



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES DE GLICEROL E
ÁCIDO ADÍPICO**

HELIFAS DUARTE PASCOAL

ANÁPOLIS
FEVEREIRO DE 2013.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES DE GLICEROL E ÁCIDO ADÍPICO

HELIFAS DUARTE PASCOAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química).

ORIENTADOR: PROF.DR. OLACIR ALVES ARAÚJO

ANÁPOLIS
FEVEREIRO DE 2013.

Pascoal, Helifas Duarte.

Síntese e Caracterização de Poliésteres de Glicerol e Ácido Adípico. – 2013.

83 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2013.

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Poliéster Alifático. I. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES DE GLICEROL E ÁCIDO
ADÍPICO

HELIFAS DUARTE PASCOAL

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. Antônio Carlos Severo Menezes (UEG)



Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, pela forte presença em minha vida, onde me ajudou e capacitou para a realização desta pesquisa.

Ao Prof^o. Dr. Olacir Alves Araújo, orientador e amigo. Agradeço cada palavra, cada conversa, cada discussão e principalmente pelo apoio pessoal nos momentos difíceis. Agradeço sua preocupação e atenção. Minha admiração e respeito como pessoa e profissional serão eternos. Muito obrigado!

Aos meus familiares, esposa, pai, mãe, irmão, pelo esforço, incentivo, amizade e pela grande contribuição neste trabalho de forma tão generosa e delicada.

Ao Prof^o Dr. Antônio Menezes, por toda contribuição na pesquisa e pela atenção cedida desde a iniciação científica.

Aos colegas do Mestrado, em especial :Marcos, Francisco, Paula, Jois, Cyro e Jennifer, que colaboraram em diversos momentos desta pesquisa, pela disponibilidade e pelas contribuições sempre muito valiosas.

Ao grande companheiro Clayton Rodrigues, juntamente com Á UFScar, pela análise de RMN.

A equipe responsável pelo Programa de Mestrado da Universidade Estadual de Goiás (UEG) pelo incentivo e oportunidade.

Á UFG pelas análises de IV, TGA e Análise Elementar.

Aos incansáveis professores Olacir e Antônio Menezes, por lutarem sempre pelo crescimento da UEG, melhorando a infraestrutura da universidade e incentivando a pesquisa.

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
abraçar a vida com paixão, perder com classe e
vencer com ousadia, pois o mundo pertence a
quem se atreve, e a vida é MUITO pra ser
insignificante”*

Charles Chaplin

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- **2005 – 2009:** Graduação em Química Licenciatura – Universidade Estadual de Goiás.
- **2010 – 2013:** Mestrado em andamento em Ciências Moleculares – Universidade Estadual de Goiás (UEG).

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- **2011 - Atual:** Analista de Bioequivalência no Instituto de Ciências Farmacêuticas (ICF). Atividades: Desenvolvimento e Validação de Métodos Bioanalíticos, através da técnica LC-MS/MS.
- **2010 – 2011:** Analista de Controle de Qualidade Físico-Químico no Laboratório Teuto S/A. Atividades: Análise de matérias-primas, produto acabado, dissolução e HPLC.

3. VÍNCULO INSTITUCIONAL

- **2008:** Monitor de Química Analítica 1, Carga Horária 40 hs.
- **2007:** Monitor de Química Inorgânica 1, Carga Horária 40 hs.
- **2006:** Monitor de Química Fundamental 1, Carga Horária 91 hs.

4. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:

- **2011:** Espectrometria de Massas na Plataforma API 3200 - Lyfe Technologies Brasil Comercio Indústria de Produtos para Biotecnologia.
- **2011:** Plano de Capacitação em Manutenção em HPLC - Instituto de Ciências Farmacêuticas.

- **2007:** Extensão universitária em Química Medicinal - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2006:** Extensão universitária em Química de Materiais e Polímeros - Centro Universitário de Anápolis.
- **2006:** Extensão universitária em Estereoquímica e Bioatividade - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2006:** Extensão universitária em Resíduos Sólidos - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.

5. PROJETO DE PESQUISA

- **2008 – 2009:** Investigação das reações do glicerol com ácidos dicarboxílicos.

Orientador: Olacir Alves Araújo

Financiador: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Bolsa.

6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- **2009:** 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Fortaleza (CE).
- **2009:** VII Seminário de Iniciação Científica – Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2008:** XLVIII Congresso Brasileiro de Química – CBQ – Rio de Janeiro (RJ).
- **2008:** VI Seminário de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2007:** V Seminário de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2007:** III Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- **2006:** II Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás – Anápolis (GO).
- **2006:** II Jornada de Educação e Ciências Sociais – Unievangélica, Brasil.

7. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- I. PASCOAL, H. D. ; Araújo, O.A. . Reações de Policondesação do Glicerol com Ácido Adípico usando ADBS e SnCl₂ como catalisadores. In: Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza – CE.
- II. PASCOAL, H. D. ; Araújo, O.A. . Investigação das Reações de Policondensação do Glicerol com Ácidos Dicarboxílicos. In: VII Seminário de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Goiás, 2009, Anápolis – GO.

8. PRÊMIOS E TÍTULOS

- I. Aluno Mérito do VII Seminário de Iniciação Científica, Universidade Estadual de Goiás, 2009.

RESUMO

Devido ao grande aumento na produção de biodiesel e conseqüentemente no aumento de seu principal subproduto, o glicerol vem surgindo como grande potencialidade para diversas aplicações. O glicerol possui três sítios (três grupos hidroxila) que podem reagir com outras moléculas (ácidos dicarboxílicos), sob condições específicas, dando origem a reações de policondensação para a obtenção de poliésteres alifáticos. Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar poliésteres a partir da reação de policondensação do glicerol com ácido adípico. Os poliésteres foram preparados adicionando-se os monômeros em diferentes proporções estequiométricas sob vácuo, pressão atmosférica e em diferentes catalisadores: ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), cloreto de estanho e mistura ADBS/SnCl₂. A polimerização e formação do poliéster foi comprovada pela análise dos espectros de infravermelho que apresentaram bandas características do grupo éster. Foram realizados testes quantitativos de solubilidade, utilizando como solvente água, hexano, clorofórmio, tetra-hidrofurano (THF), N-metil pirrolidona (NMP), metil-etil-cetona (MEK) e dimetilsulfóxido (DMSO) que comprovaram a insolubilidade e reticulação entre as cadeias dos poliésteres. As amostras foram expostas à condições de temperatura e umidade ambientes para verificar a degradação natural, observou-se que os poliésteres obtidos com ADBS como catalisador se degradam mais rapidamente comparado as demais sínteses, as amostras inicialmente de aspecto sólido borrachoso se tornaram um líquido viscoso, provavelmente devido a hidrólise ácida dos grupos ésteres. O comportamento térmico das amostras foi analisado por termogravimetria, observando-se a principal perda de massa, em torno de 90%, para todas as amostras entre 200 e 400°C. Através da fórmula mínima encontrada na Análise Elementar e os espectros de RMN ¹H e ¹³C foi possível propor a estrutura reticulada do poliéster.

Palavras-chave: Biodiesel, Glicerol, Poliéster alifático.

ABSTRACT

Due to the large increase in biodiesel production and consequently the increase of its main byproduct, glycerol is emerging as a great potential for various applications. Glycerol has three sites (three hydroxyl groups) which can react with other molecules (dicarboxylic acids), under specific conditions, giving polycondensation reactions to obtain aliphatic polyesters. The present work aims to synthesize and characterize polyesters from polycondensation reaction of adipic acid with glycerol. The polyesters were prepared by adding the monomers at different stoichiometric ratios in vacuum and environment pressure, with different catalysts: dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA), stannous chloride and DBSA/SnCl₂ mixture. The polymerization and formation of polyester was confirmed by infrared spectra that showed characteristic bands of the ester group. Quantitative solubility tests were performed, using water, hexane, chloroform, tetrahydrofuran (THF), N-methyl pyrrolidone (NMP), methyl ethyl ketone (MEK) and dimethylsulfoxide (DMSO) as solvents. These tests confirmed that the polyesters are insoluble and crosslinked. The samples were exposed to environmental temperature and humidity, to check the natural degradation. It was observed that the polyesters obtained with DBSA as catalyst degrade more quickly compared to others. The samples, initially rubbery and solid, became a viscous liquid, probably due to acid hydrolysis of ester groups. The thermal behavior of the samples was studied by thermogravimetric analysis. It was observed that the main onset of thermal degradation, with a large mass loss, for all samples, occurs from 200 to 400 °C. By application of elemental analysis and NMR ¹H and ¹³C spectra, it was possible to propose the crosslinked structure of the polyester.

Keywords: Biodiesel, Glycerol, Aliphatic Polyester.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema demonstrando a reação de transesterificação: R1, R2 e R3 são cadeias de 7 a 19 átomos de carbono e R4 corresponde à cadeia alquílica do metanol ou etanol.....	23
Figura 2: Representação da fórmula estrutural do glicerol.....	25
Figura 3: Panorama geral da distribuição das aplicações do glicerol nas diversas áreas.....	27
Figura 4: Esquema da reação para a síntese do poli (sebacato de glicerol) (RAI <i>et al</i> , 2012).	30
Figura 5: Fórmula estrutural do ácido adípico.	31
Figura 6: Representação da síntese convencional do ácido adípico. (Adaptado de SATO <i>et al</i> , 1998).....	32
Figura 7: Classificação das três etapas em um processo de policondensação segundo Jacobsen e Ray (1992).....	33
Figura 8: Representação genérica da reação de policondensação.....	35
Figura 9: Fotografia do sistema utilizado para as sínteses.....	43
Figura 10: Fotografia do material obtido em S ₁	49
Figura 11: Fotografia do material obtido em S ₂	50
Figura 12: Fotografia das amostras expostas a condições de temperatura e umidade ambiente, no 1° dia.	53
Figura 13: Fotografia das amostras expostas a condições de temperatura e umidade ambiente, no 15° dia.	54
Figura 14: Espectro na região do infravermelho da glicerina.	55
Figura 15: Espectro na região do infravermelho do ácido adípico.....	55
Figura 16: Espectro na região do infravermelho das amostras S ₅ , S ₆ , S ₇ e S ₈ , obtidas por transmitância em pastilha de KBr.....	56
Figura 17: Espectro na região do infravermelho das amostras S ₅ , S ₉ , S ₁₀ e S ₁₁ , obtidas por transmitância em pastilha de KBr.	57
Figura 18: Espectro na região do infravermelho das amostras S ₅ , S ₁₂ , S ₁₃ e S ₁₄ , obtidas por transmitância em pastilha de KBr.	57
Figura 19: Curvas de TGA dos poliésteres S ₅ , S ₆ , S ₇ e S ₈	60
Figura 20: Curvas de TGA dos poliésteres S ₅ , S ₉ , S ₁₀ e S ₁₁	60

Figura 21: Curvas de TGA dos poliésteres S ₅ , S ₁₂ , S ₁₃ e S ₁₄	61
Figura 22: Espectro de RMN ¹ H do glicerol.....	64
Figura 23: Espectro de RMN ¹³ C do glicerol.....	65
Figura 24: Espectro de RMN ¹ H do ácido adípico.....	66
Figura 25: Espectro de RMN ¹³ C do ácido adípico.....	67
Figura 26: Unidade de repetição do poliéster S ₅ de fórmula mínima (C ₉ H ₁₄ O ₅).....	68
Figura 27: Espectro de RMN ¹ H do poliéster S ₅	68
Figura 28: Representação da Estrutura Reticulada do poliéster S ₅	68
Figura 29: Espectro de RMN ¹³ C do poliéster S ₅	69
Figura 30: Representação da possível estrutura do monômero do poliéster S ₅	70

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Marco regulatório do programa Nacional de produção e uso do biodiesel.	22
Tabela 2: Produção de biodiesel em m ³ entre os anos 2005 e 2012.	24
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do glicerol.	26
Tabela 4: Aplicações do glicerol em alguns produtos comercializados.	28
Tabela 5: Propriedades físico-química do ácido adípico.	31
Tabela 6: Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados...	41
Tabela 7: Marca e modelo dos equipamentos.	41
Tabela 8: Condições da síntese dos poliésteres.	42
Tabela 9: Amostras sintetizadas e condições de síntese.	48
Tabela 10: Amostra S ₅ submetida ao teste de solubilidade em diferentes solventes.	51
Tabela 11: Amostras submetidas ao teste de degradação.	52
Tabela 12: Correlação de número de ondas (cm ⁻¹) e os grupos funcionais das amostras sintetizadas.	58
Tabela 13: Amostras submetidas à análise termogravimétrica.	59
Tabela 14: Amostras submetidas à Análise Elementar e suas respectivas fórmula mínima.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

- δ – Deslocamento químico em parte por milhão – (ppm)
- AAD – Ácido Adípico
- ADBS – Ácido Dodecil Benzeno Sulfônico
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- DMSO – Dimetil Sulfóxido
- FTIR: Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho médio
- GLI – Glicerol
- MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia
- MEK – Metil-etil-cetona
- mg: Unidade de medida de massa – miligramas
- NMP – *n*-metil pirrolidona
- PHA – Polihidroxialcanoato
- PHB – Polihidroxibutirato
- PGS – Poli(sebacato de glicerol)
- PET – Poli(tereftalato de etileno)
- PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono
- RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- SnCl₂ – Cloreto de Estanho
- TGA – Análise Termogravimétrica
- THF - Tetrahidrofurano
- TMS - Tetrametilsilano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 BIODIESEL	21
2.2 GLICEROL	25
2.3 Ácido Adípico	30
2.4 Policondensação	32
2.5 PoliÉster alifático	35
3. OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	41
4.1 Reagentes e Equipamentos	41
4.2 Síntese dos Poliésteres	42
4.3 Solubilidade	43
4.4 teste de estabilidade ambiental	44
4.5 Caracterização das amostras de poliésteres por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	45
4.5.1 4.6 Análise termogravimétrica	45
4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	45
4.7 Análise Elementar	46
4.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H) e (RMN ¹³ C)	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Síntese dos Poliésteres	48
5.2 Solubilidade	51
5.3 Teste de estabilidade ambiental	52

5.4	Caracterização das amostras de poliésteres por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	54
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMTRICA (TGA).....	58
5.6	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR (CHN).....	62
5.7	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹ H) e (RMN ¹³ C).....	64
6.	CONCLUSÕES.....	73
7.	PERSPECTIVAS	75
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O Biodiesel, um combustível renovável e ambientalmente favorável, é produzido a partir de uma reação de trans-esterificação de óleos vegetais com alcoóis (metanol ou etanol) e surge como uma alternativa à dependência do petróleo e de seus derivados. Na reação de produção do biodiesel são gerados alguns subprodutos, os quais devem ser foco de atenção mais detalhadas, pois podem ser um fator determinante para a viabilidade econômica e ambiental da produção desse combustível. O principal, e mais importante, subproduto é o glicerol ou glicerina, o qual é o foco de atenção deste trabalho.

