



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Isabela Castro de Almeida

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE
APROVEITAMENTO DA GLICERINA RESIDUAL DA
INDÚSTRIA DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**BRASÍLIA – DF
2º/2014**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Isabela Castro de Almeida

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE
APROVEITAMENTO DA GLICERINA RESIDUAL DA
INDÚSTRIA DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**BRASÍLIA – DF
2º/2014**

Dedico este trabalho especialmente à minha mãe, Márcia, e à minha irmã, Natália. Sem o apoio delas eu não chegaria até aqui e muitos dos meus sonhos não se realizariam.

AGRADECIMENTOS

É difícil agradecer todas as pessoas que estiveram do meu lado durante a longa etapa da graduação e que de algum modo fazem parte da minha vida, por isso agradeço à todos de coração. Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, por sempre guiar meus passos, me dar força e me mostrar que não devo desistir de lutar.

Agradeço as duas mulheres mais importantes da minha vida, minha mãe Márcia, e minha irmã Natália. Vocês sempre estiveram do meu lado, nos momentos alegres e nas dificuldades. Vocês são minha base, meu porto seguro, motivo de maior orgulho, e sem vocês nenhum dos meus sonhos se tornariam realidade. Mãe, obrigada por me erguer sempre que preciso, por me fazer encarar que sou capaz de atingir todos os sonhos e objetivos, basta dedicação. Irmã, obrigada simplesmente por existir na minha vida. Seu jeito único de ser me cativa todos os dias. Obrigada por ser minha melhor amiga, minha confidente e por sempre me fazer sorrir.

Ao meu pai, Manoel, por me mostrar todos os dias que as dificuldades estão aí para serem vencidas, e que cada tropeço serve para me fortalecer ainda mais.

Agradeço a todos da minha família, que vivenciaram cada conquista que tive durante minha vida. Vocês sempre me deram força para continuar.

Ao Tyson e a Dory, por serem motivos de maior alegria. Todos os dias eles me mostram o que é companheirismo, amizade, e lealdade.

A todos os meus amigos e amigas, especialmente as minhas amigas Fernanda, Luciana e Luiza, que são como irmãs para mim. Aos amigos que fiz na UnB, ao Aurélio Venturelli, ao João Guilherme, à Maria Luiza e à Mayume, que estiveram do meu lado nos momentos mais conflituosos.

Agradeço de coração a M^a Beatriz Mangas, que me acolheu de braços abertos no Laboratório de Materiais e Combustíveis quando eu ainda estava no segundo semestre, e me transmitiu conhecimentos que levarei sempre comigo. A todos do LMC que tornaram possível esse estudo e me ajudaram de alguma forma, em especial ao Arilson, ao Antônio, ao Fernandinho, à Lyvia e ao Renato.

Não poderia deixar de agradecer ao meu orientador Prof. Paulo Suarez, pelos ensinamentos proporcionados durante esses 4 anos que tive de iniciação científica.

“A enorme massa do saber quantificável e tecnicamente utilizável não passa de veneno se for privada da força libertadora da reflexão”

(J. Adorno)

RESUMO

O petróleo é considerado o elemento da matriz energética mundial de maior importância. Porém, trata-se de um recurso esgotável, que causa impacto ambiental, social e econômico. Dessa forma, o interesse da indústria óleoquímica em obter fontes renováveis que possam substituir o petróleo e seus derivados como combustíveis líquidos vem aumentando anualmente. Uma alternativa viável é a utilização de óleos e gorduras como matéria-prima para a produção de combustíveis. Tradicionalmente, a reação de transesterificação do óleo vegetal é utilizada para se obter uma mistura de mono-ésteres (biodiesel) e glicerol. Trata-se de uma reação química entre um triacilglicerídeo com um mono-álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Atrelado ao aumento da produção de biodiesel está a produção de seu co-produto a glicerina, constituída por aproximadamente 80 % de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. Para que a glicerina atenda as exigências das indústrias, ela deve atingir um elevado grau de pureza (grau USP, ou glicerina farmacêutica), porém este só pode ser alcançado através de processos caros e complexos, como a destilação a vácuo. Dessa forma, um dos principais desafios da indústria de biodiesel é agregar valor ao seu co-produto, tornando a cadeia produtiva mais sustentável. A presença de três grupos hidroxílicos na molécula do glicerol conferem a esta substância propriedades promissoras para produção de poliuretanos, material amplamente utilizado em revestimentos e adesivos. Com isso, este trabalho teve por objetivo propor uma nova rota tecnológica para obtenção de poliuretanos utilizando como matéria-prima a glicerina obtida do processo de transesterificação. Para a obtenção do material polimérico desejado, misturou-se o glicerol e um poli isocianato (1,6-diisocianato-hexano) em um reator do tipo autoclave, sob agitação magnética a 30 °C, na presença de um catalisador metálico derivados de β -dicetonas ($M(\text{acac})_n$; $M = \text{Cu}, \text{Fe}$). Os produtos obtidos foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DSC). Além disso, determinou-se o grau de reticulação de cada polímero obtido e realizou-se o teste de solubilidade, empregando como solventes metanol, acetona, diclorometano, hexano, clorofórmio, água, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), hexafluoroisopropanol (HFIP). A partir dos resultados, conclui-se que a rota tecnológica proposta mostrou-se eficaz para obtenção de poliuretanos a partir do co-produto de biodiesel.

Palavras-chave: Glicerol; Transesterificação; Polimerização, Poliuretano.

ABSTRACT

Petroleum is considered the most important energy source in the world. However, it is an exhaustible resource, which causes environmental, social and economic impact. In this context, the oleochemical industry interest in obtaining renewable sources that can replace petroleum and its derivatives as liquid fuels is increasing annually. A viable alternative is to use oils and fats as raw material to fuels production. Traditionally, the transesterification reaction of vegetable oil is used to obtain mono-esters (biodiesel) and glycerol compounds. It is a chemical reaction between a triglyceride and short chain mono-alcohol with a catalyst. The increased production of biodiesel is linked to its by-product glycerin, which comprises approximately 80 % glycerol, plus water, methanol and dissolved salts. In order to get industries' requirements, glycerin must achieve a high purity degree (USP grade or pharmaceutical glycerin). However, it can only be achieved through expensive and complex processes such as vacuum distillation. In this way, the most important challenge of biodiesel industry is to add value to the glycerin obtained, in order to make the production chain more sustainable. The glycerol molecule has three hydroxyl groups, which gives to this substance promising properties for polyurethanes production, material widely used in coatings and adhesives. Therefore, this study aims to propose a new technological approach to obtain polyurethanes using as feedstock crude glycerin obtained from the transesterification process. The polymer desired was obtained by the mixture of glycerol and polyisocyanate (1,6-diisocyanatohexano) in an autoclave reactor, under magnetic stirring at 30 ° C, in the presence of a metallic catalyst derived from β -diketones ($M(acac)_n$, $M = Cu, Fe$). The product was characterized by infrared spectroscopy in Furrier transform (IR-FT), ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DSC). In addition, the reticularity degree of each polymer obtained was determined and the solubility test was performed using as solvent methanol, acetone, dichloromethane, hexane, chloroform, water, dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF) and hexafluoroisopropanol (HFIP). As a result of this study, the technological route proposal proved to be effective to obtain polyurethane from co-product of biodiesel.

Keywords: Glycerol; Transesterification; Polymerization, Polyurethane.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 4 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 5 |
| 3.1 BIODIESEL..... | 5 |
| 3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO | 7 |
| 3.3 GLICEROL | 8 |
| 3.4 POLÍMEROS E REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO..... | 10 |
| 3.5 POLIURETANOS..... | 11 |
| 4. METODOLOGIA..... | 14 |
| 4.1 OBTENÇÃO DA GLICERINA APARTIR DO ÓLEO DE SOJA..... | 14 |
| 4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES | 14 |
| 4.3 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO | 14 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS..... | 15 |
| 4.5 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULARIDADE DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS..... | 15 |
| 4.6 TESTE DE SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS..... | 16 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 17 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO OBTIDO UTILIZANDO $\text{Cu}(\text{acac})_2$ COMO CATALISADOR..... | 17 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO OBTIDO UTILIZANDO $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ COMO CATALISADOR..... | 20 |
| 5.3 GRAU DE RETICULARIDADE DOS POLIURETANOS OBTIDOS..... | 22 |
| 5.4 TESTE DE SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS..... | 23 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 25 |
| REFERÊNCIAS | 26 |

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é considerado o elemento da matriz energética mundial de maior importância. Juntamente com o carvão e o gás natural, é considerado uma fonte não renovável, com previsão de esgotamento no futuro, e causa problemas ambientais, sociais e econômicos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Dessa forma, a busca por fontes alternativas de energia que possam substituir ou diminuir a utilização dos combustíveis de origem fóssil vem aumentando. Uma alternativa viável é a utilização de óleos e gorduras como substituinte ao petróleo e seus derivados como combustíveis líquidos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilglicerídeo, ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa, também chamados de ácidos graxos, e glicerol. Possuem ainda, pequenas quantidades de ácidos graxos livres (oriundos do processo de extração do óleo vegetal), tocoferóis (importante antioxidante), esteróis e fosfolípidos (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI; SCHUCHARDT, 2007).

