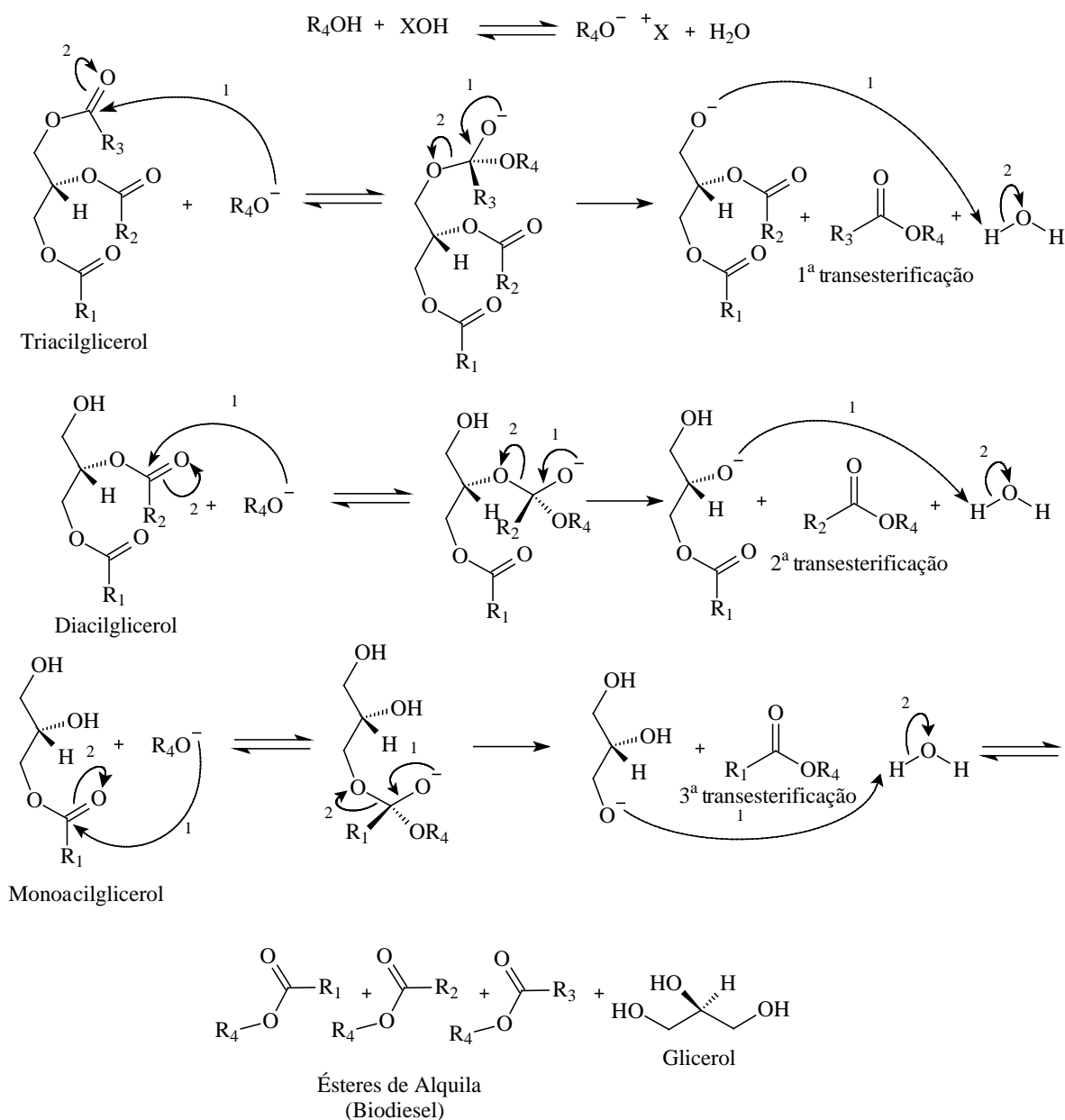


Figura 11: Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio básico ^[34].

Alguns autores abordam o mecanismo da catálise básica de forma mais detalhada e sugerem a formação de intermediários mais complexos durante a reação. Dijkstra (2008) apresenta a formação de enolatos intermediários, que favoreceriam a cinética de reação (Figura 12) ^[38-39].

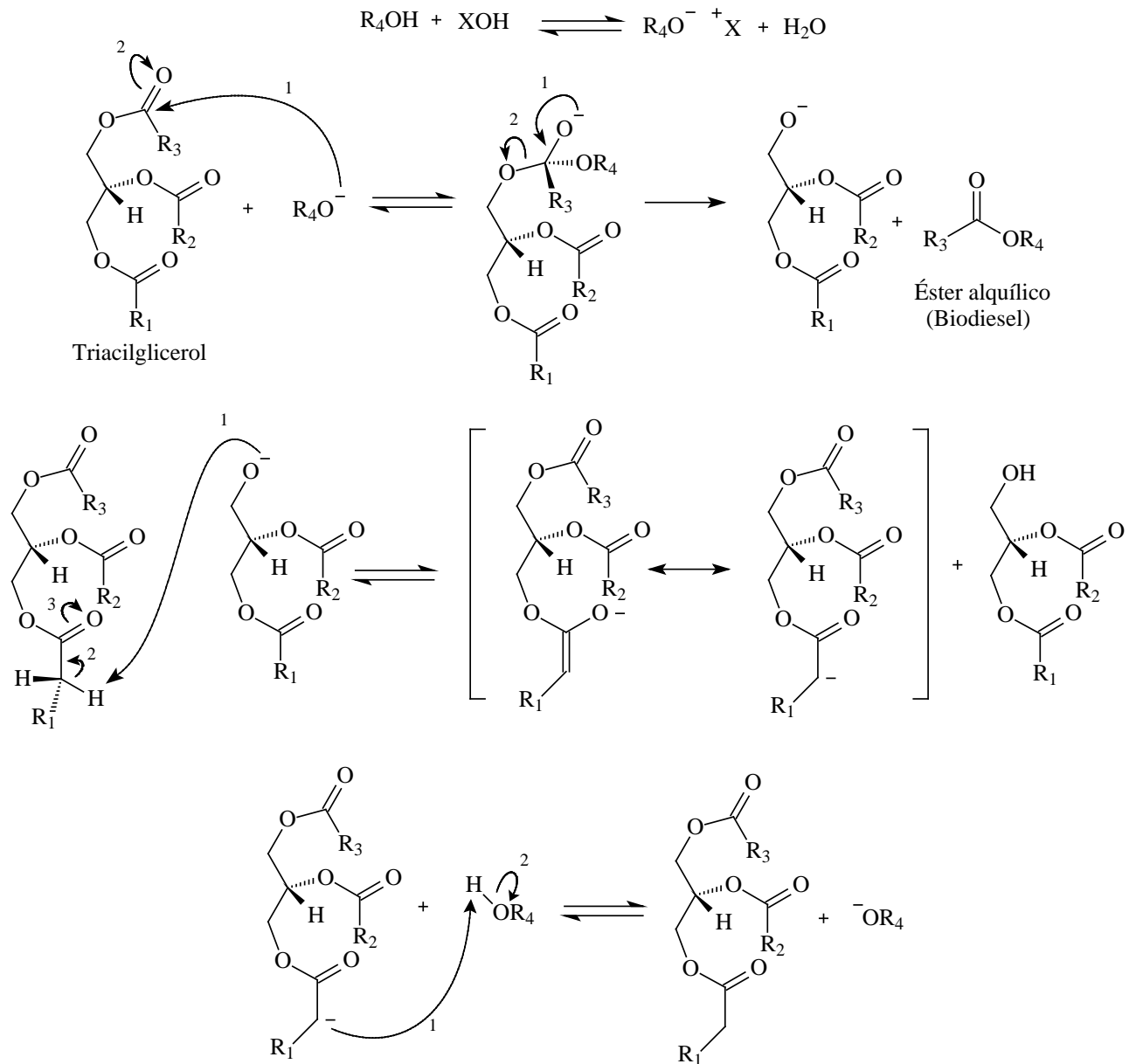


Figura 12: Formação de intermediários de reação (íons enolato) na catálise básica de triacilgliceróis

[38-39]

A catálise ácida (Figura 13), por sua vez, permite a utilização de gorduras, graxas amarelas e óleos de fritura, que possuem um custo bastante reduzido em relação a óleos vegetais refinados. Como exemplo, óleos e graxas obtidos de redes de restaurante e matadouros, possuem níveis de AGL's acima de 15%, e seus preços variam entre \$0,20 a \$0,44/kg nos Estados Unidos. Outra fonte de material graxo com baixo custo, conhecida como graxa marrom, obtida principalmente das caixas de gordura de estabelecimentos comerciais ou de esgotos industriais e municipais, podem ter preços ainda mais atrativos para o mercado de

biocombustíveis, com variação de \$0,02 a \$0,15/kg, abaixo do custo dos óleos de fritura ou graxas amarelas ^[13].

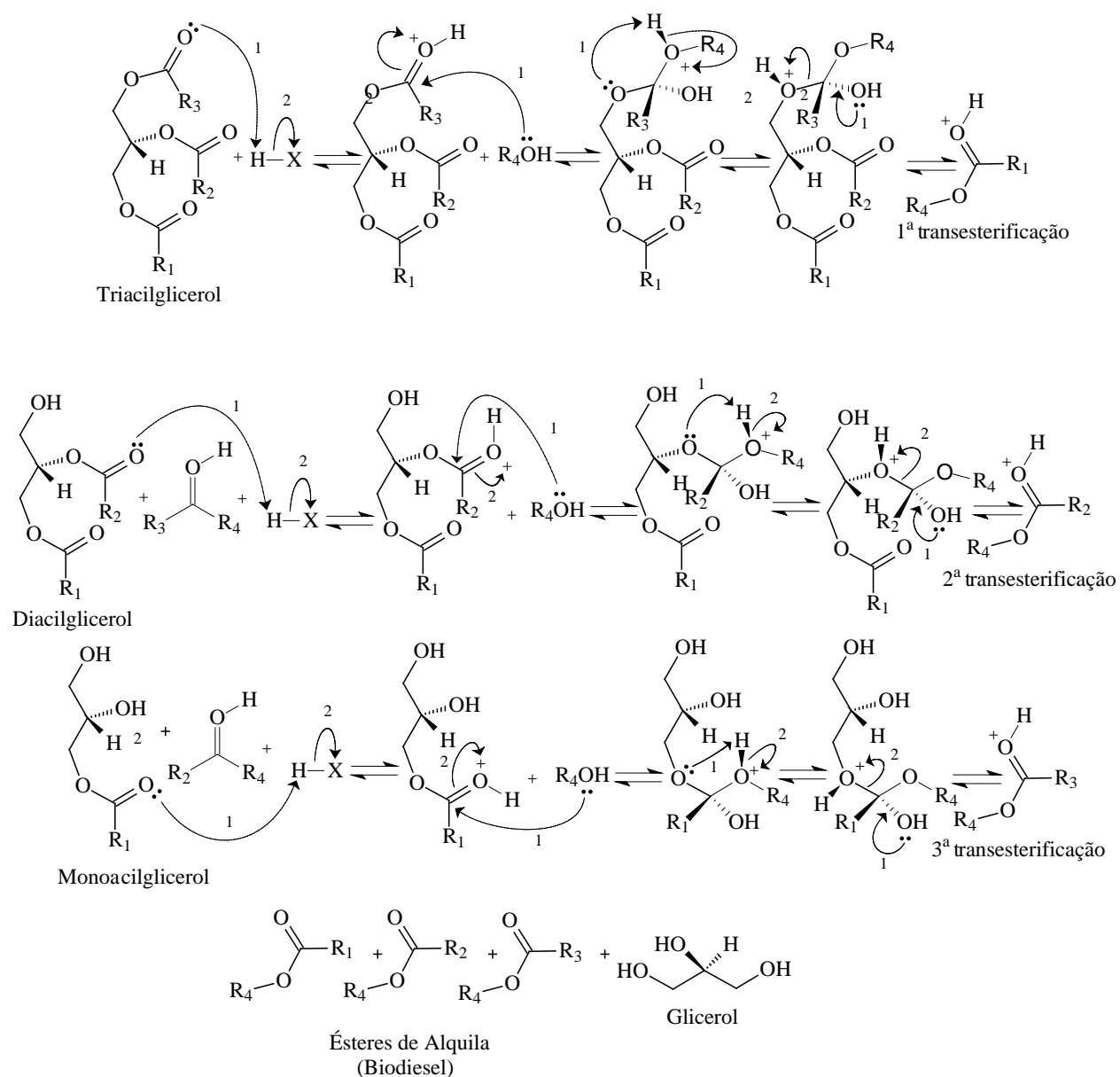


Figura 13: Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio ácido ^[34].

Os catalisadores heterogêneos convertem triacilgliceróis em ésteres aquilicos com cinética mais lenta em relação à catálise homogênea, entretanto permitem a reutilização do catalisador, sendo possível criar um meio de produção reciclável e mais econômico ^[40-41]. Dentro da catálise heterogênea, existe uma quantidade enorme de compostos que podem se comportar como catalisadores para a transformação de triacilgliceróis em ésteres de alquila, tais como óxidos metálicos alcalinos e seus derivados, óxidos metálicos de transição e seus derivados, óxidos

metálicos mistos e seus derivados, resinas de troca iônica e sulfatos para catálise ácida, compósitos suportados em carbono, compostos à base de boro, compostos lamelares dopados com metais, complexos metálicos, dentre outros [35, 42-44].

Os catalisadores e alguns de seus precursores podem ser classificados da seguinte maneira (Figura 14):

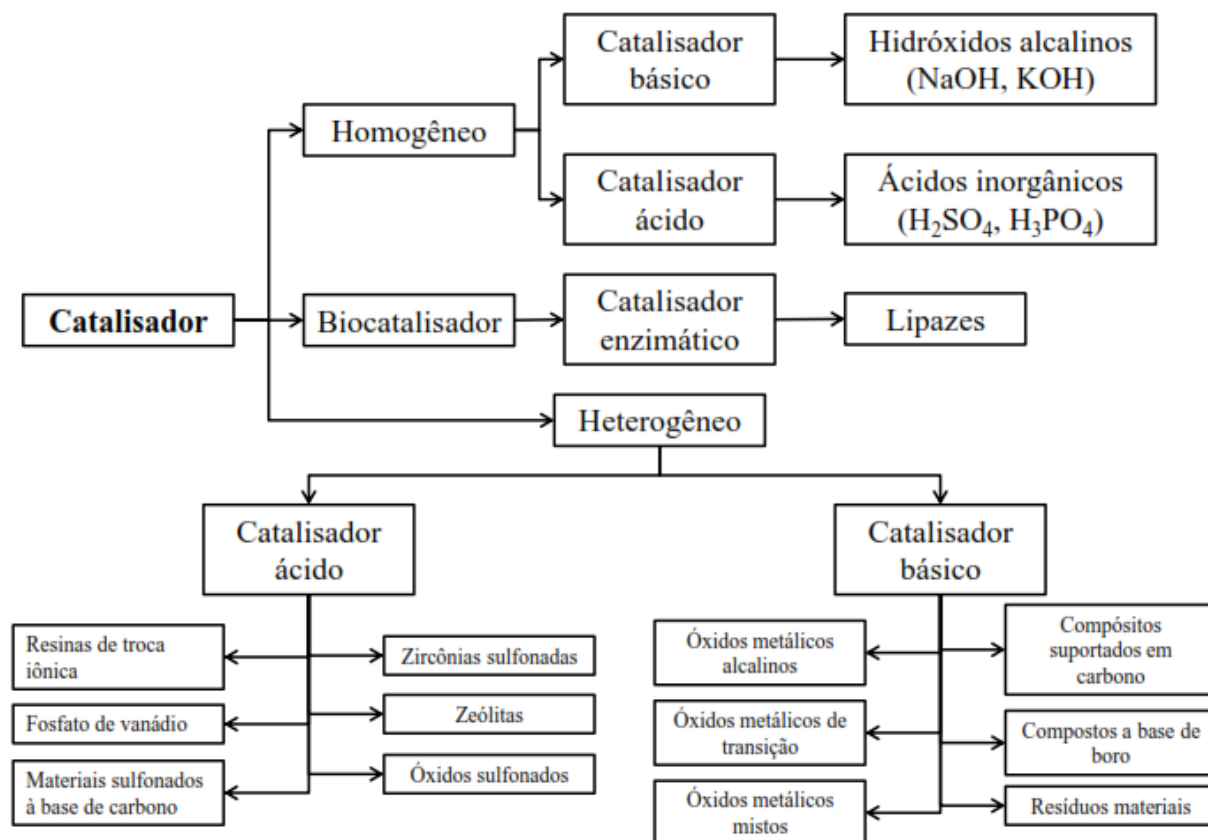


Figura 14: Tipos de catalisadores e seus precursores [10, 13, 26-29, 31, 35-36, 42, 44-54].

De maneira geral, os catalisadores ácidos podem atuar tanto como ácidos de Lewis (fornecendo orbitais livres para o par de elétrons do oxigênio carbonílico) ou ácidos Bronsted-Lowry (doando um próton ao oxigênio carbonílico). Na Figura 15, observa-se um catalisador ácido atuando segundo a teoria de Lewis, mecanismo esse mais comum entre os catalisadores heterogêneos, já o mecanismo para os ácidos de Bronsted-Lowry são característicos de catalisadores homogêneos (Figura 13).

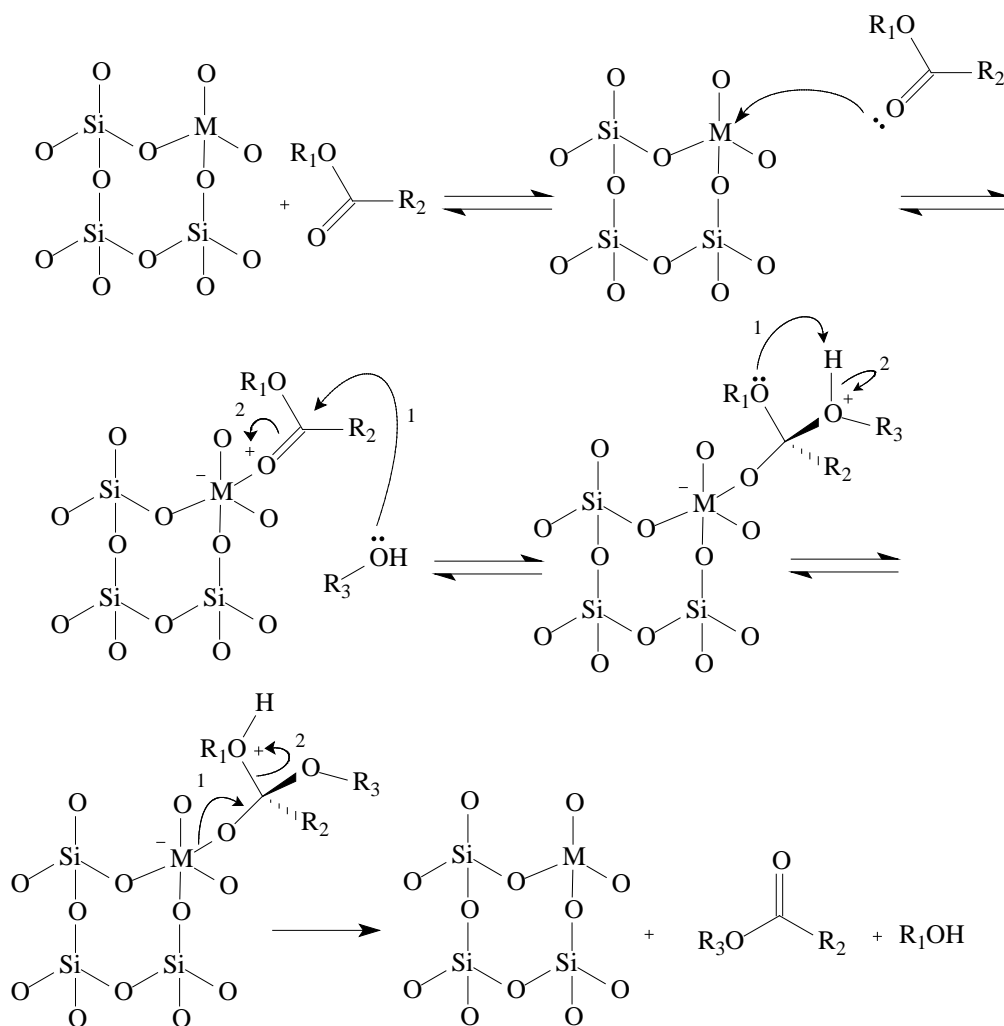


Figura 15: Mecanismo de catálise ácida heterogênea ^[42, 55].

Especificamente no caso da catálise heterogênea ácida, as resinas de troca iônica e polímeros quimicamente modificados com grupamentos ácidos são mais empregados e têm maior disponibilidade comercial. Como exemplo, as resinas Lewatit SPC112 e Amberlyst 15 são opções disponíveis no mercado para essa finalidade.

Uma alternativa para a catálise ácida na produção de ésteres alquílicos a partir de sebos e óleos de cocção é o uso de polímeros substituídos quimicamente com grupos ácidos.

1.3. CATALISADORES POLIMÉRICOS

Os catalisadores poliméricos podem ser das mais variadas espécies, uma vez que se trata de polímeros orgânicos funcionalizados. No entanto, os mais conhecidos são as resinas trocadoras de íons.

Os polímeros ideais para se comportarem como resinas trocadoras de íons possuem longas cadeias, conectadas entre si em alguns pontos da estrutura, preferencialmente por ligações covalentes, ao que chamamos de ligações cruzadas. São, portanto, materiais insolúveis e porosos. Para que a resina tenha a propriedade de trocar íons, ela deve possuir grupos funcionalizados na sua estrutura.

Os catalisadores da classe dos polímeros orgânicos agem pelo mesmo princípio dos demais no meio reacional, ou seja, pela interação química entre os grupos funcionais da cadeia com o substrato. Entretanto, eles não necessariamente precisam ter ligações cruzadas entre as cadeias, uma vez que a massa molar desses compostos é geralmente muito alta, garantindo o estado sólido em elevadas temperaturas e em alguns solventes. Logo, polímeros substituídos quimicamente podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos dependendo das suas propriedades físico-químicas. Essa classe de substâncias também tem sido usada para muitas finalidades, tais como catálise, imobilização de complexos de transição, em reações assimétricas como a resolução de racematos, tratamento de água, quelação com íons, fixação de corantes, etc ^[56]. Para que um polímero possa se enquadrar na classe dos catalisadores heterogêneos, deve-se observar alguns aspectos importantes, tais como:

- possível atividade catalítica do próprio suporte;
- o catalisador polimérico deve ser capaz de provocar modificação das propriedades do componente suportado;
- área superficial;
- porosidade;
- tamanho de partícula;
- estabilidade térmica e mecânica;

Para sintetizar um catalisador polimérico orgânico, pode-se adotar duas metodologias gerais, onde na primeira opção reage-se o monômero isoladamente, substituindo o grupo funcional que terá atividade catalítica, para em seguida proceder com a polimerização da molécula obtida. A segunda opção é justamente o procedimento inverso, ou seja, primeiro realiza-se a polimerização do monômero e posteriormente é feita a introdução ou substituição química do grupo funcional com a matriz polimérica já formada ^[34, 57].

Uma das estruturas que satisfaz essas condições pode ser obtida a partir de poliésteres. Essa classe de polímeros foi desenvolvida por Carothers e colaboradores na década de 1930, que sintetizaram os primeiros poliésteres alifáticos ^[58-60]. Na década seguinte, Whinfield e Dickson sintetizam o primeiro poliéster aromático, obtido a partir de um diácido aromático e um diol, denominado posteriormente de poli(tereftalato de etileno) (PET). Os polímeros alifáticos de Carothers tinham ponto de fusão baixo e baixa estabilidade quanto à hidrólise. Whinfield e Dickson, ao aplicar a técnica de síntese de Carothers para moléculas aromáticas, obtiveram um polímero com alto ponto de fusão, boa estabilidade quanto à hidrólise e propriedades físicas resistentes o bastante para permitir sua aplicação em variados setores da indústria. Após essa descoberta, diversas moléculas aromáticas foram investigadas e estudadas. Comercialmente, os polímeros PET e PBT [poli(tereftalato de butileno)] adquiriram grande relevância, sendo aplicados em diversas áreas, como fibras sintéticas, filmes, embalagens, moldes, etc ^[61].

A estrutura de um poliéster é constituída da função éster entre as unidades repetitivas que dão origem ao polímero. Na Figura 16, têm-se a estrutura do PET e de um poliéster alifático, como exemplos ^[62].

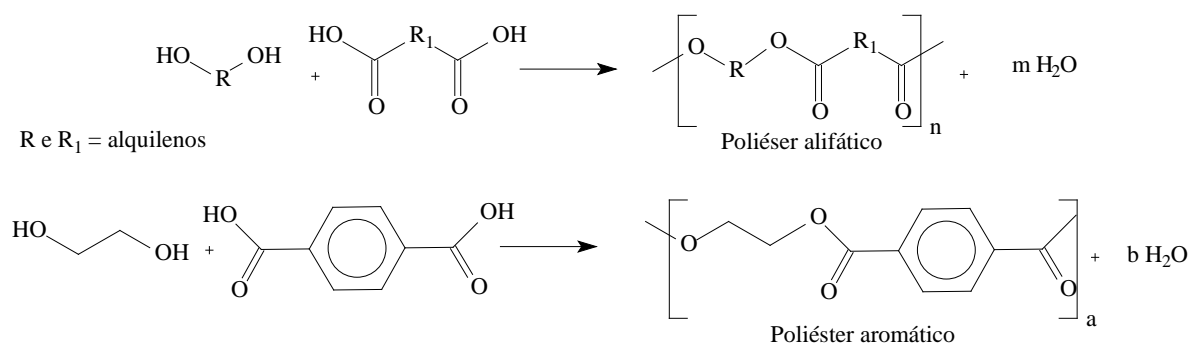


Figura 16: PET e poliéster alifático ^[62].

Os poliésteres aromáticos (principalmente o PET) foram introduzidos para a fabricação, em escala industrial, pela Imperial Chemistry Industries (ICI) em 1949 e pela Du Pont em 1953, logo após a descoberta de Whinfield e Dickson em 1946. Em geral, um poliéster pode ser sintetizado pela condensação de um diácido com um diol (esterificação) ou pela condensação de um diéster com um diol (transesterificação), como mostra a Figura 17 ^[61].

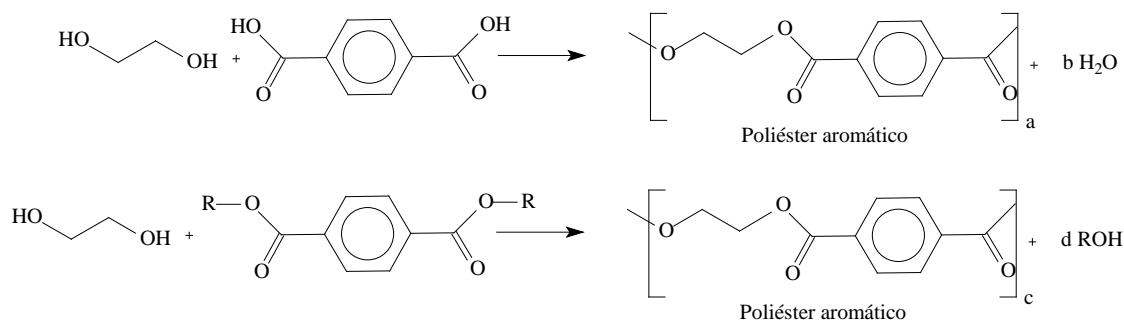


Figura 17: Esterificação e transesterificação na síntese de poliésteres ^[61].

A esterificação e transesterificação são reações termodinamicamente reversíveis, portanto, em presença de água pode ocorrer a degradação das cadeias poliméricas formadas através da clivagem das ligações éster. Todavia, os poliésteres aromáticos apresentam alta hidrofobicidade. As estruturas aromáticas na cadeia principal reduzem drasticamente a solubilidade do polímero em meio aquoso e causam impedimento estérico, dificultando a interação entre moléculas de água e as ligações éster, resultando em materiais com alta resistência à degradação. Já poliésteres alifáticos com segmentos metilênicos curtos terão uma maior interação em meios aquosos e serão mais susceptíveis à hidrólise e, conseqüentemente, terão menor resistência quanto à degradação ^[62].

Os compostos aromáticos têm relativa facilidade de funcionalização, principalmente se for considerada a introdução de grupamentos ácidos, como derivados de ácido sulfúrico e fosfórico. Na literatura, existem diversos relatos e metodologias para a reação de sulfonação de compostos orgânicos contendo anéis aromáticos benzenóides, inclusive compostos poliméricos ^[10].

A sulfonação consiste na reação de substituição para ligar um grupo SO₃H (grupo sulfônico) na molécula de interesse. Essa substituição ocorre formando-se

uma ligação entre o grupo sulfônico e um carbono da estrutura. Os agentes sulfonantes podem ser o ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3) ou ainda derivados desses dois compostos como acil ou alquil sulfatos (Ex. $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$), ácido clorosulfônico (HClO_3S), dióxido de enxofre (SO_2), sulfitos (R_2SO_3) e ácido sulfídrico (H_2S). O mecanismo de sulfonação para moléculas de baixa massa molar pode ser extrapolado para a sulfonação em moléculas de alta massa molar (polímeros). O primeiro relato sobre sulfonação de compostos de alta massa molar surgiu pouco antes da Segunda Guerra Mundial, com a sulfonação de uma matriz de Poliestireno [63-64].