Com a introdução obrigatória do B5 (mistura de 5% de biodiesel ao diesel) no Brasil a partir de 2008, as projeções mostram uma produção de cerca de 250 mil toneladas de glicerol a cada ano. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção de biodiesel em 2011 foi de 2,554 bilhões de litros (NOGUEIRA, 2012).

Hoje, a principal aplicação do glicerol é nas indústrias de cosméticos, alimentos e fármacos, setores incapazes de absorverem sozinhos o volume de glicerol com a crescente produção de biodiesel. Portanto, o aumento na produção de glicerol pode tornar-se um problema ambiental, uma vez que a falta de mercado para este produto acarreta na sua estocagem, nem sempre de forma adequada, dando margens à ocorrência de catástrofes ambientais (MOTA *et al.*, 2009)

Recentemente novas aplicações do glicerol vêm sendo exploradas com a finalidade de obter produtos de alto valor agregado e que possa fazer parte da cadeia produtiva do biodiesel, como por exemplo, a produção de poliésteres. Pesquisas recentes relatam diversas sínteses e propriedades de uma série de materiais poliméricos, obtidos pela reação de policondensação do glicerol com ácidos dicarboxílicos, como por exemplo, ácido adípico, ácido azeláico e o ácido sebácico (TANG *et al.*, 2006).

Uma das grandes vantagens que permite ao glicerol esta aplicabilidade na síntese de poliésteres é sua estrutura química. Esse triálcool possui funcionalidade igual a três para reação de policondensação, ou seja, possui três sítios (3 grupos

hidroxilas) que podem reagir com outras moléculas (ácidos orgânicos dicarboxílicos), sob condições específicas, dando origem a reações de polimerização.

Neste contexto, o presente trabalho aborda a síntese e caracterização de poliésteres a partir de reações de policondensação do glicerol com ácido adípico, em diferentes proporções molares e usando diferentes catalisadores, a pressão ambiente e sob vácuo, sempre com o intuito de converter o glicerol em outro produto com valor agregado e que possa fazer parte da cadeia produtiva do biodiesel.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

Atualmente, os países enfrentam a pior crise energética da história. Vários países no mundo são fortemente dependentes do petróleo como sua principal fonte de combustível, transporte e eletricidade, e seu preço têm alcançado valores muito altos nos últimos anos. Assim, uma possível solução para esta crise, é encontrar uma fonte de energia alternativa, que seja sustentável (renovável) e economicamente viável, como por exemplo, a energia eólica, solar, geotérmica e de biomassa (YUSUF *et al.*, 2011).

Devido à diminuição das reservas mundiais de petróleo e os problemas ambientais provocados pela liberação dos gases provenientes de combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel tem sido, na última década, objeto de grande interesse como combustível renovável e ambientalmente favorável (ATAYA *et al.*, 2007). Outro fator importante, que tem levado ao aumento significativo na produção de biodiesel está nas legislações nacionais e internacionais, que visam à redução global da dependência do petróleo. Através de isenções fiscais, regulamentos governamentais instituídos em 2003 na União Européia, têm incentivando os produtores europeus na produção de biodiesel (VLYSIDIS *et al.*, 2011).

Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913) foi o primeiro pesquisador a utilizar óleos vegetais (óleo de amendoim) como combustível em motores de combustão interna no ano de 1900. As primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fontes de energia no Brasil surgiram na década de 40. Para que houvesse queda no preço, a exportação de óleo de algodão foi proibida durante a 2ª Guerra Mundial, favorecendo assim seu uso em trens, o que caracterizou, provavelmente, o primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis. Com as sucessivas quedas de produção e fornecimento do petróleo, houve uma busca ainda maior por novas fontes de combustíveis alternativos, durante a crise do petróleo nas décadas de 70 e 90 (POUSA *et al.*).

Em outubro de 1980 foi criada a resolução nº 007, elaborada pela Comissão Nacional de Energia, na qual foi criado o programa “Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos” (PRO-ÓLEO). Essa resolução consistia em estabelecer a mistura de 30% de óleos vegetais ou derivados ao diesel e, em longo prazo, uma substituição total do mesmo. Entretanto com a queda do preço do

petróleo e a falta de uma visão estratégica em longo prazo, esse programa foi abandonado em 1986 (POUSA *et al*).

Foi durante esse período, início da década de 80, que surgiu a primeira patente brasileira de processamento de biodiesel, ocorrida na Universidade Federal do Ceará (UFC), desenvolvida pelo professor Exedito Parente (PENIDO, 2005).

Apesar de alguns fracassos na utilização de óleos vegetais como combustível, a discussão sobre biodiesel ganhou novos rumos no final do século XX, com o programa PROBIODIESEL, apresentado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), e pelo decreto nº 702 de 30 de outubro de 2002. Essa retomada sobre o Biodiesel contou com o apoio de Universidades e Centros de Pesquisas. Ficou definido também que a rota de produção escolhida seria a etanólise de óleos vegetais. Devido principalmente a grande produção de álcool no Brasil, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que definiu a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (POUSA *et al*).

Desde 1º de janeiro de 2008, quando a adição de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatório, o Brasil passa por uma nova inclusão de outro elemento em sua matriz energética. Um prazo de 8 anos foi estabelecido para a execução da presente lei, havendo um cronograma obrigatório para sua implantação, conforme Tabela 1. De 2005 a 2008, não era obrigatória a mistura do biodiesel com diesel comum, a partir de 2008 a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo tornou-se obrigatória, e desde 2013, esta porcentagem seria aumentada para 5%, embora a data final tenha sido antecipada para janeiro de 2010 (LEONETI *et al*, 2012).

Tabela 1: Marco regulatório do programa Nacional de produção e uso do biodiesel.

De 2005 a 2007	De 2008 a 2012	2013 em diante
2% autorizado	2% obrigatório	5% obrigatório
Mercado Potencial	Mercado Potencial	Mercado Potencial
840 milhões de litros/ano	1 bilhão de litros/ano	2,4 bilhões de litros/ano

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, ou ceras. Sua estrutura química é aquela de um éster alquílico de ácidos graxos. Pelo fato de ser produzido inteiramente a partir de óleos vegetais ou gordura animal, é renovável, benéfico ao meio ambiente, biodegradável, contém pouca quantidade de enxofre e não contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou resíduos de óleo cru. O processo dominante de produção do biodiesel, a transesterificação, envolve a reação de um álcool alquílico (geralmente metanol) com o óleo vegetal ou gordura animal, na presença de um catalisador para produzir o éster alquílico (biodiesel) e glicerol (ou glicerina) como subproduto, conforme demonstrado na Figura 1 (ATAYA *et al*, 2007; CHONGKHONG *et al*, 2007; DeMELLO *et al*, 2007; TIWARI *et al*, 2007; ZAFIROPOULOS *et al*, 2007; SAWANGKEAW *et al*, 2007; SANTACESARIA *et al*, 2007; HA *et al*, 2007; KURZIN *et al*, 2007; JI *et al*, 2006).

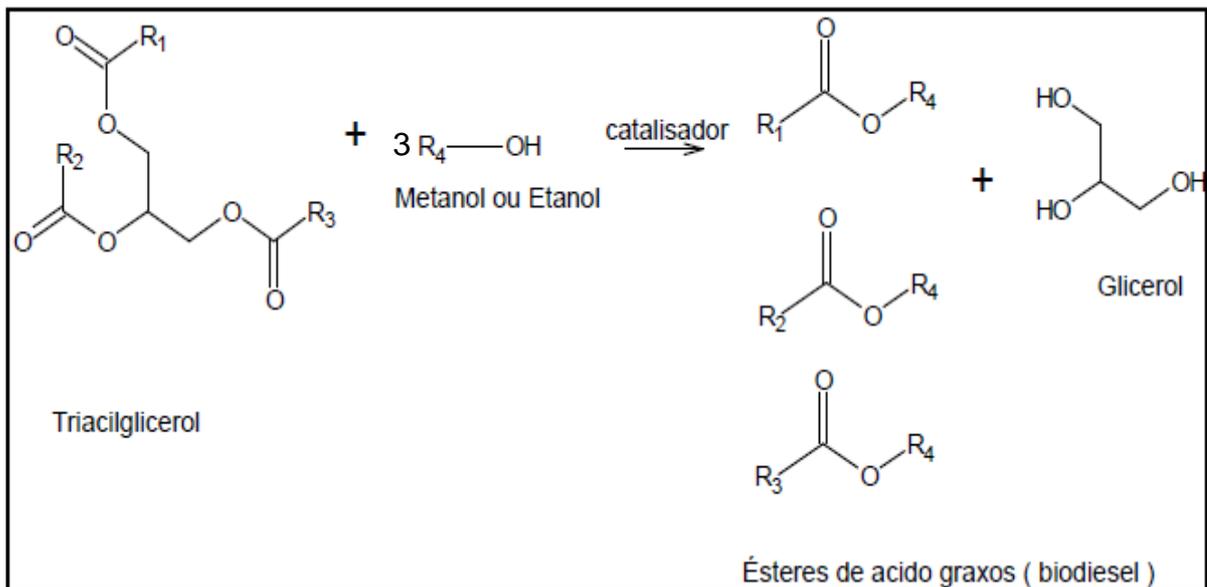


Figura 1: Esquema demonstrando a reação de transesterificação: R₁, R₂ e R₃ são cadeias de 7 a 19 átomos de carbono e R₄ corresponde à cadeia alquílica do metanol ou etanol.

Como relatado, o método mais utilizado para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais, uma vez que as características físicas dos ésteres sintetizados são muito próximas das do diesel derivado do petróleo. Além de reduzir a massa molecular para um terço em relação aos triacilgliceróis, também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (SILVEIRA, 2009).

A Tabela 2 mostra dados da produção de biodiesel em m³ no Brasil dos anos de 2005 a 2012. Observa-se que, praticamente, não houve produção de biodiesel de 2005, ano em que foi aprovada a lei n°11.097. Nota-se também o grande aumento

no volume de biodiesel produzido a partir de 2008, quando a adição de biodiesel ao diesel passou a ser obrigatório (ANP, 2012).

Tabela 2: Produção de biodiesel em m³ entre os anos 2005 e 2012.

Mês	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Janeiro	-	6.822	108.538	487.121	573.196	935.326	1.182.061	1.224.432
Fevereiro	-	6.618	107.421	489.027	508.943	1.129.546	1.121.513	1.361.467
Março	49	10.942	143.608	403.984	837.354	1.358.567	1.481.100	1.401.211
Abril	83	11.327	119.095	408.235	669.025	1.172.985	1.271.218	1.156.970
Mai	163	16.352	164.974	482.137	657.636	1.286.110	1.398.750	1.351.404
Junho	145	41.175	172.290	651.952	895.385	1.300.138	1.469.097	1.363.312
Julho	46	21.131	169.501	683.796	980.507	1.315.959	1.585.347	1.461.279
Agosto	362	32.365	278.875	694.887	1.059.994	1.466.476	1.572.895	1.614.079
Setembro	13	42.729	291.909	839.047	1.018.453	1.395.601	1.484.315	1.600.227
Outubro	215	54.441	340.093	804.529	994.806	1.268.133	1.509.143	1.601.943
Novembro	1.785	101.662	357.805	748.684	1.054.323	1.318.712	1.504.726	1.562.210
Dezembro	1.809	92.185	310.956	710.864	954.375	1.191.759	1.375.824	-
Total produzido no Ano	4.670	437.749	2.565.064	7.404.263	10.203.997	15.139.312	16.955.989	15.698.533

Fonte: Adaptado de ANP, 2012. www.anp.gov.br/?dw=8739.

LEONETI *et al* (2012) descreve que alguns resíduos gerados na produção de biodiesel, como por exemplo o glicerol, ácidos graxos livres e biodiesel residual possuem potencial para a produção de polímeros (poliésteres), utilizando enzima como catalisador durante as sínteses. Os autores concluíram que os produtos derivados da produção de biodiesel podem ser usados como uma fonte de carbono para a produção de PHB (polihidroxibutirato) e PHA (polihidroxialcanoato), dependendo da espécie bacteriana empregada na síntese.