Entretanto, seu uso direto como combustível não é recomendado devido algumas de suas propriedades físicas, como a alta viscosidade, combustão incompleta, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que podem ocasionar formação de coque nos motores, bem como formação de compostos tóxicos, devido a transformação do fragmento glicerina em acroleína (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Com o intuito de melhorar as propriedades físicas e diminuir a viscosidade desses óleos, processos como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) estão sendo consideradas alternativas viáveis (VASKES, 2010).

A transesterificação ou alcóolise de óleos vegetais (Figura 1), se apresenta como uma das melhores opções, visto que se trata de um processo simples, que promove a formação de mono-ésteres, denominados biodiesel, e glicerina (co-produto). As propriedades desse biodiesel obtido são similares às do óleo diesel, tornando-o um substituinte em potencial (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Dessa forma, a transesterificação é uma reação química do triacilglicerídeo, presente no óleo ou na gordura de origem vegetal ou animal, com um mono-álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (KNOTHE, 2005). Os produtos resultantes aparecem em duas fases, sendo a fase polar composta principalmente pelos mono-

ésteres (biodiesel), bem como gliceróis e glicerídeos. A fase mais densa, corresponde a glicerina e resíduos dos triglicerídeos transesterificados (VASKES, 2010).

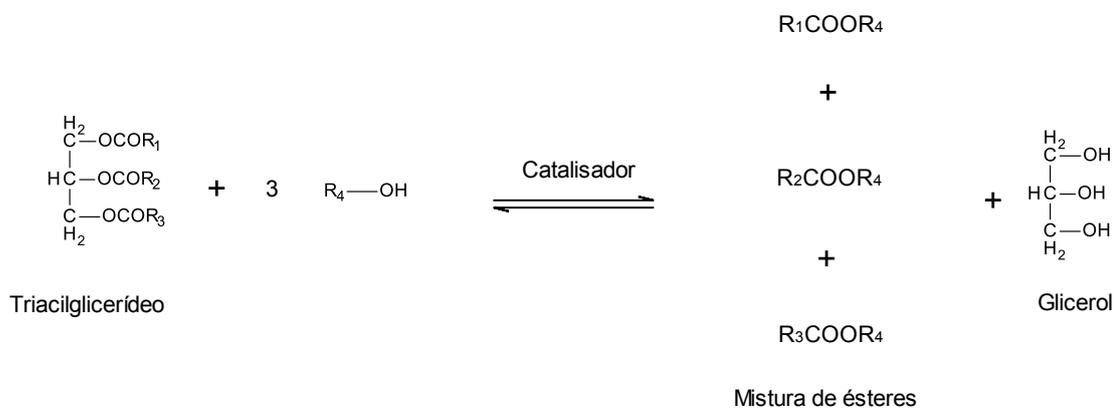


Figura 1: Equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo.

O biodiesel é um recurso biodegradável, derivado de matérias-primas renováveis, que possui alto ponto de fulgor, tornando manuseio e armazenamento mais seguros, e que reduz a emissão de alguns gases de exaustão, tornando-o mais atraente com relação a utilização de combustíveis fósseis (VASKES, 2010).

Atrelado ao aumento da produção de biodiesel está a produção de seu co-produto, a glicerina, que é gerada a uma taxa de aproximadamente 10 % do volume de óleo e gordura que entra no processo. Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos a partir da reação de transesterificação, 10 m³ de glicerina são gerados em média (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Esse co-produto é constituído por aproximadamente 80% de glicerol, além de água, metanol, e sais dissolvidos. Glicerol é o componente químico puro 1,2,3-propanotriol, já o termo glicerina é aplicado aos produtos comerciais purificados, sendo que vários níveis e designações estão disponíveis, diferindo na quantidade de glicerol presente, no odor, na coloração e na presença de impurezas. Além disso, utiliza-se o termo “glicerina loira” quando trata-se da glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, sendo que a fase glicerínica passou por um processo de neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos que eventualmente são formados (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Para que a glicerina atenda as exigências das indústrias e seja utilizada nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo, é necessário que ela atinja um elevado grau de pureza (grau USP, ou glicerina farmacêutica) (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Com o intuito de purificar essa glicerina alguns trabalhos vêm sendo

desenvolvidos. O processo convencional de purificação consiste na separação química das gorduras, sabão e impurezas orgânicas, seguida da filtração e/ou centrifugação. Em seguida, a glicerna passa pelo processo de destilação à vácuo e pelo processo de separação por adsorção, utilizando carvão ou troca iônica, seguida por uma secagem *flash* (VASKES, 2010). Porém, trata-se de um processo de elevado custo.

Dessa forma, um dos principais desafios da indústria de biodiesel é agregar valor a esse co-produto, tornando a cadeia produtiva mais sustentável. A busca por rotas tecnológicas que empregam o glicerol como matéria-prima para a produção de insumos da cadeia petroquímica, bem como para produtos com aplicação no setor de combustível, tem sido objeto de várias pesquisas. Dentre essas rotas podemos citar a nitrção para produção de nitroglicerina; transesterificação com óleos e gorduras para produção de resinas alquídicas utilizadas na indústria de tintas; produção de cetonas, aldeídos e ácidos via oxidação da glicerina e a produção de CO e H₂ pela reforma a vapor do glicerol (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A molécula de glicerol apresenta três grupos hidroxílicos (Figura 2), tornando essa substância promissoras para a produção de poliuretanos, visto que os poliuretanos são polímeros obtidos a partir da reação entre polióis e poli isocianatos, na presença ou não de catalisadores (SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2007).

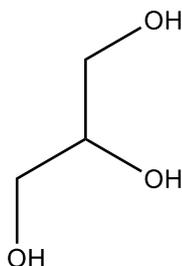


Figura 2. Fórmula estrutural do glicerol.

Essas reações de polimerização para produção de poliuretanos ocorrem em temperaturas brandas, entre 25 e 30 °C, com curto tempo reacional. Os catalisadores mais utilizados são o N,N,N,N-tetrametil-1,3-butanodiamina, cloreto de estanho (II), cloreto de estanho (IV), acetilacetato férrico, tetrafenil-estanho, tetrabutyl-estanho, acetato de tributilestanho, dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) e dicloreto de dimetil estanho. Dentre estes, os compostos organometálicos de estanho mostram atividades mais importantes (SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2007).

Dependendo dos reagentes e das condições empregadas durante a reação de polimerização, o poliurenato obtido pode ser flexível ou rígido, tornando-o atrativo para vários setores da indústria, como por exemplo, na manufatura de utensílios médicos ou na indústria automotiva e para produção de painéis de carros (SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2007).

Este estudo teve como principal objetivo propor uma nova rota tecnológica para a obtenção de poliuretanos por meio da utilização da glicerina obtida do processo de transesterificação do óleo de soja visando agregar valor a cadeia produtiva do biodiesel. Durante as reações de polimerização, dois catalisadores foram utilizados: $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e $\text{Fe}(\text{acac})_3$, visando estudar as propriedades de cada um dos materiais poliméricos obtidos. Dessa forma, os polímeros foram separados e caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN), termogravimetria (TG) e análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Além disso, para verificar o grau de reticulação desses polímeros, utilizou-se a Norma Gel D2765, na qual se correlaciona a fração insolúvel do material em um determinado solvente como sendo o teor de gel, o qual representa a porcentagem do material que está reticulado. Por fim, realizou-se o teste de solubilidade, empregando-se como reagentes metanol, acetona, diclorometano, hexano, clorofórmio, água, DMSO, THF, HFIP e DMF, para que a estrutura proposta a esses materiais poliméricos fosse confirmada ao final deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolvimento de uma nova rota tecnológica para obtenção de poliuretanos utilizando a glicerina bruta obtida do processo de transesterificação como matéria-prima.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produção de glicerina a partir da reação de transesterificação do óleo de soja;

- Testes de reação de poli-isocianato com a glicerina para obtenção de poliuretano;
- Caracterizar o produto obtido através do infravermelho (IR-TF), ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DSC);
- Determinar o grau de reticularidade dos polímeros obtidos por meio da utilização da Norma Gel D2765;
- Realizar o teste de solubilidade dos materiais poliméricos obtidos, empregando-se como reagentes metanol, acetona, diclorometano, hexano, clorofórmio, água, DMSO, THF e HFIP.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIODIESEL

Grande parte da energia consumida mundialmente provém de fontes não renováveis, como por exemplo, petróleo, carvão e gás natural. A partir do Século XX, o petróleo passou a ser bastante utilizado como matéria-prima para produção de combustíveis e produtos químicos de uso diário, como por exemplo, o plástico (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Porém, esses combustíveis fósseis, são fontes limitadas com previsão de esgotamento, e causam problemas sociais e econômicos. Além disso, a emissão de dióxido de carbono proveniente da queima desses combustíveis, bem como emissão de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) causam sérios problemas ambientais, como por exemplo, a chuva ácida (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Com intuito de reduzir esses problemas, busca-se o emprego de fontes alternativas e renováveis, como, por exemplo, os biocombustíveis (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). O Brasil é um dos pioneiros no uso deste tipo de combustível, utilizando desde 1970 o álcool etílico, proveniente da fermentação da cana (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Em 1898, Rudolf Diesel apresentou durante a Feira Mundial de Paris, um motor abastecido com óleo de amendoim, sendo que este mostrou maior eficiência em relação aos motores a vapor que eram utilizados à época. Porém, o óleo mineral possuía menor custo e melhores propriedades físico-químicas, comparados aos óleos vegetais. Desta forma, no início do século XX o óleo mineral, também chamado de óleo diesel em reconhecimento a R.