Um exemplo de sulfonação para um polímero aromático pode ser encontrado nos trabalhos de Soldi e colaboradores, demonstrado na Figura 18, que representa a sulfonação do poliestireno (PS) com sulfato de acetila, gerado pela mistura de anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado [34].

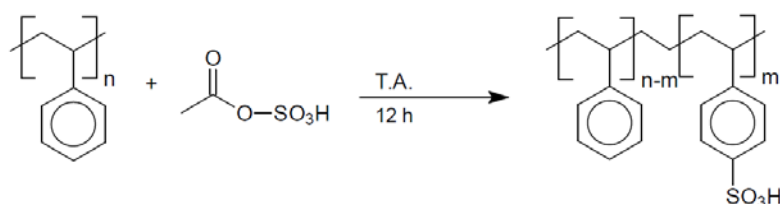


Figura 18: Sulfonação do PS com sulfato de acetila [34].

Os grupos sulfônicos perdem prótons facilmente devido à estabilização do par de elétrons por ressonância entre os oxigênios e o átomo de enxofre, formando um bom íon. Como os grupamentos sulfônicos são altamente polares, nas reações de transesterificação de triglicerídeos essa característica auxilia enormemente a não-solubilização da matriz polimérica no meio graxo.

Na obtenção de um polímero sulfonado para uso como catalisador, basicamente, duas metodologias podem ser utilizadas como já mencionado. Para a família dos poliésteres aromáticos em específico, é mais interessante proceder com a polimerização do monômero e em seguida sulfonar o material, formando um catalisador sólido para reações em meio ácido.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Síntetizar catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação, em meios reacionais com alto teor de ácidos graxos livres.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntetizar poliésteres aromáticos sulfonados a partir dos ácidos *p*-hidroxi-benzóico, *o*-hidroxi-benzóico e 2,4-dihidroxi-benzóico;
- Caracterizar os poliésteres obtidos;
- Aplicar os poliésteres sulfonados como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel a partir de sebo suíno e óleo de fritura pós-consumo.
- Avaliar a capacidade de reutilização dos catalisadores poliméricos;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados no trabalho foram: ácido sulfúrico concentrado P.A. (Reagen), anidrido acético P.A. (Vetec), acetato de zinco P.A. (Merck), ácido *p*-hidroxi-benzóico P.A. (Riedel-de Haën), ácido *o*-hidroxi-benzóico P.A. (Riedel-de Haën), ácido 2,4-dihidroxi-benzóico P.A. (Merck), metanol P.A. (Biotec), etanol P.A. (Biotec), ácido nítrico P.A. (Reagen), ácido clorídrico P.A. (Vetec), hidróxido de sódio P.A. (Biotec), sebo suíno (Juliatto), óleo de frituras pós-consumo (Pastelaria Hayashida), Lewatit SPC 112 (Fluka). Todos foram utilizados como recebidos com exceção da Lewatit SPC 112, que foi previamente acidulada, e posteriormente seca.

3.2. MÉTODOS

A execução experimental do projeto foi dividida em quatro etapas:

3.2.1. Síntese dos poliésteres

Os poliésteres foram sintetizados através do procedimento experimental de D. DONG et al. (2001)^[65], que propõe a formação dos poliésteres através de uma reação de transacilação usando ácido de Lewis como catalisador. O procedimento foi adaptado, neste trabalho, sob duas diferentes metodologias.

Metodologia 01: Em um balão de fundo redondo bitubulado de 100 mL, adicionou-se 6,90 g (50 mmols) do hidróxi-ácido a ser polimerizado, 20 mg (0,09 mmol) de acetato de zinco e 30 mL de anidrido acético como solvente. Acoplou-se um condensador de refluxo à saída central do balão, na outra saída adaptou-se o fluxo de nitrogênio e deixou-se o sistema sob passagem do mesmo por 30 minutos. Em seguida, o sistema foi imerso em um banho de aquecimento estabilizado a 120°C, permanecendo assim durante 4 horas. Esperou-se o resfriamento à temperatura ambiente para adaptar o sistema a uma bomba de vácuo. Aqueceu-se o meio reacional a 75°C, sob pressão reduzida, retirando-se o excesso de anidrido acético e o subproduto (ácido acético). Após 2 horas, o meio reacional foi desconectado do sistema para redução de pressão, inseriu-se novamente o fluxo de nitrogênio e o sistema foi aquecido durante 2 horas sob temperatura de 250°C. Resfriou-se o meio reacional à temperatura ambiente e o produto obtido foi purificado com metanol e seco em estufa, a 60°C, até peso constante. As mesmas condições e proporções foram utilizadas para os demais hidróxi-ácidos.

Metodologia 02: Em um balão de fundo redondo bitubulado de 100 mL, adicionou-se 6,90 g (50 mmols) do hidróxi-ácido a ser polimerizado, 20 mg (0,09 mmol) de acetato de zinco e 30 mL de anidrido acético como solvente. Acoplou-se um *dean stark* à boca central do balão e ao *dean stark* o condensador de refluxo. Na outra saída, adaptou-se o fluxo de nitrogênio e deixou-se o sistema sob passagem do mesmo por 30 minutos. Em seguida, o sistema foi imerso em um banho de aquecimento estabilizado a 250°C, permanecendo assim durante 2 horas. Após a retirada do anidrido acético em excesso e o subproduto de reação (ácido acético)

através do *dean stark*, o meio reacional foi submetido à pressão reduzida por mais 2 horas. O produto obtido foi purificado com metanol e seco em estufa a 60°C, até peso constante. As mesmas condições e proporções foram utilizadas para os demais hidróxi-ácidos.

3.2.2. Sulfonação dos polímeros

Sulfonação com sulfato de acetila, sem solvente:

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 2,0 g (16,65 mmols de unidades repetitivas) de polímero. Paralelamente, em um béquer de 25 mL, imerso em banho de gelo, preparou-se uma solução contendo 10 mL (48,0 mmols) de ácido sulfúrico e 6,0 mL (62,4 mols) de anidrido acético (30 mol% de excesso em anidrido acético). Após seu resfriamento, a solução foi vertida no balão contendo o polímero e o meio foi mantido sob agitação durante 24 horas em temperatura ambiente. Decorrido o tempo de reação filtrou-se o produto, que foi neutralizado com sucessivas lavagens de água destilada e em seguida foi seco em estufa a 60°C, até peso constante.

Sulfonação com sulfato de acetila, utilizando clorofórmio como solvente:

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 1,0 g (7,35 mmols de unidades repetitivas) de polímero e 10 mL de clorofórmio. Paralelamente, em um béquer de 25 mL, imerso em banho de gelo, preparou-se uma solução contendo quantidade equimolar de ácido sulfúrico para sulfonação de um grupamento sulfônico por unidade repetitiva de polímero, 0,41 mL (7,35 mmols) de ácido sulfúrico e 0,97 mL (9,55 mmols) de anidrido acético (30 mol% de excesso em anidrido acético). Após seu resfriamento, a solução foi vertida no balão contendo o polímero e o meio foi mantido sob agitação durante 24 horas em temperatura ambiente. Decorrido o tempo de reação, o meio reacional foi deixado decantar, o sólido foi lavado diversas vezes com éter etílico e seco em estufa a 60°C, até peso constante.

3.2.3. Caracterização dos poliésteres e dos polímeros sulfonados.

Todos os materiais poliméricos sintetizados foram caracterizados por RMN de ^1H , FTIR, GPC, TGA e Índice de Acidez.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectrometria na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomem da Hartmann & Braun com transformada de Fourier (FTIR), modelo B-100 (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas em fase sólida na forma de pastilhas, onde se pesou 5mg de amostra para cada 150 mg de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Índice de acidez dos polímeros

Em um tubo de ensaio com tampa de rosca, foram pesados 60 mg de amostra e adicionados 10,00 mL de solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L. A mistura foi deixada em temperatura ambiente, sob agitação, durante 24 horas. Decorrido o período, todo o conteúdo do tubo foi titulado com solução padronizada de HCl 0,05 mol/L, na presença do indicador fenolftaleína (solução 3% (m/V) em etanol).

Índice de acidez para as matrizes graxas segundo a Norma AOCS Ca 5a-40

Óleos Refinados: Em um erlenmeyer, pesou-se 56,4g ($\pm 0,2\text{g}$) de amostra. Adicionou-se 50 ml de álcool etílico 95% para diluição a quente (cerca de 60°C) em pressão atmosférica sob agitação. Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L.

Gorduras animais: Em um erlenmeyer, pesou-se 0,2g de amostra. Adicionou-se 30 ml de álcool etílico 95% para diluição a quente (cerca de 60°C) em pressão atmosférica sob agitação. Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,05 mol/L.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

As análises por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foram realizadas no equipamento modelo AC 200 – Bruker de 200 MHz (DQUI-UFPR). Todas as amostras foram preparadas em metanol deuterado, utilizando como referência de sinal tetrametilsilano (TMS).

Determinação do grau de conversão por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises por GPC foram realizadas no equipamento Watters 1515, com coluna de matriz polimérica reticulada composta por poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB) acopladas em série (TSK Gel 1000 e Styragel 100). Construiu-se primeiramente uma curva padrão na faixa de 0,25 a 8 mg/mL de concentração dos seguintes padrões: trioleato de glicerila, distearina, oleato de glicerila (mistura racêmica) e oleato de metila. Em seguida, todas as amostras foram pesadas na faixa de 2 a 6 mg/ml, utilizando como solvente THF para cromatografia. As condições utilizadas no equipamento foram: fluxo 0,8 mL/min, pressão de 860 – 1100 bar, forno da coluna (PE003 – HPLC/GPC - Watters) e detector (Índice de Refração – Watters 2414) em condição isotérmica de 40°C.

Determinação da massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises por GPC foram realizadas no equipamento Watters 1515, com coluna de matriz polimérica reticulada composta por poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB) acopladas em série (TSK Gel 1000 e Styragel 100). Em seguida, todas as amostras foram pesadas para uma concentração aproximada de 5 mg/ml, utilizando como solvente THF para cromatografia. As condições utilizadas no equipamento foram: fluxo 0,8 mL/min, pressão de 860 – 1100 bar, forno da coluna (PE003 – HPLC/GPC - Watters) e detector (Índice de Refração – Watters 2414) em condição isotérmica de 40°C.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Todas as análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC). As amostras foram secas previamente em estufa a vácuo à 50°C durante 12 horas. Pesou-se 20 mg de amostra. Os ensaios foram submetidos a um NETZSC – STA 409 C, com rampa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera oxidativa (ar sintético) e faixa de operação de 25 a 500°C.

3.2.4. Avaliação dos polímeros como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação de sebo e óleo de frituras

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 5,0 g de sebo (5,8 mmols). Previamente, foram misturados o catalisador e o álcool anidro (quantidades variadas), em seguida adicionou-se essa mistura ao balão. A reação permaneceu sob refluxo e agitação magnética (diversos tempos de reação e temperatura foram testados). Decorrido o tempo de reação, removeu-se o álcool em excesso em evaporador rotatório. Após a evaporação do álcool, os ésteres de alquila foram separados. O balão foi lavado com hexano e esse solvente foi adicionado aos ésteres de alquila já separados. Em seguida adicionou-se 10 % (m/m) de sulfato de sódio anidro da seguinte maneira: 5% (m/m) em relação aos ésteres, agitou-se durante 30 min, filtrou-se e lavou-se o sulfato de sódio com aproximadamente 5 mL de hexano para extrair ao máximo o material graxo. Após, adicionou-se mais 5% (m/m) de sulfato de sódio e agitou-se por 1 hora. Decorrido o tempo de agitação, o material foi filtrado, lavou-se o sulfato de sódio como dito anteriormente, evaporou-se o hexano do sistema e o produto obtido foi armazenado.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. SÍNTESE DOS POLIÉSTERES

Os poliésteres aromáticos de elevada massa molar possuem alta resistência à hidrólise, propriedade que favorece o uso destas substâncias em sistemas reacionais com elevado teor de acidez. A parcela aromática da molécula é passível de modificação química, onde podem ser inseridos grupos sulfônicos conferindo ao polímero característica ácida, possibilitando ao mesmo a atuação como catalisador heterogêneo ácido.

Os ácidos *p*-hidroxi-benzóico, *o*-hidroxi-benzóico e 2,4-dihidroxi-benzóico, quando submetidos às condições de reação descritas, sofrem inicialmente uma acetilação ^[65] seguida de polimerização em etapas (policondensação em massa), catalisada por acetato de zinco como demonstra a Figura 19.

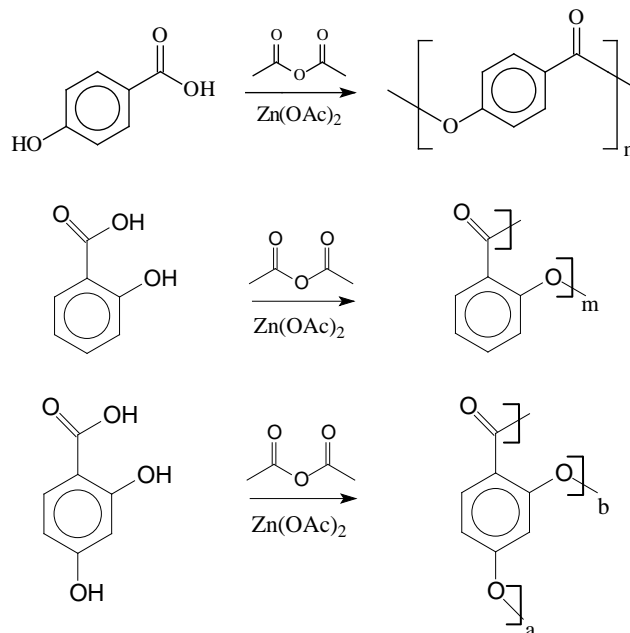


Figura 19: Polimerização dos ácidos *p*-hidroxi-benzóico, *o*-hidroxi-benzóico e 2,4-dihidroxi-benzóico.

A reação se dá pela formação provável de um composto intermediário antes do crescimento das cadeias. Durante o processo, o anidrido acético além de solvente do meio reacional, pode ser considerado um agente de acetilação dos

hidroxi-ácidos a serem polimerizados. Deste modo, a reação ocorre em uma única etapa operacional, comumente denominada de “*one-pot procedure*”, porém, com duas etapas reacionais, com a acetilação dos monômeros em um primeiro momento e a transacilação em um segundo momento, formando oligômeros que conseqüentemente darão origem aos poliésteres ^[65]. A etapa de acetilação é um caminho mais adequado para a transformação de fenóis em ésteres em relação à esterificação direta de fenóis. Ao ocorrer a acilação da hidroxila fenólica têm-se um melhor grupo abandonador no instante da interação de um monômero com o outro (transacilação).

Foram retiradas amostras nas etapas de acetilação e polimerização para acompanhamento das reações da Metodologia 1, e na Metodologia 2 foi possível apenas avaliar o polímero formado. Ao final da etapa de acetilação na Metodologia 1 formaram-se substâncias de cores claras, com propriedades organolépticas iguais aos ácidos de partida.

Na etapa de polimerização, em todos os casos, a não utilização de atmosfera de nitrogênio resultou em um produto de cor negra, vítreo e quebradiço. Sob atmosfera de nitrogênio, os produtos apresentaram colorações variadas entre laranja e marrom e menos quebradiços. O poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) apresentou coloração laranja clara, já o poli(ácido 4-hidroxi-benzóico) e o poli(ácido 2-hidroxi-benzóico) tinham coloração marrom. Segundo Dong (2001) ^[65], a coloração escura do polímero pode indicar uma quantidade maior de subprodutos de degradação da reação ou formação de ligações cruzadas nas cadeias. As variações de cor foram idênticas em ambas as metodologias utilizadas.

A Figura 20 ilustra as reações e os rendimentos de cada etapa, utilizando-se os três hidroxi-ácidos de partida.

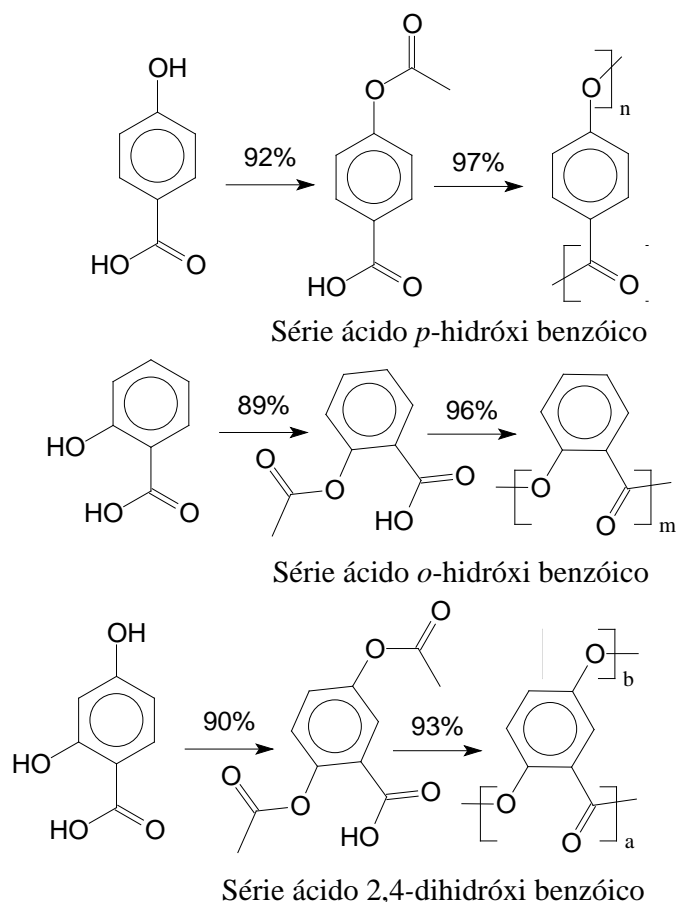


Figura 20: Representação das reações realizadas e seus rendimentos.

Em ambas as metodologias e para todos os produtos, os rendimentos foram muito próximos. Desta maneira, da Figura 24 em diante, são mostrados os dados referentes apenas às reações feitas através da Metodologia 1, procedimento que permite acompanhar os rendimentos da etapa de acetilação.

4.2. SULFONAÇÃO DOS POLÍMEROS

A Figura 21 demonstra esquematicamente a reação proposta para a sulfonação do polímero.

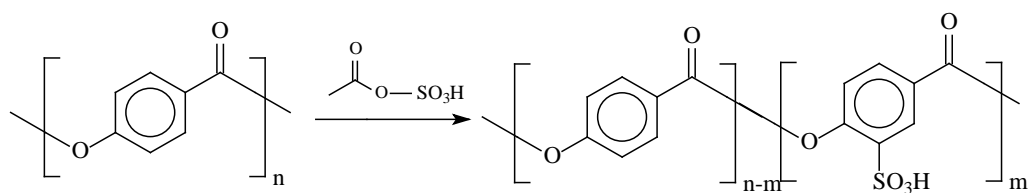


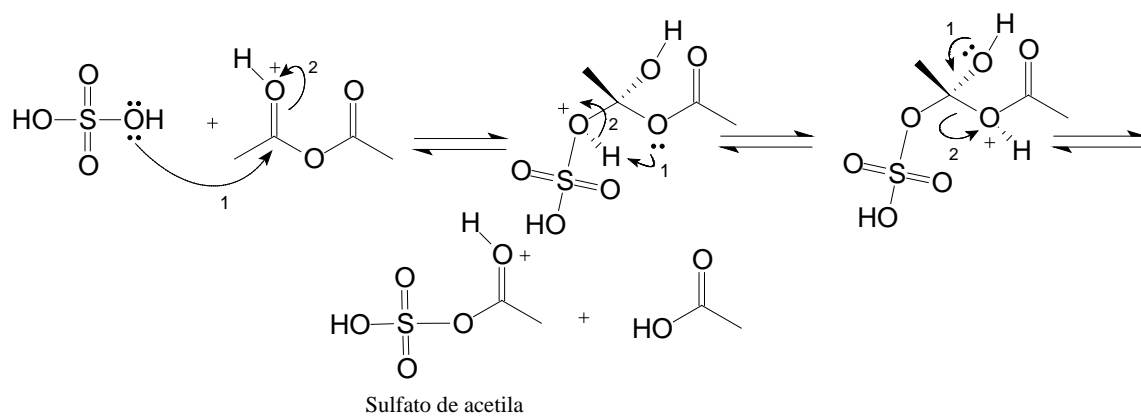
Figura 21: Sulfonação do poli(ácido *p*-hidróxi-benzóico).

Durante a reação todos os polímeros sofreram solubilização parcial na solução de ácido/anidrido. Na etapa de purificação e neutralização, uma grande parte do material permaneceu em forma de emulsão e/ou suspensão na solução, prejudicando significativamente o rendimento.

A sulfonação dos polímeros foi executada via sulfato de acetila, obtido através da mistura de ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético em uma mistura contendo 30 mol% de excesso em anidrido. O sulfato de acetila é um agente de sulfonação mais brando em relação ao ácido sulfúrico, para compostos aromáticos e compostos orgânicos de modo geral. Essa estratégia é interessante para prevenir uma possível oxidação, que em alguns casos pode causar facilmente a decomposição do composto orgânico. Os produtos apresentaram coloração de marrom à negra, em forma de pó e em formas sólidas levemente arredondadas. O poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) apresentou coloração marrom. O poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico) e o poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico) mostraram-se com coloração negra que, como já mencionado, na etapa de polimerização pode indicar a presença de reticulação na cadeia polimérica ou presença de subprodutos de degradação.

Os compostos aromáticos apresentam diferentes graus de substituição para a inserção dos grupamentos ácidos sulfônicos, seguindo o mecanismo de substituição eletrofílica aromática, dependendo do grupo funcional presente no anel aromático. Na literatura, existem diversos relatos sobre esta reação, apresentando diferentes metodologias e agentes de sulfonação. Abaixo, na Figura 22, tem-se o mecanismo de formação do sulfato de acetila e a formação do polímero sulfonado.

Formação do Sulfato de acetila:



Sulfonação do polímero via substituição eletrofílica aromática:

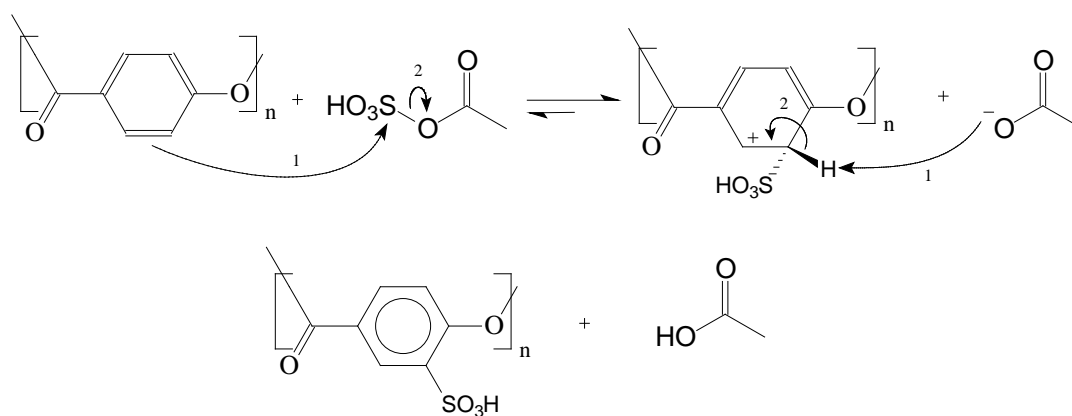


Figura 22: Sulfato de acetila e sulfonação do polímero.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR FTIR

Os produtos obtidos pelas diferentes metodologias aplicadas não apresentaram diferenças significativas por infravermelho. Nota-se na Figura 23, o mesmo perfil para os produtos da metodologia 01 e metodologia 02.

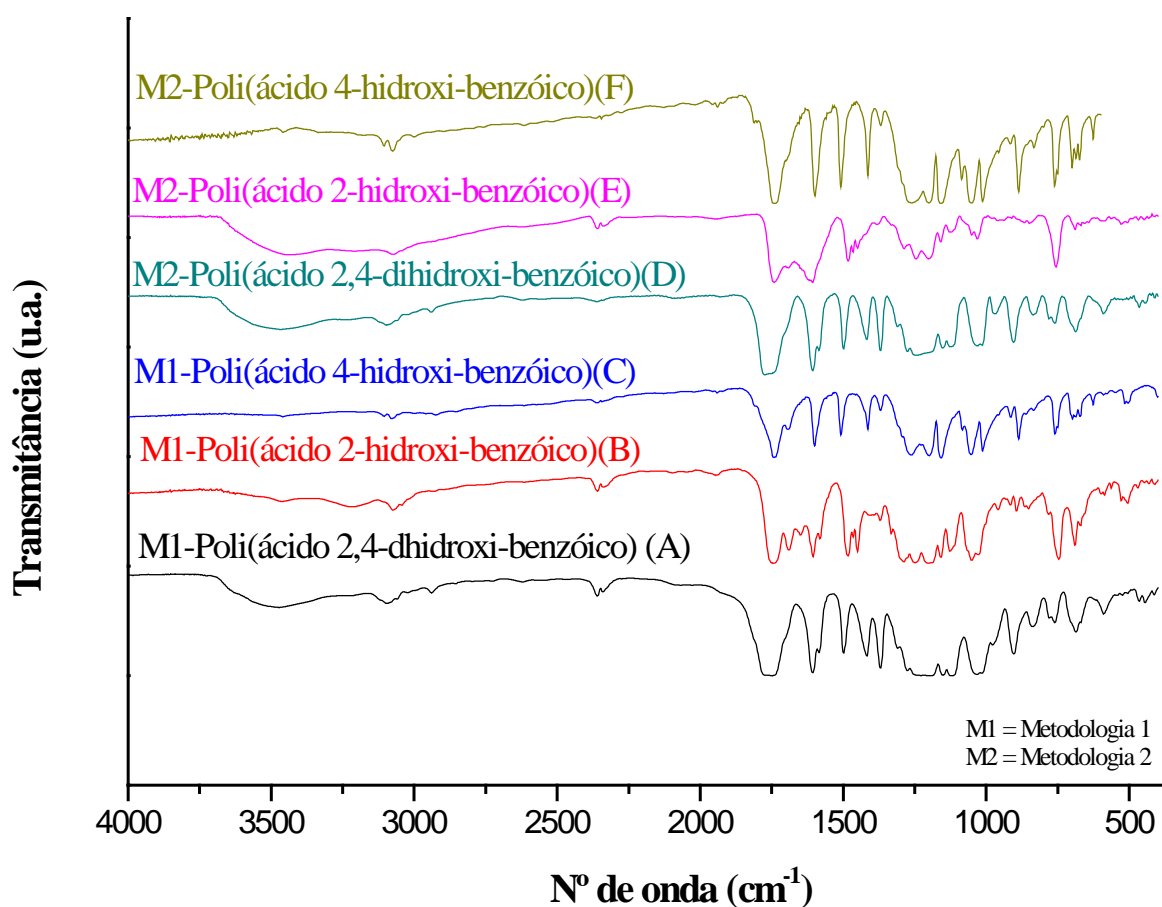


Figura 23: Comparação entre as metodologias de polimerização

Desta maneira, como a Metodologia 1 permitiu a análise dos monômeros acetilados, a caracterização foi feita com base nos produtos deste procedimento.

Para a caracterização estrutural dos poliésteres formados, em um primeiro momento, isolou-se o produto de cada etapa de reação e foram feitos espectros de FTIR para a confirmação dos produtos da rota sintética. A Figura 24 mostra os espectros no infravermelho do produto de partida (ácido 4-hidroxi-benzóico) e dos

intermediários da rota sintética: o ácido 4-acetoxi-benzóico e o poli(ácido 4-hidroxi-benzóico), assim como o produto final, o poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico). As Figuras 25 e 26, a seguir, representam os espectros dos produtos das reações feitas a partir dos ácidos *o*-hidroxi-benzóico e 2,4-dihidroxi-benzóico, respectivamente.