Com o grande aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, o aumento na purificação e venda do glicerol, houve também o crescimento da oferta deste subproduto, o que resultou na diminuição do seu preço. Assim, pequenos produtores simplesmente descartam o glicerol como resíduo nos mananciais aquáticos, o que pode tornar-se um sério problema ambiental (MORITA, 2011).

Uma preocupação fundamental está na gestão adequada dos subprodutos do biodiesel, principalmente o glicerol. O glicerol como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido, ou seja, a cada 100 m³ de biodiesel produzido são gerados como subprodutos 10m³ de glicerol. Diante dessa alta produção “indireta” de glicerol a sua utilização para fins de transformação na indústria química e derivados podem ajudar a sanar o destino do excedente desse subproduto advindo da síntese do biodiesel. Portanto, a conversão do glicerol em outro produto de alto valor agregado é altamente desejável (CHIU *et al*, 2006; MU *et al*, 2006; LEONETI *et al*,2012).

2.2 GLICEROL

O glicerol ou 1,2,3 propanotriol, é um poliálcool de formula molecular C₃H₈O₃, contendo na sua estrutura química três hidroxilas, duas primárias e uma secundária (Figura 2), por esta razão, o glicerol apresenta natureza higroscópica e elevada solubilidade em água. O glicerol foi descoberto e isolado por Carl Wilhelm Scheele em 1779, através do aquecimento de uma mistura de litargírio (PbO) com óleo de Oliva, (processo denominado de saponificação) formalizando verdadeiramente sua descoberta. Durante esse período, outros pesquisadores como Geoffrey, também descobriu a existência desse triálcool, entretanto não conseguiu isolar o glicerol (ARRUDA *et al*, 2007).

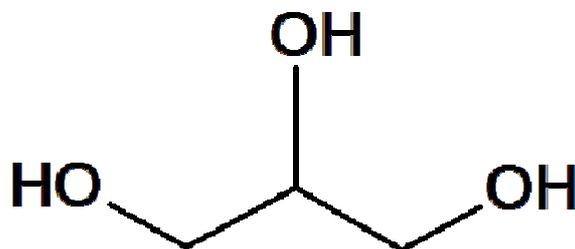


Figura 2: Representação da fórmula estrutural do glicerol.

O termo glicerol aplica-se somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais

normalmente contendo quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (MORITA, 2011).

Na Tabela 3 são mostradas algumas características físico-químicas do glicerol, dentre elas destaca-se sua alta viscosidade, incolor, inodoro, atóxico, líquido bastante oleoso, higroscópico e de sabor adocicado. É solúvel em água e álcool etílico, levemente solúvel em éter, e insolúvel em benzeno, tetracloreto de carbono e hidrocarbonetos (ARRUDA *et al*, 2007).

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do glicerol.

Massa molecular	92,09 g/mol
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade	939 cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99,94%) 26°C	2,435J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Fonte: ARRUDA *et al*, 2007.

O glicerol pode ser obtido por via química ou fermentativa e está presente em todo os óleos e gorduras de origem animal e vegetal, ligado a um ácido graxo, como por exemplo os ácidos esteáricos, oléico, palmítico e láurico. O glicerol pode ser encontrado em algumas oleaginosas como: dendê, soja, algodão, girassol, babaçu, pinhão manso, grãos de amendoim, semente de canola, entre outras.

Com o início do B3 em 2008 no Brasil, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano, já em 2013 com a introdução do B5 acredita-se que esses números podem chegar a 250 mil toneladas por ano.

Entretanto, esses números são bem superiores ao consumo, que está estimada em cerca de 30 mil toneladas anuais. Assim, a conversão do glicerol em outro produto de valor agregado é altamente desejável, visto que o mercado sozinho não conseguirá esgotar a alta oferta deste subproduto (MOTA *et al*, 2009)

contribuindo diretamente para uma melhor viabilidade na produção de biodiesel (YANG *et al*, 2012).

O glicerol possui uma ampla aplicação industrial, no entanto a quantidade utilizada é muito inferior à produzida. As principais aplicações do glicerol são destinados a área cosmética, saboaria, fármacos e alimentícia. Em indústrias de alimentos é usado como aditivo alimentar, antioxidante, estabilizantes e umectantes. Em indústrias farmacêuticas, sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes, no tratamento de dores gastrointestinais e constipações por facilitar a absorção intestinal de água. Apresenta também ampla aplicação na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos e pastas de dentes (MEDEIROS, *et al*. 2007; RIVALDI, *et al*. 2007). A Figura 3 mostra um panorama geral das aplicações do glicerol nas diversas áreas e a Tabela 4 mostra a aplicação da glicerina em alguns produtos comercializados.

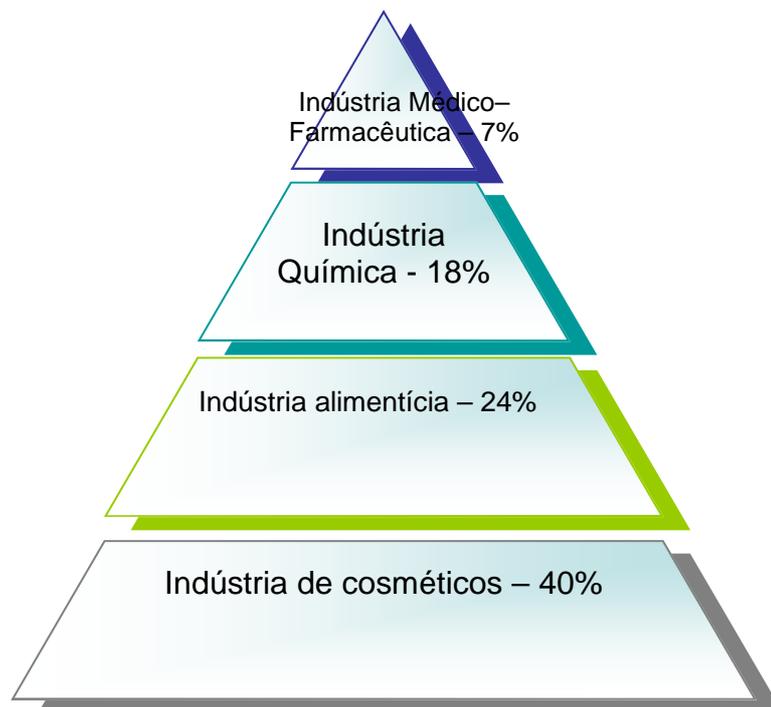


Figura 3: Panorama geral da distribuição das aplicações do glicerol nas diversas áreas (Fonte: Morita, 2011).

Tabela 4: Aplicações do glicerol em alguns produtos comercializados.

Produto	Aplicações
Medicamentos	Na composição de embalagens e de fármacos
Alimentos	Mantém a umidade de vários produtos, por ser umectante
Cosméticos	Evita o ressecamento de cremes, loções e sabonetes
Tecidos	Amacia e flexibiliza as fibras
Papel	Usada como plastificante para aumentar a resistência e a maleabilidade
Explosivos	Faz parte da nitroglicerina utilizada na fabricação de dinamite
Tabaco	Torna as fibras mais resistentes e evita o ressecamento das folhas
Lubrificantes	Na lubrificação de máquinas e equipamentos industriais
Tintas	Também presente na composição de vernizes e detergentes
Alimentação animal	Na composição de rações para porcos, frangos e bovinos
Supressor de poeira	Convertida em pó, é pulverizada sobre vagões de minério de ferro
Eletricidade	Usada como combustível em caldeiras para geração de energia elétrica e calor
Plásticos	Transformado em propeno para o uso na fabricação de embalagens, fraldas e peças automotivas
Bioaditivos	Na produção de aditivos e antioxidantes para a gasolina e biodiesel
Etilenoglicol	Na composição do etilenoglicol empregado como anticongelante nos radiadores automotivos
Propanodiol	Convertida em propanodiol na formulação de vários produtos industriais
Etanol	Por processos biotecnológicos, é transformado em combustível automotivo

Fonte: Adaptado de VASCONCELOS, 2012.

O glicerol é o tipo de monômero apropriado para processos de formação de polímeros, pois apresenta funcionalidade igual a três para reações de policondensação, ou seja, possui três sítios (três grupos hidroxila) que podem reagir com outras moléculas, sob condições específicas, dando origem a reações de polimerização. O glicerol pode reagir com ácidos orgânicos di-carboxílicos, dando origem a poliésteres, que são, dentre os polímeros sintéticos, os mais versáteis quanto ao uso comercial podendo dar origem a fibras (tecidos), artigos plásticos e

revestimentos. Dependendo da estrutura química também podem ser biodegradáveis (IGLESIAS *et al*, 1999).

Seguindo a tendência mundial, o meio científico e a indústria no Brasil está buscando alternativas para reaproveitar ainda mais a utilização deste co-produto do biodiesel. Algumas estratégias de conversão do glicerol em produtos com aplicação em outros setores da economia têm sido utilizadas. Por exemplo, a conversão microbial do glicerol em 1,3-propanodiol, que é usado largamente como ingrediente básico na produção de poliésteres, cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos (MU *et al*, 2006; ROSSI *et al*, 2012) e o uso do glicerol na produção de gás hidrogênio e etanol, como fontes de energia limpa (ITO *et al*, 2005).

Segundo Gonçalves (2008), a acetilação do glicerol também pode ser uma alternativa do uso do glicerol obtido a partir do Biodiesel. O mono, di, triacetil ésteres tem grandes aplicações industriais. Os derivados de triacetilatos também conhecidos como triacetina, tem aplicações desde cosméticos até aditivos de combustíveis.

Dentre as várias aplicações do glicerol que estão sendo estudadas para o seu aproveitamento, tem-se a utilização do glicerol na produção de biogás a partir de microorganismos (NASCIMENTO, 2008), a utilização como compostagem com outros produtos orgânicos para a produção de adubos (ROBRA *et al*, 2006) e também no desenvolvimento de aditivos para aumentar a qualidade da gasolina . Outro estudo bastante interessante para o seu aproveitamento é fazer polímeros a partir do glicerol residual do Biodiesel, com custos muito baixos.

A síntese de produtos químicos utilizando glicerol como matéria-prima tem sido uma alternativa em crescente desenvolvimento, pois para muitos estudiosos da área, o glicerol agrega um maior valor comercial ao produto final. Dentre algumas modificações químicas, estão as reações de eterificação, esterificação, oxidação e redução (MORITA, 2011).

MOTA (2009) descreve a formação de acetais e cetais a partir da glicerina, esses compostos são substâncias obtidas da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob a ação de catalisadores ácidos. Os cetais e acetais derivados do glicerol têm diversas aplicações, principalmente no uso para aditivos para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina.

MARTIN & RICHTER (2011) relatam a utilização do glicerol adicionando-o ao alimento animal, onde se reduz a emissão de pó e mantém a comida em um estado úmido, influenciando também no sabor do alimento e na sua ingestão.

RAI *et al.*, (2012) sintetizaram o poli(sebacato de glicerol) (PGS), um poliéster preparado pela reação de policondensação entre o glicerol e o ácido sebácico. O PGS é um polímero usado em uma ampla variedade de aplicações biomédicas, por ser bastante flexível e elástico, além de ser um polímero biodegradável. A Figura 4 mostra o esquema representando a reação entre o glicerol e o ácido sebácico, descrita pelos autores.

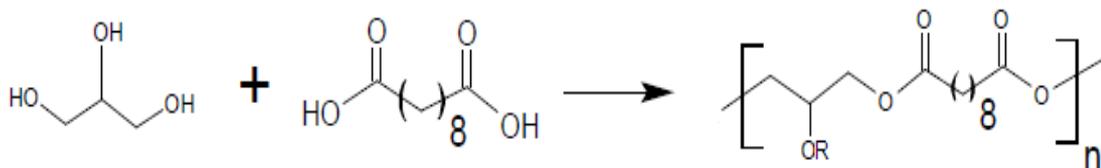


Figura 4: Esquema da reação para a síntese do poli (sebacato de glicerol) (RAI *et al.*, 2012).

Como visto, vários estudos estão sendo realizados para um maior aproveitamento do glicerol, já que a oferta desse subproduto tende a aumentar cada dia mais, devido ao grande aumento de produção de biodiesel. Assim torna-se cada vez mais interessante buscar novas rotas de uso para o glicerol, tornando-o um produto de alto valor agregado.

2.3 ÁCIDO ADÍPICO

O ácido adípico ou ácido hexanodióico é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular C₆H₁₀O₄. É um cristal sólido à temperatura ambiente, branco, inodoro e levemente solúvel em água. A Figura 5 mostra a fórmula estrutural do ácido adípico e a Tabela 5 mostra algumas de suas características físico-químicas.

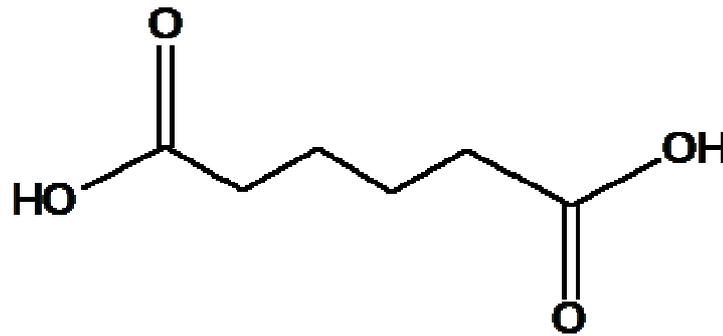


Figura 5: Fórmula estrutural do ácido adípico.