Diesel, tornou-se o combustível utilizado para esse tipo de motor (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI; SCHUCHARDT, 2007).

Porém, propriedades como alta viscosidade cinemática, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado limitam a utilização direta dos óleos vegetais nos motores, visto que ocorre a formação de coque, bem como a combustão incompleta do mesmo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Dessa forma, alternativas que visam diminuir a viscosidade dos óleos vegetais têm sido utilizadas. Entre elas destacam-se a diluição, a microemulsão com metanol ou etanol, o craqueamento catalítico e reação de transesterificação com metanol ou etanol (VASKES, 2010).

A reação de transesterificação mostra-se como a melhor opção para melhorar as características físicas dos óleos vegetais, tornando-os aptos a serem utilizados como combustíveis. Trata-se de um processo relativamente simples, que produz mono-ésteres, denominados de biodiesel, e glicerina. Esse biodiesel produzido apresenta propriedades similares às do óleo diesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Os óleos vegetais são constituídos por uma grande quantidade de triacilglicerídeos, que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia alifática longa (ácidos graxos) e glicerol. Os óleos vegetais também apresentam em sua composição ácidos graxos livres, oriundos dos processos de extração dos óleos vegetais, bem como fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI; SCHUCHARDT, 2007).

Com isso, o biodiesel pode ser então definido como sendo um mono-álquil éster de ácido graxo proveniente de recursos renováveis, como óleos ou gorduras vegetais e animais, obtidos da transformação de triacilglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Segundo Vaskes *et al* (2010), o biodiesel apresenta características que tornam sua utilização mais vantajosa em relação ao combustível de origem fóssil. Trata-se de um derivado de matérias-primas renováveis, que reduz a emissão dos principais gases de exaustão, como SO_2 e SO_3 , com alto ponto de fulgor e lubricidade, além de ser uma fonte biodegradável.

Atualmente, a oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel no mundo é a soja. Fatores como clima, geografia e economia são levados em conta na escolha do óleo vegetal com potencial para obtenção de biocombustíveis. No Brasil, a soja, o milho, o amendoim, o algodão, o babaçu e a palma são matérias-primas abundantes, e seus óleos vegetais são os

mais utilizados. Além disso, cerca de 90 % da produção de óleo no Brasil provêm da soja (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Em 4 de Dezembro de 2004 o Governo Federal lançou no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com intuito principal de incentivar sua produção e sua utilização como combustível alternativo aos de origem fóssil. Em 13 de Janeiro de 2005, foi publicada a Lei nº 11.097 que tornou opcional a adição de 2 % de biodiesel ao diesel (B2) até o ano de 2008, onde passou a ser obrigatória. Entre 2008 e 2013, blendas com até 5% (B5) de biodiesel podiam ser utilizadas, sendo que a partir de 2013 o emprego da B5 tornar-se-ia obrigatória (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). No entanto, esta meta foi antecipada para janeiro de 2010. A Lei 13.033, publicada em 24 de Setembro de 2014, tornou obrigatória partir de 1° de novembro a adição de 7% de biodiesel ao diesel.

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado para produção de biodiesel. Trata-se de um processo reversível, entre o triacilglicerídeo presente no óleo ou na gordura, seja de origem vegetal ou animal, com um álcool de cadeia curta, normalmente emprega-se o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador (PULLEN; SAEED, 2014). Ao final da reação uma mistura de mono-álquil éster de ácidos graxos (biodiesel), bem como a glicerina, são formados, através da troca do grupo RO⁻ presente no éster original, em outro grupo semelhante proveniente do álcool utilizado (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

A transesterificação pode ser catalisada por ácidos ou bases, porém quando emprega-se um catalisador alcalino a reação ocorre mais rapidamente, com maior rendimento e seletividade (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (CH₃ONa) (PULLEN; SAEED, 2014). Além disso, a utilização de catalisadores básicos permite que a reação ocorra em temperatura ambiente, sendo que a catálise ácida requer altas temperaturas, cerca de 170 °C (RINALDI; GARCIA; MARCINIUK; ROSSI; SCHUCHARDT, 2007).

A reação de transesterificação mostra-se mais satisfatória quando os óleos ou gorduras possuem baixo teor de ácidos graxos livres, visto que durante a reação essas substâncias podem reagir com o catalisador alcalino empregado, levando a formação de produtos saponificados, o que diminui a eficiência do processo. Dessa forma, para que uma completa reação ocorra, levando a formação de biodiesel, recomenda-se que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 0,5 % (SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2007).

Atualmente, a maioria dos processos de produção de biodiesel em escala industrial utiliza como catalisador o metóxido de sódio. Nesses casos, os óleos empregados devem ser neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres e água. O metóxido de sódio é de fácil obtenção comercial, encontrado em soluções com diferentes concentrações e livre de água, evitando a formação de sabões e emulsões indesejáveis, aumentando a eficiência do processo (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

3.3 GLICEROL

O glicerol foi descoberto em 1779, pelo químico sueco Carl W. Scheele, por meio do aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Após lavagem com água, e sua evaporação, obtêm-se um composto líquido viscoso, que na época ele chamou de “o doce princípio das gorduras” (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2010).

Também chamado de 1,2,3-propanotriol, é o componente químico puro, que apresenta em sua composição química três grupos hidroxilas. Trata-se de um líquido incolor, de elevada viscosidade, inodoro, e com gosto adocicado. A presença dessas hidroxilas faz com que o glicerol seja solúvel em água, e garante sua natureza higroscópica. Além disso, trata-se de uma molécula flexível, permitindo ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (BEATRIZ; ARAÚJO ; LIMA, 2010).

O glicerol é encontrado em formas combinadas nos triacilglicerídeos e nos óleos graxos de origem vegetal e animal. Além disso, ele pode ser obtido em sua forma isolada quando esses óleos passam pelo processo de manufatura de sabão, onde ocorre a saponificação com utilização de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Desde 1949, matérias-primas petroquímicas estão sendo empregadas para produção sintética do glicerol. O processo mais utilizado é a partir do propeno (Figura 3). A primeira etapa desse processo é constituída da cloração a alta temperatura, na qual os intermediários da reação são radicais livres, formando cloreto de alila. A este produto, adiciona-se ácido hipocloroso, formando um produto de adição, haloidrina. O tratamento da haloidrina com excesso de base leva a formação do produto desejado, o glicerol. Esta rota sintética representa aproximadamente 12,5% da capacidade de produção mundial (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

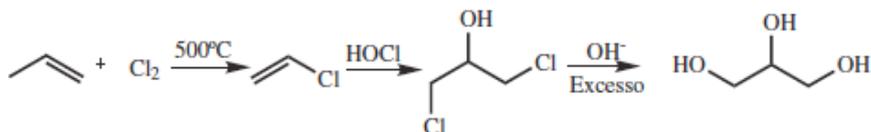


Figura 3. Rota industrial para produção do glicerol por meio da síntese do propeno.

Atrelado ao aumento na produção de biodiesel está a formação do seu co-produto, a glicerina bruta, que é constituída por aproximadamente 80 % de glicerol. Com isso, muitas rotas industriais foram desativadas em virtude da obtenção do glicerol por meio da produção de biodiesel (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

As principais impurezas presentes na glicerina bruta são provenientes do catalisador utilizado durante a reação, presença de ácidos graxos, sais, álcool e água, sendo que a quantidade de impurezas depende do óleo utilizado e do tipo de catálise empregada. A glicerina purificada, ou glicerina farmacêutica, é bastante utilizada nas indústrias de embalagens, cosméticos, alimentícias, medicamentos, fumo e de higiene pessoal (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Em 2008, a cotação da glicerina bruta estava em torno de R\$ 105,00 por tonelada, a glicerina bidestilada (96%) cutava em média R\$ 2.100,00 por tonelada, enquanto a glicerina farmacêutica, com mais de 99,5% de pureza, possuía valor médio de R\$ 2.500,00 por tonelada. (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2010).

A presença dessas impurezas no co-produto da reação de obtenção de biodiesel faz com que essa substância possua baixo valor de mercado. Dessa forma, com objetivo de agregar valor a glicerina, torna-se necessária a sua purificação (THOMPSON; HE, 2006).

Uma das formas convencionais para purificação da glicrina bruta consiste em um processo de duas etapas, com a utilização da destilação sob pressão reduzida. Primeiramente, as gorduras, os sabões e outras impurezas orgânicas são separadas e removidas por meio da filtração e centrifugação. Em seguida, utiliza-se a destilação à vácuo e separação por adsorção com carvão ou troca iônica. O processo de purificação é finalizado por meio da secagem em flash. Porém, trata-se de uma técnica de alto custo (VASKES, 2010).

Outra técnica de purificação é por meio da combinação da eletrodialise (membranas) e nanofiltros. Ao final do processo, obtêm-se um líquido incolor com elevada viscosidade e com baixo teor de sais, porém não totalmente purificado. Para completar o processo de purificação, utiliza-se resinas de troca iônica, tornando a glicerina com mais de 99,5 % de pureza (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2010).