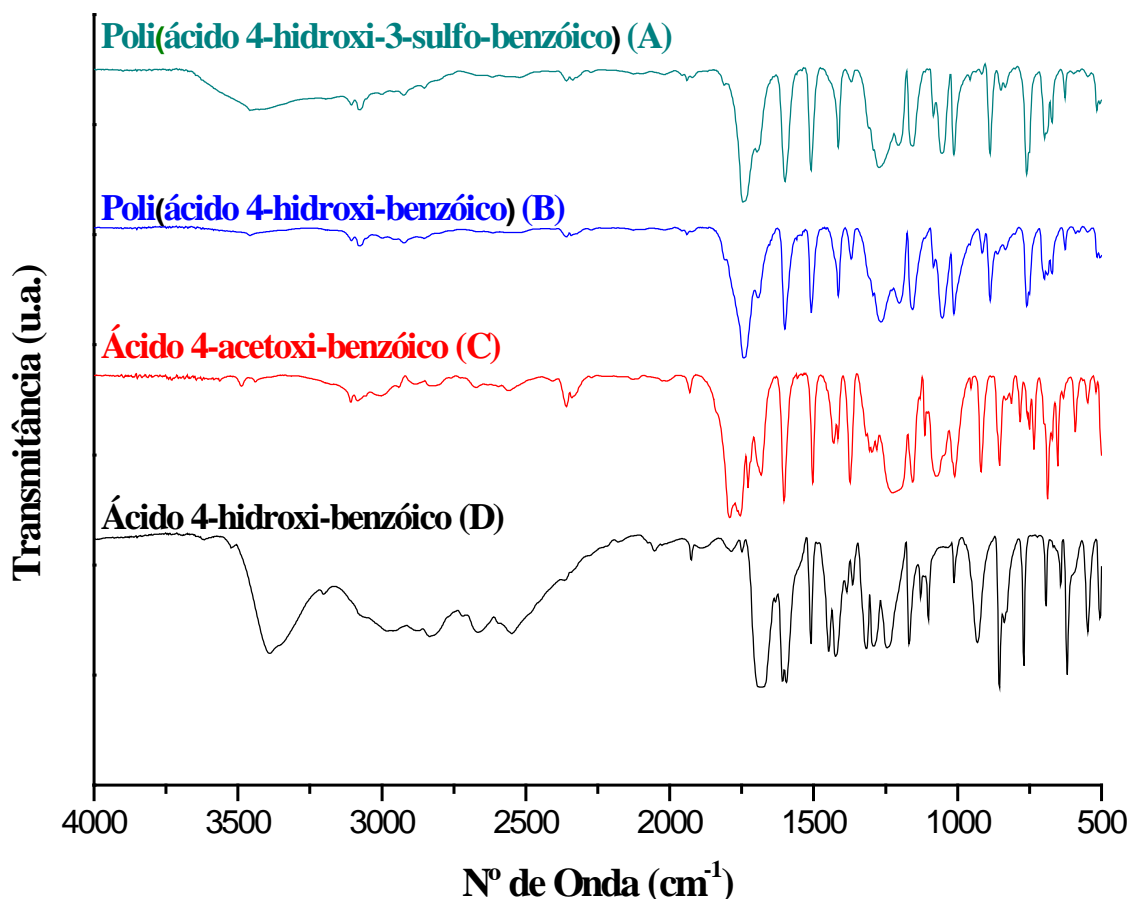


Figura 24: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido *p*-hidroxi-benzóico.

Observa-se no espectro de FTIR do ácido *p*-hidroxi-benzóico (Figura 24) D, o estiramento na região de 3300 cm⁻¹ típico de deformação axial da ligação entre oxigênio e hidrogênio da hidroxila de fenóis. Com a acetilação desses grupamentos, espera-se que essa banda sofra uma diminuição de intensidade, como pode ser observado. Outra região do espectro que pode ser usada para confirmar a modificação do grupo hidroxila para acetil é a presença de uma banda em 1197 cm⁻¹ (onde há um alargamento de banda comparando-se o espectro D com o espectro C),

típica para a deformação da ligação carbono-oxigênio de carbonila em ésteres e em lactonas. Observando agora a região de carbonilas, espera-se que banda de deformação axial de C=O da molécula D (região de 1680 a 1715 cm^{-1}) sofra um leve deslocamento à esquerda do espectro, pois haverá a partir deste momento a função éster (região de 1760 a 1800 cm^{-1}) na estrutura. Ainda na mesma figura, agora observando o espectro C (produto da acetilação), confirma-se o previsto, uma vez que a banda de deformação axial da ligação entre oxigênio e hidrogênio da hidroxila de fenóis torna-se ausente e a banda de deformação axial de C=O (região de 1750 cm^{-1}) sofreu deslocamento, indicando a presença da função éster (éster fenólico).

Há, entretanto, um indício de acetilação na porção ácida da molécula, uma vez que a hidroxila de ácido não apresenta sinal significativo no espectro e a banda de carbonila apresenta um deslocamento acima do esperado para a existência de um ácido e um éster na molécula. Esse deslocamento excessivo (1789 e 1752 cm^{-1}) pode ser atribuído à formação de um anidrido na porção ácida da estrutura. Na etapa seguinte de síntese (espectro B), a única diferença na estrutura molecular, passível de análise por FTIR, é a fração ácida da molécula que passa a uma função éster. Como já existe a presença da função éster na molécula devido à etapa de acetilação, espera-se que a sobreposição entre sinais de carbonila de éster fenólico (acetato) e ácido carboxílico (região acima de 1690 cm^{-1}) sofra uma diminuição de intensidade, o que pode ser observado ao comparar-se esta região dos espectros C e B. Por fim, a etapa de sulfonação demonstra um alargamento na região de hidroxilas com a inserção do grupo sulfônico na molécula (região de 3300 cm^{-1}) [66],[67]. A inserção do grupo sulfônico pode ser avaliada através de outras regiões, entretanto, essas regiões podem ser típicas para outras frações da molécula.

As regiões entre 1200-1050 e 1300-1050 cm^{-1} são típicas das vibrações simétricas de estiramento do grupo sulfônico (1050-1200 cm^{-1}) e íons sulfonato e sulfona (1050-1300 cm^{-1}). Entretanto, essas regiões são típicas para outras frações da estrutura como a vibração axial de C-O de alcoóis e C-O de ésteres, impossibilitando a atribuição de sinal para o grupo sulfônico observando os espectros B e A. Já a região de O-H associado apresenta uma mudança na intensidade do sinal comparando os espectro B e A. Como nesta etapa (sulfonação) a única possibilidade de aumento de sinal nesta região se dá pelo incremento da

hidroxila do grupo sulfônico, esta se torna a região mais segura para fazer atribuições sobre a modificação química realizada.

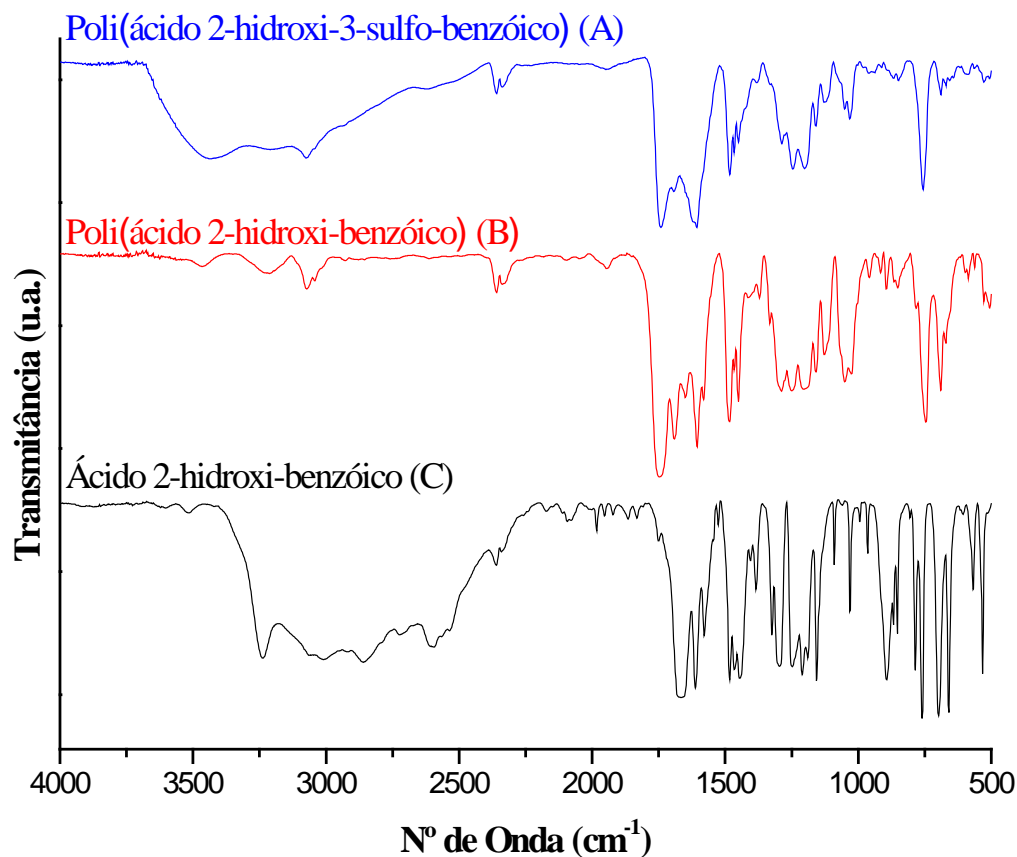


Figura 25: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido *o*-hidroxi-benzóico.

Para a série de produtos obtidos a partir do ácido *o*-hidroxi-benzóico, as bandas de hidroxila, éster fenólico, ácido carboxílico e grupo sulfônico foram analisadas e comparadas utilizando-se o mesmo raciocínio demonstrado para a Figura 24 e o mesmo perfil de reatividade foi diagnosticado, sugerindo a formação do poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico).

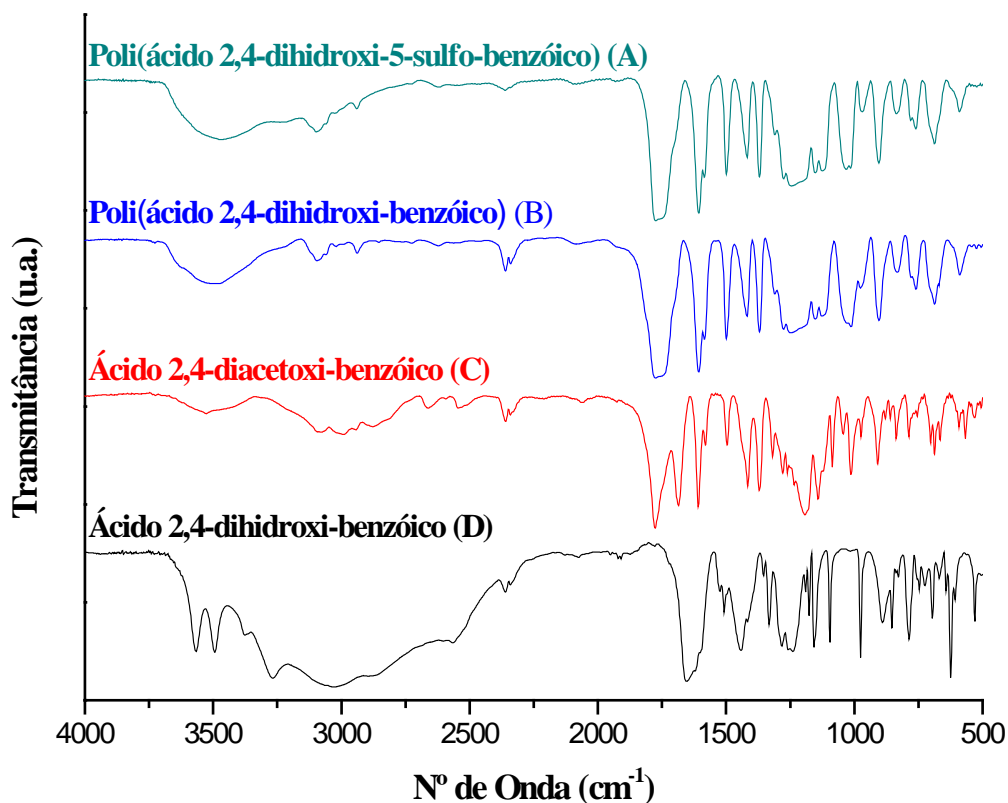


Figura 26: Espectros de FTIR dos produtos da rota sintética iniciada com o ácido 2,4-dihidroxi-benzóico.

Comparando os espectros D e C (Figura 26), a acetilação pode ser confirmada observando as mesmas regiões mencionadas na Figura 24. Observa-se claramente a formação de dois sinais de deformação axial de C=O (1600 a 1800 cm^{-1}), sendo o sinal de menor intensidade localizado na região de ácidos carboxílicos e o de maior intensidade na região de ésteres. A diminuição de intensidade estiramento na região de 3300 cm^{-1} , típico de deformação axial da ligação entre oxigênio e hidrogênio da hidroxila de fenóis, mostra que a maior parte dos grupos hidroxila não estão mais presentes na estrutura. A região de 1200 cm^{-1} sofre um alargamento de banda que, como já dito corrobora a existência de grupos ésteres na molécula. Todavia, a acetilação não se deu por completo. Ainda há intensidade de sinal nas regiões de hidroxila, mostrando que nem todos os grupos hidroxila foram substituídos.

O ácido 2,4-dihidroxi-benzóico apresenta uma singularidade, a estrutura da molécula possui três pontos reativos passíveis de polimerização por condensação. Porém, por esta via de polimerização é imprescindível que a fração ácida da molécula participe da reação, logo, a estequiometria entre função ácido/álcool fica discrepante, deixando uma hidroxila livre para cada molécula após a polimerização. O espectro B da Figura 26 confirma o esperado. Após a etapa de polimerização é possível observar ainda um alargamento do sinal na região de hidroxilas. Na etapa seguinte (sulfonação – espectro A), os sinais na região de 3000 a 3500 cm^{-1} tem um aumento sutil de intensidade em relação ao sinal da carbonila, se comparado ao espectro B, indicando a presença dos grupos sulfônicos no polímero formado.

4.4. ÍNDICE DE ACIDEZ

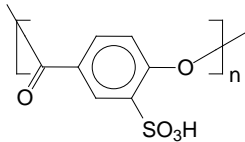
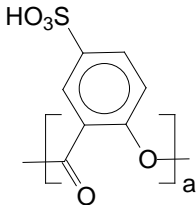
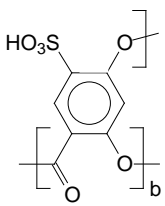
Os polímeros sulfonados obtidos foram submetidos à análise de índice de acidez, que visa quantificar de maneira aproximada o número de grupamentos ácidos (neste caso, grupamentos sulfônicos) presentes na estrutura do polímero. Este procedimento é fundamentado na reação entre os grupos ácidos do polímero e uma solução alcalina padronizada, adicionada em excesso, à amostra. Após um determinado período, a solução em excesso é titulada com uma solução padrão ácida, sendo possível estimar a quantidade de hidrogênios ácidos presentes na massa de polímero submetida ao teste.

Especialmente, para a classe dos poliésteres, espera-se que o índice de acidez apresente resultados em função não apenas dos grupos sulfônicos. As cadeias de poliéster aromático têm terminações de grupos ácidos e grupos fenólicos. Logo o resultado desta técnica será um somatório dos grupos sulfônicos e ácidos de final de cadeia, além dos grupos fenólicos, compondo o resultado final.

Os polímeros foram submetidos à análise do índice de acidez e os resultados, apresentados a seguir, são a média de quintuplicatas realizadas para cada amostra. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados em duas unidades de medidas: teor de grupos sulfônicos, expresso em quantidade de matéria de ácido por grama de polímero e grau de substituição (grau de sulfonação) do polímero expresso em

porcentagem molar. A primeira unidade é importante para efeitos de comparação com as resinas comerciais e a segunda unidade é uma maneira mais fácil de visualizar o que esses resultados representam.

Tabela 3: Índices de acidez para os polímeros obtidos pela Metodologia 01.

Composto	Estrutura	Teor de SO ₃ H (mmol/g polímero)	Substituição (mol%)
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico) ^(a)		4,05	48,6
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico) ^(a)		3,88	46,6
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) ^(b)		12,54	169,0

a) 1 g polímero = 8,326 mmol de unidades repetitivas; b) 1 g polímero = 7,407 mmol de unidades repetitivas.

Os polímeros obtidos dos ácidos *p*-hidroxi-benzóico e *o*-hidroxi-benzóico, apresentaram bons resultados frente ao índice de acidez. Já o polímero do ácido 2,4-dihidroxi-benzóico apresentou substituição acima de 100%. Esta falha pode ser atribuída aos grupos hidroxila fenólica e grupos ácidos de final de cadeia não reagidos na etapa de polimerização que, como já descrito, interferem no resultado da análise. Para confirmar, fez-se uma nova determinação de índice de acidez usando o polímero não sulfonado, o resultado foi subtraído da análise anterior, como mostra a Tabela 4.

Considerando que as hidroxilas fenólicas, não participantes da policondensação, ficaram livres, têm-se uma relação estequiométrica de 1:1 entre $\text{NaOH}/\text{OH}_{\text{livre}}$ da molécula. Contudo, existem ainda as hidroxilas ácidas e fenólicas terminais de cada cadeia de polímero formada que também podem reagir em meio básico, desequilibrando a relação estequiométrica a favor das hidroxilas. Como a unidade usada para medir o índice de acidez é em função da massa molar do polímero, é plausível que os índices gerem resultados acima de 100%.

Tabela 4: Índices de acidez dos polímeros gerados a partir do ácido 2,4-dihidroxi-benzóico através da Metodologia 01.

Composto	Estrutura	Teor de SO_3H (mmol/g polímero)	Substituição (mol%)
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) ^(a)		12,54	169,0
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) ^(a)		9,69 (Teor de OH_{livre})	131%
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)* ^(a)		2,85	38%

*Índice de acidez corrigido, (a) 1 g polímero = 7,407 mmol de unidades repetitivas.

4.5. TESTES DE SOLUBILIDADE

Através das análises acima apresentadas não foi possível caracterizar concretamente os polímeros obtidos. Para auxiliar na corroboração deste trabalho, foram feitos testes de solubilidade de duas maneiras com o objetivo de viabilizar a análise dessas substâncias por outras técnicas mais precisas em relação à

elucidação de estruturas. O teste preliminar de solubilidade foi feito em relação à variação de polaridade da mistura solvente. Neste caso utilizou-se isopropanol e tolueno em um gradiente de concentração volume/volume. A segunda análise foi feita com diversos solventes de diferentes polaridades. Todos os testes foram executados na concentração de 3% (m/V). Os resultados são apresentados nas Tabelas 5, 6, 7 e 8.

Tabela 5: Solubilidade em soluções de isopropanol/tolueno para os polímeros não sulfonados.

Metodologia 01	Tolueno	75/25 (v/v)	50/50 (v/v)	25/75 (v/v)	Isopropanol
Poli(ácido 4-hidroxi-benzóico)	não	parcial (pouco)	parcial (pouco)	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-benzóico)	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial (muito)
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)	não	parcial (pouco)	parcial (pouco)	não	não
Metodologia 02	Tolueno	75/25 (v/v)	50/50 (v/v)	25/75 (v/v)	Isopropanol
Poli(ácido 4-hidroxi-benzóico)	não	não	Não	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-benzóico)	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial (pouco)	parcial (pouco)	não
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)	não	não	Não	não	não

parcial (pouco) = pouco material solubilizado; parcial (muito) = muito material solubilizado.

Tabela 6: Solubilidade em soluções de isopropanol/tolueno para os polímeros sulfonados.

Metodologia 01	Tolueno	75/25 (v/v)	50/50 (v/v)	25/75 (v/v)	Isopropanol
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)	não	não	Não	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)	parcial (pouco)	parcial	Parcial	parcial	parcial
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	não	parcial	Parcial	não	não
Metodologia 02	Tolueno	75/25 (v/v)	50/50 (v/v)	25/75 (v/v)	Isopropanol
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)	não	não	Não	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)	parcial	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial (muito)	parcial
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	não	parcial (pouco)	parcial (pouco)	parcial (pouco)	parcial (pouco)

parcial (pouco) = pouco material solubilizado; parcial (muito) = muito material solubilizado.

Tabela 7: Solubilidade dos polímeros não sulfonados em diferentes solventes.

Metodologia 01	MeOH	CHCl₃	Hex	DMF	Acetona	H₂O	DCM	EtOH	THF
Poli(ácido 4-hidroxi-benzóico)	não	não	não	não	não	não	não	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-benzóico)	não	sim	não	sim	sim	não	sim	não	sim
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)	não	sim	não	sim	sim	não	sim	não	sim
Metodologia 02	MeOH	CHCl₃	Hex	DMF	Acetona	H₂O	DCM	EtOH	THF
Poli(ácido 4-hidroxi-benzóico)	não	não	não	não	não	não	não	não	não
Poli(ácido 2-hidroxi-benzóico)	não	sim	não	sim	parcial	não	sim	não	sim
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)	não	não	não	parcial (pouco)	não	não	não	não	parcial (pouco)

parcial (pouco) = pouco material solubilizado; parcial (muito) = muito material solubilizado.
 MeOH = metanol; CHCl₃ = clorofórmio; Hex = hexano; DMF = dimetil-formamida; DCM = dicloro-metano; EtOH = etanol; THF = tetrahidrofurano.

Tabela 8: Solubilidade dos polímeros sulfonados em diferentes solventes.

Metodologia 01	MeOH	CHCl₃	Hex	DMF	Acetona	H₂O	DCM	EtOH	THF
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)	não	não	não	parcial	parcial (pouco)	não	não	parcial (pouco)	não
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)	parcial	parcial	não	sim	sim	não	parcial	parcial (muito)	parcial (muito)
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	não	sim	não	sim	sim	não	sim	não	sim
Metodologia 02	MeOH	CHCl₃	Hex	DMF	Acetona	H₂O	DCM	EtOH	THF
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)	parcial (pouco)	parcial (pouco)	não	parcial	não	não	não	parcial (pouco)	parcial
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)	parcial	parcial	não	sim	parcial	não	sim	parcial	parcial (muito)
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	parcial (pouco)	não	não	parcial (muito)	parcial (pouco)	não	não	parcial	parcial (pouco)

parcial (pouco) = pouco material solubilizado; parcial (muito) = muito material solubilizado.
 MeOH = metanol; CHCl₃ = clorofórmio; Hex = hexano; DMF = dimetil-formamida; DCM = dicloro-metano; EtOH = etanol; THF = tetrahidrofurano.

Os polímeros obtidos com os ácidos 4-hidroxi-benzóico e 2-hidroxi-benzóico tiveram comportamento semelhante antes da sulfonação, não importando a metodologia aplicada. Os produtos não sulfonados apresentaram solubilidades muito parecidas, já os polímeros sulfonados têm solubilidades ligeiramente distintas quanto à utilização da metodologia 01 e 02.

Os compostos obtidos a partir do ácido 2,4-dihidroxi-benzóico têm solubilidade diferente se comparadas as Metodologias 01 e 02. Com a Metodologia 01, os polímeros tanto sulfonados como não sulfonados mostraram-se mais solúveis nos solventes avaliados.

4.6. OTIMIZAÇÃO DA ETAPA DE SULFONAÇÃO

A etapa de sulfonação utilizando o ácido sulfúrico e o anidrido acético em excesso no meio reacional resultou em baixo rendimento de produto final obtido. Neste procedimento, após o período de 24 horas, o meio reacional foi lavado com água excessivamente até pH constante e próximo a 7,0. O produto restante na etapa

de filtragem foi então seco para a determinação do rendimento. A Figura 27 apresenta os resultados obtidos.

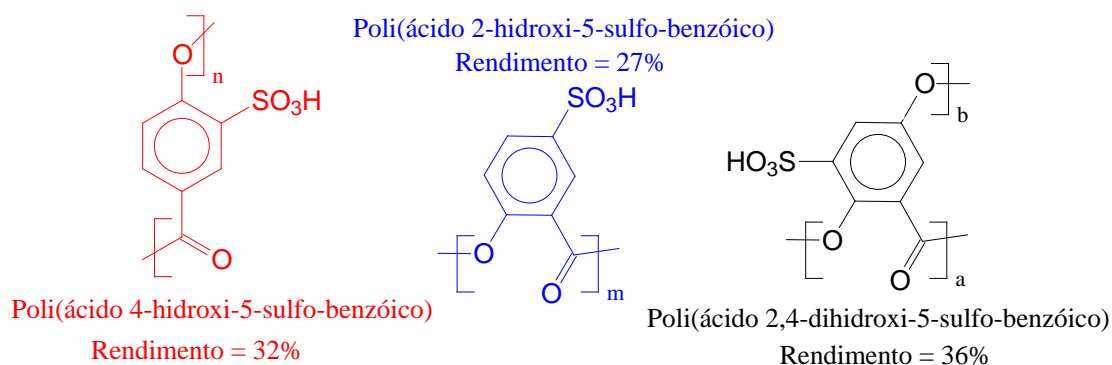


Figura 27: Rendimentos dos polímeros sulfonados.

Optou-se então por modificar a etapa de sulfonação antes de dar continuidade ao projeto. O sulfato de acetila foi adicionado desta vez em proporção equimolar em relação às unidades repetitivas do polímero e utilizou-se clorofórmio como solvente. A Figura 28 demonstra a reação utilizando como exemplo o poli(ácido *p*-hidroxi-benzóico):

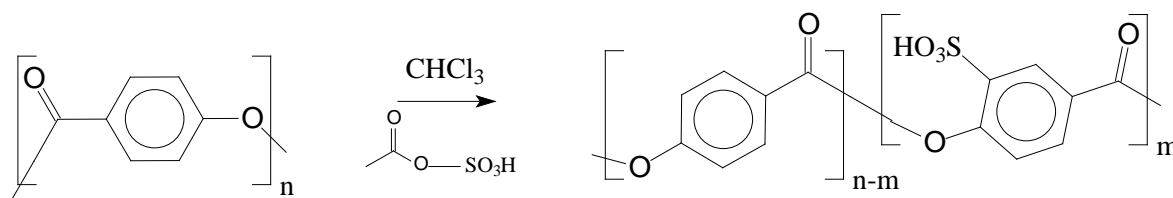
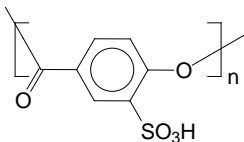
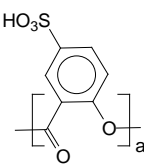
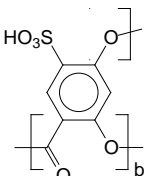


Figura 28: Reação de sulfonação em meio de clorofórmio.

Após a etapa de reação, o produto foi lavado diversas vezes com éter etílico e seco em estufa até peso constante. A Tabela 9 apresenta os valores de rendimento obtidos, que são a média de duplicatas.

Tabela 9: Rendimentos médios das reações de sulfonação em clorofórmio.

Polímero	Estrutura	Rendimento (% em massa)
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)		82
Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)		88
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)		84

Houve uma notável melhora no rendimento da etapa de sulfonação dos polímeros. Como a técnica foi modificada, fez-se novamente os ensaios de solubilidade. Os resultados estão mostrados na Tabela 10.

Desta vez, os polímeros sulfonados em clorofórmio apresentaram um comportamento frente à solubilidade distinto em relação aos polímeros sulfonados sem solvente. Esperava-se que após a sulfonação ainda houvesse a não solubilização dos polímeros em solventes polares como a água, metanol e etanol. Teoricamente, pode-se sugerir que o polímero final possui uma baixa massa molar. Com uma alta massa molar, a inserção dos grupos ácidos (polares) não deveria ser suficientemente alta para alterar a polaridade resultante da substância a ponto de favorecer sua solubilização.

Tabela 10: Teste de solubilidade para os polímeros sulfonados em meio de clorofórmio.

Produto	MeOH	CHCl ₃	Hex	DMF	Acetona	H ₂ O	DCM	EtOH	THF
Poli(ácido 4-hidroxi-3-sulfo-benzóico)	parcial	Parcial (pouco)	não	sim	Parcial (muito)	parcial	Parcial (pouco)	parcial	não
Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)	sim	Parcial (muito)	não	sim	Parcial (muito)	sim	Parcial (muito)	sim	sim

Apesar deste comportamento não esperado, o problema da solubilização em solventes polares facilitou enormemente a etapa de caracterização estrutural do polímero, sendo possível analisá-lo via espectroscopia de RMN de ¹H.

4.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN de ¹H)

Com objetivo de auxiliar a interpretação do espectro de RMN a Figura 29 apresenta a estrutura sugerida para o polímero com o assinalamento dos hidrogênios.

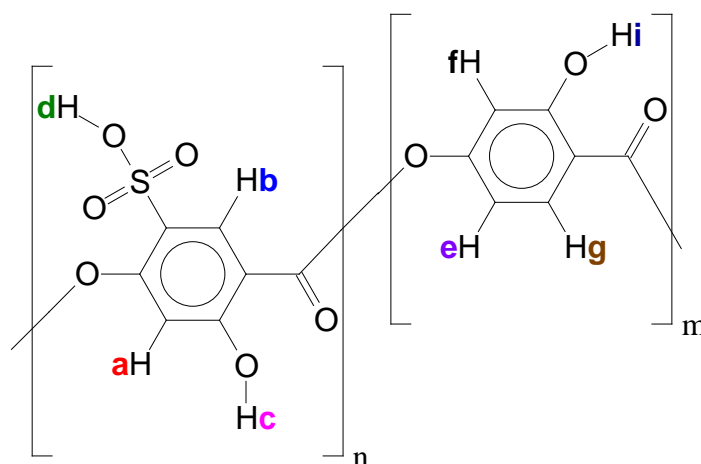


Figura 29: Estrutura do poli (ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)

A estrutura da Figura 29 apresenta um polímero composto por duas unidades repetitivas distintas, gerando no espectro de RMN dois sistemas de spin diferenciados. Os hidrogênios H_i, H_c e H_d sofrem a troca do próton com o solvente

deuterado (metanol d4) e não haverá sinal no espectro referente a esses hidrogênios. Analisando H_a, o único acoplamento possível deste hidrogênio seria com H_b, entretanto, como este acoplamento é considerado de longa distância ($J = 0\sim 1$ Hz) é comum o mesmo não ocorrer. Assim, é provável que ocorra no espectro um singlete tanto para H_a como para H_b. Em H_f, pode-se esperar somente o acoplamento em *meta* com H_e, pois o acoplamento em para como H_g, segue o mesmo raciocínio de H_a e H_b e provavelmente não ocorrerá. Em H_e, existem dois acoplamentos possíveis, em *orto* e *meta*, estes dois tipos de acoplamento são comumente observados e apresentam constantes em torno de 6 a 10 Hz e 1 a 3 Hz respectivamente, a expectativa portanto é a ocorrência de um duplo dubleto que represente este hidrogênio. Finalmente, em H_g, há o acoplamento em *orto* com H_e, que caracteriza um dubleto no espectro. A Figura 30 apresenta o espectro de RMN de hidrogênio obtido (Ampliado na Seção 8 - Anexos).