Tabela 5: Propriedades físico-química do ácido adípico.

Densidade	1,36 g/cm ³
Ponto de fusão	154 °C
Ponto de ebulição	337 °C
Ponto de fulgor	232 °C
Índice de refração	1,433
Solubilidade	1,5 g/100 g de água a 20°C

Dentre as principais aplicações do ácido adípico como reagente está à produção de poliuretanas (usadas na fabricação de adesivos, tintas e borrachas), lubrificantes, plastificantes e, principalmente, nylon-6, uma fibra sintética de grande importância no nosso dia-a-dia (usadas em carpetes, roupas, automóveis e tapeçaria). A produção de ácido adípico no mundo é em torno de 2,2 milhões de toneladas anuais, devido a sua alta aplicabilidade. A Figura 6 mostra uma das formas da síntese convencional do ácido adípico, empregada em vários processos industriais. Entretanto, nessa forma de produção pode-se gerar uma série de impactos ambientais na produção do nylon. Primeiramente, o reagente de partida na produção do ácido, o ciclohexano, é obtido através da hidrogenação do benzeno, que por sua vez é um derivado de petróleo altamente tóxico; segundo, o ácido nítrico concentrado utilizado como agente oxidante é altamente corrosivo; terceiro, o uso de substâncias tóxicas como sais de cromo e por último, ocorre à liberação de gases causadores do efeito estufa como N₂O e CO₂ (SATO *et al*, 1998).

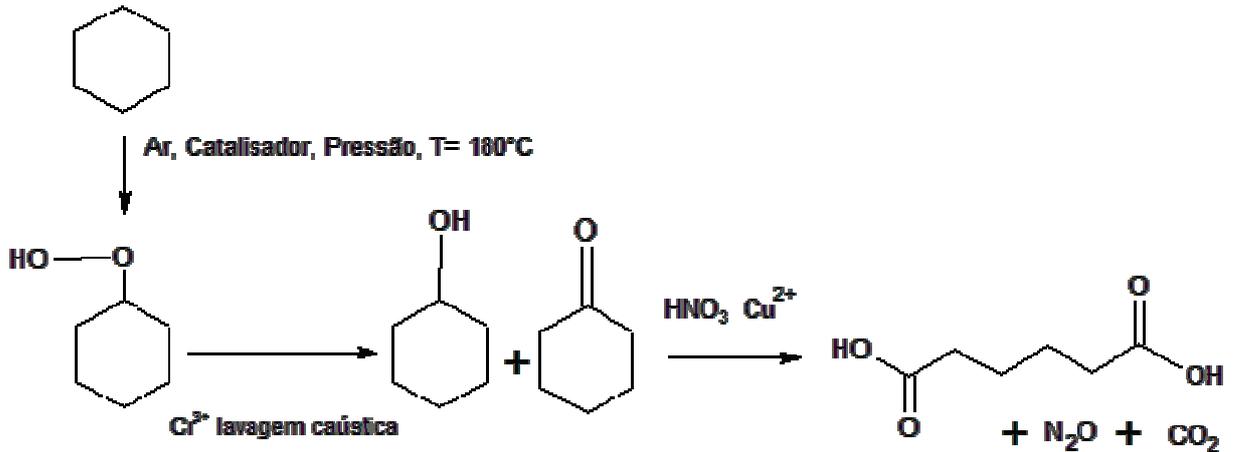


Figura 6: Representação da síntese convencional do ácido adípico. (Adaptado de SATO *et al*, 1998).

Novos estudos ainda buscam uma melhor síntese para o ácido adípico. Há relatos de alguns trabalhos tentando utilizar como oxidantes o oxigênio molecular ou o ar (reagente de baixo custo), catalisadores heterogêneos e fontes renováveis de matéria-prima, como o açúcar (CONSTANTINO e SILVA, 2009).

O ácido adípico é um ácido dicarboxílico, possui dois grupos funcionais carbonila, que pode sofrer reações de polimerização, assim ele pode reagir com outros monômeros como o glicerol dando origem a poliésteres, como descrito por Brioude (2006), na preparação de poliésteres, catalisado por dibutildilaurato de estanho.

2.4 POLICONDENSAÇÃO

A síntese de polímeros realizada por policondensação é um dos métodos mais generalizados no manufaturamento de produtos de alta massa molecular. A ampla aplicabilidade deste método se deve ao fato de abranger uma grande quantidade de monômeros utilizados e na ampla gama de reações químicas, resultando na formação de macromoléculas (KUCHANOV *et al*, 2004).

Segundo Jacobsen e Ray (1992) existem três etapas no processo de policondensação: a pré-polimerização, a polimerização e a etapa final. Sendo a pré-polimerização usada na preparação de polímeros de cadeia curta, a etapa de

polimerização para obtenção de um polímero de massa molecular moderada e a etapa final é usada para reagir o polímero até obter a massa molecular desejada.

Para Ravindranath e Machelkar (1986) há ainda uma quarta etapa, chamada de Polimerização em Estado Sólido (SSP, “Solid State Polymerization”), que é empregada na produção de Politereftalato de etileno (PET). Essa etapa consiste na produção de polímero com alta massa molecular.

A Figura 7 mostra a representação dessas três etapas em um processo de policondensação.

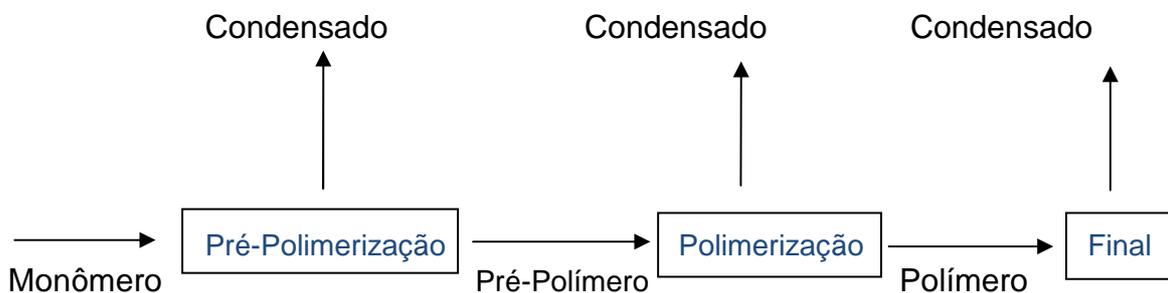


Figura 7: Classificação das três etapas em um processo de policondensação segundo Jacobsen e Ray (1992).

Para KUCHANOV *et al*, (2004), diversas reações podem ocorrer simultaneamente durante uma reação de policondensação, sendo que a principal reação para a propagação de cadeia implica na interação de dois grupos funcionais, que pertencem a diferentes moléculas, resultando na formação de uma nova molécula. Assim, a combinação dessas moléculas (monômeros, oligômeros ou polímeros) resulta na formação de uma molécula e em seguida na extração de um produto de baixa massa molecular, sendo que para a produção de macromoléculas lineares, geralmente são utilizados monômeros bifuncionais.

Para EDLUND e ALBERTSSON (2003) as reações de policondensação para formação de poliésteres se processam a partir de monômeros bifuncionais do tipo AB (hidróxi-ácidos), ou pela combinação bifuncional dos monômeros AA e BB, sendo que essas reações envolvem a formação de água como subproduto. A policondensação de monômeros bifuncionais inclui a esterificação de diácidos e dióis, cloretos diácidos e dióis, e também entre diésteres e dióis. Geralmente a reação de policondensação é uma tarefa mais difícil do que a polimerização em cadeia, uma vez que a massa molecular só pode ser obtida após várias etapas.

KUCHANOV *et al* (2004), cita que monômeros bifuncionais são geralmente usados para preparação de poliésteres lineares. Dependendo do número e do tipo de monômero a policondensação linear pode ser classificada em homopolicondensação, heteropolicondesação e copolicondensação. Sendo que os produtos dos dois primeiros processos são homopolímeros, compreendendo respectivamente, a uma ou duas unidades monoméricas. Os produtos do terceiro processo são copolímeros, com macromoléculas variando em tamanho, composição e microestrutura.

Segundo YOKOZAWA e YOKOYAMA (2003), a policondensação pode ser classificada em duas categorias: polimerização em cadeia e polimerização em etapas. A polimerização em cadeia é iniciada a partir de um monômero e de um iniciador, em seguida, os monômeros reagem com a propagação dos grupos do polímero. Quando há à formação de um produto por policondensação em cadeia, usa-se o termo “chain-growth polycondensation”, policondensação por crescimento em cadeia, que apresenta massa molecular definida e os grupos terminais dos polímeros obtidos são bastante estáveis, como grupos carboxílicos, grupos amino, grupos hidroxílicos.

Os polímeros obtidos por policondensação, não terão somente propriedades físicas diferentes, mas devido à alta distribuição de massa molecular, podem originar diferentes estruturas a partir dos grupos terminais da molécula polimérica. É possível gerar estruturas organizadas na forma de nanoestruturas, tais como copolímeros em bloco, através de forças intermoleculares nos polímeros de condensação. Esse conceito de policondensação por crescimento em cadeia ocorre na biossíntese de muitos materiais poliméricos naturais, que são perfeitas macromoléculas monodispersas e são produzidas pela sucessiva condensação de monômeros com os grupos terminais do polímero, ativadas por enzimas. Como exemplo, o aumento da cadeia peptídica que ocorre no ribossomo, pela condensação do grupo amino do RNA-t com o grupo carbonila do éster ligado com um polipeptídeo do RNA-t, na presença de peptídeo transferase. YOKOZAWA e YOKOYAMA (2003).

Por outro lado, a polimerização em etapa é iniciada pela reação entre os monômeros, e a propagação envolve todos os tipos de oligômeros, bem como a reação desses oligômeros com os próprios monômeros. Assim é difícil controlar a massa molecular do polímero, uma vez que são formados com uma ampla

distribuição de massa molar. A massa molar do polímero na fase inicial da polimerização não aumenta muito, mas na fase final é bastante acelerado.

VOUYIOUKA *et al* (2005), relata como exemplos de policondensação em etapas a síntese de poliésteres e poliamidas, que são importantes polímeros comerciais, amplamente utilizados em diferentes aplicações. Ambos são preparados por uma reação estequiométrica entre reagentes bifuncionais, que é acompanhado pela formação de uma molécula com baixa massa molar. Nessa policondensação há um equilíbrio, como descrito na Figura 8,



Figura 8: Representação genérica da reação de policondensação.

onde P_1 e P_2 são cadeias poliméricas que se combinam para formar P_3 e B é uma molécula pequena que é formada como subproduto, como por exemplo, a formação de água na produção de poliamidas e também glicóis e água como subproduto na formação de poliésteres. Os pré-requisitos para obter um polímero de alta massa molar consiste em manter a estequiometria do grupo final, eliminando o condensado para impedir que ocorra a despolimerização, e conseqüentemente, deslocando o equilíbrio da reação para a direita.

2.5 POLIÉSTER ALIFÁTICO

Poliésteres são moléculas poliméricas lineares contendo grupos ésteres em sua cadeia, geralmente derivados da condensação de um diol com um diácido. Os primeiros poliésteres comerciais obtidos foram às resinas alquídicas, polímeros não lineares, desenvolvidos logo após a Primeira Guerra Mundial, utilizadas para revestimentos de superfície. As primeiras sínteses realizadas com obtenção de moléculas de alta massa molar foram realizadas pelos inventores J. Rex Whinfield e W. Dickson, na Inglaterra, durante os primeiros dias da Segunda Guerra Mundial, eles conseguiram sintetizar o plástico Politereftalato de etileno (PET) (MARK E WHITBY *et al*, 1940). Outros polímeros foram sintetizados por esses inventores

como: poli(1,3- propileno tereftalato), poli(1,4-butileno tereftalato) e poliésteres de etileno glicol.

Segundo ENGEN (2000), para se obter poliésteres com boas propriedades, deve se levar em consideração durante a síntese as seguintes regras:

1. Usar uma estequiometria de forma mais exata possível entre os reagentes para se obter uma alta conversão;
2. Quando houver a necessidade de se controlar a massa molar de um polímero, o uso de monômeros monofuncionais é uma das ferramentas a serem utilizadas;
3. Catálise ácida acelera bastante a reação;
4. Remoção de água durante a reação leva o aumento da massa molar do polímero, com base no Princípio de Le Chatelier.

McCAFFERY (1969) descreve todas as etapas de preparação de um poliéster alifático, usando vários monômeros. Dentre eles estão os ácido adípico, oxálico e sebácico; além de glicóis, como o monoetileno e o propileno glicol, o 1,4 butanodiol, dentre outros.

MOROI *et al* (1999), cita a síntese de dois poliésteres alifáticos, através do método de condensação direta envolvendo fusão dos monômeros, sem o uso de catalisadores. A primeira síntese envolvendo os monômeros ácido adípico e 1,4 butanodiol, e outra síntese com ácido adípico e 1,6 hexametilenodiol. Foram obtidos poliésteres de baixa massa molar.

Existem na literatura alguns trabalhos citando a obtenção de poliésteres a partir do glicerol e diácidos orgânicos, a maior parte envolvendo o uso de processos catalisados por enzimas. Por exemplo, a obtenção de poliésteres e copolímeros de glicerol com ácido adípico, 1,8-octanodiol e ácido succínico, usando lipase como catalisador (IGLESIAS *et al*, 1999; KULSHRESTHA *et al*, 2005; KALLINTERI *et al*, 2005).