Dessa forma, vários estudos estão sendo realizados com o objetivo principal de encontrar maneiras econômicas para purificação da glicerina, de forma a agregar valor a esse co-produto, tornando a cadeia de produção de biodiesel mais sustentável (THOMPSON; HE, 2006).

3.4 POLÍMEROS E REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

A utilização de polímeros como substituintes a materiais como metais, vidro e madeira é bastante empregada em diversas indústrias, como a automobilística, a eletrônica, a têxtil, entre outras (MEDEIROS; LAGO, 2011). Porém a utilização de materiais poliméricos derivados do petróleo causam problemas ambientais, visto que esses materiais possuem longo tempo de degradação. Dessa forma, busca-se materiais poliméricos com caráter biodegradável, ou seja, materiais que possuem boa degradabilidade após seu descarte, que podem ser provenientes de fontes renováveis (KLOSS, 2007). A polimerização do glicerol proveniente da reação de obtenção de biodiesel se encaixa nesse cenário (MEDEIROS; LAGO, 2011).

Os polímeros são macromoléculas com elevada massa molecular originadas da repetição de segmentos ao longo da cadeia. A esse segmentos que se repetem, atribui-se o nome de mero. O composto químico que reage para formar o material polimérico é o monômero, e a reação na qual esses monômeros se combinam é a reação de polimerização. Quando um único tipo de mero, ou unidade repetitiva é empregado, o polímero formado é denominado de homopolímero. Quando a cadeia polimérica é constituída por mais de um tipo de mero, o polímero é denominado copolímero, os monômeros que reagiram para formá-los são os comonômeros e a reação é dita copolimerização. (LUCAS *et al*, 2001).

Além disso, o número de unidades que se repete (meros) ao longo da cadeia consiste no grau de polimerização, na qual relaciona a massa molecular do polímero como um todo (PM_P) com o grau de polimerização (DP) e o peso molecular da unidade repetitiva (PM_u), $PM_P = DP \cdot PM_u$ (LUCAS *et al*, 2001).

Eles podem ser encontrados na natureza, polímeros naturais, ou sintetizados, polímeros sintéticos. Em geral, os polímeros naturais, como por exemplo as proteínas, os polinucleotídeos, os polissacarídeos, entre outros, possuem estruturas mais complexas em relação ao polímeros sintéticos (LUCAS *et al*, 2001). Além disso, outra classificação é quanto à forma molecular fixada por ligações químicas. Os polímeros podem apresentar estrutura linear, formada pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo, estrutura

ramificada, na qual pelo menos uma unidade monomérica completa encontra-se “pendurada” na cadeia principal, ou estrutura reticulada, nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si por meio de ligações cruzadas, formando uma rede ou retículo (LUCAS *et al*, 2001).

3.5 POLIURETANOS

Os poliuretanos são materiais poliméricos que possuem o grupo uretano (Figura 4) em sua constituição. Através de técnicas sintéticas, pode-se produzir uma ampla variedade desses materiais, com aplicações em diversos setores de mercado. Os poliuretanos podem ser utilizados na área de espumas flexíveis para colchões, estofados e assentos automotíveis. Quando trata-se dos poliuretanos semi-rígidos, sua aplicação pode ser dada na indústria automotiva, na fabricação de descansa-braços, painéis, pára-choques. Já os rígidos, podem ser utilizados em isolamento térmico de geladeiras, freezers, caminhões frigoríficos e na fabricação de painéis divisórios na construção civil. Além disso, os poliuretanos sólidos são bastante utilizados na fabricação de tintas, revestimentos, adesivos, fibras, selantes e impermeabilizantes (LIMA, 2007).

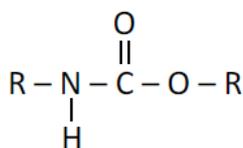


Figura 4. Fórmula Estrutural do grupo uretano.

Em 1937, Heinrich Rinke sintetizou o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) e Otto Bayer desenvolveu o processo de poliadição de diisocianatos, o qual originou o poliuretano. A pesquisa tinha como objetivo desenvolver espumas rígidas, adesivo e tintas (LIMA, 2007). Primeiramente, reagiu-se diisocianatos com diaminas, levando a formação de uma poliuréia correspondente. Esse material mostrou-se muito hidrofílico, diminuindo suas aplicações. Ao substituir as diaminas por dióis, o produto reacional consistia no poliuretano. O estudo originou uma patente alemã de número 728981 (KLOSS, 2007).

A polimerização que origina o poliuretano consiste na reação entre poliisocianatos com compostos hidroxilados, polióis, ambos com funcionalidade igual ou superior a dois, em presença ou não de catalisadores (Figura 5). Quando a funcionalidade de um desses compostos é superior a dois, o poliuretano obtido será ramificado ou reticulado. (COUTINHO; DELPECH, 1999).

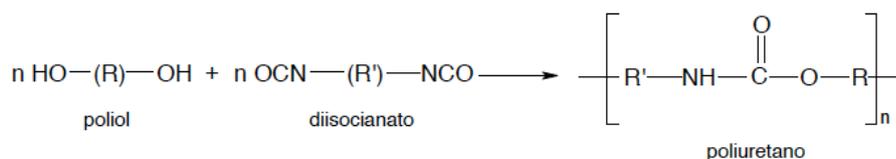


Figura 5. Reação de poliuretanação.

Os isocianatos são compostos altamente reativos e suscetíveis a reações nucleofílicas, visto que eles possuem átomo de carbono com um centro deficiente de elétrons. A reação desses isocianatos com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como por exemplo grupos hidroxila presente em álcoois primários ou secundários, e aminas primárias ou secundárias, leva a formação de ligações uretana e uréia, respectivamente (LIMA, 2007). Dessa forma, a escolha do isocianato que deve ser empregado na reação de poliuretanação deve levar em conta fatores como estrutura química, funcionalidade, massa molar, reatividade e disponibilidade do material no mercado (KLOSS, 2007).

Os isocianatos, também chamados de poliisocianatos quando a funcionalidade é maior do que dois, possuem alto grau de insaturação, $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, e reagem com polióis por meio da adição à dupla ligação nitrogênio carbono (KLOSS, 2007) (Figura 6). Um centro nucleofílico do poliól ataca o carbono eletrofílico do isocianato, de forma que o átomo de hidrogênio é adicionado ao nitrogênio. A reatividade do isocianato é aumentada quando grupos aceptores de elétrons estão ligados ao NCO, por isso, isocianatos aromáticos são mais reativos do que isocianatos alifáticos (LIMA, 2007).

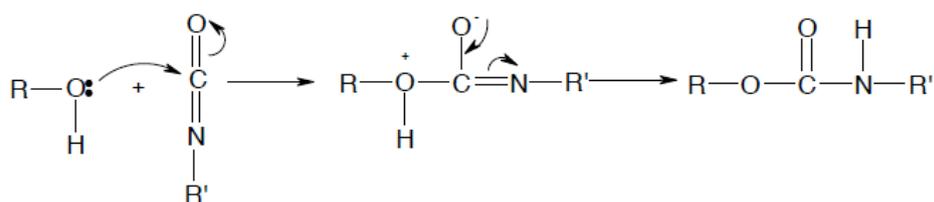


Figura 6. Mecanismo da reação entre o grupo isocianato e a hidroxila presente em polióis.

Os polióis utilizados na poliuretanação são compostos com baixa massa molar, que possuem hidroxilas terminais. Dessa forma, a estrutura química, a massa molar, e a funcionalidade classificam as diferentes classes de polióis (KLOSS, 2007).

A reação pode ser realizada com a utilização de catalisadores, como, por exemplo, N,N,N,N-tetrametil-1,3-butanodiamina, cloreto de estanho (II), cloreto de estanho (IV),

acetilacetato férrico, tetrafenil-estanho, tetrabutilestanho, acetato de tributil-estanho, dibutil dilaurato de estanho e dicloreto de dimetil estanho. Dessa forma, na reação de polimerização com utilização de compostos metálicos como catalisadores, o grupo isocianato coordena-se a um sítio vacante do metal, por meio de átomos de oxigênio e nitrogênio (Figura 7). O ataque nucleofílico dos polióis leva a formação da uretana (SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2006).

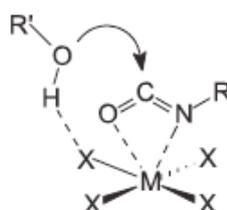


Figura 7. Proposta de Coordenação do grupo isocianato a um sítio vacante do metal.

(SUAREZ; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2006).

As propriedades específicas do material poliuretânico podem ser obtidas por meio do controle da estrutura do polímero. A cadeia polimérica consiste na sequência alternada de segmentos flexíveis e segmentos rígidos (LIMA, 2007). Dessa forma, o controle é realizado com base na escolha do isocianato e do poliálcool empregados, e nas suas devidas concentrações, levando a uma ampla variedade de poliuretanos (OLIVEIRA, 2012).

Uma das formas de se classificar o material polimérico é por meio de sua configuração, sendo que esta pode ser regular ou aleatória, linear ou com ligações cruzadas, formando materiais macios e flexíveis a rígidos e insolúveis (KLOSS, 2007).

Técnicas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) são utilizadas para observar mudanças físicas ou químicas no material polimérico, ocasionadas em função da temperatura. Quando essas mudanças ocorrem, uma variação na entalpia é observada. Quando a variação de entalpia entre o material de estudo é medida tomando como referência uma amostra inerte, utiliza-se a técnica DSC (LUCAS *et al*, 2001).