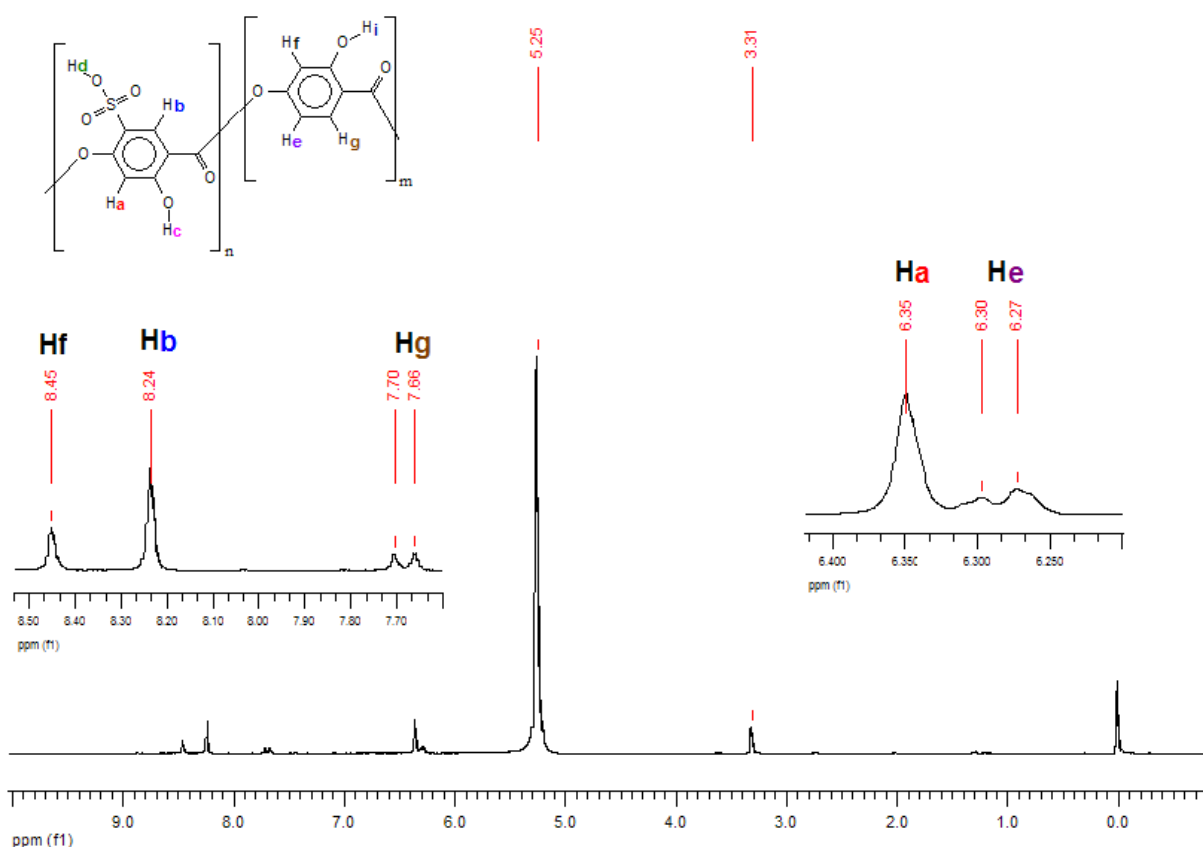


Figura 30: Espectro de RMN de ¹H para o Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).

Observa-se no espectro os sinais em 5,25 e 3,31 ppm, referentes ao metanol residual presente no solvente deuterado. Como os hidrogênios Hc, Hi e principalmente Hd são ácidos espera-se que ocorra a troca desses hidrogênios com os átomos de deutério do solvente, aumentando a intensidade dos picos referentes ao metanol. A avaliação de impurezas no meio, pode ser investigada na região de 1,5 a 2,5 ppm, onde seriam observados sinais dos principais contaminantes da reação deste polímero, como traços de anidrido acético (2,2 ppm), ácido acético (2,1 ppm) e o que demonstra o sucesso da técnica de purificação aplicada. Os sinais observados experimentalmente obedeceram à linha de raciocínio adotada na análise prévia da estrutura. Os hidrogênios Ha e Hb podem ser atribuídos aos singletos em 6,34 e 8,23 ppm respectivamente. Para Hg, nota-se o dubleto bem definido em 7,68 ppm com constante de acoplamento de 8,6 Hz. O sinal respectivo para He seria um duplo dubleto com constantes de acoplamento de 6 a 10 Hz para acoplamento *orto* e 1 a 3 Hz para acoplamento *meta*. Entretanto, observa-se no espectro efetivamente um desdobramento típico de acoplamento *orto* para este hidrogênio (6,28 ppm, 7,7 Hz), o desdobramento de acoplamento *meta* não foi observado. Como existem dois sistemas de spin no meio, as atribuições foram facilitadas quanto ao deslocamento dos mesmos, uma vez que a integração entre os hidrogênios da fração não sulfonada deve ser diferenciada da integração dos hidrogênios da fração sulfonada. Através dessa integração obteve-se uma relação entre as frações sulfonada e não sulfonada de aproximadamente 1:2, indicando uma sulfonação de cerca de 67% em massa.

4.8. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Analisando a tabela de solubilidade dos polímeros sulfonados e não sulfonados (Tabelas 7 e 10), observa-se alguns produtos solúveis em THF, um solvente que permite a análise por GPC. Dentre esses polímeros, escolheu-se o poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) e o poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).

O GPC indica que os polímeros possuem baixas massas molares, confirmando os indícios já discutidos anteriormente. Tanto as massas molares

médias como as massas molares ponderais apresentaram valores menores que 10.000 g/mol, caracterizando as substâncias na classe dos oligômeros. As polidispersões obtidas estão dentro do valor esperado para a técnica de polimerização em etapas, para o poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) a polidispersão ficou situada em 1,36 e a polidispersão do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) apresentou valor de 1,73. De maneira simplista, apenas como forma de reiterar a porcentagem de sulfonação sugerida pela técnica de RMN de ^1H ou pelo Índice de acidez, pode-se tentar fazer uma relação entre a massa do material sulfonado e do não sulfonado (utilizou-se a massa molar numérica média). Neste caso, estão sendo desconsiderados diversos fatores que influenciam esta inferência, como por exemplo, a distribuição das cadeias poliméricas, representada pela polidispersão.

Ao considerar que o mero do oligômero sofrerá apenas a inserção de um grupo sulfônico, podemos calcular a massa total para o material sulfonado, e como se tem a massa molar antes e depois da etapa de sulfonação, é possível estimar a porcentagem de sulfonação na amostra. Na Tabela 11 são apresentados os valores encontrados de funcionalização do polímero.

Tabela 11: Sulfonação do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).

Técnica de análise	% Sulfonação (mol%)	Teor de SO_3H (mmol/g polímero)
RMN de ^1H	67	4,92
GPC	68,9	5,06
Índice de acidez	38	2,85

Comparando-se as técnicas utilizadas, o RMN de ^1H e o GPC apresentaram valores muito próximos. Ademais, as duas técnicas ainda possuem algumas vantagens quanto à confiabilidade dos dados: os resultados são menos susceptíveis a erros do operador e seus valores foram muito parecidos, fortalecendo o resultado em torno de 70% de sulfonação. O índice de acidez, apesar de ser a técnica mais robusta, barata e ser de fácil execução, é uma titulação e está sujeita a diversos interferentes humanos. Como exemplos principais erros na visualização no ponto de viragem e a padronização das soluções utilizadas no experimento. Há ainda, para este caso em específico, a questão da interação entre amostra e o reagente da

técnica, como o polímero não foi solúvel na solução que foi posteriormente titulada, é muito provável que nem todos os sítios ativos do material tenham reagido, induzindo assim a uma mensuração menor que a real.

4.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica dos polímeros é apresentada a seguir, através das Figuras 31, 32, 33 e 34.

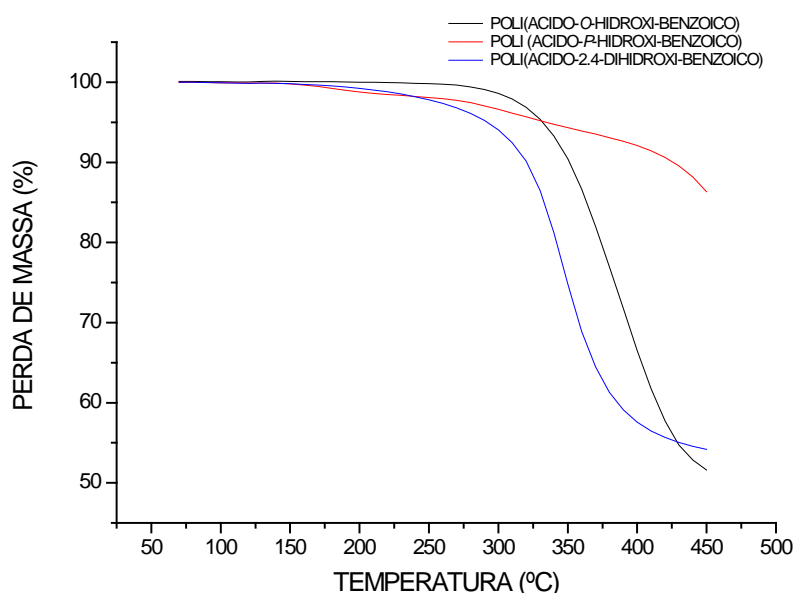


Figura 31: TGA dos polímeros não sulfonados.

Na Figura 31, foi possível observar a alta estabilidade dos materiais sintetizados, que começam a apresentar perda de massa significativa a partir de 275°C. Para avaliar melhor os efeitos dessas perdas e possíveis sugestões de decomposição, são apresentadas a seguir as curvas individuais de cada polímero e suas respectivas derivadas.

A decomposição térmica do poli(ácido *o*-hidroxi-benzóico) (Figura 32) apresenta uma variação de perda de massa praticamente nula até 300°C. A partir desta temperatura, o polímero sofre perda de massa constante, o ponto de mínimo da derivada acusa a perda máxima em cerca de 390°C. Até a temperatura final da análise (450°C) houve perda de aproximadamente 50% da massa da amostra.

O poli(ácido *p*-hidroxi-benzóico) mostrou-se, sob um aspecto, o polímero mais estável termicamente, pois durante toda a análise houve uma perda de massa de apenas 15%, aproximadamente. No entanto, a perda de massa teve início em temperaturas relativamente baixas, entre 100 e 125°C. A curva da primeira derivada apresentou dois pontos de mínimo muito sutis, que podem ser atribuídos à presença de umidade e água de hidratação adsorvida pelos grupos funcionais das cadeias.

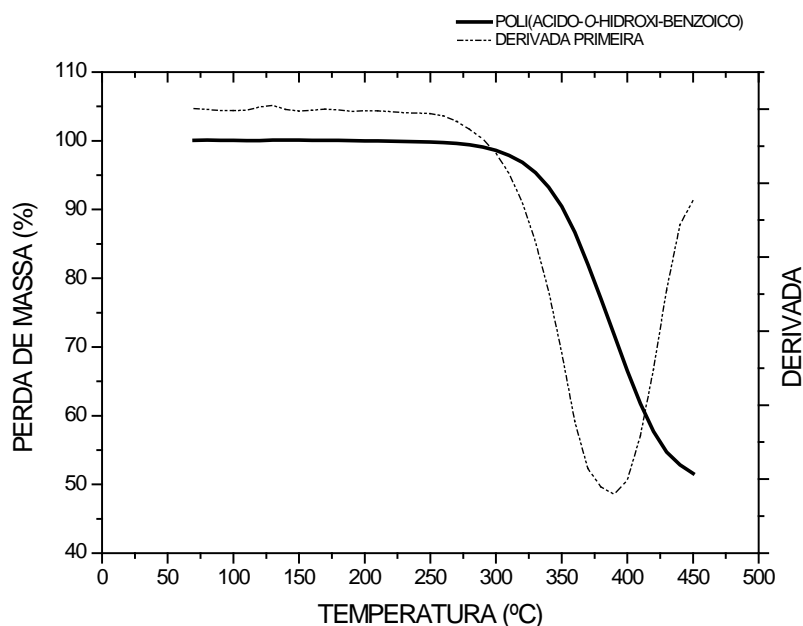


Figura 32: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido *o*-hidroxi-benzóico).

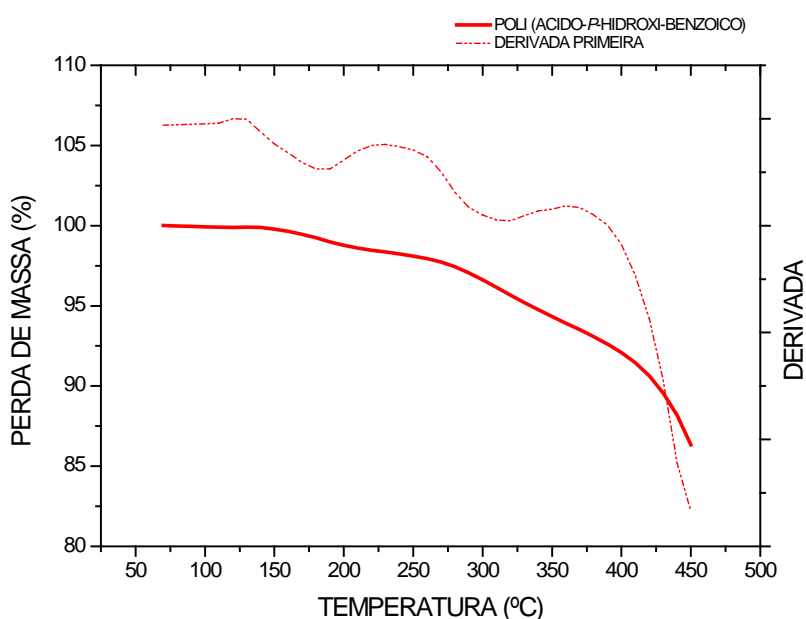


Figura 33: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido *p*-hidroxi-benzóico).

A curva de decomposição do poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) apresenta um único ponto de mínimo, de elevada intensidade, ocorrendo a perda de aproximadamente 45% da massa do material. Contudo, somente a partir de 300°C, a decomposição foi significativa.

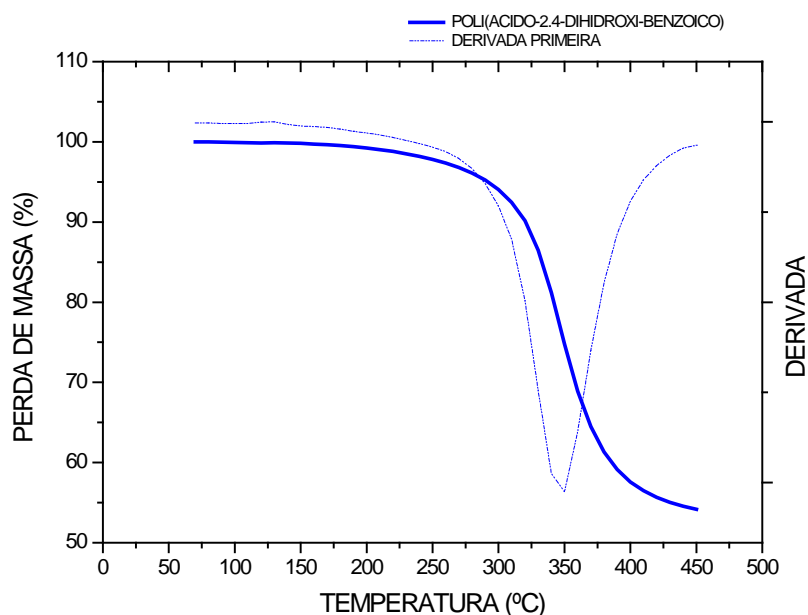


Figura 34: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico).

Os polímeros sulfonados apresentaram uma estabilidade térmica menor em relação aos poliésteres que lhes deram origem, comportamento esperado devido à inserção dos grupos sulfônicos à estrutura. As Figuras 35, 36, 37 e 38 apresentam as curvas características desses materiais, que foram comparados entre si, primeiramente, e em seguida foram avaliados individualmente com suas curvas e derivadas primeiras para melhor visualização dos pontos de perda de massa.

Em comparação aos materiais não sulfonados, os polímeros passaram a ter uma maior facilidade de decomposição térmica, apresentando uma perda de massa mais ampla na mesma faixa de temperatura. O polímero poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico) (POS), mesmo depois de sulfonado ainda apresentara boa estabilidade térmica, uma vez que começa a apresentar perdas de massa significativas a partir de 200°C. Já o poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico) (PPS) e o poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) passaram a ser mais lábeis após sua sulfonação, apresentando a primeira perda de massa significativa em torno de 150°C. As

derivadas primeiras explicitam melhor os pontos de perdas significantes para cada material.

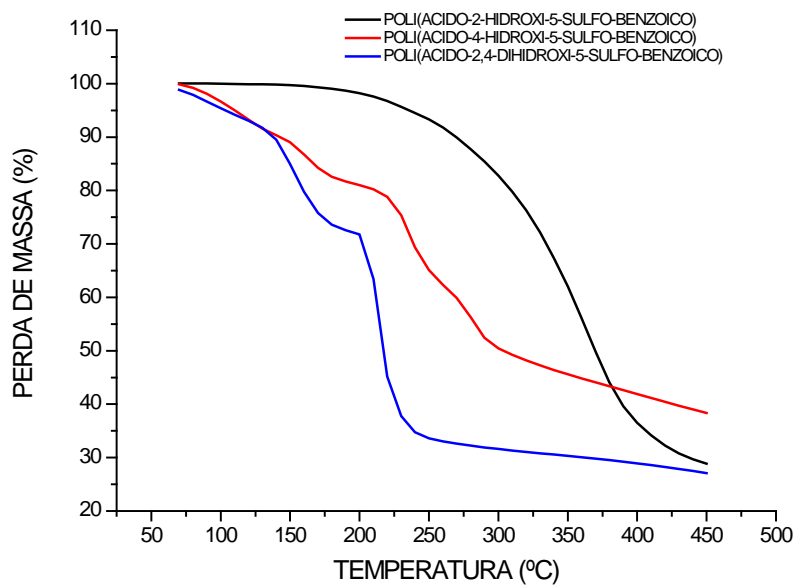


Figura 35: TGA dos poliésteres sulfonados.

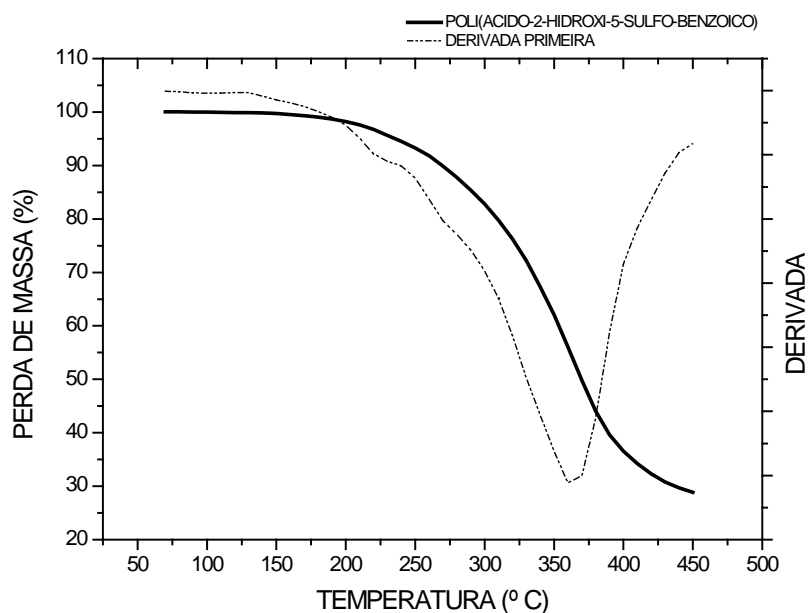


Figura 36: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico).

Para o poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico) (Figura 36) os pontos de mínimo da derivada primeira indicam o início da perda de massa em aproximadamente 220°C e em seguida a 270°C aproximadamente, com a formação de duas inflexões com inclinações sutis em relação à curva, que podem ser atribuídas ao início da perda dos grupos sulfônicos da cadeia polimérica ^[68] e, finalmente, em 360°C, onde ocorre a degradação mais significativa, indicando a quebra das cadeias poliméricas.

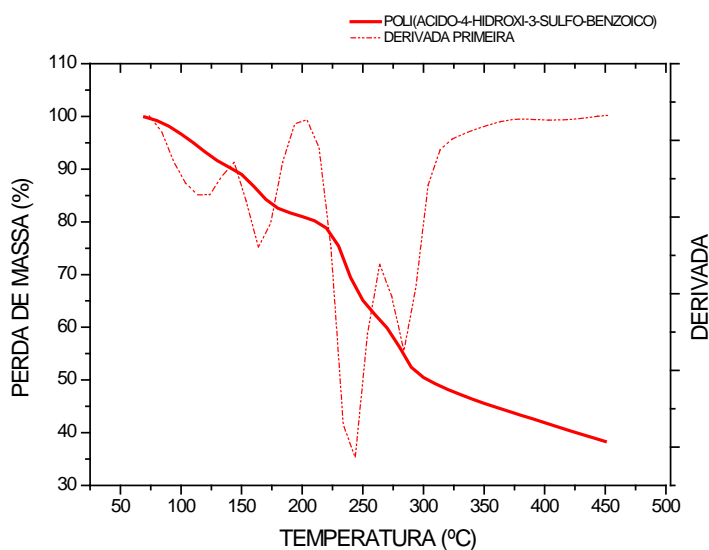


Figura 37: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico).

A Figura 37 apresenta a perda de massa do PPS, que ocorreu em várias etapas. A primeira inflexão na derivada pode ser atribuída à umidade presente no polímero, adsorvida pelos grupos sulfônicos do material. Em seguida, em cerca de 160°C, ocorre o início da degradação dos grupos (grupos sulfônicos). Em 240°C, inicia-se a cisão das cadeias poliméricas e em cerca de 280 °C um novo mecanismo de decomposição das cadeias é formado.

O polímero P24S (Figura 38) teve início de perda de massa em aproximadamente 150°C e em seguida a 220°C. A primeira inflexão pode ser atribuída ao início da dessorção dos grupos sulfônicos da cadeia polimérica ^[68] e em 220°C, inicia-se a quebra das cadeias poliméricas.

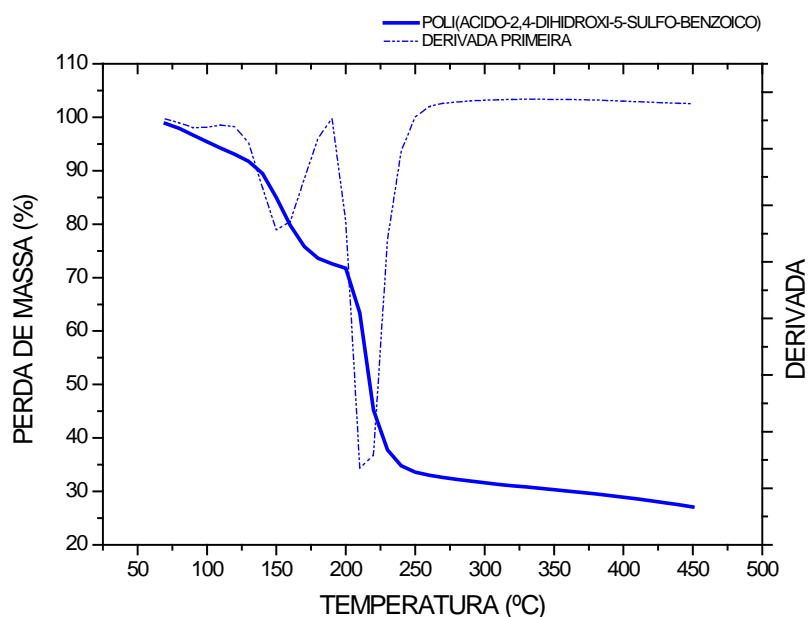


Figura 38: Curva de decomposição e derivada primeira do poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico).

A análise de TGA é a técnica ideal para determinar-se o limite de temperatura no sistema reacional a ser avaliado. Tomando como base o polímero com a menor temperatura de degradação, a temperatura máxima a ser trabalhada não pode ser superior a 150°C.

4.10. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO/TRANSESTERIFICAÇÃO DE SEBO UTILIZANDO O POLI(ÁCIDO 2,4-DIHIIDROXI-5-SULFO-BENZÓICO) COMO CATALISADOR

Como o objetivo do projeto é desenvolver um catalisador para ser usado em matrizes graxas com altos teores de acidez (para a síntese de biodiesel, considere-se um alto teor acima de 0,5% de acidez em massa), escolheu-se como matriz para a investigação das melhores condições de reação o sebo suíno. As vantagens de se utilizar o sebo suíno é que pode ser facilmente encontrado, possui certa padronização de qualidade e é de baixo valor agregado. Outras matrizes que serão avaliadas poderiam ser utilizadas, como o óleo pós-fritura e que comprovadamente possuem alto teor de ácidos graxos livres. Todavia, questões como a falta de padronização desses materiais e dificuldades de obtenção inviabilizaram sua

utilização neste primeiro momento. O sebo suíno utilizado é da marca Julliato, rede frigorífica situada em São José dos Pinhais – PR.

As matérias graxas utilizadas nesse trabalho foram avaliadas frente à acidez segundo o método AOCS Ca 5a-40 ^[69-70]. Os resultados, expressos na Tabela 12, são a média de triplicatas.

Tabela 12: Índice de acidez das amostras de sebo suíno e óleo de soja pós-consumo.

Matriz	mg KOH/g amostra	Índice de acidez (% massa)
Sebo Suíno	1,04	8,3
Óleo pós-fritura	0,62	0,93

Observa-se que as duas matrizes estão com teor de AGL's acima do indicado para reações de transesterificação em meio básico. Esses materiais graxos, portanto terão uma eficiência de conversão otimizada com a aplicação de sistemas catalíticos ácidos. Segundo Bellaver e Zanoto (Sem ano) ^[71], para matérias orgânicas de origem animal, a classificação deve obedecer teores máximos de acidez, como mostra a Tabela 13. Gorduras não comestíveis com título abaixo de 40°C são consideradas graxas, acima desse valor são consideradas sebos. A palavra “comestível” refere-se às gorduras para consumo humano, as quais devem estar sob controle oficial da inspeção de carnes;

Tabela 13: Especificações para os sebos e graxas ^[71].

Classe	Título (°C)	AGL (% máx)	FAC (% máx)	R & B (% máx)	UII (% máx)
Sebo comestível	41	0,75	3	nenhum	a
Banha comestível	38	0,50	b	nenhum	a
Sebo branco top	41	2	5	0,5	1
Sebo de frigorífico	42	2	Nada	0,5	1
Sebo extra	41	3	5	nenhum	1
Sebo	40,5	4	7	nenhum	1
Sebo branqueado	40,5	4	Nada	1,5	1
Sebo de primeira	40,5	6	11-13	nenhum	1
Sebo especial	40	10	21	nenhum	1
Sebo No. 2	40	35	Nada	nenhum	2
Sebo A	39	15	39	nenhum	2
Graxa branca	36	4	11-13	nenhum	1
Graxa amarela	c	c	39	nenhum	2

AGL = ácidos graxos livres; FAC = Comitê de análise de gorduras do AOCS; R&B = refinada e branqueada; UII = umidade, impurezas e insaponificáveis;

a = Máximo de 0,20 de umidade e 0,05% de impureza;

b = Coloração Lovibond em cubeta de 13,3 cm - max 1,5 vermelho. Índice de peróxido Max. 4 meq/kg;

c = Título e AGL máximos devem ser estabelecidos em contrato.

Observando a Tabela 13, o sebo adquirido se enquadra nas classes de Sebo especial, Sebo No. 2, Sebo A, Graxa branca ou Graxa amarela, ou seja, é impróprio para consumo humano quanto ao teor máximo de AGL's.