A produção mundial de plásticos produzidos por ano é de 110 milhões de toneladas. Sendo que metade dessa produção é descartada, permanecendo por muitas décadas em depósitos de lixo e aterros. Por esse motivo, com o intuito de diminuir essa poluição ambiental, os plásticos recicláveis e/ou biodegradáveis tem

sido alvo de vários pesquisadores. Os poliésteres alifáticos estão entre os polímeros biodegradáveis mais estudados para aplicações médicas. Vários autores consideram como sendo a mais promissora área de materiais para a obtenção de filme e fibras biodegradáveis. A biodegradação de polímeros sólidos é influenciada não somente pela estrutura química do polímero, como por exemplo, a presença de grupos funcionais responsáveis pelo equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico, mas também pela presença altamente ordenada de suas estruturas, podendo levar a uma maior cristalinidade (AHN *et al*, 2001).

Dentre os polímeros que apresentam alta massa molar os poliésteres alifáticos são os polímeros mais suscetíveis a biodegradação, isso ocorre devido à presença dos grupos ésteres hidrolisáveis. Entretanto, não são todos poliésteres alifáticos que sofrem biodegradação, os mais fáceis de serem degradados são os obtidos a partir de monômeros diácidos com um número de carbonos na cadeia variando de 6 a 10. Os diácidos com maior número de carbonos resultam em polímeros com alta massa molar, e conseqüentemente, com melhores propriedades mecânicas, tornando-os mais difíceis de serem biodegradados (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Através dos estudos de MONTAUDO e RIZZARELLI (2000), que trabalharam com uma série de 3 diésteres (oxalato, o adipato e o sabacato de dimetila), reagindo-os com o 1,4- butanodiol, na obtenção de homopoliésteres e copoliésteres foi possível concluir que quanto menor o grau de cristalinidade do polímero, melhor é a biodegradação deste material e que a massa molar do polímero não influencia na biodegradação.

Capítulo 3

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Propõe-se, neste trabalho, sintetizar e caracterizar poliésteres alifáticos a partir do glicerol e ácido adípico, em diferentes proporções molares, usando como catalisadores ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), cloreto de estanho (SnCl_2) e mistura ADBS/ SnCl_2 , a pressão atmosférica e reduzida.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar poliésteres alifáticos usando diferentes condições de síntese: variar a proporção molar dos monômeros e dos catalisadores (SnCl_2 e ADBS), e o uso de pressão atmosférica e reduzida.
- Verificar a solubilidade e/ou a reticulação dos poliésteres em diferentes solventes, conforme encontrado na literatura: água, hexano, clorofórmio, tetrahidrofurano (THF), *n*-metil pirrolidona (NMP), metil-etil-cetona (MEK) e dimetilsulfóxido (DMSO).
- Realizar teste de estabilidade ambiental;
- Caracterizar as amostras através da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região infravermelho médio (FTIR);
- Verificar a estabilidade térmica dos materiais através da técnica de análise termogravimétrica (TGA);
- Prever a fórmula mínima das amostras através da técnica de Análise Elementar;
- Propor a estrutura molecular do poliéster através da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono-13 (RMN ^{13}C).

Capítulo 4
Metodología Experimental

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes e equipamentos utilizados nas sínteses e caracterização dos poliésteres estão listados na Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente.

Tabela 6: Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Grau de Pureza
Glicerina	$C_3H_8O_3$	Cromoline – 99,5%
Ácido Adípico	$C_6H_{10}O_4$	Vetec – 99,8%
Cloreto de Estanho	$SnCl_2$	Vetec – 95,0%
Acido dodecilbenzeno sulfônico	$C_{18}H_{30}SO_3$	Cromoline – 90,0%

Tabela 7: Marca e modelo dos equipamentos.

Equipamento	Marca	Modelo	Instituição
Aparelho de Análise Térmica (TGA)	Shimadzu	DTG – 60H	UFG
Espectrômetro de Infravermelho	Perkin Elmer	Spectrum 400	UFG
Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear	Bruker	DRX	UFSCar
Aparelho de Análise Elementar	Thermo Scientific	Flash 2000 Organic Elemental Analyzer	UFG
Estufa à vácuo	Marconi	MA030	UEG
Bomba de vácuo	Eos Value	VE 2100D	UEG
Unidade de Refrigeração de água	Tecnal	TE-183	UEG
Chapa de aquecimento e agitação	Fisatom	752A	UEG

4.2 SÍNTESE DOS POLIÉSTERES

A síntese para obtenção dos poliésteres foi conduzida pelo processo descrito por McCaffery (1969) denominado “polymer melt”, que consiste na fusão dos monômeros sem adição de qualquer solvente, através da reação de policondensação.

Foram realizadas 16 sínteses, variando a proporção molar dos monômeros (glicerol e ácido adípico), o catalisador (SnCl_2 e ADBS, na proporção de 1,0% em relação à massa de ácido adípico) e a pressão (ambiente e reduzida), conforme Tabela 8.

Tabela 8: Condições da síntese dos poliésteres.

Amostra	Razão Molar GLI:AAD	Catalisador	Condição de Pressão
S₁	1:1	-	Atmosférica
S₂	1:1	SnCl_2	Atmosférica
S₃	1:1	ADBS	Atmosférica
S₄	1:1	$\text{SnCl}_2/\text{ADBS}$	Atmosférica
S₅	1:1	-	Reduzida
S₆	1:1	SnCl_2	Reduzida
S₇	1: 1,5	SnCl_2	Reduzida
S₈	1:2	SnCl_2	Reduzida
S₉	1:1	ADBS	Reduzida
S₁₀	1:2	ADBS	Reduzida
S₁₁	1: 1,5	ADBS	Reduzida
S₁₂	1:1	$\text{SnCl}_2/\text{ADBS}$	Reduzida
S₁₃	1: 1,5	$\text{SnCl}_2/\text{ADBS}$	Reduzida
S₁₄	1:2	$\text{SnCl}_2/\text{ADBS}$	Reduzida
S₁₅	2:1	ADBS	Reduzida
S₁₆	2:1	SnCl_2	Reduzida

Os monômeros foram adicionados a um reator de vidro tipo Kettle de 1L sob aquecimento em banho de óleo e agitação magnética constante. Em uma das extremidades do reator foi conectado um tubo de Dean Stark e neste acoplado um condensador com o objetivo de coletar o subproduto proveniente da reação de policondensação. O sistema reacional foi mantido a uma pressão reduzida de

aproximadamente 50 mmHg. A temperatura máxima atingida durante as sínteses variaram de 170 a 200°C.

A Figura 9 mostra a fotografia do sistema utilizado para obtenção dos poliésteres.



Figura 9: Fotografia do sistema utilizado para as sínteses.

4.3 SOLUBILIDADE

Com o objetivo de solubilizar e/ou verificar se os poliésteres possuem reticulação entre as cadeias poliméricas as amostras obtidas nas sínteses foram submetidas a testes quantitativos de solubilidade em diversos solventes (Água, Hexano, Clorofórmio, THF, NMP e MEK). Cerca de 2,5g de amostra em 50mL de solvente foram colocados em um erlenmeyer de 100mL, sob agitação magnética, durante 48 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas e secas a 100°C por 36 horas e pesadas. O critério utilizado para a solubilidade foi à observação macroscópica da solução e a diferença de massa.

4.4 TESTE DE ESTABILIDADE AMBIENTAL

A degradação de um polímero pode ser caracterizada através da alteração de alguma propriedade física ou química de interesse. Segundo DE PAOLI (2008) existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, entre elas: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.

A degradação de um polímero é um processo, geralmente irreversível, ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de suas propriedades. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos. Dentre os vários tipos de degradação de uma cadeia polimérica, vale ressaltar o processo de hidrólise, na qual a reação resultante é o processo inverso de uma reação de policondensação, onde as ligações ésteres ou amidas são rompidas regenerando o ácido dicarboxílico e o álcool ou amida (DE PAOLI, 2008).

As reações de hidrólise são aceleradas em meio ácido, ambiente úmido e altas temperaturas. É basicamente a reação entre uma molécula de água e determinado grupo químico, com rompimento da ligação e adição de oxigênio e hidroxila a cada um dos grupos restantes (DE PAOLI, 2008).

Propriedades como a solubilidade e reticulação de polímeros são influenciados por fatores como, por exemplo, a temperatura de síntese, natureza química do solvente e soluto, a massa molar e o grau de cristalinidade do polímero (DE PAOLI, 2008).

Polímeros com ligações cruzadas ou reticuladas são polímeros que possuem cadeias lineares adjacentes ligadas umas as outras, em várias posições por ligações covalentes. Estas ligações, não reversíveis, são obtidas durante a síntese do polímero a altas temperaturas e são encontradas em muitos materiais elásticos com características de borracha. A formação de retículo, devido às ligações cruzadas entre moléculas, impede o deslizamento das cadeias umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel (DE PAOLI, 2008).

A estrutura química da matriz polimérica, a qual está ligada diretamente a natureza química dos monômeros e quantidade molar dos agentes de reticulação

são parâmetros importantes que determina as propriedades dos materiais reticulados. Através do controle desses fatores é possível controlar algumas características dos materiais como, por exemplo, a polaridade e resistência mecânica (MORITA, 2011).

A inserção de moléculas do solvente nos sítios reticulares acarreta no aumento da energia livre devido à deformação elástica da rede polimérica, o que ocorre com o aumento de volume, processo conhecido como intumescimento. Essa capacidade de intumescimento depende de alguns fatores como o grau de reticulação do polímero, do volume molecular do solvente e da energia de coesão entre solvente e segmentos de cadeia do polímero. Devido à deformação elástica da rede e da energia de coesão, o processo de intumescimento pode ocorrer com ruptura de segmentos dos retículos ou pela solubilização de moléculas que durante o processo de reticulação ficaram aprisionadas nos sítios reticulares. Isso pode dificultar a determinação exata da quantidade de monômero incorporada pela matriz polimérica, por métodos que utilizem medidas de variação de massa (ARAUJO, 2001).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLIÉSTERES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo à região do infravermelho médio. Esta técnica foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presente nas amostras obtidas.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A comportamento térmico dos materiais poliméricos foi avaliado utilizando um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de 25 a 800°C em suporte de amostra de Platina usando $20 \pm 3 \text{ mg}$ das amostras.

4.7 ANÁLISE ELEMENTAR

O conhecimento químico da análise elementar de um composto é particularmente útil para determinar a fórmula empírica do composto. A fórmula empírica corresponde a menor porção, em termos de quantidade de substância entre os elementos de um composto. Para a determinação de carbono, hidrogênio, e conseqüentemente, de oxigênio foi utilizado um aparelho Flash 2000 Organic Elemental Analyzer da marca Thermo Scientific, da Universidade Federal de Goiás.

4.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^1H) E (RMN ^{13}C)

Após a realização da Análise Elementar buscou-se elucidar as possíveis estruturas do poliéster através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C . A caracterização das amostras foi realizada no espectrômetro de RMN Bruker, operando a 400 e 200 MHz para núcleo de hidrogênio (^1H) e de carbono (^{13}C), respectivamente. Como referência interna foi utilizado tetrametilsilano (TMS).

Capítulo 5
Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS POLIÉSTERES

Na Tabela 9, estão descritas todas as amostras que foram sintetizadas e as condições de síntese.

Tabela 9: Amostras sintetizadas e condições de síntese.

Amostra	Razão Molar (GLI:AAD)	Catalisador	Condição de Pressão	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)
S ₁	1:1	-	Atmosférica	200	40
S ₂	1:1	SnCl ₂	Atmosférica	200	26
S ₃	1:1	ADBS	Atmosférica	175	23
S ₄	1:1	SnCl ₂ /ADBS	Atmosférica	175	21
S ₅	1:1	-	Reduzida	180	8
S ₆	1:1	SnCl ₂	Reduzida	170	4
S ₇	1: 1,5	SnCl ₂	Reduzida	175	4,5
S ₈	1:2	SnCl ₂	Reduzida	170	5,0
S ₉	1:1	ADBS	Reduzida	175	3,0
S ₁₀	1:2	ADBS	Reduzida	175	3,7
S ₁₁	1: 1,5	ADBS	Reduzida	170	3,3
S ₁₂	1:1	SnCl ₂ /ADBS	Reduzida	170	4,25
S ₁₃	1: 1,5	SnCl ₂ /ADBS	Reduzida	170	5,0
S ₁₄	1:2	SnCl ₂ /ADBS	Reduzida	170	7,0
S ₁₅	2:1	ADBS	Reduzida	180	8,0
S ₁₆	2:1	SnCl ₂	Reduzida	180	15,0

Nas sínteses de razão equimolar 1:1 dos monômeros partiu-se de 25 mL de glicerol e 49,979 g de ácido adípico. Nas sínteses com excesso de um dos monômeros as massas utilizadas foram calculadas através de cálculos estequiométricos. O tempo de reação para todas as sínteses foi monitorado a partir do início da destilação, quando o sistema estava homogêneo e incolor, e a temperatura em torno de 130 °C.

Para evitar que a água produzida durante a reação de policondensação retorne ao frasco de Kettle e, conseqüentemente, desloque a reação no sentido dos

monômeros foi utilizado um condensador, unidade de refrigeração de água e um tubo de Dean Stark, para coletar a água proveniente da reação.

Durante as sínteses observou-se, com o decorrer da reação, o aumento da viscosidade do meio, dificultando a agitação e levando à formação de pontos superaquecidos.