Outra técnica empregada para caracterização do material polimérico é a termogravimetria (TG). Trata-se em um processo contínuo no qual ocorre uma variação na massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo de uma temperatura constante. A amostra em questão pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura constante. Quando o material começa a se degradar, ocorre perda de massa sob a forma de produtos voláteis.

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DA GLICERINA A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

O glicerina foi obtida a partir do processo de transesterificação do óleo vegetal. Primeiramente, dissolveu-se o hidróxido de potássio (3 g) com o metanol (120 mL) em um Becker, com auxílio da agitação magnética. À mistura obtida de metóxido de potássio foi adicionada o óleo soja (300 mL) em um balão reacional de 500 mL. O sistema foi agitado por 2 h, ininterruptamente. Com auxílio de um funil de separação, separou-se a mistura de duas fases, sendo que a parte inferior era a glicerina e a superior era o biodiesel. Por fim, para remover o excesso de metanol presente na glicerina obtida, realizou-se a evaporação a pressão reduzida.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados foram compostos metálicos derivado de β -dicetonas ($M(\text{acac})_n$, $M = \text{Cu}, \text{Fe}$). A síntese desses catalisadores foi realizada a partir da metodologia proposta por Yoshida *et al* (1974), e Peacock *et al* (1971).

4.3 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO

A reação de obtenção do poliuretano foi realizada em um reator do tipo autoclave. Inicialmente, o catalisador utilizado ($\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$) foi dissolvido em diclorometano e a mistura aquecida até 30 °C. Em seguida, adicionou-se o poli isocianato (1,6-diisocianatohexano) e o glicerol, sendo que a massa do poli-isocianato empregada correspondeu a 50 % da massa de glicerol. A massa de catalisador empregada em cada reação de obtenção de poliuretano correspondeu a 0,1% da massa utilizada de glicerol. O sistema foi mantido sob agitação magnética, com tempo reacional de 150 min e temperatura de 30°C. Ao final da reação o reator foi despressurizado e aberto. A figura 3 mostra a devida equação para a obtenção desse produto.

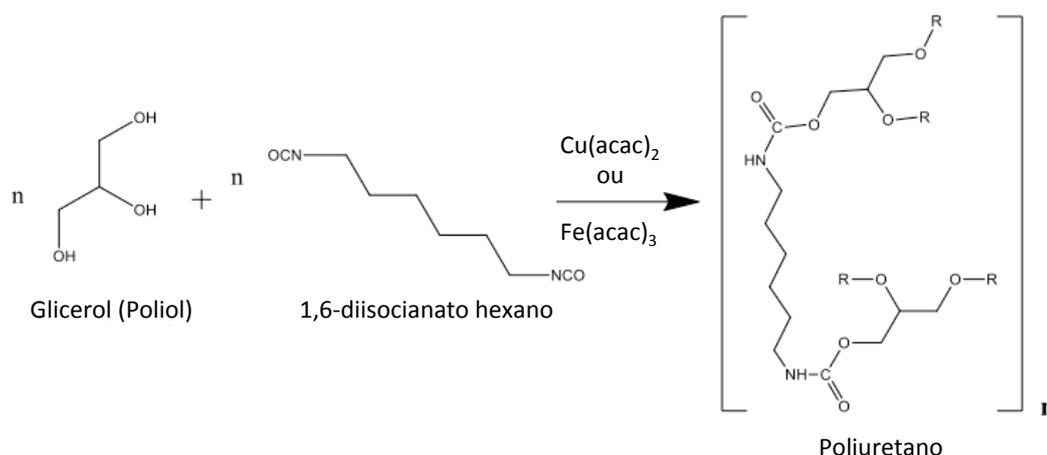


Figura 8. Equação de obtenção de poliuretano.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

As caracterizações estruturais dos polímeros obtidos foram feitas por meio de IR-TF, RMN ^{13}C , TG e DSC. As análises de IR foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo Prestige-21. Já as análises de RMN ^{13}C foram feitas com a utilização do aparelho Varian de 300 MHz a uma temperatura de 20 °C. As amostras foram dissolvidas em CCl_3D com SiMe_4 como padrão interno. As análises de TG foram executadas em um analisador térmico Shimadzu modelo TGA-60. As amostras foram submetidas à atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL/min e taxas de aquecimento de 5, 10,15 e 20 °C/min. Uma determinada massa do material foi submetida a uma variação de temperatura entre 30 – 800 °C. As análises de DSC foram realizadas em um analisador térmico Shimadzu DSC-60 sob fluxo de N_2 (50 mL/min). O material polimérico foi submetido a uma variação de temperatura de -100 a 200 °C usando diferentes taxas de aquecimento (5, 10,15 e 20 °C/min).

4.5 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICURALIDADE DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Para determinação do grau de reticularidade dos materiais poliméricos obtidos, empregou-se a Norma ASTM D2765, que determina o teor de gel como a fração insolúvel do material em um determinado solvente. Realizou-se a extração com condensador de refluxo a partir dos produtos obtidos da reação de polimerização, utilizando como solvente o xileno. O procedimento experimental foi realizado em triplicata para cada material polimérico obtido. Inicialmente, preparou-se um suporte para a amostra, cartucho, e com ele ainda aberto, o

pesamos (W_1). Em seguida, pesou-se aproximadamente 0,3 g da amostra, com o cartucho ainda aberto na parte superior (W_2). Depois de lacrar o cartucho, uma nova pesagem foi realizada (W_3). No balão volumétrico de fundo redondo de 500 mL adicionou-se aproximadamente 350 g do xileno. O sistema da extração com condensador de refluxo foi montado e a extração realizada por 12 h. Ao final, o cartucho foi seco (aproximadamente 150 °C) até peso constante (W_4).

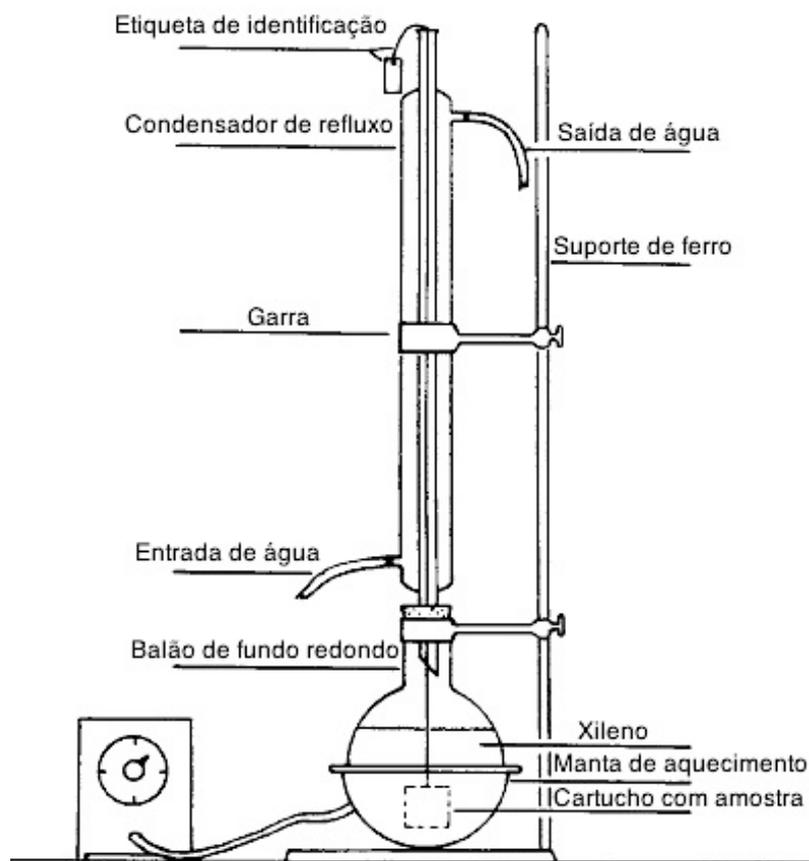


Figura 9. Sistema de extração.

4.6 TESTE DE SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS

O teste de solubilidade com os materiais poliméricos obtidos foi realizado em tubos de ensaio, empregando-se como solventes metanol, acetona, diclorometano, hexano, clorofórmio, água, DMSO, THF e HFIP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO OBTIDO UTILIZANDO $\text{Cu}(\text{acac})_2$ COMO CATALISADOR

Análises de FT-IR (Figura 10) e de RMN ^{13}C (Figura 11) foram realizadas com o intuito de se verificar os grupos funcionais presentes na estrutura do material polimérico obtido empregando-se como catalisador o $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

O espectro de IR-TF para o polímero obtido (Figura 10c) mostra que a banda referente ao grupo isocianato ($\nu \text{N}=\text{C}=\text{O}$) desapareceu em relação ao espectro do material de partida (Figura 10b). Além disso, observa-se que a banda entre $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ possui base larga, devido a sobreposição da banda resultante do estiramento da ligação do grupo NH e a banda relacionada ao estiramento da ligação OH. A presença da ligação N-H é confirmada pela banda referente ao seu desdobramento, em 1621 cm^{-1} . A banda em 1701 cm^{-1} é referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$; a banda em 1537 cm^{-1} corresponde ao grupo C-O-C e aquela encontrada em 1042 cm^{-1} refere-se ao grupo NCOO .