Inicialmente, para uma investigação da condição reacional mais adequada, onde o objetivo principal é encontrar um sistema que proporcione a melhor taxa de conversão de triacilgliceróis em ésteres alquílicos (ésteres de metila, no caso), montou-se um planejamento fatorial de dois níveis com 4 variáveis, resultando em

um planejamento 2^4 , representado na Tabela 14 [72]. Os resultados obtidos de rendimento e taxa de conversão são apresentados conjuntamente na Tabela 15. A taxa de conversão neste trabalho foi calculada com base nas áreas dos picos referentes aos produtos identificados no cromatograma de GPC. No caso de reações de transesterificação de materiais graxos, faz-se uma relação entre a área de ésteres de alquila formados e o somatório das áreas de triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis.

Tabela 14: Planejamento 2^4 .

Variável	Nível (-)	Nível (+)
Temperatura (°C)	60	90
Catalisador (%mol)	5	20
Proporção molar	1:50	1:200
Tempo de reação (h)	5	48

Tabela 15: Variáveis do sistema de reação, taxa de conversão e rendimento.

Reação	Temperatura* (°C)	Catalisador (%mol)	Razão molar óleo/álcool	Tempo (h)	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
01	60	5	1:50	5	97,7	4,7
02	90	5	1:50	5	91,2	2,7
03	60	20	1:50	5	99,0	7,8
04	90	20	1:50	5	96,2	0,0
05	60	5	1:200	5	99,0	3,0
06	90	5	1:200	5	90,3	1,6
07	60	20	1:200	5	92,9	5,8
08	90	20	1:200	5	94,6	7,0
09	60	5	1:50	48	97,7	6,2
10	90	5	1:50	48	96,8	53,6
11	60	20	1:50	48	94,2	36,6
12	90	20	1:50	48	94,6	62,7
13	60	5	1:200	48	76,6	7,5
14	90	5	1:200	48	91,0	11,5
15	60	20	1:200	48	92,7	58,5
16	90	20	1:200	48	93,2	65,6

* Temperatura do banho de aquecimento estabilizado.

Na Tabela 15, observa-se que o melhor resultado de conversão (parâmetro prioritário) é da reação 16, onde se obteve conversão de cerca de 65%. Entretanto, os dados de conversão e rendimento não são satisfatórios para este sistema reacional. Na literatura, as taxas de conversão são obtidas comumente na faixa de 95 a 99%, e como já mencionado na introdução deste trabalho, existem regulamentos que determinam o teor mínimo de ésteres alquílicos para matrizes a

serem utilizadas como biocombustível. Aqui no Brasil, segundo o regulamento técnico ANP n° 4/2004 da portaria número 42 da Agência Nacional do Petróleo Gás e Biocombustível, para ser considerado biocombustível a matéria orgânica deve conter pelo menos 96,5%, de composição em massa, de ésteres de alquila.

A Figura 39 apresenta os resultados deste estudo.

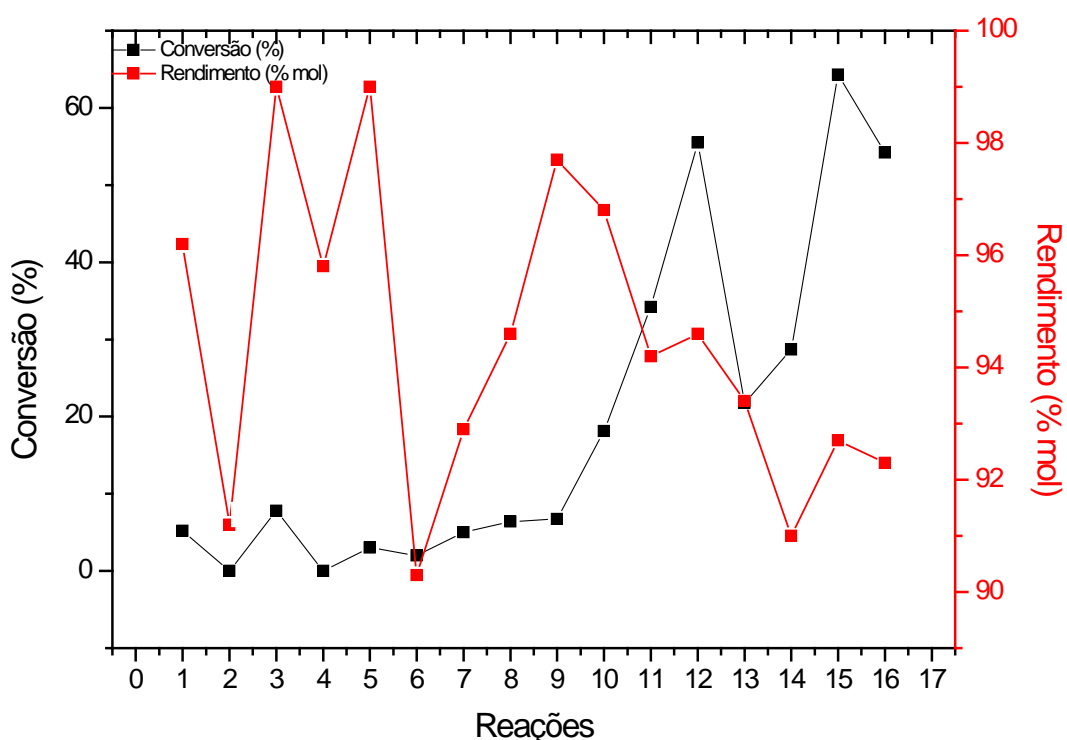


Figura 39: Conversão e rendimento dos experimentos.

Analisando a Figura 42 de forma mais detalhada, pode-se perceber que existem fatores mais relevantes que contribuem para o melhor desempenho de conversão de triacilgliceróis a ésteres alquílicos. Se dividirmos o gráfico ao meio com uma linha vertical, nota-se que das reações 1 a 8 há uma baixa taxa de conversão, enquanto que na segunda metade houve uma considerável melhora nos resultados, indicando que existe provavelmente uma relação direta entre a variável *tempo* e a conversão.

Para calcular com maior precisão os efeitos das variáveis, fez-se também uma triplicata do ponto central do planejamento proposto, representado na Tabela 16.

Tabela 16: Experimento em triplicata do ponto central para o planejamento fatorial.

Ponto Central	Temperatura ^(a) (°C)	Catalisador (%mol)	Razão molar óleo/álcool	Tempo (h)	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
17 (a)	75	10	1:100	24	94,2	6,0
17 (b)	75	10	1:100	24	96,3	5,1
17 (c)	75	10	1:100	24	93,4	8,7

$$\text{DPR}^{(b)} = \frac{2,3}{\text{---}}$$

(a) Temperatura do banho de aquecimento estabilizado.

(b) Desvio padrão relativo experimental para a Tabela 15.

Para uma melhor interpretação da relação entre as variáveis e a taxa de conversão estudadas, procedeu-se com um tratamento estatístico desses dados e os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Efeitos calculados a partir do planejamento fatorial 2^4 utilizado para avaliação do efeito das variáveis estudadas no rendimento da síntese.

Efeitos principais	
Temperatura	9
Catalisador	19
Proporção	-2
Tempo	34
Efeitos de segunda ordem	
Temperatura x Catalisador	-2,7
Temperatura x Proporção molar	-6,6
Temperatura x Tempo	-11
Catalisador x Proporção molar	9,2
Catalisador x Tempo	17
Proporção molar x Tempo	-2
Efeitos de terceira ordem	
Temperatura x Catalisador x Proporção molar	4,1
Temperatura x Proporção molar x Tempo	9
Catalisador x Proporção molar x Tempo	7,2
Temperatura x Catalisador x Tempo	-1,9
DPR^(a)	2,3

(a) estimativa do desvio padrão experimental com base na triplicata do ponto central.

Levando-se em consideração o desvio padrão observado na análise em triplicata do experimento de ponto central – (2,3 pontos percentuais - pp), é possível admitir significativo efeito positivo do tempo de reação (32 pp) e da concentração do catalisador (17 pp), um efeito positivo da temperatura de reação (7 pp) e nenhum efeito aparente da proporção molar. Isto implica que as melhores condições de

síntese estão representadas pelo maior tempo de reação, pela maior concentração de catalisador e pela maior temperatura, condições representadas pelo experimento 12, com 62,7% de conversão, e pelo experimento 16, com 65,6% de conversão.

Diversos efeitos de segunda ordem foram também calculados (Tabela 17). Entretanto, o significativo efeito do tempo de reação, assim como os baixos rendimentos observados em 5 h de reação, sugere que um novo estudo de otimização seja realizado para avaliar o efeito da temperatura de reação, da concentração do catalisador e da proporção molar, em condições de elevado rendimento de reação. Isto é, em 48 horas de síntese.

Observando a Tabela 15 novamente, apenas com os experimentos 9 a 16, conclui-se que esse conjunto corresponde a um planejamento 2^3 , para um tempo de reação de 48 h. Com base neste planejamento observa-se, novamente, um efeito positivo da temperatura de reação (19 pp), um efeito positivo da concentração do catalisador (34 pp) e um efeito negligenciável da proporção molar (-2 pp), como mostra a Tabela 18.

Tabela 18: Efeitos a partir do planejamento fatorial 2^3 utilizado para avaliação da conversão.

Efeitos principais	
Temperatura	21,1
Catalisador	36,1
Proporção	-4
Efeitos de segunda ordem	
Temperatura x Catalisador	-4,6
Temperatura x Proporção molar	-15,6
Catalisador x Proporção molar	16,4
Efeitos de terceira ordem	
Temperatura x Catalisador x Proporção molar	6,1
DPR	2,3

Adicionalmente, observam-se efeitos de segunda e terceira ordem, os quais sugerem, não uma ação isolada de cada variável estudada, e sim a sua ação conjunta, por meio de efeitos sinérgicos e antagônicos. Tais interações podem ser ilustradas pela representação geométrica da Figura 40.

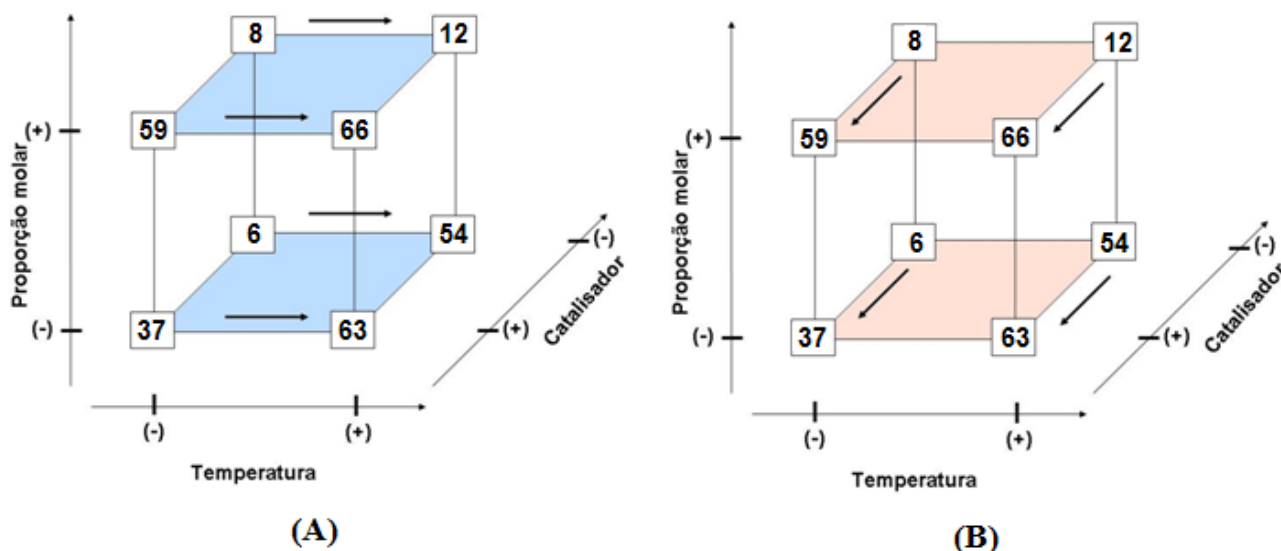


Figura 40: Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 , com ênfase nos efeitos da temperatura (A) e da concentração de catalisador (B).

A Figura 40 (A) representa o planejamento 2^3 , salientando-se as hiperfaces que correspondem à menor (hiperface inferior) e maior proporção molar (hiperface superior). Analisando-se o efeito da temperatura de síntese, acompanhando-se as setas adicionadas, observa-se que o efeito positivo desta variável melhora a conversão do material de partida em todos os casos.

Na Figura 40 (B) se apresenta a mesma representação geométrica anterior, desta vez salientando-se o efeito da concentração de catalisador. Observa-se nesta figura que o efeito do catalisador é bastante importante tanto com o uso de elevadas proporções molares (hiperface superior) como também em baixas proporções molares (hiperface inferior). Na presença de efeitos de ordem superior (efeitos de segunda e terceira ordem), recomenda-se analisar os resultados em conjunto, o que pode ser realizado a partir da representação na Figura 41, onde os melhores resultados de conversão podem ser obtidos em maiores temperaturas de síntese e

utilizando-se as maiores concentrações de catalisador (condições circuladas na cor vermelha), tal como sugerido pelos efeitos principais discutidos anteriormente. Entretanto, a existência de efeitos de segunda ordem permite que uma melhor conversão possa ser também observada com baixa proporção molar (condição circulada na cor verde). Da mesma forma, um elevado rendimento pode ser obtido em altas temperaturas, altas concentrações de catalisador e com altas proporções molares (condição circulada em azul). Ainda em baixas concentrações de catalisador e proporção molar, foi possível observar um rendimento razoável com altas temperaturas (condição circulada em laranja).

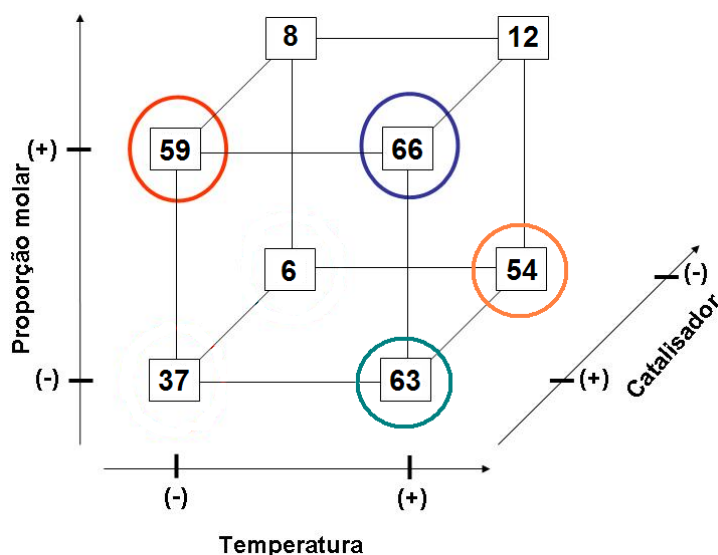


Figura 41: Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 , salientando-se as condições de conversão de reação.

Em termos práticos, nenhuma das condições satisfaz o objetivo almejado. Há, porém a alternativa de se investigar novas condições experimentais ao redor dos ensaios com as melhores conversões percentuais. Observando a Figura 41 novamente, as condições mais interessantes para essa averiguação podem ser os pontos referentes às reações 16 (65,6 %) e 12 (62,7%) da Tabela 15, onde no sistema reacional 12 há a ocorrência de nível mínimo de uma das variáveis (proporção molar). Considerando o desvio padrão de 2,3%, os resultados das duas reações são idênticos estatisticamente. Portanto, a redução da proporção molar torna-se interessante para uma otimização considerando fatores econômicos, uma vez que o volume do sistema é consideravelmente reduzido. Pautando-se nestas

conclusões preliminares, elaborou-se uma vez mais um novo planejamento, representado na Tabela 19, que apresenta as novas condições experimentais a serem testadas.

Tabela 19: Condições de ensaios ao redor da reação 12 e seus resultados.

Reação	Temperatura ^(a) (°C)	Catalisador (%mol)	Razão molar óleo/álcool	Tempo (h)	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
Min _h	90	10	1:5	12	96,7	28,2
18	90	10	1:25	12	97,2	56,4
19	90	15	1:25	12	96,2	58,4
20	90	10	1:75	12	97,1	29,7
21	90	15	1:75	12	98,1	38,2
12 ^(b)	90	20	1:50	48	94,6	55,5
22	90	10	1:25	36	97,3	34,3
23	90	15	1:25	36	98,3	97,6
24	90	10	1:75	36	97,8	49,1
25	90	15	1:75	36	98,2	99,0
Max _h	90	10	1:5	36	98,5	52,3

(a) Temperatura do banho de aquecimento; (b) Condição experimental da Tabela 16, apenas como referência.

Obteve-se em duas condições reacionais a conversão desejada. Segundo a Tabela 19, as reações 25 e 23 satisfazem a norma ANP 42, que exige ao menos 96,5 % de conversão a ésteres alquílicos. A Tabela 20 apresenta a reação do ponto central referente ao planejamento da Tabela 20.

Tabela 20: Triplicata do ponto central referente ao planejamento da Tabela 20.

Ponto Central	Temperatura ^(a) (°C)	Catalisador (%mol)	Razão molar óleo/álcool	Tempo (h)	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
26 (a)	90	12,5	1:50	24	97,8	34,2
26 (b)	90	12,5	1:50	24	96,4	34,5
26 (c)	90	12,5	1:50	24	97,0	37,7

DPR^(b) =

1,9 %

- (a) Temperatura do banho de aquecimento estabilizado.
 (b) Desvio padrão relativo experimental para a Tabela 15.

O desvio padrão ficou situado em 1,9%, caracterizando que as duas condições reacionais possuem o mesmo resultado quanto à conversão (1,4% de diferença). Considerando este fator, adotou-se a condição 23 como ponto ótimo do sistema reacional, reduzindo assim a proporção molar entre óleo/álcool. Determinado o ponto ótimo de reação, os outros catalisadores foram avaliados e comparados com a resina disponível comercialmente Lewatit SPC 112, utilizando sebo suíno, óleo pós-consumo de frituras, metanol e etanol como mostra a Tabela 21. Os resultados são a média de duplicatas realizadas.

Tabela 21: Avaliação de outros catalisadores e matrizes no ponto ótimo.

Reação	Catalisador	Substrato	Álcool	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
27	P24S	Sebo suíno	MeOH	98,5	97,8
28	P24S	Sebo suíno	EtOH	97,0	96,7
29	P24S	Óleo P.F.	MeOH	97,2	56,2
30	P24S	Óleo P.F.	EtOH	96,4	91,6
31	POS	Sebo suíno	MeOH	96,0	49,8
32	POS	Sebo suíno	EtOH	97,3	90,0
33	POS	Óleo P.F.	MeOH	97,6	44,8
34	POS	Óleo P.F.	EtOH	97,4	76,9
39	Lewatit SPC 112	Sebo suíno	MeOH	96,6	1,3
40	Lewatit SPC 112	Sebo suíno	EtOH	96,8	4,4
41	Lewatit SPC 112	Óleo P.F.	MeOH	97,2	4,8
42	Lewatit SPC 112	Óleo P.F.	EtOH	97,0	5,4

P24S = poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico); POS = poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico); PPS = poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico); Óleo P.F. = Óleo pós-fritura; MeOH = Metanol; EtOH = Etanol.

Em relação à resina Lewatit SPC 112, os catalisadores POS e P24S foram mais eficazes para a condição de reação avaliada. O catalisador PPS não apresentou percentuais de conversão significativos. A Figura 42 ilustra os dados descritos na Tabela 22.

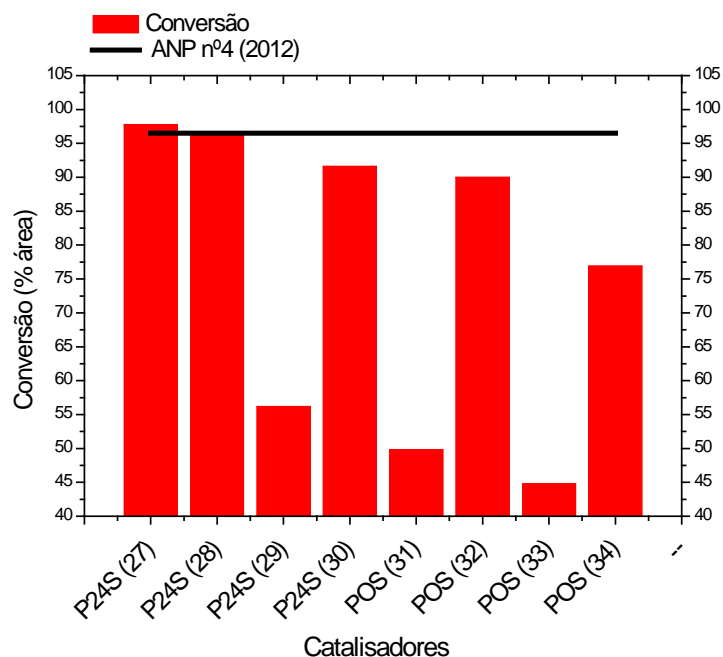


Figura 42: Comparação entre os catalisadores P24S e POS.

É interessante notar que o catalisador P24S apresentou resultados de conversão ideais (em relação à resolução ANP 4/2012) tanto com metanol quanto com etanol, utilizando o sebo suíno. Já com o óleo de frituras os resultados de conversão não foram tão eficientes, porém são muito superiores em relação à resina comercial avaliada. Já o catalisador POS apresentou resultados de conversão abaixo do mínimo estabelecido pela resolução.

Outra circunstância muito importante a ser ressaltada neste trabalho é a grande vantagem operacional oferecida por dois dos três catalisadores avaliados, o poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) e o poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico). A medida em que o glicerol é formado, forma-se um material muito viscoso entre a mistura de catalisador/glicerol. Ao final da reação, evapora-se o álcool em excesso, essa mistura muito viscosa adere às paredes do balão e não há a necessidade de se esperar a separação das fases de glicerol e ésteres, otimizando o tempo total de processamento. A Figura 43 apresenta imagens de uma das reações realizadas utilizando o P24S, lembrando que este comportamento é idêntico no POS.



Figura 43: Imagens ao final da reação de transesterificação, fase glicérica e catalisador.

4.11. RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR

Após realizadas as reações, o catalisador (que apresentou os melhores resultados de conversão, poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) - P24S) permaneceu solubilizado na fase de glicerina formando uma massa muito viscosa no meio reacional. Como o polímero foi solúvel nos solventes polares como água, metanol e outros, foram investigados outros solventes para a tentativa de separação entre catalisador e glicerina ^[73]. A Tabela 22 apresenta os ensaios mais interessantes realizados com a mistura catalisador/glicerina obtida no final das reações. Todos os testes foram executados na concentração de 3% (m/V);

Tabela 22: Ensaios de solubilidade da mistura entre o catalisador P24S e glicerol.

Temperatura (° C)	Isopropanol	Metil-etil-cetona (MEC)	Éter etílico	Clorofórmio	Acetona
-5	solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	solúvel
22 (ambiente)	solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	solúvel
60	solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	solúvel

Como a glicerina e o catalisador (P24S) apresentaram comportamentos semelhantes e, com isso, não foi possível separá-los, fez-se um novo estudo partindo-se do seguinte princípio: a glicerina é solúvel em MEC a quente e sai de solução (forma duas fases) a frio enquanto o catalisador permanece solúvel. Tentou-se solubilizar a mistura catalisador/glicerina em MEC a quente (60°C) e após resfriamento, esperar a separação da glicerina. Entretanto, a formação de fases não ocorreu e a mistura permaneceu homogênea. Tentou-se em seguida, adicionar um não-solvente para a glicerina que fosse miscível em MEC, no caso éter etílico. Foram adicionados 5 mL de éter para uma solução em 10 mL de MEC. Houve a formação das fases e as mesmas foram separadas e analisadas por FTIR, como mostra a figura a seguir.

Na Figura 44, o FTIR apresenta duas bandas singulares, em relação ao catalisador antes do uso, situadas em 2927 e 2850 cm^{-1} . Essa região do espectro é característica de grupamentos alifáticos com ligações carbono-hidrogênio de grupos metileno e/ou metila, onde ocorrem deformações axiais assimétricas e simétricas, sugerindo que o material está efetivamente em contato com glicerol e/ou resíduos de triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis.

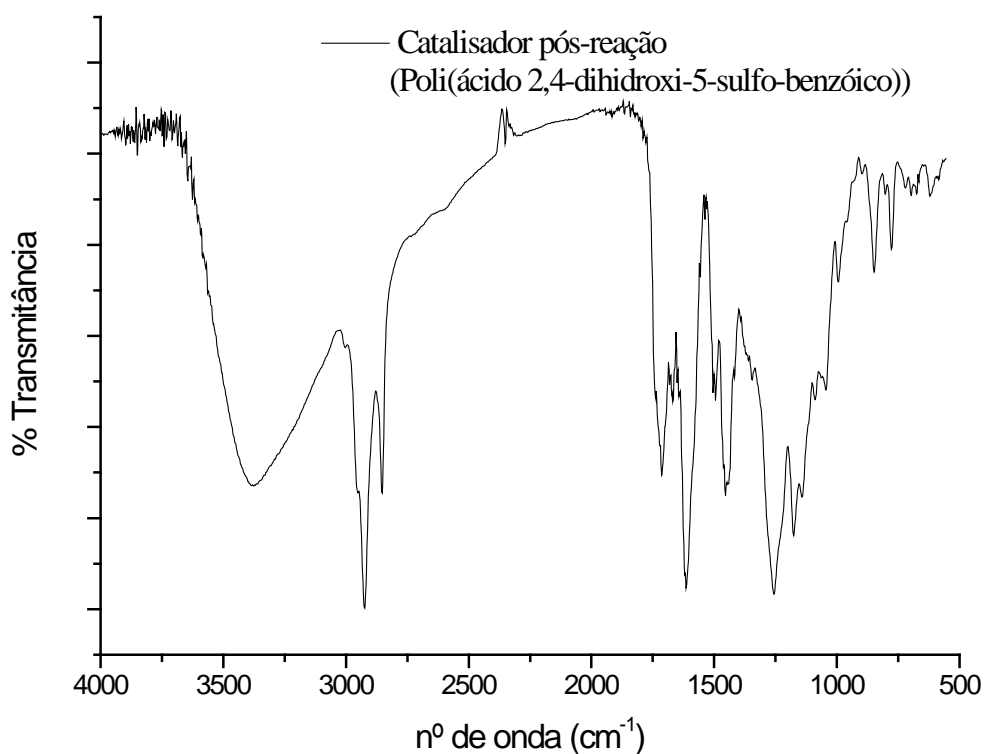


Figura 44: FTIR do catalisador após a reação de transesterificação com sebo suíno.

Como etapa preliminar da purificação e reuso do catalisador, lavou-se o material residual das reações com hexano sob agitação constante, retirando o máximo possível de matéria graxa do sistema. Em seguida, depois de filtrado e seco, adicionou-se metil-etil-cetona (MEC) e deixou-se sob agitação. Esperava-se que o catalisador permanecesse solubilizado em MEC e o glicerol saísse de solução quando o sistema fosse submetido à baixa temperatura (5 °C). Entretanto, a formação de fases não foi observada e partiu-se para outra tentativa de separação.

Como alternativa, a mistura catalisador/glicerol foi avaliada frente à sílica para separação em coluna. Previamente, a mistura foi solubilizada em metanol (MeOH) e analisada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Testou-se também a mistura com tetrahidrofurano (THF) como eluente. A Figura 45 apresenta os resultados obtidos. A mistura catalisador/glicerol mencionada na Figura 44 refere-se à mistura resultante do final de uma reação catalisada.

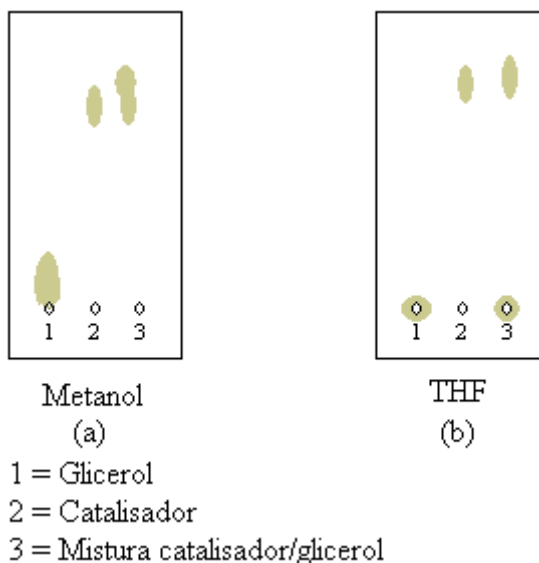


Figura 45: CCD da mistura catalisador/glicerol.