Inicialmente as primeiras sínteses (S_1 , S_2 , S_3 , S_4) de razão molar GLI/AAD 1:1 dos poliésteres foi realizada sob pressão atmosférica. Para verificar a influência ou não do catalisador, a primeira síntese realizada (S_1) foi sem o uso de catalisador. A temperatura máxima atingida foi de 200°C e o tempo total de síntese foi de 40 horas, determinado com base no monitoramento do volume de água no frasco de Dean Stark graduado. Após o fim do aquecimento obteve-se um sólido com aspecto borrachoso de cor marrom claro (Figura 10). A substância destilada apresentou cheiro forte e irritante. Baseando-se no alto tempo de reação e na temperatura elevada observada na síntese, conclui-se que sem o uso de catalisador a polimerização se torna muita lenta.



Figura 10: Fotografia do material obtido em S_1 .

Na tentativa de diminuir o tempo de retenção realizou-se outra síntese (S_2), utilizando com catalisador SnCl_2 . Após 26 horas de síntese com aquecimento a 200 °C foi obtido material com aspecto borrachoso de cor marrom escuro, apresentando o mesmo aspecto borrachoso obtido em S_1 (Figura 11).



Figura 11: Fotografia do material obtido em S₂.

Em seguida realizaram-se outras duas sínteses, S₃ e S₄, utilizando como catalisador ADBS e mistura SnCl₂/ADBS, respectivamente. A temperatura máxima para ambas as sínteses foi de 175°C. Foram obtidos materiais com aspecto borrachoso e não pegajoso.

Esse alto tempo de polimerização para as amostras obtidas a pressão atmosférica se torna inviável para uma futura aplicação industrial, com o objetivo de diminuir o tempo de reação, as demais sínteses (S₅ à S₁₆) foi realizada sob pressão reduzida (50 mmHg).

Levando em consideração as condições de síntese (temperatura, pressão reduzida, catalisador e tempo de reação) e os produtos formados, os poliésteres obtidos a partir da mistura equimolares de GLI/AAD foram os que apresentaram melhores resultados, sendo obtidas amostras com boa consistência sólida (não pegajoso) e de aspecto borrachoso. Os poliésteres obtidos com diferentes razões molares GLI/AAD apresentaram aspecto de cera, com exceção das amostras obtidas com excesso de glicerina, sínteses S₁₅ e S₁₆, que apresentaram a maior rigidez de todas as amostras obtidas. Vale ressaltar que essas duas sínteses obtiveram o maior tempo de reação, 8 e 15 horas, respectivamente. Observou-se também que as sínteses sob pressão reduzida e utilizando ADBS como catalisador foram as sínteses que apresentaram os menores tempos de reação.

Com os resultados obtidos foi possível observar que quanto maior a quantidade de glicerina mais borrachoso se torna o material. Foi possível verificar nas amostras obtidas em S₁ e S₅ que a polimerização ocorre mesmo sem a adição de catalisador e em pressão atmosférica, apesar do tempo de reação ter sido maior comparado com as demais. Por fim, foi possível verificar a diminuição significativa no tempo de reação nos poliésteres obtidos a partir das sínteses realizadas a pressão reduzida e com catalisador.

5.2 SOLUBILIDADE

O teste de solubilidade em diferentes solventes foi realizado com a tentativa de solubilizar e/ou verificar a formação de ligações cruzadas nas amostras de poliéster. Para verificar a solubilidade da amostra foi utilizado somente o poliéster obtido de razão molar Glicerina: Ácido Adípico (1:1). As amostras foram mantidas sob agitação magnética constante por 48 horas nos seguintes solventes: Água, Hexano, Clorofórmio, THF, NMP, MEK e DMSO, totalizando 7 ensaios. Em seguida as amostras foram filtradas, secas a 100°C por 36 horas e pesadas para verificar a diferença de massa. A Tabela 10 mostra os resultados do teste de solubilidades em diferentes solventes.

Tabela 10: Amostra S₅ submetida ao teste de solubilidade em diferentes solventes.

Solvente	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença de massa (g)	Resultado	Aspecto final do polímero
H ₂ O	2,502	2,495	+ 0,007	insolúvel	inalterado
Hexano	2,490	2,485	+ 0,005	insolúvel	inalterado
Clorofórmio	2,486	2,682	- 0,196	insolúvel	intumesce
THF	2,509	2,317	+ 0,092	insolúvel	fragmentado
MEK	2,490	2,586	- 0,107	insolúvel	intumesce
NMP	2,503	2,659	- 0,156	insolúvel	intumesce
DMSO	2,497	1,680	+ 0,817	levemente solúvel	inalterado

Levando-se em consideração a variação de massa e a turbidez dos solventes, após a filtração e secagem verificou-se que todas as amostras foram

insolúveis nos solventes testados, com exceção ao solvente DMSO na qual a amostra mostrou-se levemente solúvel, como pode ser observado pela maior variação de massa entre todas os solventes do ensaio. O solvente Clorofórmio, MEK e NMP apresentaram interação com o polímero, ocorrendo à penetração do solvente no polímero rompendo ligações que provocaram o aumento no volume da amostra, processo denominado de intumescimento. Essa capacidade de intumescimento dependerá do grau de reticulação do polímero, que por sua vez determinará o volume dos sítios reticulares. Em geral todas as amostras mostraram-se inalteradas após a secagem, mantendo seu aspecto pegajoso e borrachoso.

Portanto, foi possível verificar após o teste de solubilidade que os poliésteres foram insolúveis nos solventes testados, comportamento este característico de polímero reticulado.

5.3 TESTE DE ESTABILIDADE AMBIENTAL

As amostras obtidas foram colocadas em placa de petri e expostas em condições de umidade e temperatura ambiente, sendo monitoradas visualmente por 20 dias, para verificar uma possível degradação ambiental dos poliésteres.

A Tabela 11 lista as amostras que foram submetidas ao teste de degradação. Cerca de 2,0 mg de cada amostra, foram colocadas em placa de petri e expostas a condições de temperatura (média de 28°C) e umidade em torno de 61%, por 20 dias para verificar alterações em suas propriedades físicas, sendo observadas diariamente.

Tabela 11: Amostras submetidas ao teste de degradação.

Amostra	Razão Molar GLI:AAD	Catalisador da síntese
S₅	1:1	-
S₆	1:1	SnCl ₂
S₇	1: 1,5	SnCl ₂
S₈	1:2	SnCl ₂
S₉	1:1	ADBS
S₁₀	1:2	ADBS
S₁₁	1: 1,5	ADBS
S₁₂	1:1	SnCl ₂ /ADBS
S₁₃	1: 1,5	SnCl ₂ /ADBS
S₁₄	1:2	SnCl ₂ /ADBS
S₁₅	2:1	ADBS

Após 5 dias verificou-se que as amostras sintetizadas somente com ADBS como catalisador (S_9 , S_{10} , S_{11} e S_{15}) que inicialmente tinham aspecto sólido tornaram-se lentamente um líquido viscoso, mudança essa atribuída possivelmente a hidrólise ácida dos grupamentos ésteres. As amostras S_{12} , S_{13} e S_{14} tornaram-se líquido viscosos após 8 dias e as amostras S_6 , S_7 e S_8 após 11 dias. Já a síntese realizada sem catalisador (S_5), foi a amostra que obteve maior tempo de estabilidade, 15 dias. A alta umidade do ambiente desloca o equilíbrio da reação no sentido da hidrólise, uma diminuição da umidade, provocada pelo aquecimento da amostra hidrolisada, desloca o equilíbrio da reação no sentido da polimerização, uma vez que a policondensação e a hidrólise ocorrem em equilíbrio químico. A Figura 12 e 13 mostram, respectivamente, as fotografias das amostras expostas a temperatura e umidade ambientes no 1° e no 15° dia.

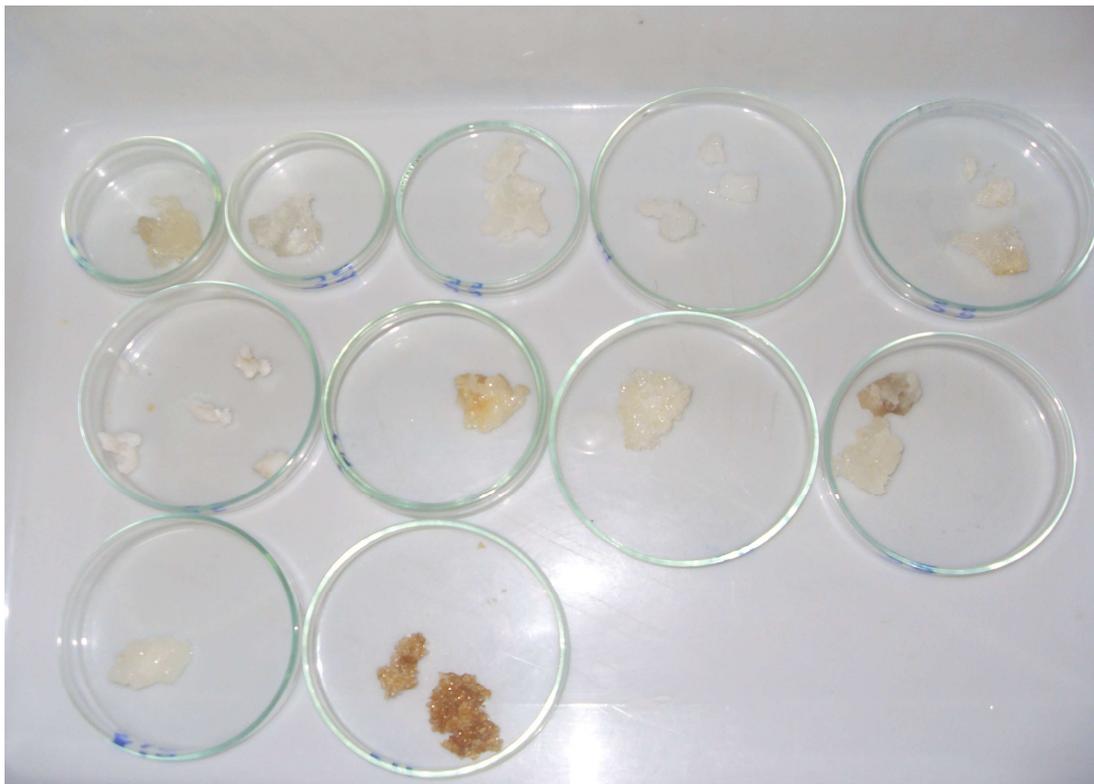


Figura 12: Fotografia das amostras expostas a condições de temperatura e umidade ambiente, no 1° dia.



Figura 13: Fotografia das amostras expostas a condições de temperatura e umidade ambiente, no 15º dia.

As amostras obtidas com excesso de AAD que apresentaram aspecto de cera tiveram uma degradação mais lenta comparadas as sínteses obtidas de razão molar 1:1, provavelmente pelo excesso de grupos terminais carbonila presentes na cadeia polimérica, dificultando a hidrólise ácida. Sendo assim, foi possível constatar que todas as amostras se degradaram, sendo que aquelas obtidas com ADBS como catalisador se degradam mais rapidamente, evidenciando a hidrólise ácida dos grupos ésteres.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLIÉSTERES POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para efeito de comparação, inicialmente foram obtidos os espectros de infravermelho (FTIR) dos monômeros glicerina e ácido adípico, Figura 14 e 15, respectivamente, mostrando a diferença entre esses espectros e o espectro dos poliésteres.

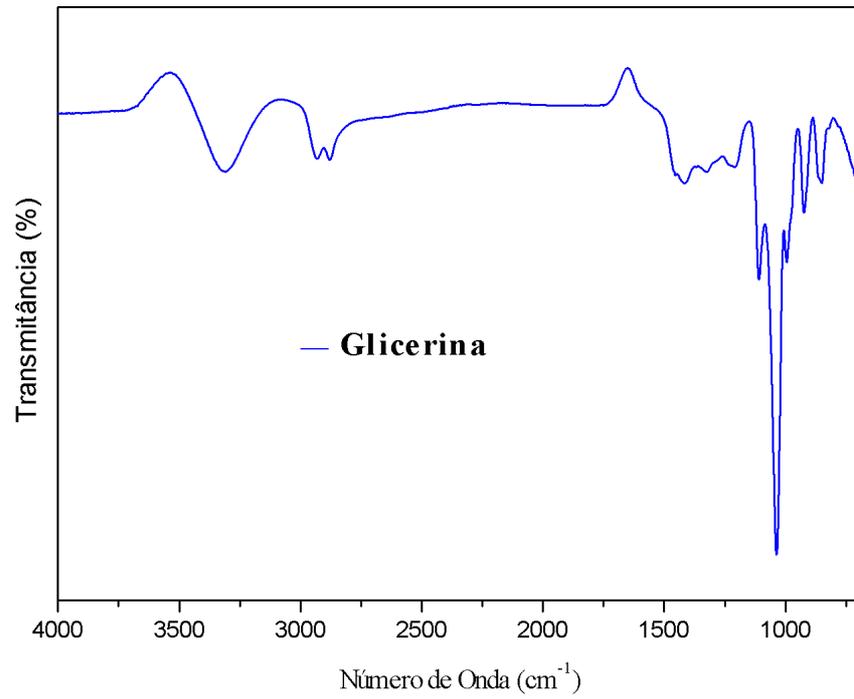


Figura 14: Espectro na região do infravermelho da glicerina.