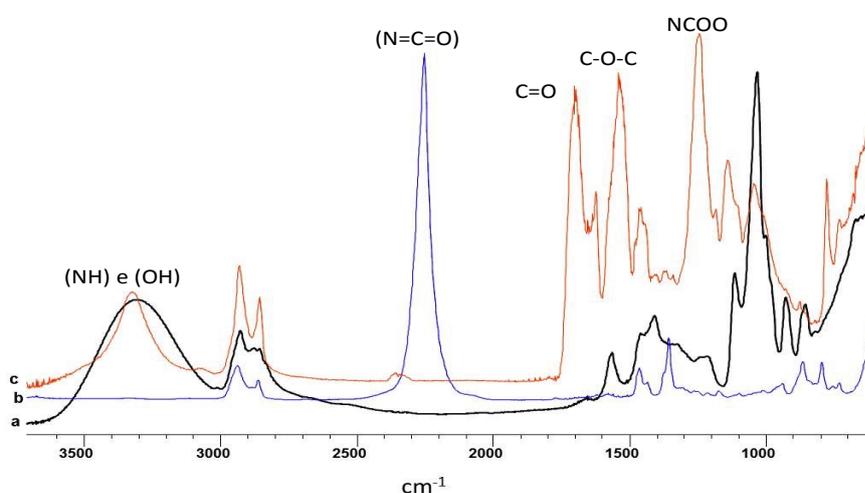


Figura 10. Espectros de IR-TF (a) Glicerol impuro. (b) 1,6 diisocianato hexano. (c) material obtido da reação com a utilização de $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

O espectro de RMN ^{13}C (Figura 11), confirmam as observações feitas pela análise dos espectros de IR-TF, visto que o pico em $157,13 \text{ ppm}$ refere-se a presença do grupo NCOO .

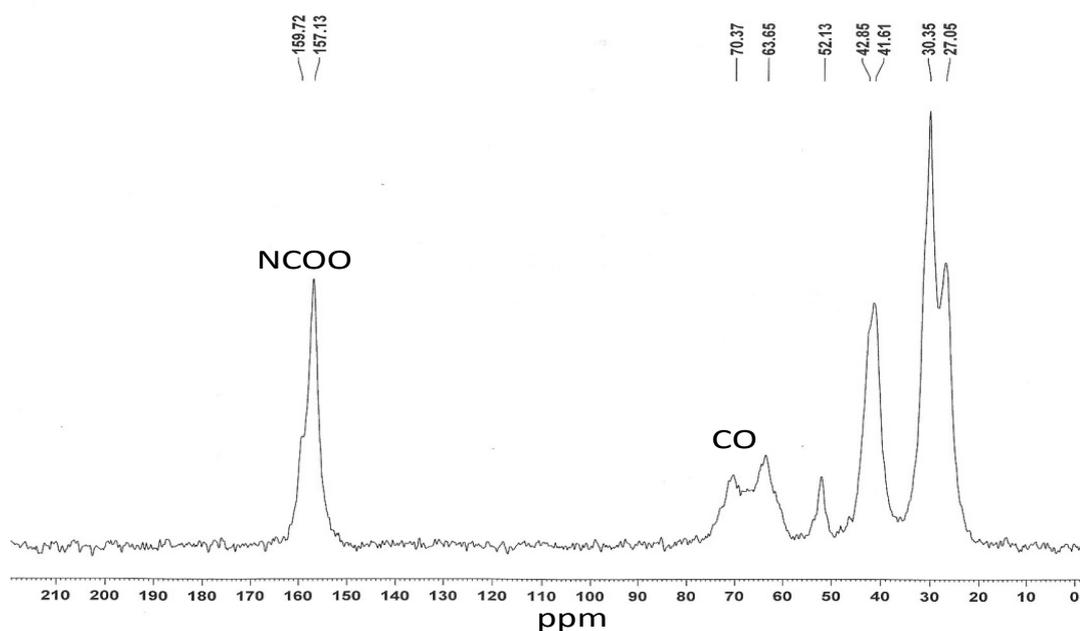


Figura 11. RMN- ^{13}C do polímero obtido com $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Análises termogravimétricas (Figura 12) foram realizadas em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e mostraram que o material é estável no intervalo entre 30 $^{\circ}\text{C}$ a 216 $^{\circ}\text{C}$, dependendo da velocidade de aquecimento. Em temperaturas superiores o polímero passa a sofrer decomposição térmica. Com base na análise das curvas obtidas, três estágios de perda de massa são detectados. Esses eventos são atribuídos a rupturas de ligações químicas presentes nas cadeias principal e laterais levando à formação de produtos voláteis.

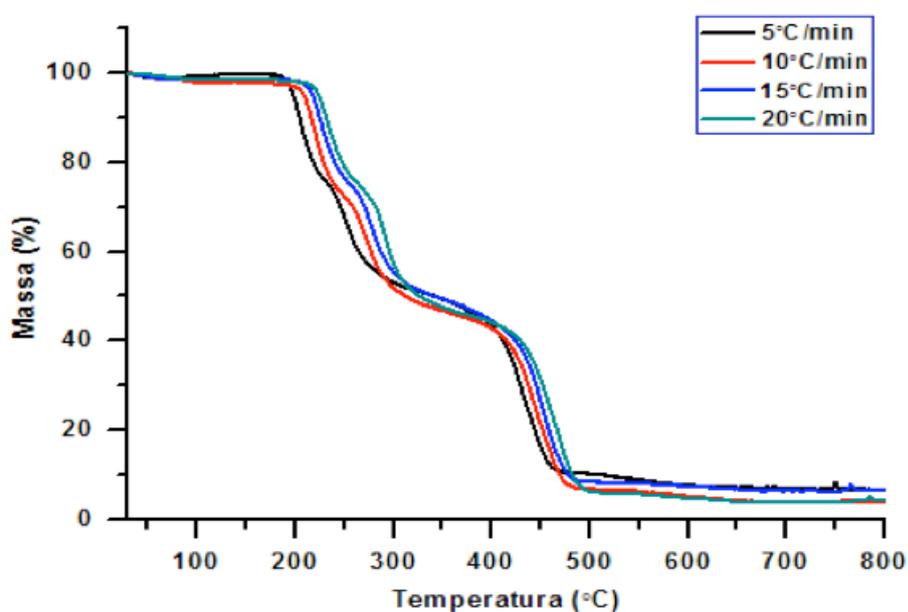


Figura 12. Curvas termogravimétricas (TG) do material obtido com $\text{Cu}(\text{acac})_2$, realizadas em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (Figura 13) em diferentes taxas de aquecimento (1, 5, 10, 15, 20 °C/min) do segundo resfriamento e aquecimento do produto mostraram eventos endotérmicos e exotérmicos. Na curva referente a taxa de aquecimento 20 °C/min, é possível perceber a existência uma transição vítrea (T_g) por volta de 23,92 °C. Além disso, evento endotérmico em 119,52 °C é bem perceptível. Na taxa de 15 °C/min, um evento exotérmico é mostrado em 83,01 °C. Em 10 °C/min, observa-se a temperatura de fusão do polímero (T_m) em 81,75 °C. Na curva de 5 °C/min dois eventos são determinados: um em 191,24 °C, evento endotérmico bastante característico; e um em 32,73 °C, evento exotérmico. Com base nas observações feitas pelas análises termogravimétricas (Figura 12), esses eventos endotérmicos e exotérmicos mostrados nos gráficos de calorimetria diferencial de varredura (Figura 13), estão relacionados a mudanças físicas no material poliméricos, visto que no intervalo entre 30 °C a 216 °C o material é estável, não sofrendo decomposição térmica.

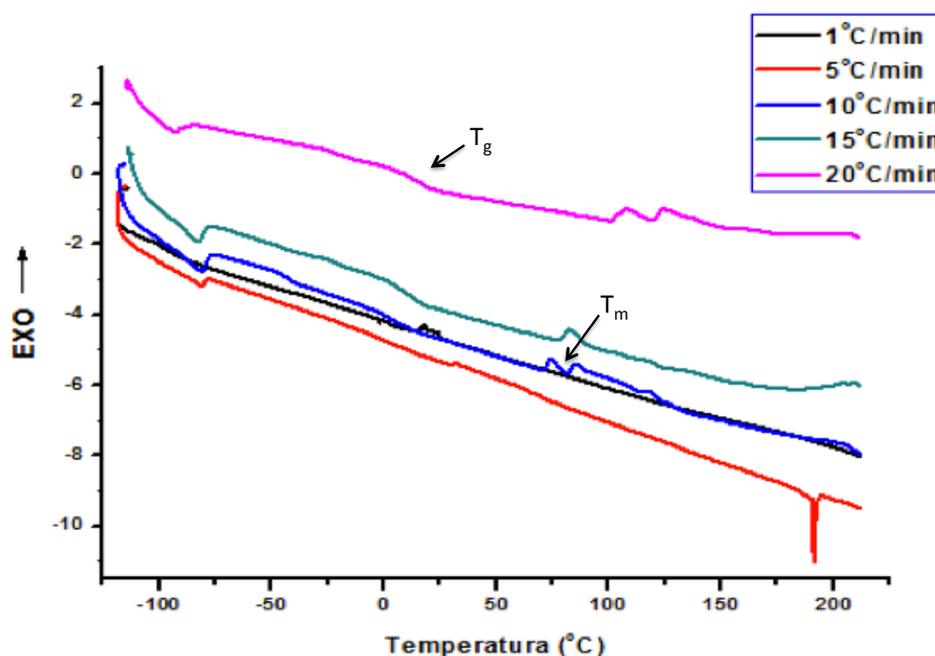


Figura 13. Curvas térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do material obtido com $\text{Cu}(\text{acac})_2$, em diferentes taxas de aquecimento (1, 5, 10, 15, 20 °C/min).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO OBTIDO UTILIZANDO $\text{Fe}(\text{acac})_3$ COMO CATALISADOR

O espectro de FT-IR do material polimérico obtido (Figura 14c), mostra a sobreposição resultante do estiramento da ligação do grupo NH com a banda relacionada ao estiramento da ligação OH, por meio da base larga da banda entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. O desdobramento da ligação N-H, mostrado em 1621 cm^{-1} , confirma sua presença no produto obtido. O estiramento C=O é mostrado pela banda em 1701 cm^{-1} ; a banda em 1537 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C-O-C e aquela encontrada em 1042 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo NCOO.