Na Figura 45 (a), nota-se que não houve separação entre catalisador e glicerol. A figura sugere que a interação do glicerol com o catalisador é muito eficiente fazendo com que o glicerol seja arrastado durante a eluição com metanol. Já com o uso de THF houve a separação dos componentes ($R_f = 0,94$). Estas observações eram esperadas, comparando-se os índices de polaridade dos dois solventes ($\text{MeOH} = 6,6$; $\text{THF} = 4,2$) é natural que ocorra uma maior competição entre fase móvel/fase estacionária utilizando metanol como solvente. Com o uso de THF (Figura 45 (b)), a interação do glicerol com a fase estacionária se mostrou mais efetiva, o glicerol aparentemente não apresentou percolação em conjunto com este solvente. Segundo Still e colaboradores, a coluna ideal para promover uma boa separação entre dois analitos com $R_f > 0,2$ e massa de amostra de 100 mg é de 100 mm, com um volume de aproximadamente 100 mL de solvente, considerando a etapa de empacotamento da coluna e eluição do analito ^[74]. Calculou-se para 100 mg do catalisador impuro uma quantidade de 2 g de sílica a ser usada como recheio da coluna. A mistura foi separada em coluna por gravidade, à pressão e temperatura ambientes, o material presente no eluente foi seco e analisado via FTIR. A Figura 46 apresenta o espectro do catalisador P24S purificado.

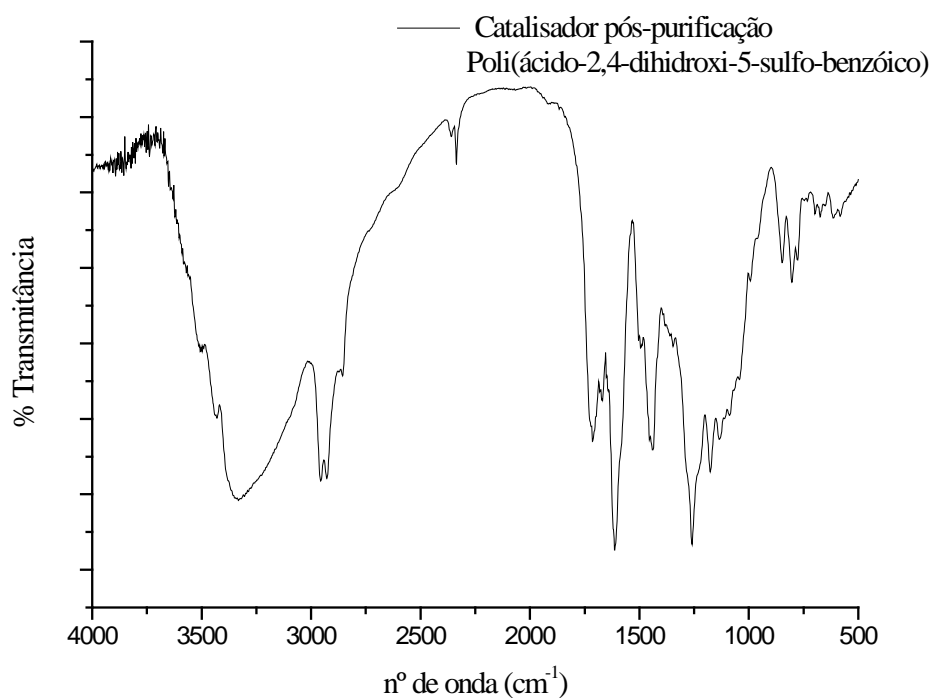


Figura 46: Espectro de FTIR do catalisador purificado em coluna.

Nota-se que, desta vez em relação à Figura 44 (catalisador pós-reação), o espectro apresentou bandas na região entre 2927 e 2850 cm⁻¹ com intensidades reduzidas,. Assim, pode-se considerar que algum grau de purificação ocorreu e deu-se continuidade com a etapa de reutilização do catalisador.

O material foi então acidulado com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, novamente seco e reutilizado na condição ótima de reação (condições da reação 27 – Tabela 21). A Tabela 23 apresenta os resultados de rendimento e conversão obtidos.

Tabela 23: Reações de reutilização do catalisador P24S.

Reação	Temperatura* (°C)	Catalisador (%mol)	Razão molar óleo/álcool	Tempo (h)	Rendimento (% mol)	Conversão (% área)
43 (1º reut.)	90	15	1:25	36	97,8	97,6
44 (2º reut.)	90	15	1:25	36	96,4	97,3
45 (3º reut.)	90	15	1:25	36	97,0	96,7

A cada reutilização, o catalisador foi purificado em coluna e acidulado como descrito anteriormente. A eficiência do material quanto à conversão de triacilgliceróis em ésteres alquílicos mostrou-se repetitiva com até três ciclos de reuso. Em todas as reutilizações o catalisador P24S apresentou conversões acima do mínimo estabelecido pela norma ANP 14/2012.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As etapas de acetilação e polimerização foram bem sucedidas e resultaram em poliésteres com bons rendimentos de reação (acima de 90%). Os poliésteres sintetizados através da Metodologia 01 foram mais versáteis quanto à solubilidade e apresentaram-se com colorações mais claras (de laranja a marrom) em relação Metodologia 02 (marrom escuro a preto).

Os polímeros obtidos pela Metodologia 01 mostraram-se menos quebradiços, facilitando a interação com sistemas externos (solventes por exemplo) e a possível formação de filmes, propriedade importante para o desenvolvimento de novos materiais.

A etapa de sulfonação gerou substituição com ótimos resultados (3,7 mmol $\text{SO}_3\text{H}/\text{g}_{\text{polímero}}$) se comparado aos materiais comerciais (Lewatit SPC 112 - 2,7 mmol $\text{SO}_3\text{H}/\text{g}_{\text{polímero}}$) sendo eficiente para o objetivo desejado. Entretanto, as reações

apresentaram rendimento de material sulfonado abaixo do esperado (em torno de 30%).

A metodologia de sulfonação modificada aprimorou significativamente a recuperação de produto sulfonado, gerando rendimentos na faixa de 80% e com altos índices de substituição dos grupos ácidos (cerca de 70% segundo RMN de ^1H e GPC ou $4,96 \text{ mmol SO}_3\text{H/g}_{\text{polímero}}$). Com esta mudança, os três polímeros sintetizados tornaram-se passíveis de experimentação nas etapas de transesterificação de materiais graxos.

Os polímeros sulfonados sintetizados apresentaram uma estabilidade térmica satisfatória para o sistema reacional proposto, sendo possível utilizar temperaturas de até 150°C , temperatura esta baseada no poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico), o catalisador mais lábil.

A massa molar do poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico) indica que este poliéster enquadra-se, na realidade, na categoria dos oligômeros.

Com o planejamento fatorial efetuado para o sistema reacional de transesterificação encontrou-se duas condições de reação ideais para o sistema, com percentuais de conversão acima de 96,5%, teor mínimo exigido pela Resolução ANP 14/2012.

Neste mesmo ponto ótimo (condições da reação 27 – Tabela 22), avaliou-se a resina Lewatit SPC 112 para efeito de comparação com os catalisadores propostos nesse projeto e em todos os casos os materiais sintetizados apresentaram resultados muito superiores.

Os polímeros P24S [poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)] e POS [poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)] interagiram com o glicerol formado durante a reação de tal maneira a gerar uma mistura extremamente viscosa, facilitando muito a etapa de separação do éster de alquila formado durante o processo operacional (Figura 46).

REFERÊNCIAS

- (1) HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A., A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, p.671-678, 2006.
- (2) NEIVA, J., **Conheça o petróleo**, Maity, 1986.
- (3) USP - <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html> (último acesso em 14/07/2012).
- (4) HOWELL, S. L., SABA, F., LINDSAY, N. K., WILLIAMS, P. B., Seven strategies for enabling faculty success in distance education. **The Internet and Higher Education**, v. 7, p.33-49, 2004.
- (5) Portal do biodiesel - www.biodieselbr.com (último acesso em 15/02/2013).
- (6) Museu urbano do transporte - www.murt.org.br (último acesso em 18/02/2013).
- (7) DIESEL, R. Patent nº US542846 Method of and apparatus for converting heat into work.
- (8) MOON, J. F., **Rudolf Diesel and the diesel engine**, Priory Press, 1974.
- (9) KNOTHE, G., Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. **Inform**, v. 12, p.103-1107, 2001.
- (10) KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Edgard Blücher, 2005.
- (11) REXEN, F., The non-food dimension in the EEC research programmes. **Industrial Crops and Products**, v. 1, p.1-3, 1992.
- (12) MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.
- (13) LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., GOODWIN, J. G., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.5353-5363, 2005.
- (14) Portal brasileiro de energias renováveis - <http://www.energiarenovavel.org> (último acesso em 08/02/2013).
- (15) Centro internacional de políticas para o crescimento inclusivo - <http://pressroom.ipc-undp.org> (último acesso em 07/02/2013).
- (16) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP - <http://www.anp.gov.br/?pg=48146&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1305056246951> (último acesso em 11/04/2013).
- (17) European Biodiesel Board <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (último acesso em 10/04/2013).
- (18) EDITAL MCT/CNPq/FNDCT N°. 03/2010.
- (19) CHISTI, Y., Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p.294-306, 2007.

- (20) RZAMA, A., BENHARREF, A., ARREGUY, B., DUFOURC, E. J., Volatile compounds of green microalgae grown on reused waste water. **Phytochemistry**, v. 38, p.1375-1379, 1995.
- (21) BUTLER, J. L., Dedicated agricultural and herbaceous crops. **Biomass and Bioenergy**, v. 2, p.39-44, 1992.
- (22) MAHER, K. D., BRESSLER, D. C., Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p.2351-2368, 2007.
- (23) CHANG, C.-C., WAN, S.-W., China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, p.1543-1548, 1947.
- (24) CROSSLEY, A., HEYES, T. D., HUDSON, B. J. F., The effect of heat on pure triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 39, p.9-14, 1962.
- (25) ALENCAR, J. W., ALVES, P. B., CRAVEIRO, A. A., Pyrolysis of tropical vegetable oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, p.1268-1270, 1983.
- (26) GOTOR-FERNÁNDEZ, V., BRIEVA, R., GOTOR, V., Lipases: Useful biocatalysts for the preparation of pharmaceuticals. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 40, p.111-120, 2006.
- (27) GIRALDO, L., MORENO-PIRAJÁN, J. C., Lipase supported on mesoporous materials as a catalyst in the synthesis of biodiesel from Persea americana mill oil. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p.32-38, 2012.
- (28) RANGANATHAN, S. V., NARASIMHAN, S. L., MUTHUKUMAR, K., An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p.3975-3981, 2008.
- (29) LINKO, Y.-Y., LÄMSÄ, M., WU, X., UOSUKAINEN, E., SEPPÄLÄ, J., LINKO, P., Biodegradable products by lipase biocatalysis. **Journal of Biotechnology**, v. 66, p.41-50, 1998.
- (30) CLAYDEN, J., GREEVES, N., WARREN, S., **Organic chemistry**, OUP Oxford, 2012.
- (31) SANTACESARIA, E., VICENTE, G. M., DI SERIO, M., TESSER, R., Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p.2-13, 2012.
- (32) SIVASAMY, A., CHEAH, K. Y., FORNASIERO, P., KEMAUSUOR, F., ZINOVIEV, S., MIERTUS, S., Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. **ChemSusChem**, v. 2, p.278-300, 2009.
- (33) TALLEY, P. E., Biodiesel. **Render**, v., p.16-19, 2004.
- (34) SOLDI, R. A., **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea.** , Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- (35) CORDEIRO, C. S., **Compostos lameares como catalisadores heterogêneos em reações de (Trans)esterificação (m)etílica**, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2008.

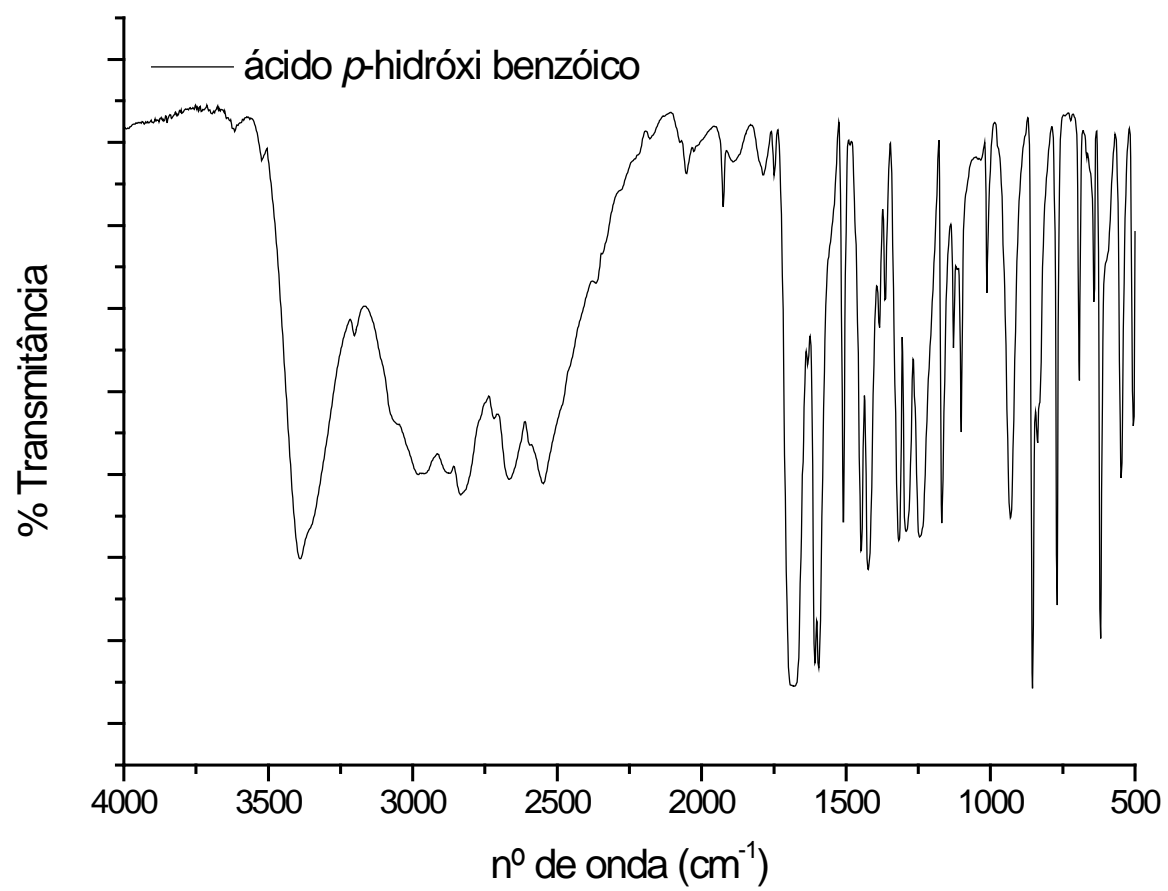
- (36) SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., WOLF, C. R., Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p.667-676, 2007.
- (37) ZIĘBA, A., DRELINKIEWICZ, A., KONYUSHENKO, E. N., STEJSKAL, J., Activity and stability of polyaniline-sulfate-based solid acid catalysts for the transesterification of triglycerides and esterification of fatty acids with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, p.169-181, 2010.
- (38) DIJKSTRA, A. J., Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions. **Oléagineux, Corps Gras, Lipides**, v. 15, , p.208-212, 2008.
- (39) DIJKSTRA, A. J., TÓKE, E. R., KOLONITS, P., RECSEG, K., KÓVÁRI, K., POPPE, L., The base-catalyzed, low-temperature interesterification mechanism revisited. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p.912-921, 2005.
- (40) WEST, A. H., POSARAC, D., ELLIS, N., Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, p.6587-6601, 2008.
- (41) SAKAI, T., KAWASHIMA, A., KOSHIKAWA, T., Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p.3268-3276, 2009.
- (42) CHOUHAN, A. P. S., SARMA, A. K., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p.4378-4399, 2011.
- (43) ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H., WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z., Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p.29-33, 2004.
- (44) DI SERIO, M., COZZOLINO, M., TESSER, R., PATRONO, P., PINZARI, F., BONELLI, B., SANTACESARIA, E., Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, p.1-7, 2007.
- (45) HARMER, M. A., SUN, Q., Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p.45-62, 2001.
- (46) SEMWAL, S., ARORA, A. K., BADONI, R. P., TULI, D. K., Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, p.2151-2161, 2011.
- (47) URASAKI, K., TAKAGI, S., MUKOYAMA, T., CHRISTOPHER, J., URASAKI, K., KATO, S., YAMASAKI, A., KOJIMA, T., SATOKAWA, S., Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p.44-50, 2012.
- (48) WANG, B., LI, S., TIAN, S., FENG, R., MENG, Y., A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 104, p.698-703, 2013.

- (49) SHU, Q., YANG, B., YUAN, H., QING, S., ZHU, G., Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v. 8, p.2159-2165, 2007.
- (50) GARCIA, C. M., TEIXEIRA, S., MARCINIUK, L. L., SCHUCHARDT, U., Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v. 99, p.6608-6613, 2008.
- (51) SHU, Q., ZHANG, Q., XU, G., NAWAZ, Z., WANG, D., WANG, J., Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.1002-1008, 2009.
- (52) KARMEE, S. K., CHADHA, A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, v. 96, p.1425-1429, 2005.
- (53) LIU, X., XIONG, X., LIU, C., LIU, D., WU, A., HU, Q., LIU, C., Preparation of Biodiesel by Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol Using Solid Base Catalyst Calcined K₂CO₃/γ-Al₂O₃. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, p.817-823, 2010.
- (54) JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., JIMÉNEZ-MORALES, I., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MAIRELES-TORRES, P., Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, p.205-209, 2011.
- (55) FARIA, E. A., RAMALHO, H. F., MARQUES, J. S., SUAREZ, P. A. Z., PRADO, A. G. S., Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, p.72-78, 2008.
- (56) AKELAH, A., SHERRINGTON, D. C., Recent developments in the application of functionalized polymers in organic synthesis. **Polymer**, v. 24, p.1369-1386, 1983.
- (57) STEVENS, M. P., **Polymer Chemistry: An Introduction**, Oxford University Press, USA, 1998.
- (58) CAROTHERS, W. H., Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p.2548-2559, 1929.
- (59) CAROTHERS, W. H., ARVIN, J. A., Studies on polymerization and ring formation II. Poly-esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p.2560-2570, 1929.
- (60) CAROTHERS, W. H., NATTA, F. J. V., Studies on polymerization and ring formation III. Glycol esters of carbonic acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 52, p.314-326, 1930.
- (61) PANG, K., KOTEK, R., TONELLI, A., Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p.1009-1037, 2006.
- (62) EDLUND, U., ALBERTSSON, A. C., Polyesters based on diacid monomers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 55, p.585-609, 2003.
- (63) KUČERA, F., JANČÁŘ, J., Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, p.783-792, 1998.

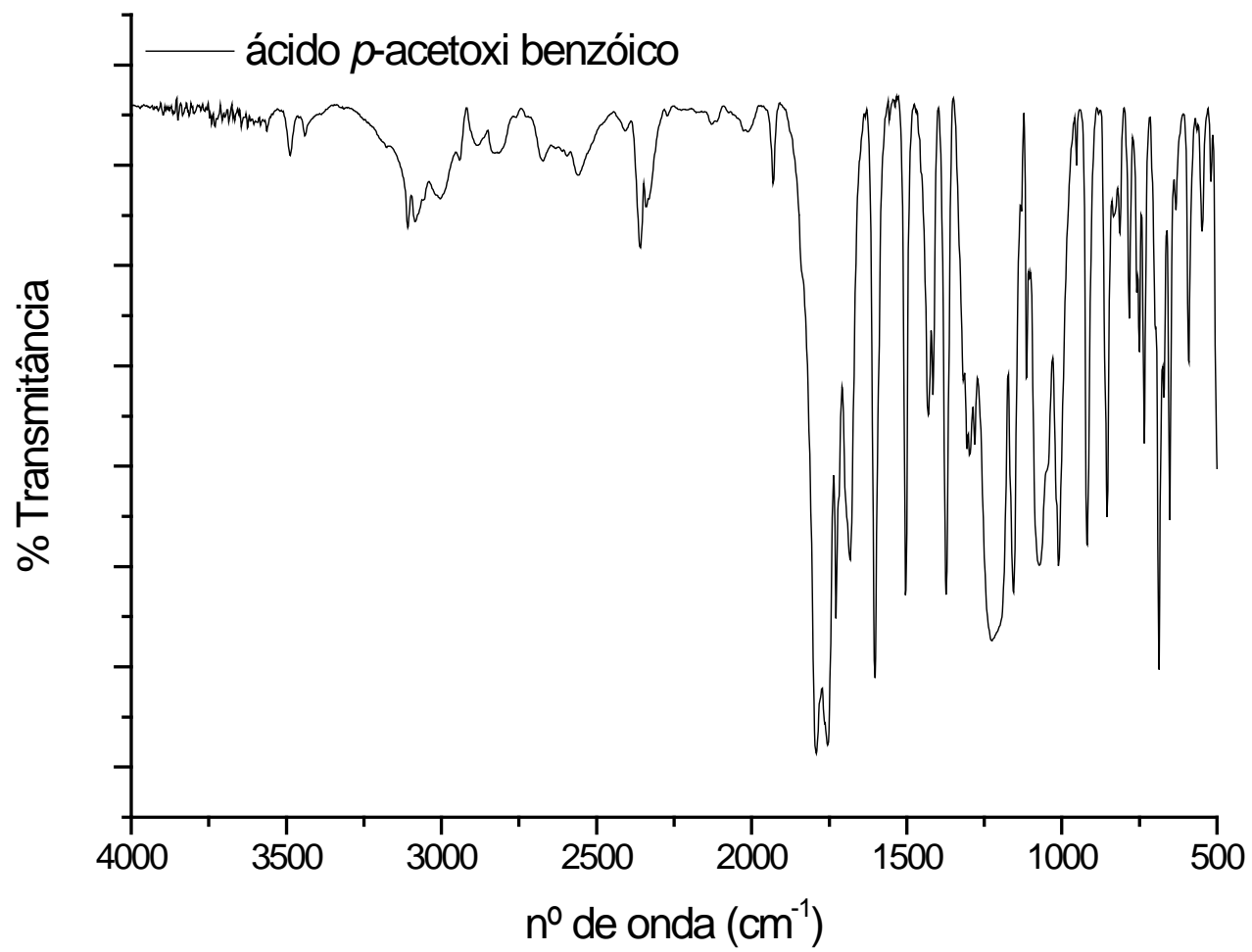
- (64) STIRTON, A. J., PETERSON, R. F., GROGGINS, P. H., Sulfonated arylstearic acids. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 32, p.1136-1137, 1940.
- (65) DONG, D., JIANG, S., NI, Y., JIANG, B., Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid. **European Polymer Journal**, v. 37, p.611-617, 2001.
- (66) FIELD, L. D., STERNHELL, S., KALMAN, J. R., **Organic Structures from Spectra**, John Wiley & Sons, 2011.
- (67) SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., **Spectrometric identification of organic compounds**, John Wiley & Sons, 2005.
- (68) LEE, J. K., LI, W., MANTHIRAM, A., Poly(arylene ether sulfone)s containing pendant sulfonic acid groups as membrane materials for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 330, p.73-79, 2009.
- (69) OSAWA, C. C., GONÇALVES, L. A. G., RAGAZZI, S., Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, p.593-599, 2006.
- (70) AOCS Official Method Ca 5a-40 - <http://www.aocs.org/Store/ProductDetail.cfm?ItemNumber=2199> (último acesso em 17/07/2012).
- (71) Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal - http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_arquivos/palestras_k9r8d4m.pdf (último acesso em 15/02/2013).
- (72) BARROS, N. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos - pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, UNICAMP, 2007.
- (73) PERRIN D. D., ARMAREGO W. L. F., **Purification of laboratory Chemicals**, Pergamon Press 3, New York, 1988.
- (74) STILL, W. C., KAHN, M., MITRA, A., Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 43, p.2923-2925, 1978.