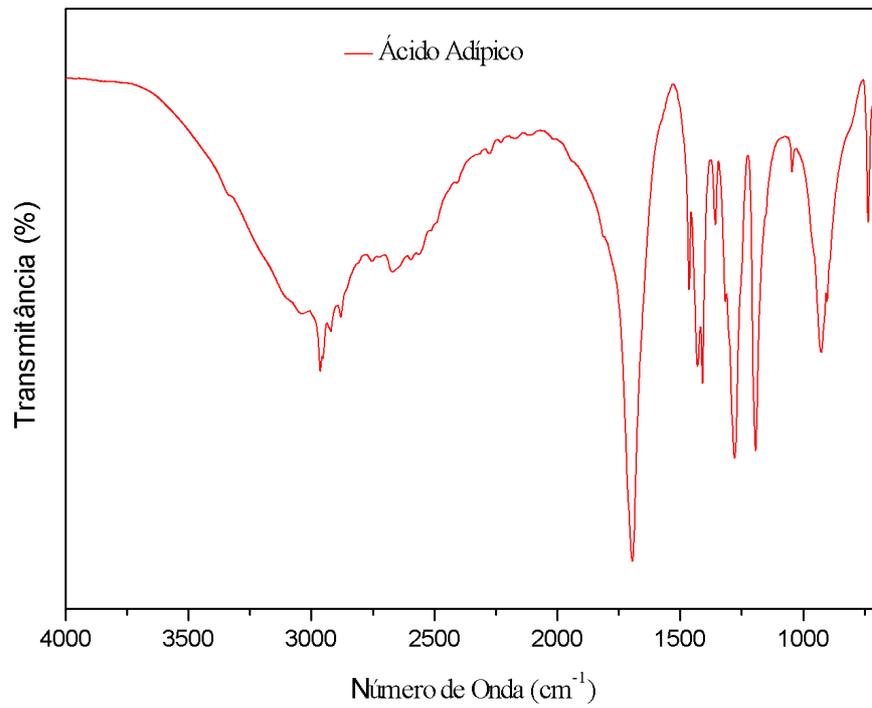


Figura 15: Espectro na região do infravermelho do ácido adípico.

As figuras 16, 17 e 18 mostram os espectros de infravermelho (FTIR) das amostras obtidas nas sínteses. O espectro de infravermelho da amostra S₅ foi sobreposto juntamente com outros espectros para comparar os poliésteres obtidos com catalisador e sem catalisador.

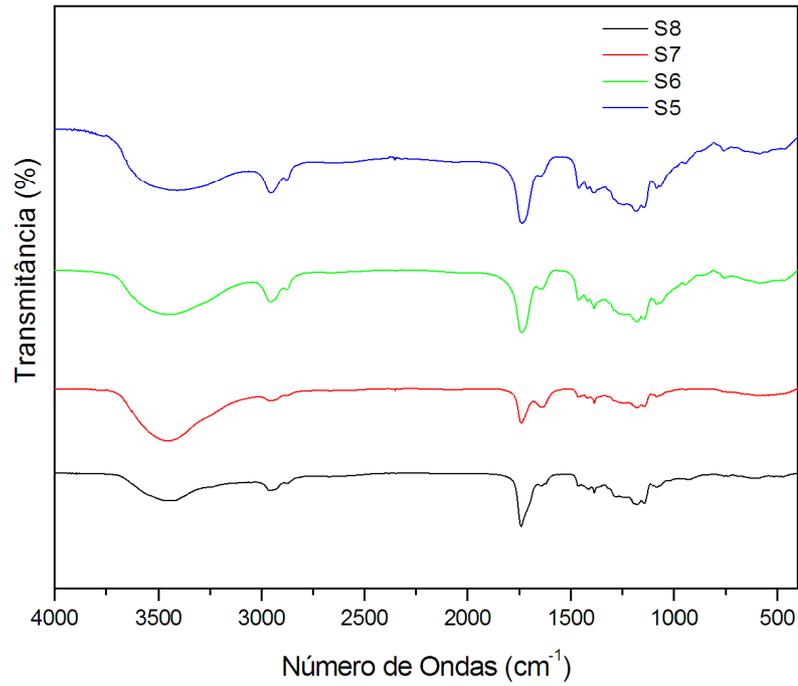


Figura 16: Espectro na região do infravermelho das amostras S₅, S₆, S₇ e S₈, obtidas por transmitância em pastilha de KBr.

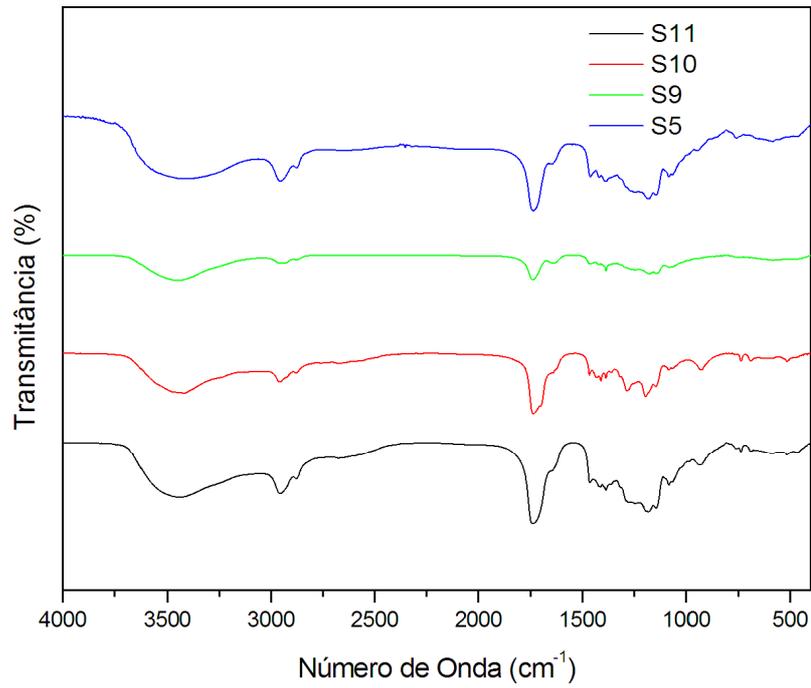


Figura 17: Espectro na região do infravermelho das amostras S₅, S₉, S₁₀ e S₁₁, obtidas por transmitância em pastilha de KBr.

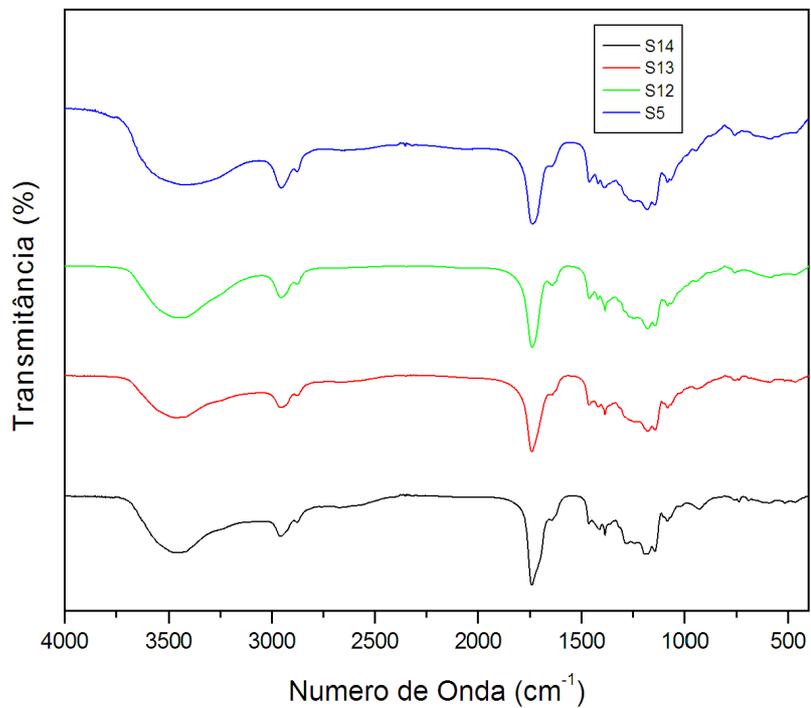


Figura 18: Espectro na região do infravermelho das amostras S₅, S₁₂, S₁₃ e S₁₄, obtidas por transmitância em pastilha de KBr.

A Tabela 12 apresenta a correlação entre os grupos funcionais e suas respectivas bandas de absorção.

Tabela 12: Correlação de número de ondas (cm^{-1}) e os grupos funcionais das amostras sintetizadas.

Número de ondas (cm^{-1})	Grupo Funcional
3.413	Estiramento de O–H
2.945 e 2.860	Estiramento axial de –C–H
1.740	Estiramento de –C=O de ésteres
1.467	Deformação angular CH_2
1.176	Estiramento C–O de éster

Analisando-se os espectros observa-se que as bandas de absorção característica de poliésteres foram confirmadas. A primeira banda na região de 1.741 cm^{-1} de alta intensidade e a segunda banda na região de 1.176 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao estiramento do grupo éster C=O e C–O, confirmando a polimerização (TANG *et al.*, 2006).

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação térmica de polímeros, na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A exposição da amostra a temperatura elevada pode alterar a estrutura química do polímero e, por conseqüência, as propriedades físicas dos materiais, caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias principal e lateral. Essa alteração na estrutura do polímero pode ser evidenciada pela diminuição da massa com evolução de produtos voláteis (CANEVAROLO, 2004).

A Tabela 13 mostra as amostras submetidas à Análise Termogravimétrica.

Tabela 13: Amostras submetidas à análise termogravimétrica.

Amostra	Razão Molar GLI:AAD	Catalisador da síntese
S₅	1:1	-
S₆	1:1	SnCl ₂
S₇	1: 1,5	SnCl ₂
S₈	1:2	SnCl ₂
S₉	1:1	ADBS
S₁₀	1:2	ADBS
S₁₁	1: 1,5	ADBS
S₁₂	1:1	SnCl ₂ /ADBS
S₁₃	1: 1,5	SnCl ₂ /ADBS
S₁₄	1:2	SnCl ₂ /ADBS

As figuras 19, 20 e 21 mostram as curvas termogravimétricas para as amostras de poliésteres obtidas em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min., no intervalo de 25 a 800 °C. Com o objetivo de verificar a interferência do uso de catalisador nas sínteses e as diferentes razões molares entre os monômeros na obtenção dos poliésteres, foi realizada a comparação do poliéster obtido sem catalisador (S₅) de razão molar glicerina/acido adípico 1:1 com os demais poliésteres obtidos em diferentes proporções estequiométricas e diferentes catalisadores.

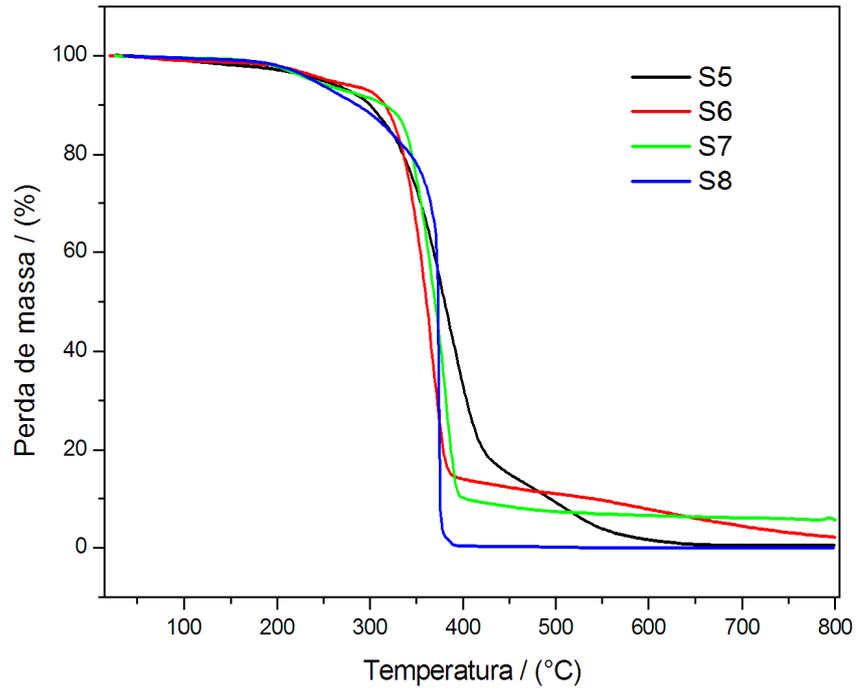


Figura 19: Curvas de TGA dos poliésteres S₅, S₆, S₇ e S₈.