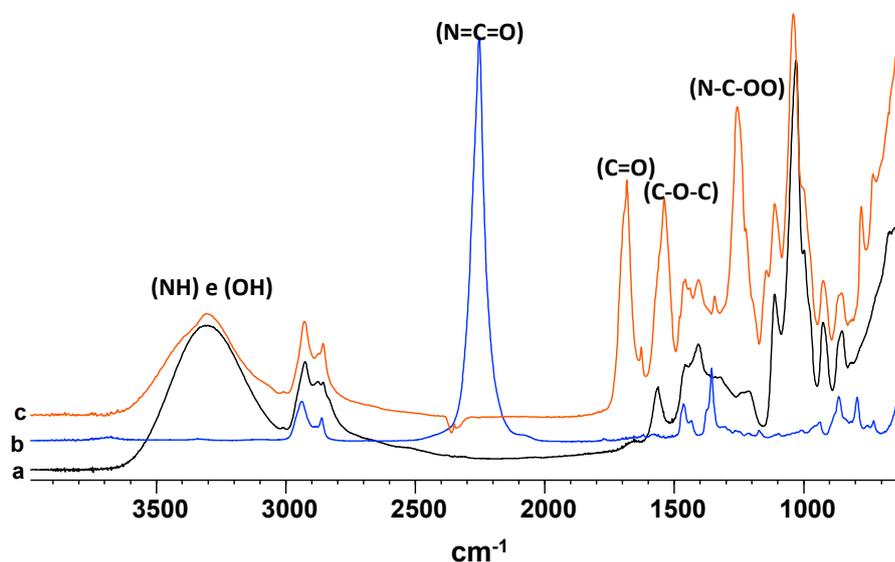


Figura 14. Espectros de IR-TF (a) Glicerol impuro. (b) 1,6 diisocianato hexano. (c) material obtido da reação com a utilização de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como catalisador.

Análises termogravimétricas (Figura 15), realizadas nas razões de aquecimento 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mostraram que o material é estável no intervalo entre 30 $^{\circ}\text{C}$ a 186 $^{\circ}\text{C}$, dependendo da velocidade de aquecimento. Em temperaturas superiores, o polímero sofre decomposição térmica. Três estágios de perda de massa são observados, devido a rupturas de ligações químicas presentes nas cadeias principal e laterais.

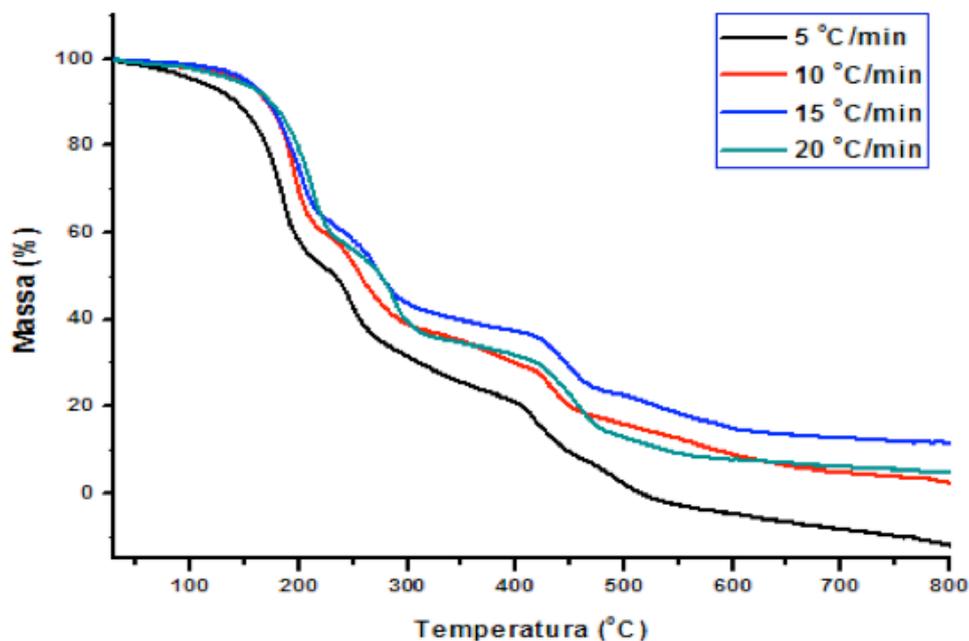


Figura 15. Análises termogravimétricas (TG) realizadas em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15, 20 °C/min).

Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura do segundo resfriamento e aquecimento do polímero (Figura 11), foram realizadas em diferentes taxas de aquecimento (1, 5, 10, 15, 20 °C/min). A temperatura de fusão (T_m) é mostrada em 115,01 °C, e a temperatura referente a uma transição vítrea (T_g) ocorre por volta de 5,63 °C, ambas obtidas com base na análise da curva referente a taxa de aquecimento 20 °C/min. Na taxa de 15 °C/min, um evento exotérmico é mostrado em 97,49 °C. Na curva de 5 °C/min dois eventos endotérmicos são determinados, em -54,51 °C, e em 45,42 °C. Com base nas observações feitas pelas análises termogravimétricas (Figura 11), esses eventos observados nas curvas obtidas por meio da calorimetria diferencial de varredura (Figura 8), estão relacionados a mudanças físicas no material poliméricos, visto que o material é estável no intervalo entre 30 °C a 186 °C, não sofrendo decomposição térmica.

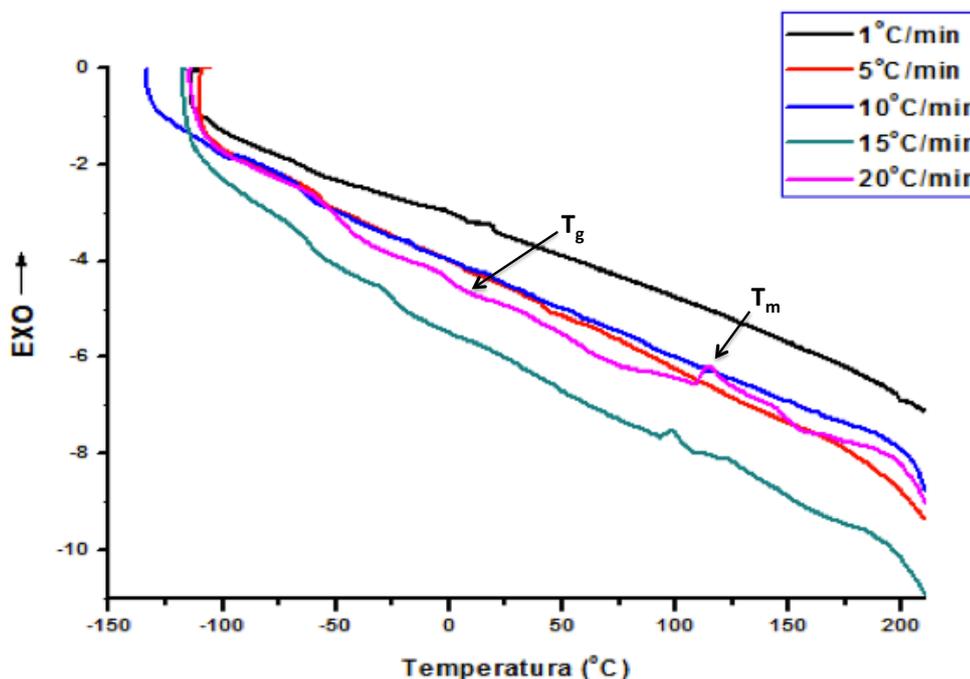


Figura 16. Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em diferentes taxas de aquecimento (1, 5, 10, 15, 20 °C/min).