ANEXOS

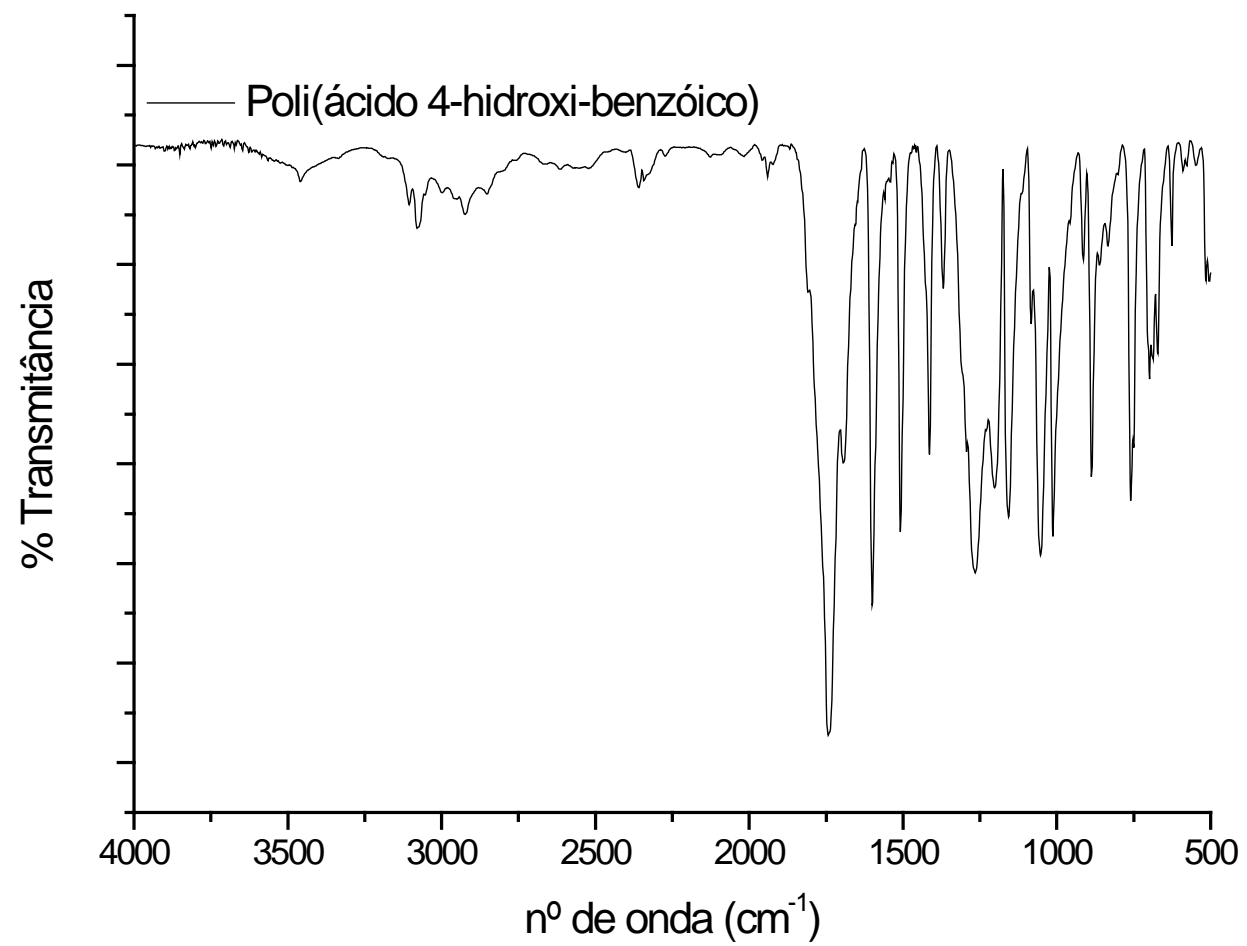
FTIR do ácido 4-hidroxi benzóico



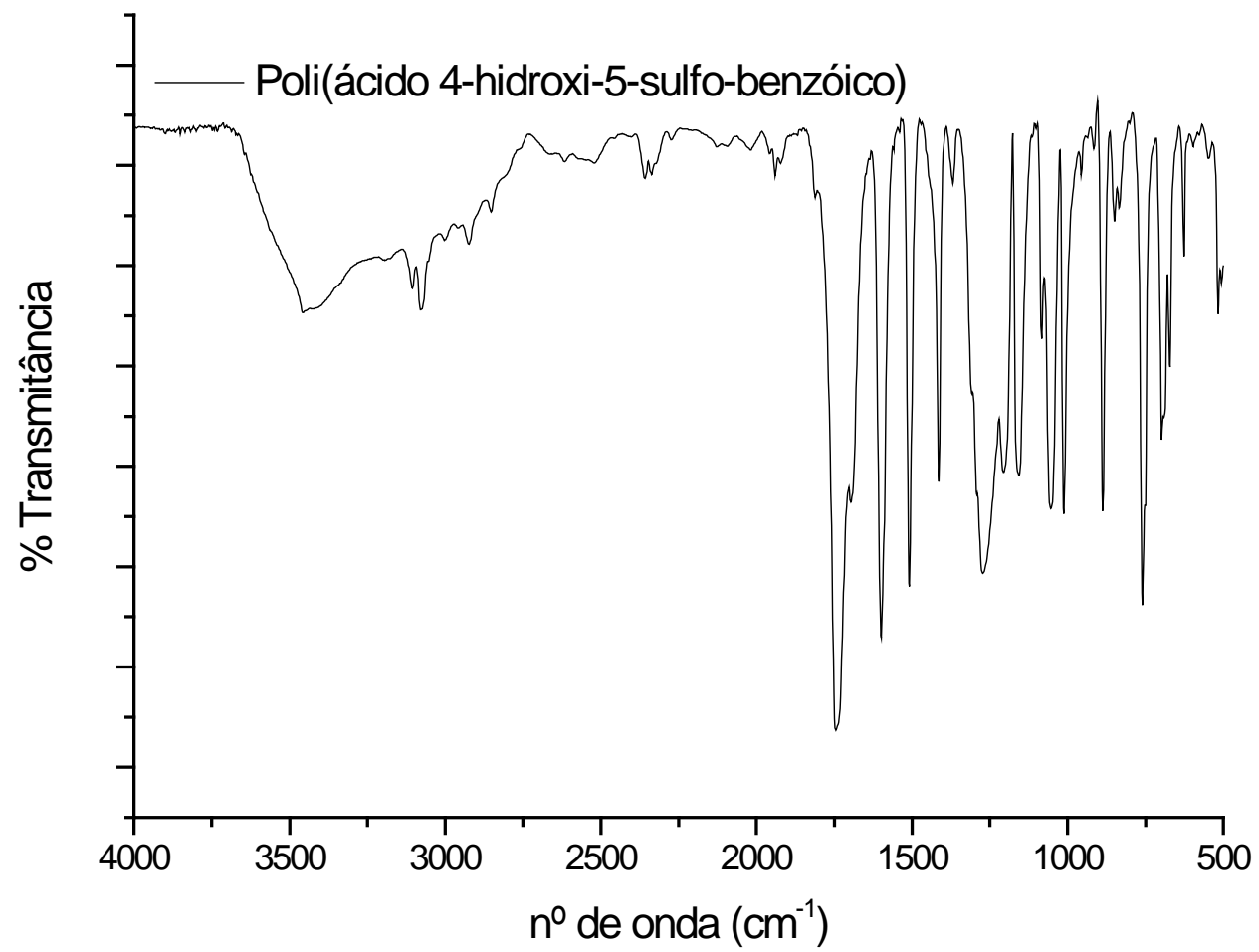
FTIR do ácido 4-acetoxi benzóico



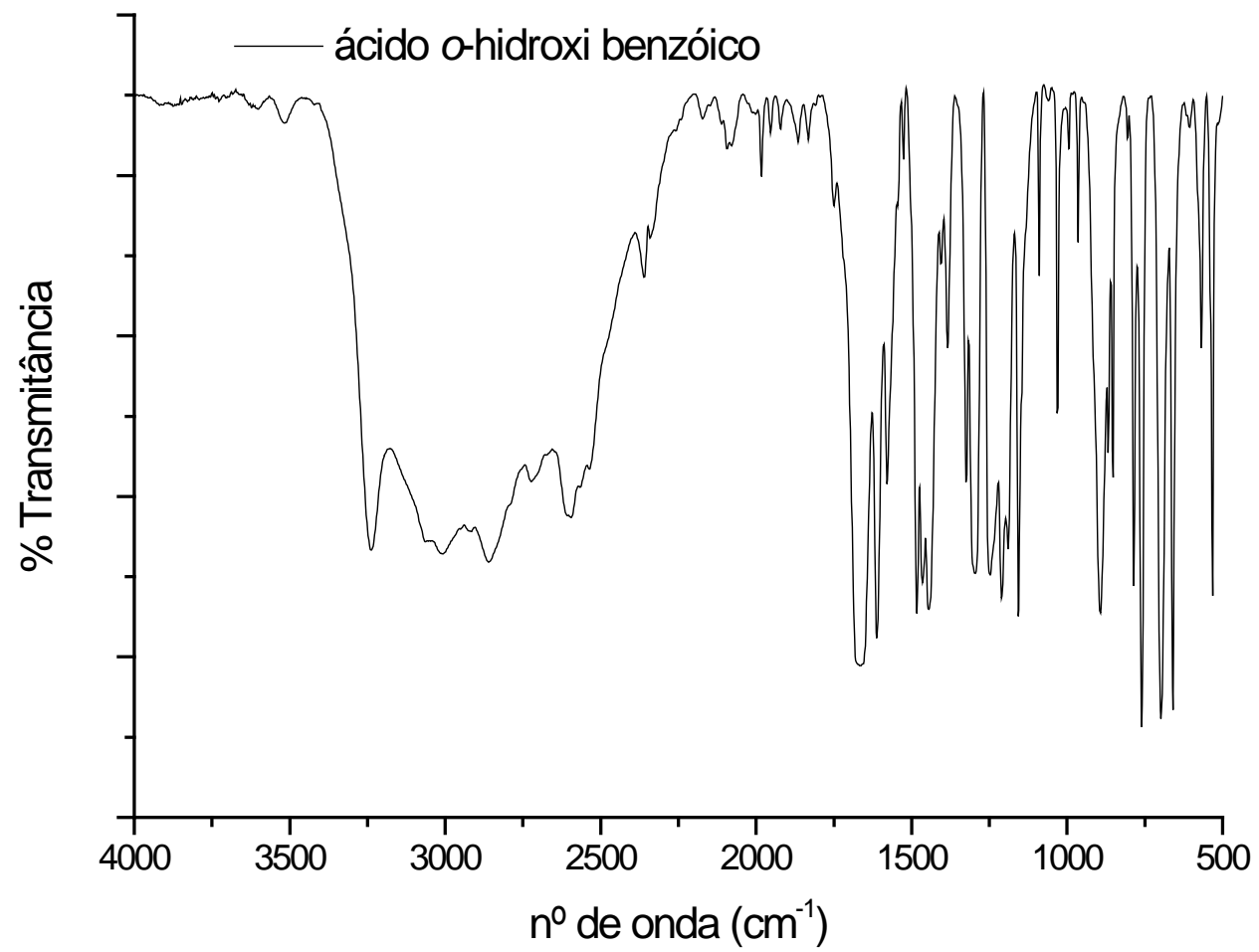
FTIR do Poli(ácido 4-hidroxi benzóico)



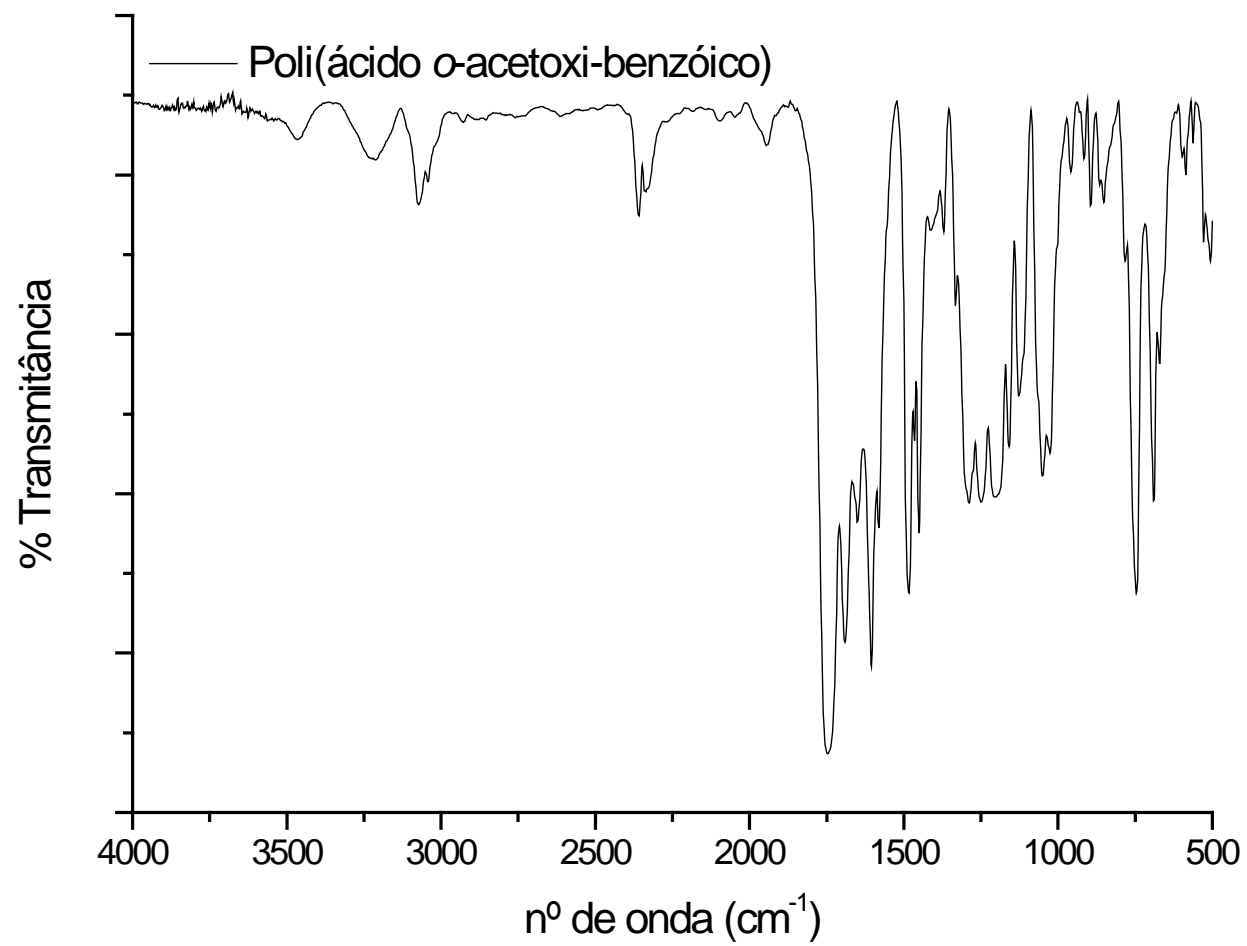
FTIR do Poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico)



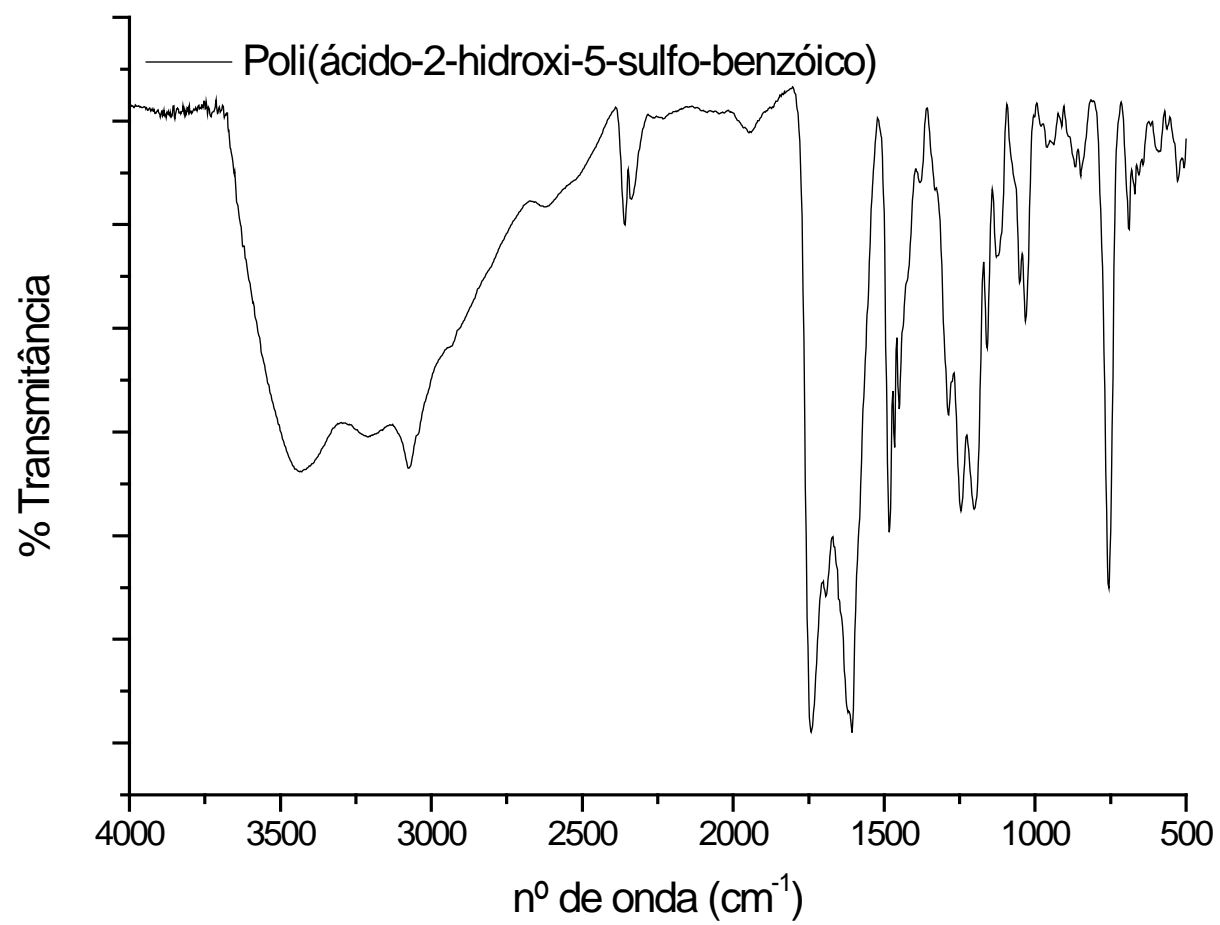
FTIR do ácido 2-hidroxi benzóico



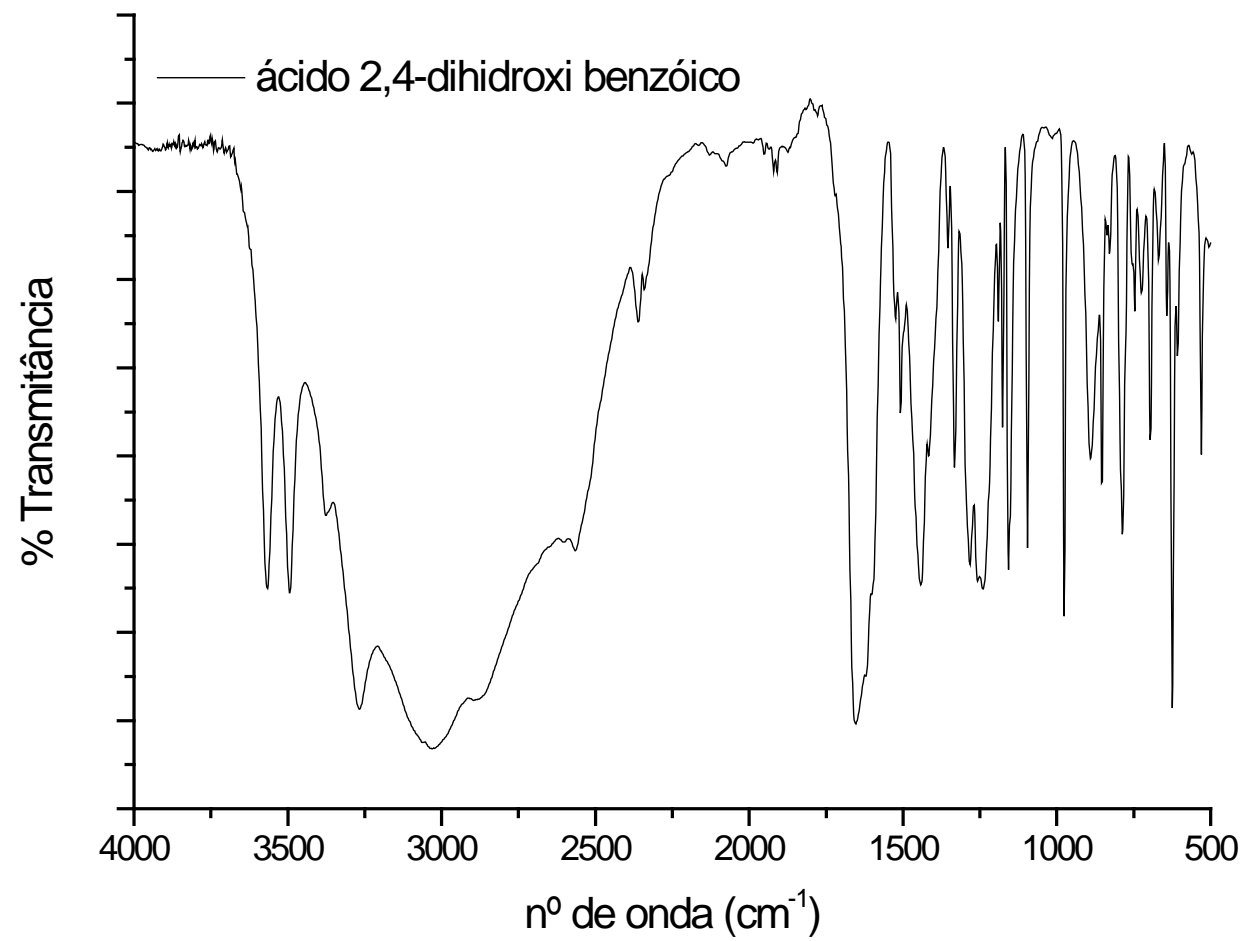
FTIR do Poli(ácido 2-acetoxi-benzóico)



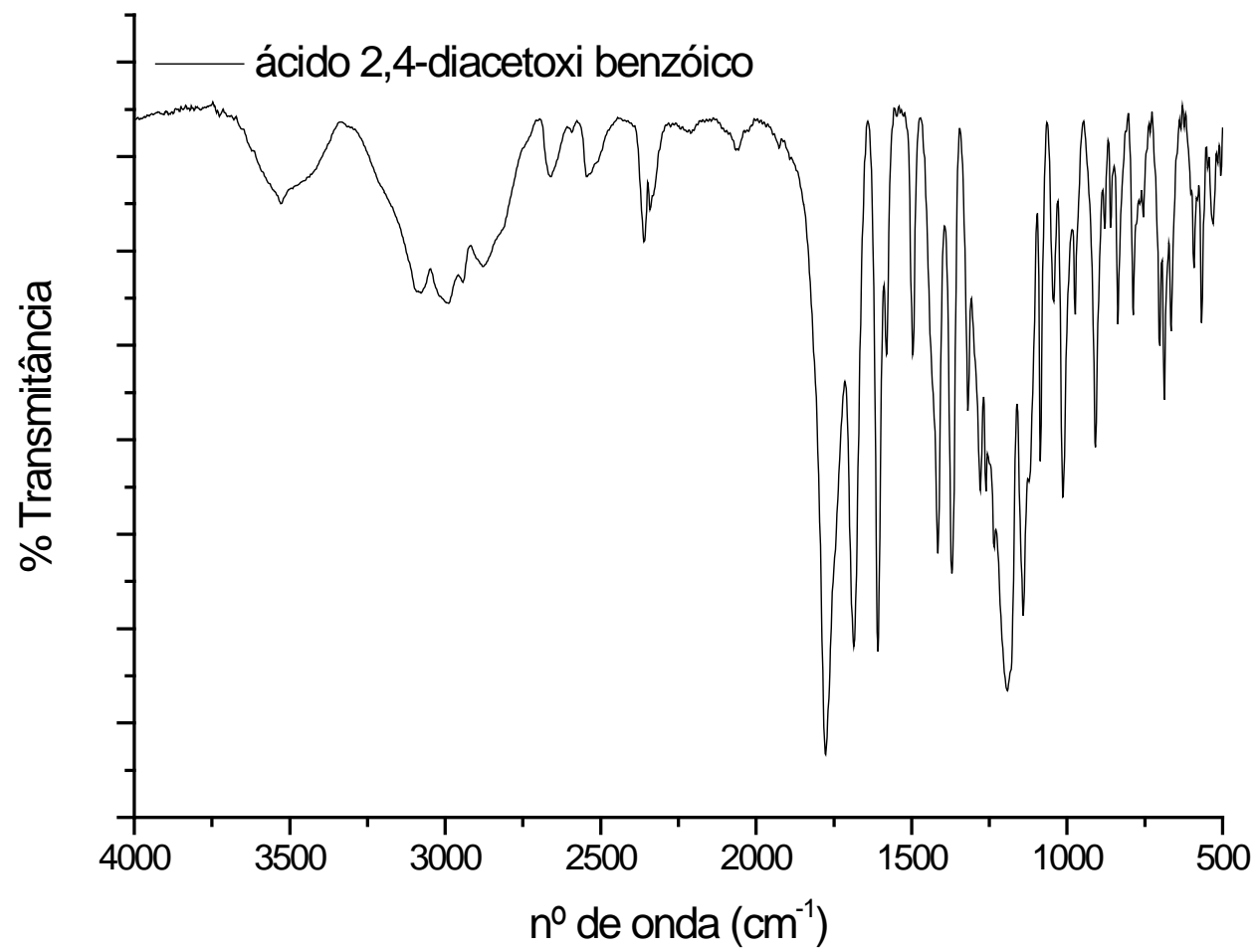
FTIR do Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)



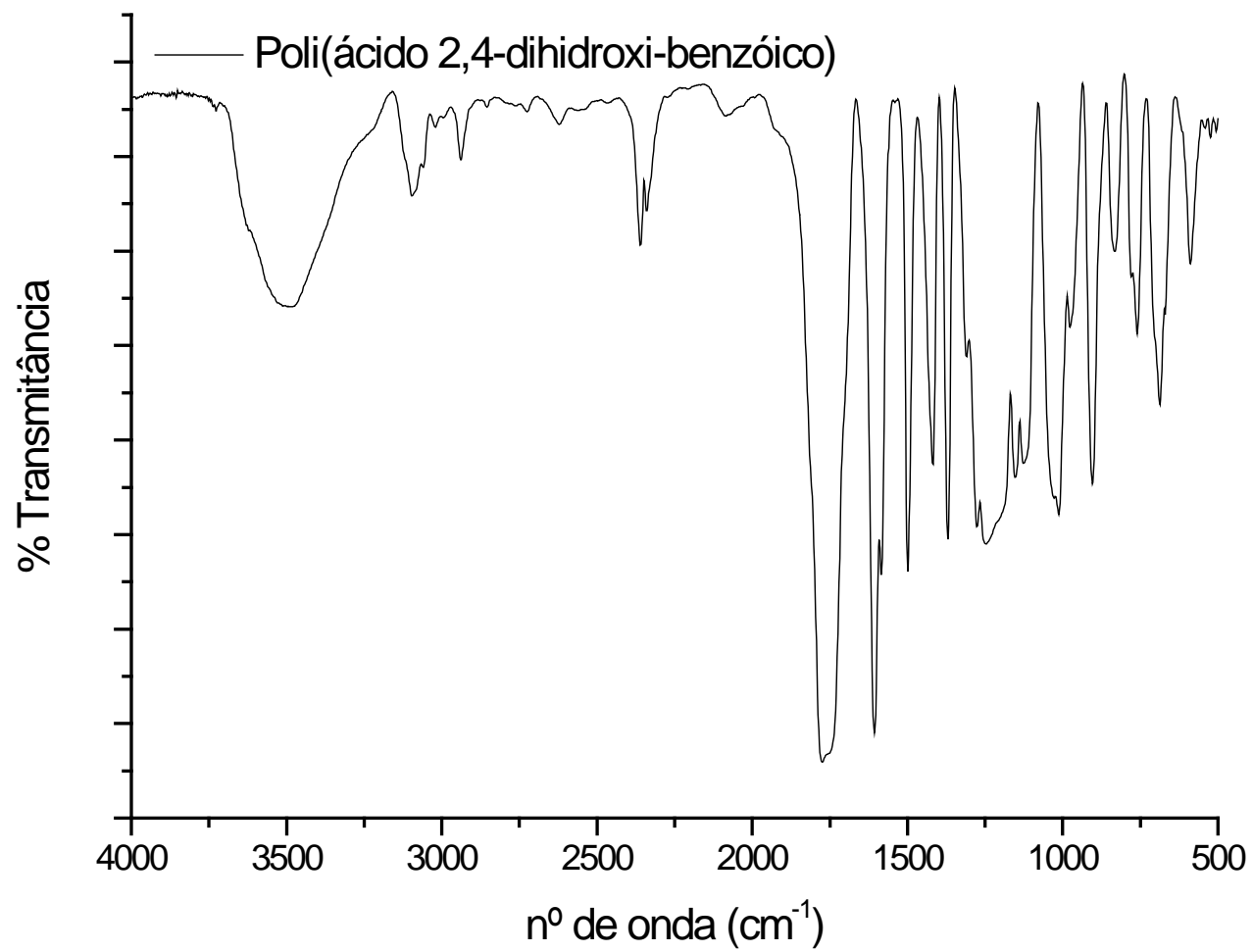
FTIR do ácido 2,4-dihidroxi benzóico



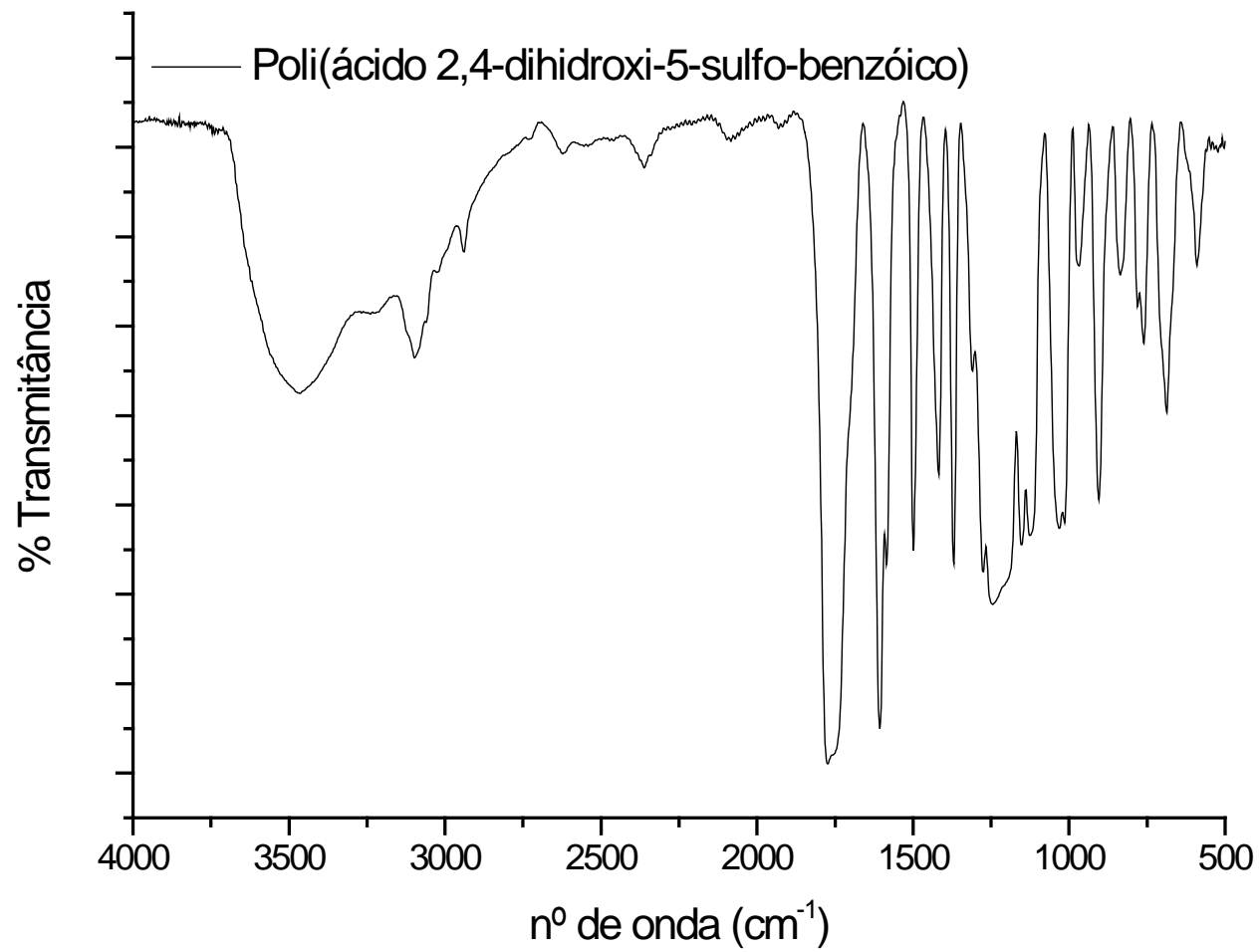
FTIR do ácido 2,4-diacetoxi benzóico

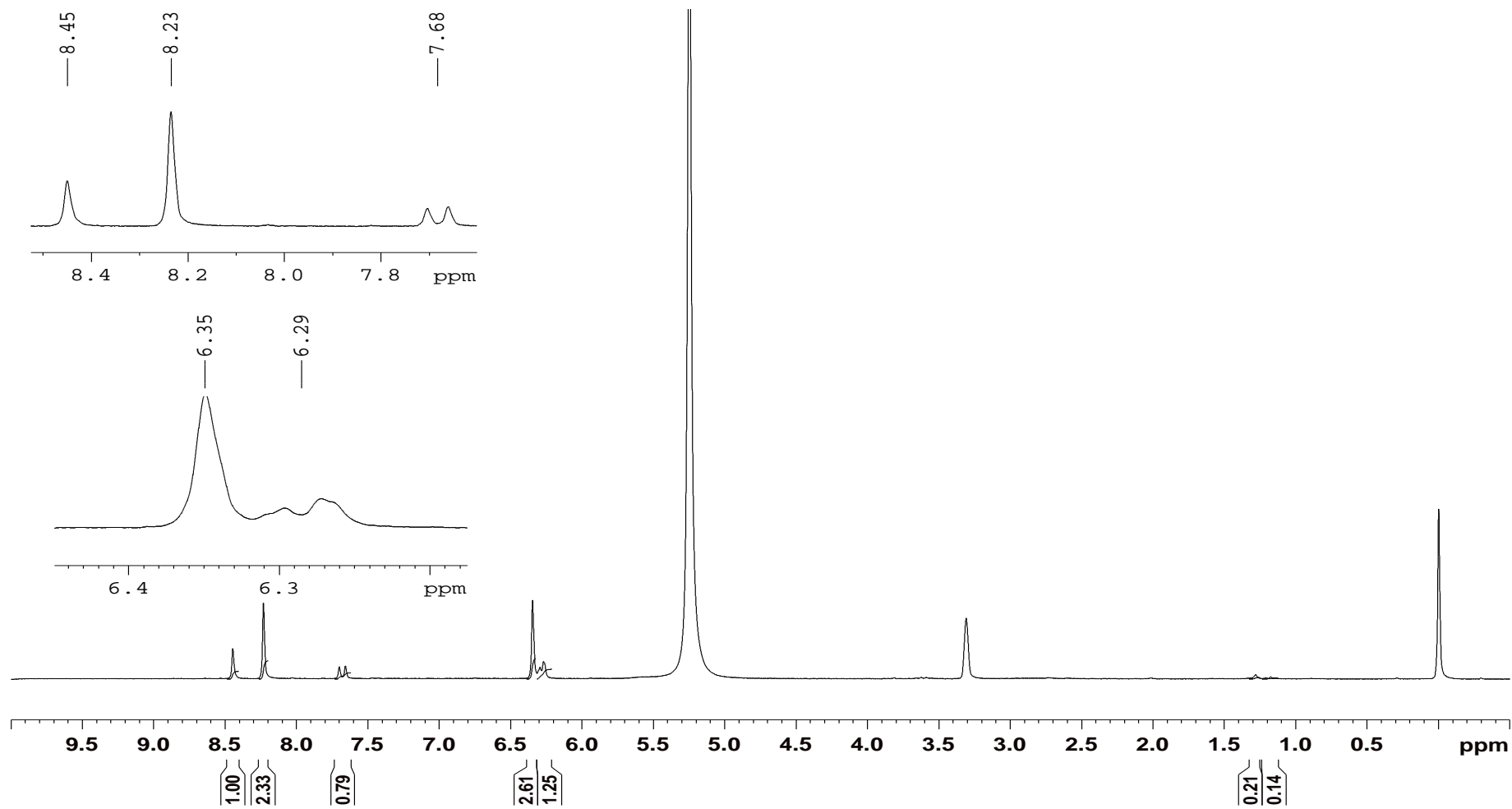


FTIR do Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)