5.3 GRAU DE RETICULARIDADE PARA OS POLIURETANOS OBTIDOS

Com base na Norma ASTM D2765, o grau de reticularidade do material polimérico corresponde a fração que não foi solúvel no solvente empregado. Para isso, o cartucho o qual a amostra foi armazenada durante a extração foi pesado 4 vezes:

W1 = massa do cartucho aberto sem a amostra

W2 = massa do cartucho aberto + amostra

W3 = massa do cartucho fechado + amostra (antes da extração)

W4 = massa do cartucho fechado + amostra (após extração e sacagem)

O percentual de extração com o solvente, é calculado por meio:

$$\% \text{ Extração} = \left[\frac{(\text{peso perdido durante a extração})}{(\text{peso da amostra original})} \right] \times 100$$

$$\text{Teor de gel} = 100 - \% \text{ Extração}$$

Tabela1. Determinação do Grau de reticularidade para o poliuretano obtido com $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

| Extração do Polímero $\text{Cu}(\text{acac})_2$ | W1 (g) | W2 (g) | W3 (g) | W4 (g) | W3-W4 (peso perdido durante a extração) | W2-W1 (peso da amostra original) | % Extração | Teor de Gel |
|---|--------|--------|--------|--------|---|----------------------------------|------------|-------------|
| 1 | 0,4275 | 0,7395 | 0,8685 | 0,8539 | 0,0146 | 0,3120 | 4,6581 | 95,3419 |
| 2 | 0,4210 | 0,7489 | 0,8459 | 0,8287 | 0,0172 | 0,3279 | 5,2353 | 94,7647 |
| 3 | 0,4318 | 0,7339 | 0,8310 | 0,8145 | 0,0165 | 0,3021 | 5,4507 | 94,5493 |
| Teor de Gel médio: | | | | | | | | 94,8853 |

Tabela2. Determinação do Grau de reticularidade para o poliuretano obtido com $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

| Extração do Polímero $\text{Fe}(\text{acac})_3$ | W1 (g) | W2 (g) | W3 (g) | W4 (g) | W3-W4 (peso perdido durante a extração) | W2-W1 (peso da amostra original) | % Extração | Teor de Gel |
|---|--------|--------|--------|--------|---|----------------------------------|------------|-------------|
| 1 | 0,4236 | 0,7429 | 0,8319 | 0,6517 | 0,1874 | 0,3193 | 58,6909 | 41,3091 |
| 2 | 0,440 | 0,7626 | 0,8615 | 0,6942 | 0,1673 | 0,3226 | 51,8702 | 48,1298 |
| 3 | 0,4424 | 0,7607 | 0,8596 | 0,7019 | 0,1577 | 0,3183 | 49,5339 | 50,4660 |
| Teor de Gel médio: | | | | | | | | 46,6350 |

Com base nos resultados apresentados nas tabelas acima 1 e 2, o material obtido utilizando o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como catalisador apresentou maior grau de reticulação do que o obtido com o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, levando-nos a concluir que este poliuretano apresenta cadeia bastante reticulada.

5.4 TESTE DE SOLUBILIDADE DOS POLÍMEROS OBTIDOS

Testes de solubilidade mostraram que o material obtido utilizando o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como catalisador foi parcialmente solúvel em DMSO, e foi insolúvel nos restantes dos solventes empregados. No caso do polímero obtido com o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, o material foi solúvel em THF metanol, HFIP e DMSO, mas insolúvel nos outros solventes testados. Esses resultados são apresentados na tabela 3.

Tabela3. Testes de solubilidade com os materiais poliméricos obtidos.

| <i>Solvente:</i> | <i>Polímero obtido com Cu(acac)₂</i> | <i>Polímero obtido com Fe(acac)₃</i> |
|----------------------|---|---|
| Hexano | INSOLÚVEL | INSOLÚVEL |
| Clorofórmio | INSOLÚVEL | INSOLÚVEL |
| THF | INSOLÚVEL | SOLÚVEL |
| Diclorometano | INSOLÚVEL | INSOLÚVEL |
| Acetona | INSOLÚVEL | INSOLÚVEL |
| Metanol | INSOLÚVEL | SOLÚVEL |
| HFIP | INSOLÚVEL | SOLÚVEL |
| Água | INSOLÚVEL | INSOLÚVEL |
| DMSO | PARCIALMENTE | SOLÚVEL |

O comportamento dos materiais sintetizados frente a solventes de diferentes polaridades confirmam as observações feitas do grau de reticularidade de cada polímero, visto que estruturas bastante reticuladas impedem a formação de forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas e as moléculas do solvente. O material polimérico obtido empregando-se Cu(acac)₂ como catalisador apresentou maior grau de reticularidade (94,88 %), sendo que este foi parcialmente solúvel em um dos solventes e insolúvel nos restantes. O polímero obtido empregando-se Fe(acac)₃ possuiu menor valor para o grau de reticularidade (46,63 %), sendo solúvel em quatro dos oitos solventes utilizados.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando-se o objetivo geral desse trabalho, verifica-se que a síntese de material polimérico utilizando o co-produto obtido da reação de transesterificação do óleo de soja se mostrou eficiente, com base nas análises dos espectro de IR-FT e RMN ^{13}C , que confirmam a presença de grupos NCOO do poliuretano, de forma que uma nova rota tecnológica para agregar valor e aproveitar o glicerol residual foi proposta.

As análises termogravimétricas (TG) mostraram que o material é estável no intervalo de temperatura entre 30 °C a 216 °C para a macromolécula obtida com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como catalisador, e estável entre 30 °C a 186°C para a macromolécula obtida com $\text{Fe}(\text{acac})_3$, dependendo das razões de aquecimento empregadas. Acima dessas temperaturas, os materiais sofrem decomposição térmica, apresentando três estágios de perda de massa, relacionados a rupturas de ligações químicas presentes nas cadeias principal e laterais.

Análises térmicas por DSC foram realizadas em diferentes razões de aquecimento. A curva do segundo resfriamento e aquecimento do produto da reação de polimerização com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ mostraram eventos endotérmicos e exotérmicos. A temperatura de fusão ($T_m = 81,75$ °C) foi obtida pela análise do produto com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e a temperatura de transição vítrea ($T_g = 23,92$ °C) foi obtida pela análise do produto com velocidade de aquecimento de 20 °C/min. Com relação a curva do segundo resfriamento e aquecimento do poliuretano obtido com $\text{Fe}(\text{acac})_3$, eventos endotérmicos e exotérmicos também são detectados, sendo que a temperatura de fusão ($T_m = 115,01$ °C) foi obtida pela análise do produto com velocidade de aquecimento de 20 °C/min, e a temperatura de transição vítrea ($T_g = 5,63$ °C) foi obtida pela análise do produto com velocidade de aquecimento de 20 °C/min.

O teste de solubilidade, mostrou que o poliuretano sintetizado a partir do glicerol e do 1,6-diisocianato-hexano, empregando $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como catalisador, possui cadeias mais reticuladas por ter sido parcialmente solúvel em um único solvente, dimetilsulfóxido (DMSO), e insolúvel nos restantes. Quanto mais reticulada for a cadeia, mais difícil é a formação de forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas e as moléculas do solvente. Essas observações foram confirmadas com base na determinação do grau de reticularidade empregando-se a Norma Gel D2765. Ambos os polímeros possuem cadeias bastante reticuladas, porém o poliuretano formado pela reação com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ apresentou maior grau de reticularidade, 94,88%.

Referências

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Quim. Nova.** 2011, vol. 34, n. 2, pp 306-319.

COUTINHO, Fernanda M. B.; DELPECH, Marcia C. Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999, vol. 9, n. 1, pp 41-48. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v9n1/7946.pdf>>. Acessado em: 15 out. 2014.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova.** 2009, vol. 32, n. 3, pp 776-792.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova.** 2005, vol. 28, n.1, pp 19-23.

KLOSS, Juliana Regina. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à base de Poli(ϵ -Caprolactona)diol. 2007. 203f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

KNOTHE, Gerhard. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Elsevier.** 2005, 86, pp 1059-1070.

LIMA, Viviane. Estudo de Catalisadores Organometálicos na síntese de poliuretanos. 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

LUCAS; Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: Ed. e-papers, 2001.

MEDEIROS, Miguel de Araújo; LAGO, Rochel Montero. Polimerização do Glicerol: Uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Quim. Nova.** 2011, vol. 34, n. 6, pp 1079-1084.

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A.; GONÇALVES, Valter L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova.** 2009, vol. 32, n. 3, pp 639-648.

OLIVEIRA, Daniela Romão. Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica. 2012. 107f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

PEACOCK, R. D. The preparation and investigation of bis(acetylacetonato) Cooper (II). **Journal of Chemical Education**, Scotland, v. 48, n. 2, p. 133-134, 1971.

PULLEN, James; SAEED, Khizer. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. **Elsevier.** 2014, 130, pp 127-135.

RINALDI, Roberto; GARCIA, Camila; MARCINIUK, Leticia Ledo; ROSSI, Adriana Vitorino; SCHUCHARDT, Ulf. Síntese De Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento Para Laboratório de Química Geral. **Quim. Nova.** 2007, vol. 30, n. 5, pp 1374-1380.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. P.; MENEGHETTI, Mario R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova.** 2007, vol. 30, n. 3, pp 667-676.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. P. 70° Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Quim. Nova.** 2007, vol. 30, n. 8, pp 2068-2071.

THOMPSON, Joseph Charles; HE, Bingjun Brian. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks. **ASABE.** 2006, vol. 22(2), pp 261-265.

VASQUES, Érika de Castro. Adsorção de Glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

YOSHIDA, I.; KOBAYASHI, H.; UENO, K. Differential thermal analysis of some trivalent metal chelates of 1,5-Dialkylpentane-2,4-diones. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Japan, v. 47, n. 9, p. 2203-2207, 1974.