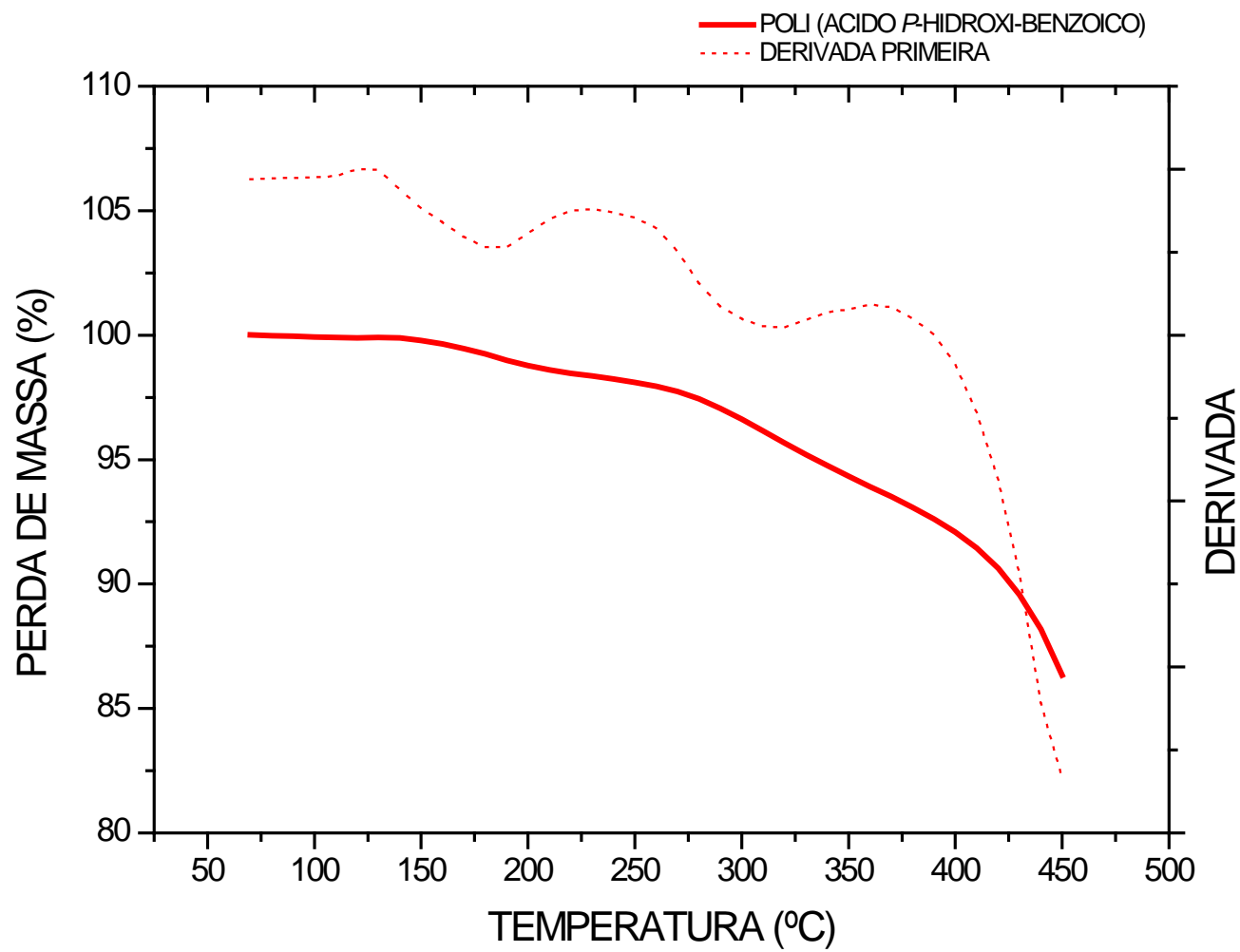


FTIR do Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)

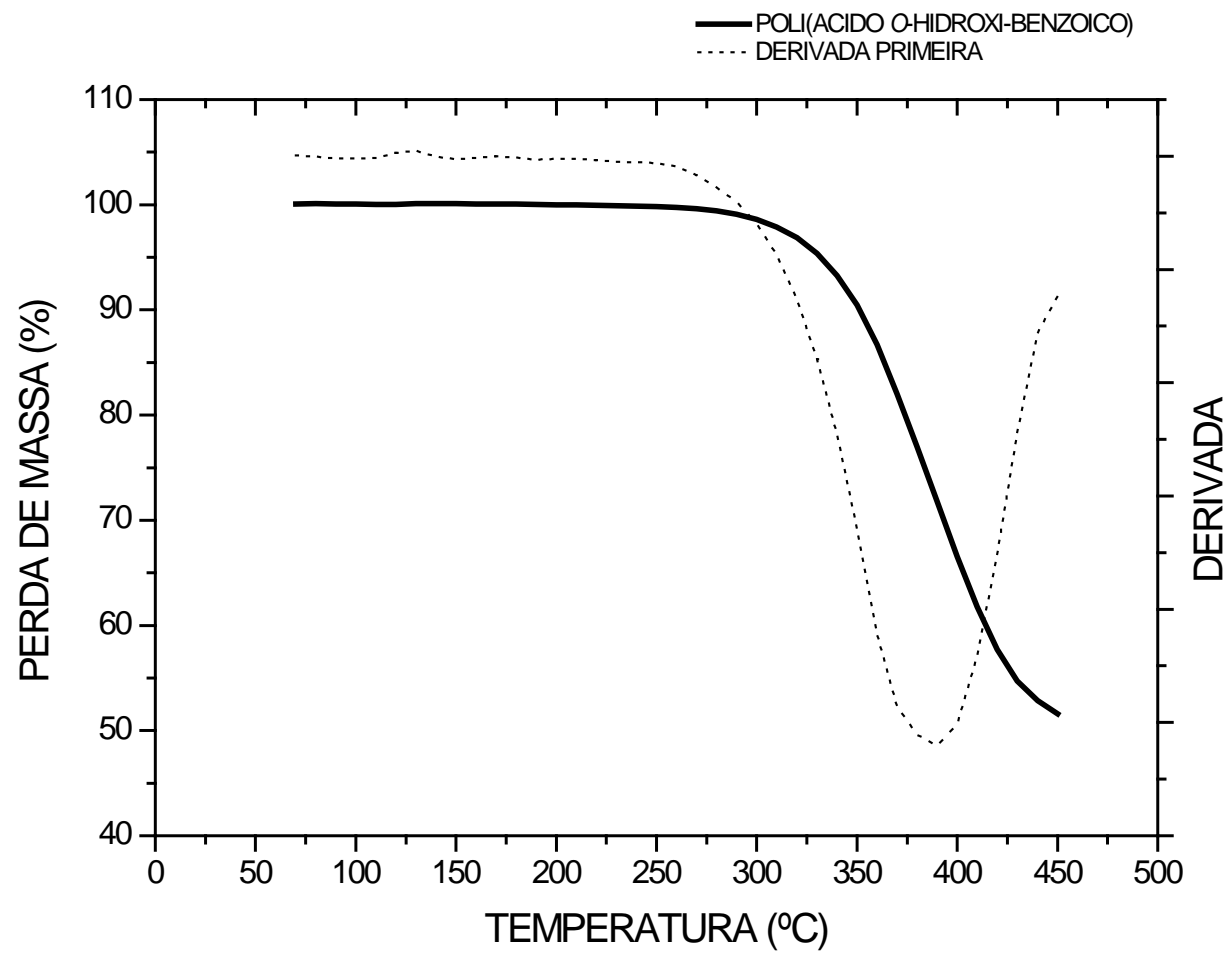


RMN de ^1H do Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)

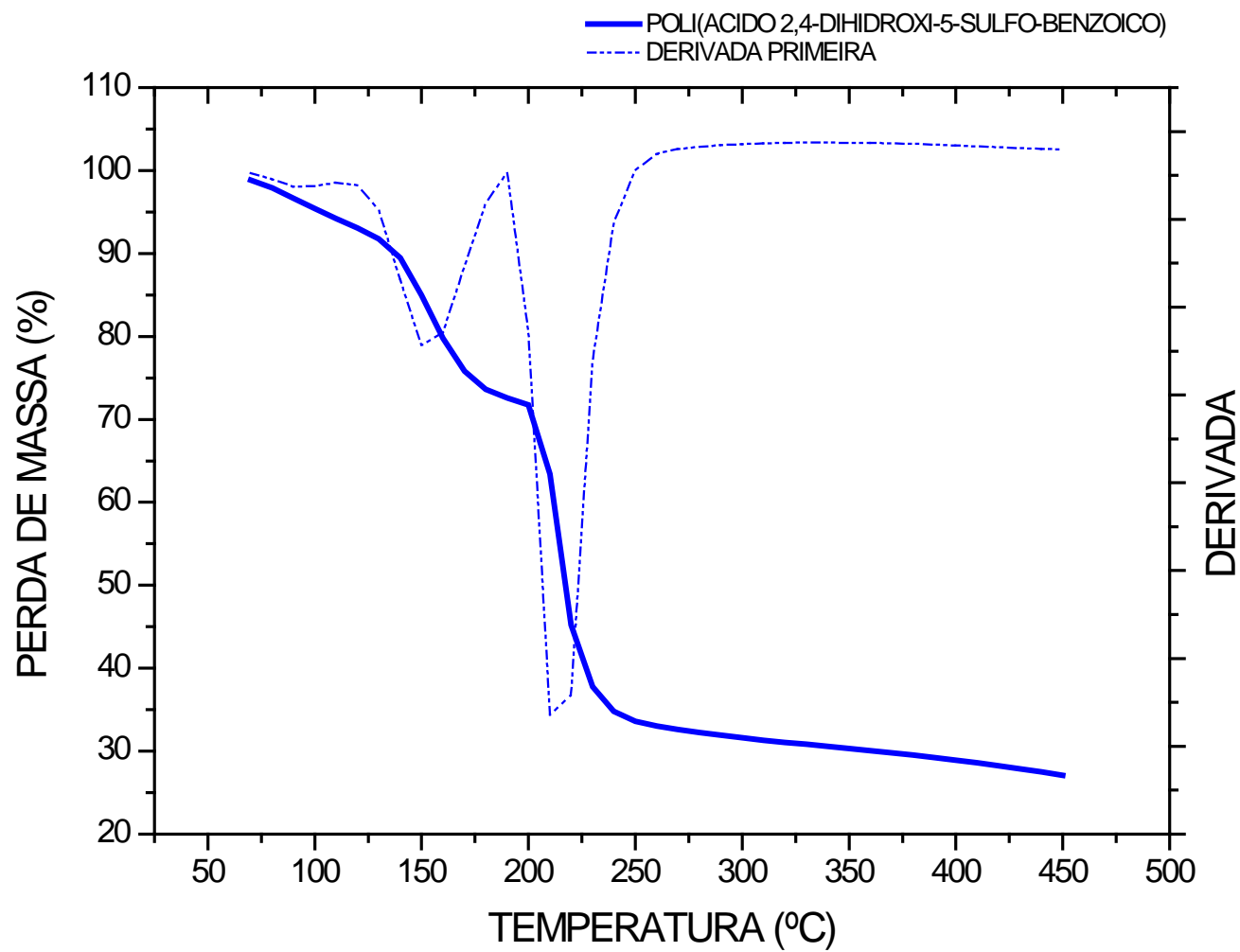
TGA – Poli(ácido 4-hidroxi-benzóico)



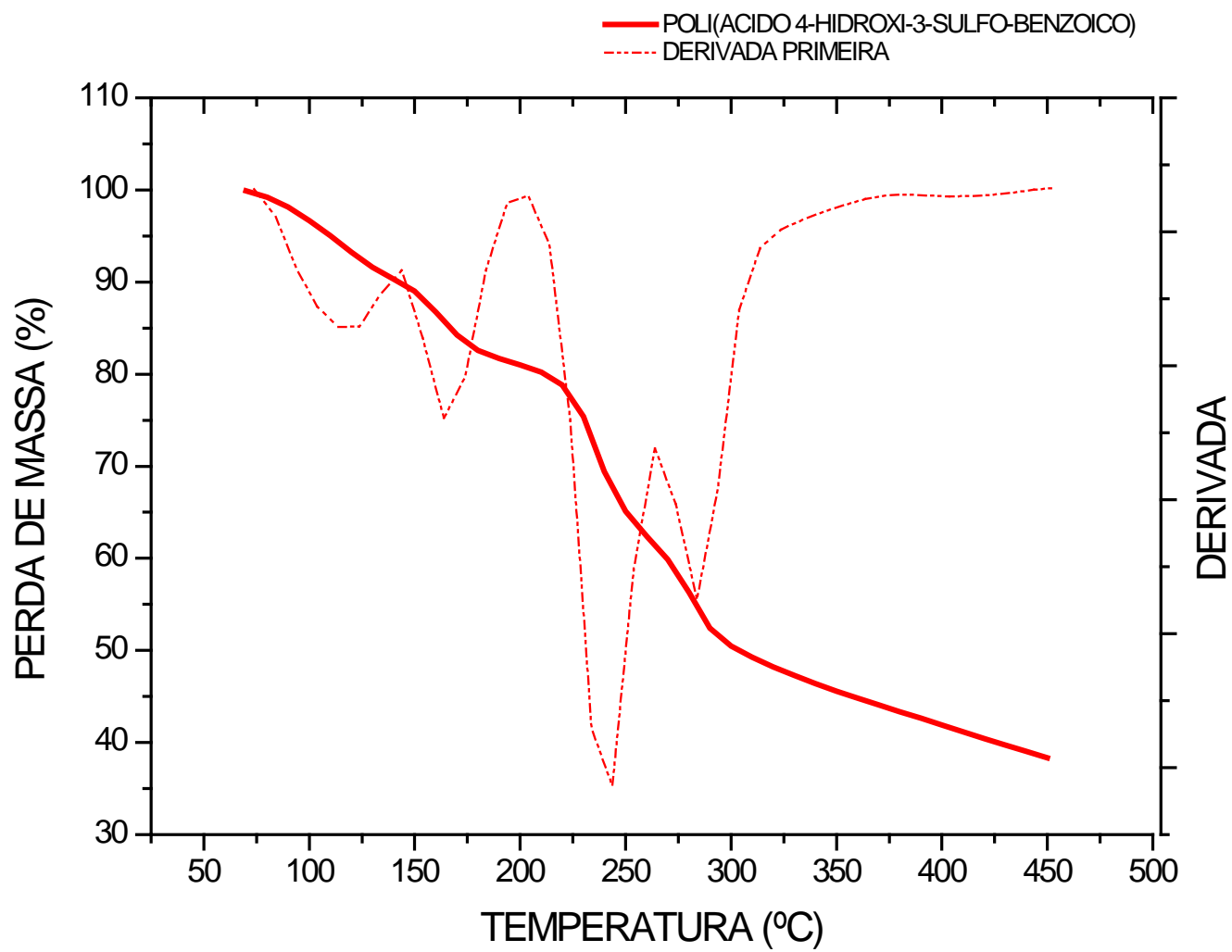
TGA – Poli(ácido 2-hidroxi-benzóico)



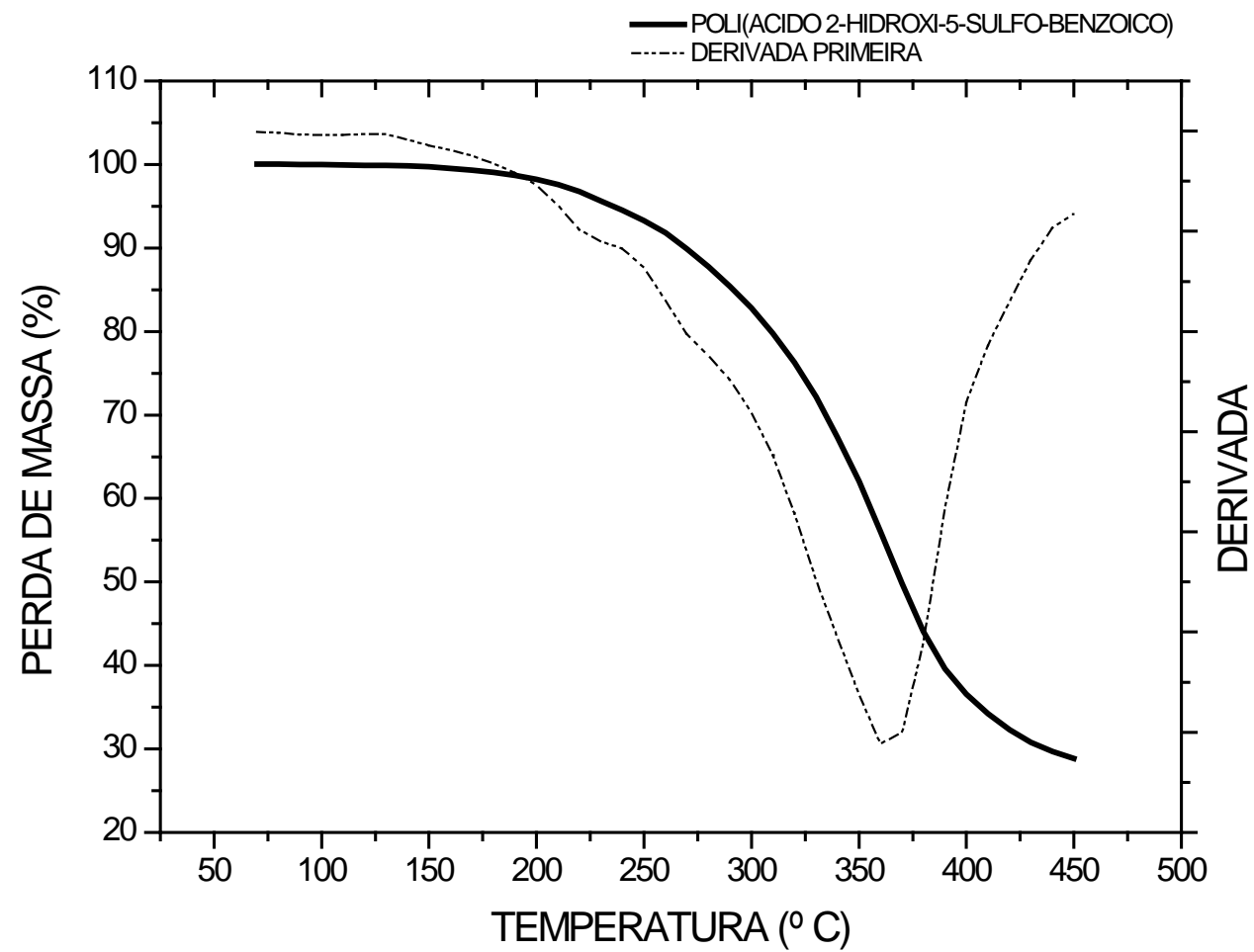
TGA – Poli(ácido 2,4-dihidroxi-benzóico)



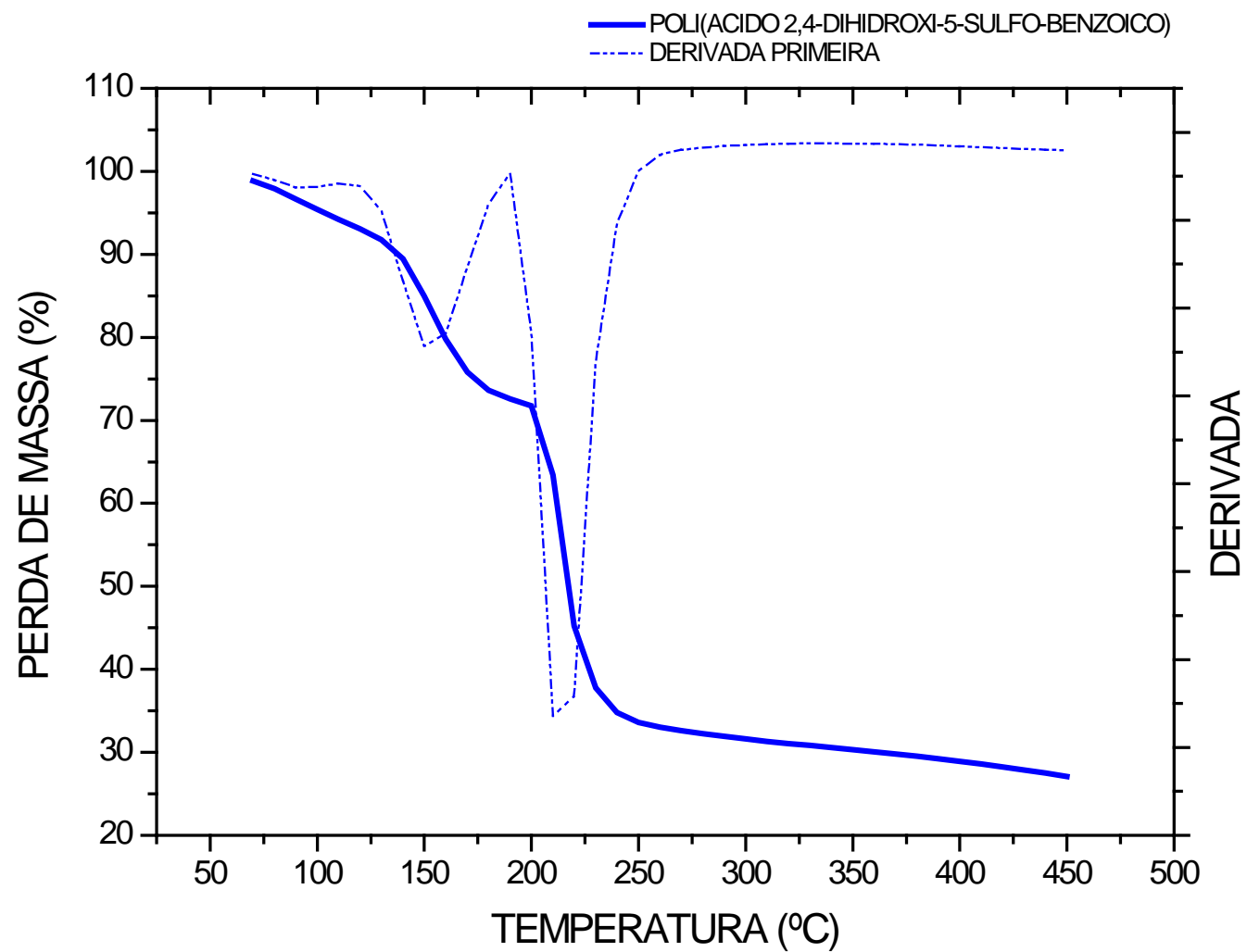
TGA – Poli(ácido 4-hidroxi-5-sulfo-benzóico)



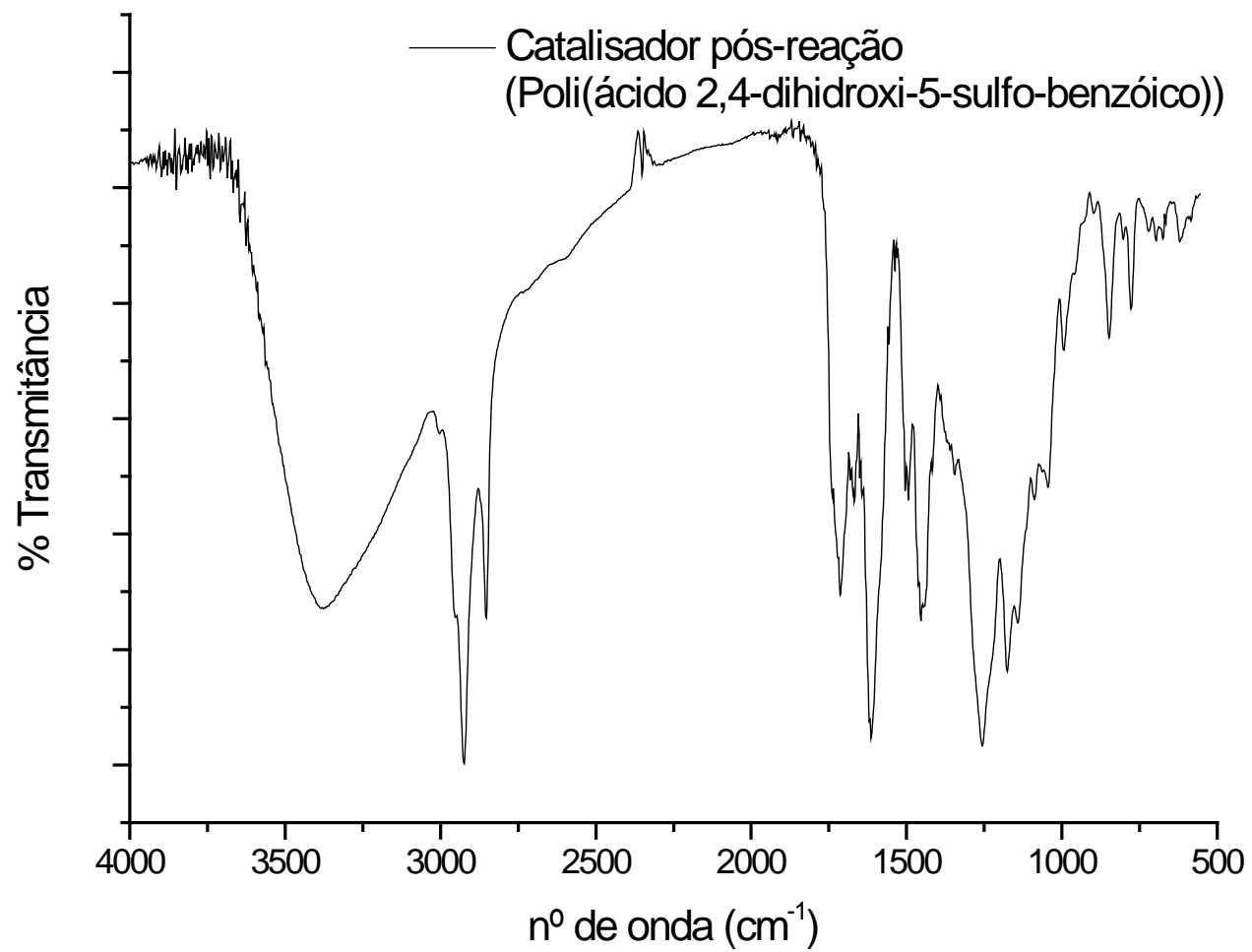
TGA – Poli(ácido 2-hidroxi-5-sulfo-benzóico)



TGA – Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico)



FTIR do Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) – Utilizado como catalisador



FTIR do Poli(ácido 2,4-dihidroxi-5-sulfo-benzóico) – Utilizado como catalisador e após purificação.