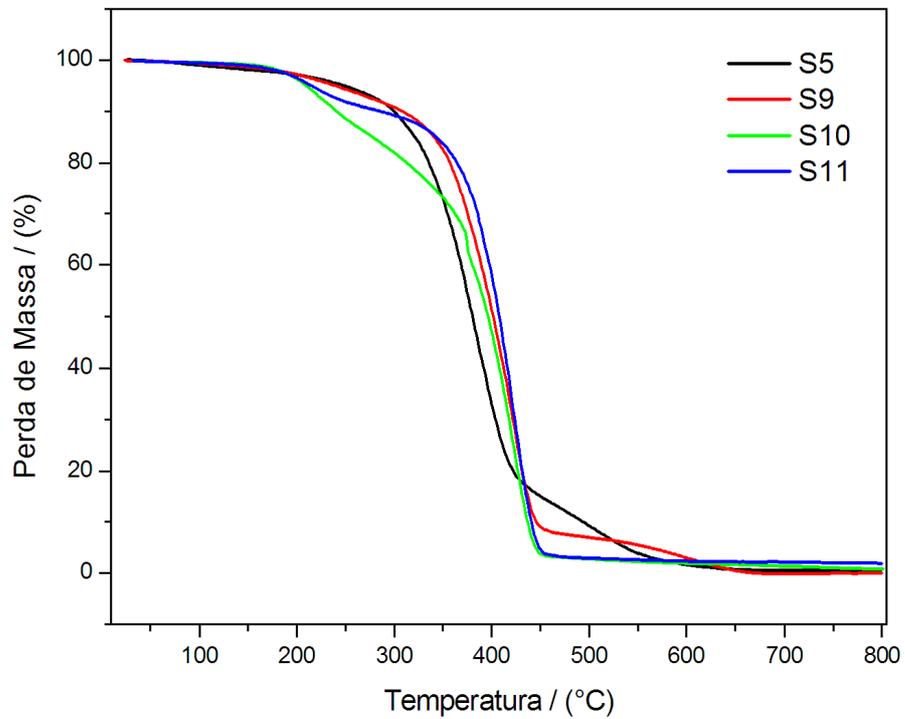


Figura 20: Curvas de TGA dos poliésteres S₅, S₉, S₁₀ e S₁₁.

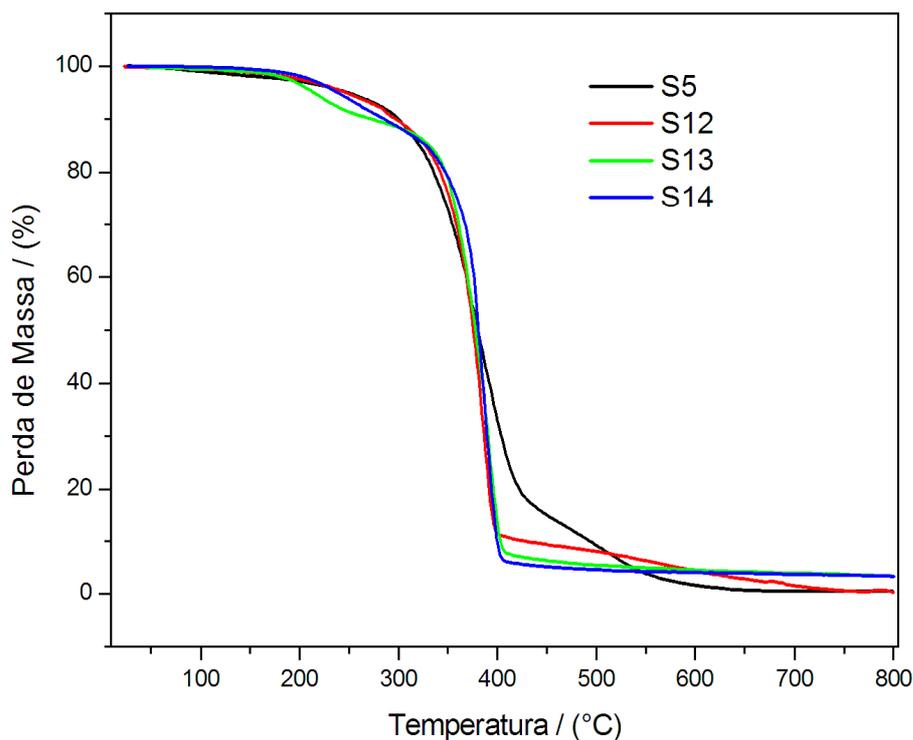


Figura 21: Curvas de TGA dos poliésteres S₅, S₁₂, S₁₃ e S₁₄.

As curvas termogravimétricas de todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes. Observa-se inicialmente que nenhuma das amostras apresentou perda de massa em torno de 100°C, indicando que não há água proveniente do processo de esterificação dos monômeros, ou seja, houve a remoção completa de água durante a reação de policondensação, caracterizando a polimerização dos monômeros. A amostra S₅ apresentou duas etapas de perda de massa, a primeira com uma perda de 78% entre 225 e 425°C atribuída à decomposição das cadeias do polímero e a segunda perda de massa de 21,5% entre 415 e 620°C.

As amostras S₆, S₇ e S₈ catalisadas por SnCl₂ tiveram uma única etapa de perda de massa entre 210 e 390°C. Vale ressaltar que a amostra S₈ apresentou perda de massa de 100% da amostra.

Nas amostras utilizando somente ABDS como catalisador observou-se duas etapas de perda de massa. Para a amostra S₉ de razão molar 1:1 (GLI/AAD), a primeira etapa de 90% de perda de massa ocorreu entre 210 e 455°C e a segunda entre 455 a 667°C, correspondendo a 7% de perda de massa. Já para a amostra

S₁₀ a primeira etapa de perda de massa de 33% da amostra ocorreu entre 200 e 350°C. A segunda perda de massa que corresponde a 64% ocorreu entre 350°C e 450°C atribuída à decomposição da cadeia do poliéster. A amostra S₁₁ apresentou uma perda de massa inicial de 12% entre 200 e 300°C e perda de massa de 88% entre 300 e 450°C.

As amostras utilizando a mistura ADBS/SnCl₂ como catalisador apresentaram uma única etapa de perda de massa para S₁₂ e S₁₄, com perda de 85% e 90%, respectivamente, entre 210 e 400°C. A amostra S₁₃ apresentou duas etapas de perda de massa distintas, semelhantes à amostra S₇ de razão molar dos monômeros de 1: 1,5 (GLI/AAD). A primeira perda de massa 13% entre 200 e 300°C e a segunda perda de massa de 80% atribuídas à decomposição das cadeias do polímero.

De uma forma em geral, foi possível verificar através do comportamento térmico que a taxa de maior perda de massa em todas as amostras ocorrem entre 200 e 400°C. As amostras obtidas com ADBS como catalisador possivelmente possuem um maior grau de reticulação, pois foi necessária uma temperatura maior para se decomporem, havendo uma perda de massa de quase 100% da massa total. Verificou-se também que as amostras obtidas com excesso de ácido adípico (S₇, S₁₁ e S₁₃) apresentaram uma perda de massa inicial semelhante, causada possivelmente pelo excesso de ácido adípico livre nos retículos.

5.6 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR (CHN)

A técnica de análise elementar converte os elementos de interesse em moléculas gasosas, baseando-se na oxidação dos compostos orgânicos em alta temperatura. Sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio, as amostras são oxidadas a 900°C. Em seguida os produtos são arrastados com um fluxo de hélio através de um forno a 750°C, no qual o óxido de nitrogênio é reduzido a N₂ e o oxigênio não utilizado é removido. Após a mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio são conduzidos a um detector onde as quantidades de gases de CO₂, H₂O e N₂ são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através

das leituras registradas no detector calculam-se as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na composição do material (BORGES, 2011).

Com o objetivo de prever a estrutura mais provável dos poliésteres sintetizados a partir da fórmula mínima, realizou-se a Análise Elementar de CHN para determinar as porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e oxigênio. O aparelho foi padronizado antes das leituras e como padrão de referência foi utilizado acetanilida (C= 71,089%, H= 6,710%, N= 10,359%).

A Tabela 14 mostra os poliésteres submetidos ao teste, o teor em porcentagem de cada elemento químico, a quantidade em mols e a fórmula mínima.

Tabela 14: Amostras submetidas à Análise Elementar e suas respectivas fórmula mínima.

Amostra	C(%)	H(%)	O(%)	C (mols)	H (mols)	O (mols)	Fórmula Mínima
S₅	53,55	6,90	39,55	4,4587	6,8452	2,4720	C₉H₁₄O₅
S₆	52,47	6,80	40,73	4,3688	6,7460	2,5457	C₁₀H₁₆O₆
S₈	53,37	6,65	39,98	4,4437	6,5972	2,4989	C₉H₁₄O₅
S₉	60,42	7,87	31,29	5,0308	7,8074	1,9819	C₁₀H₁₆O₄
S₁₀	52,12	6,89	40,99	4,3397	6,8353	2,5620	C₁₀H₁₆O₆
S₁₂	54,09	7,04	38,87	4,5037	6,9841	2,4295	C₉H₁₄O₅
S₁₄	53,52	6,93	39,55	4,4562	6,8750	2,4720	C₉H₁₄O₅
S₁₅	52,46	6,90	40,64	4,3680	6,8452	2,5401	C₁₂H₁₉O₇
S₁₆	52,47	7,00	40,53	4,3688	6,8849	2,5332	C₁₂H₁₉O₇

Após a análise das composições elementares dos poliésteres observou-se a presença de diferentes fórmulas mínimas, indicando que a estrutura final dos polímeros pode admitir diferentes combinações, levando em consideração a natureza dos grupos terminais, o excesso em massa de um dos monômeros e a presença do catalisador.

Os poliésteres obtidos na razão molar glicerol: ácido adípico (2:1) referentes às sínteses S₁₅ e S₁₆ apresentaram os maiores índices estequiométricos entre todos

os polímeros analisados, isso se deve possivelmente ao maior número de sítios hidroxilas reacional, gerando conseqüentemente poliésteres de alta massa molecular.

5.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ^1H) E (RMN ^{13}C)

Inicialmente foi realizado o espectro de RMN ^1H e ^{13}C dos reagentes de partida, glicerol e ácido adípico. Analisando o espectro de RMN ^1H do glicerol (Figura 22), observam-se sinais com deslocamento em δ 3,18 correspondente aos H(D), δ 3,34 aos H(C), δ 3,38 aos H(B) e δ 4,14 aos H(A).

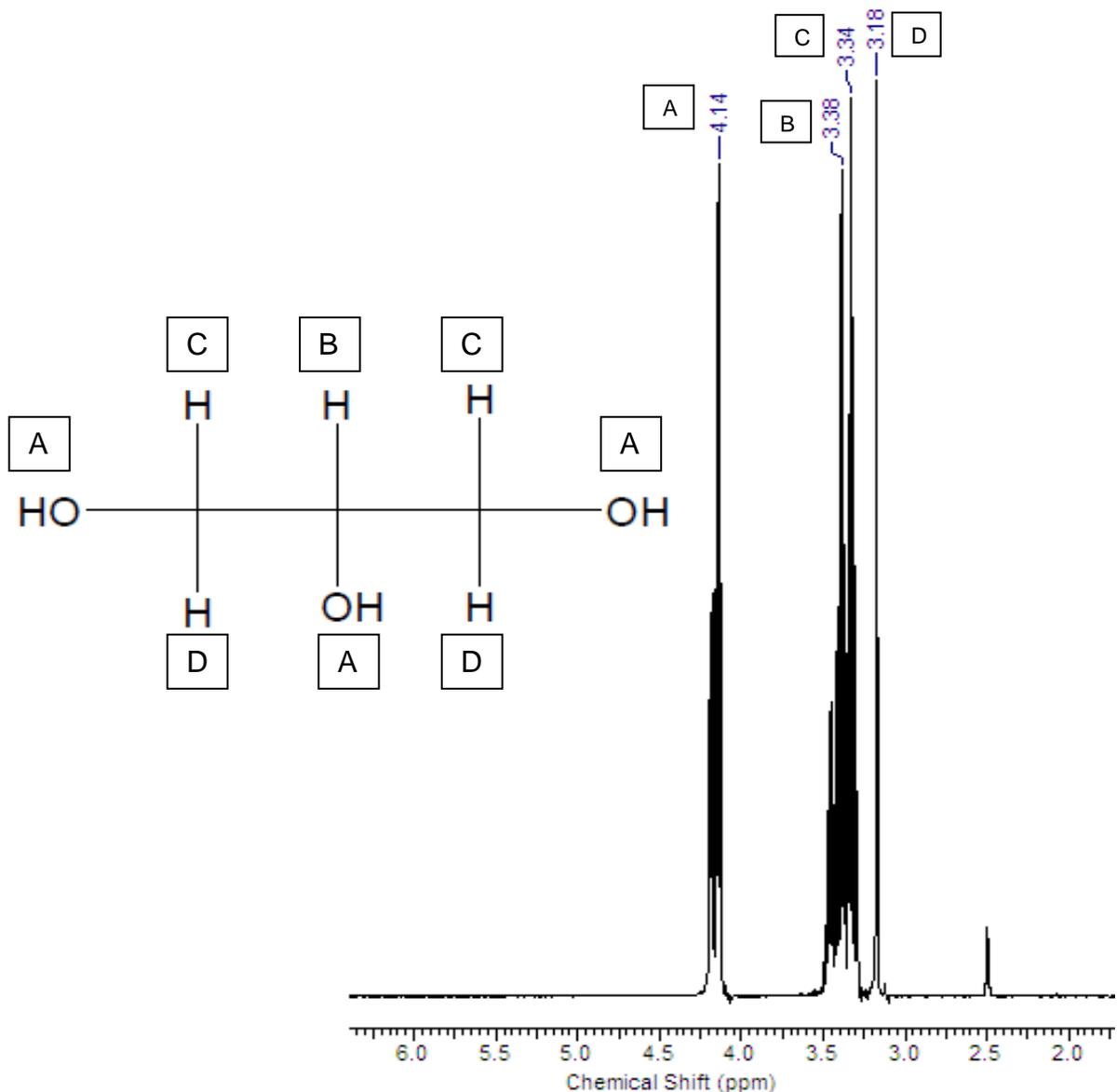


Figura 22: Espectro de RMN ^1H do glicerol. (DMSO, 400MHz).

Através da análise do espectro de RMN ^{13}C do glicerol (Figura 23) observa-se dois sinais em δ 63,77 e δ 72,93 referentes aos carbonos carbinólicos C(1) e C(2), respectivamente.

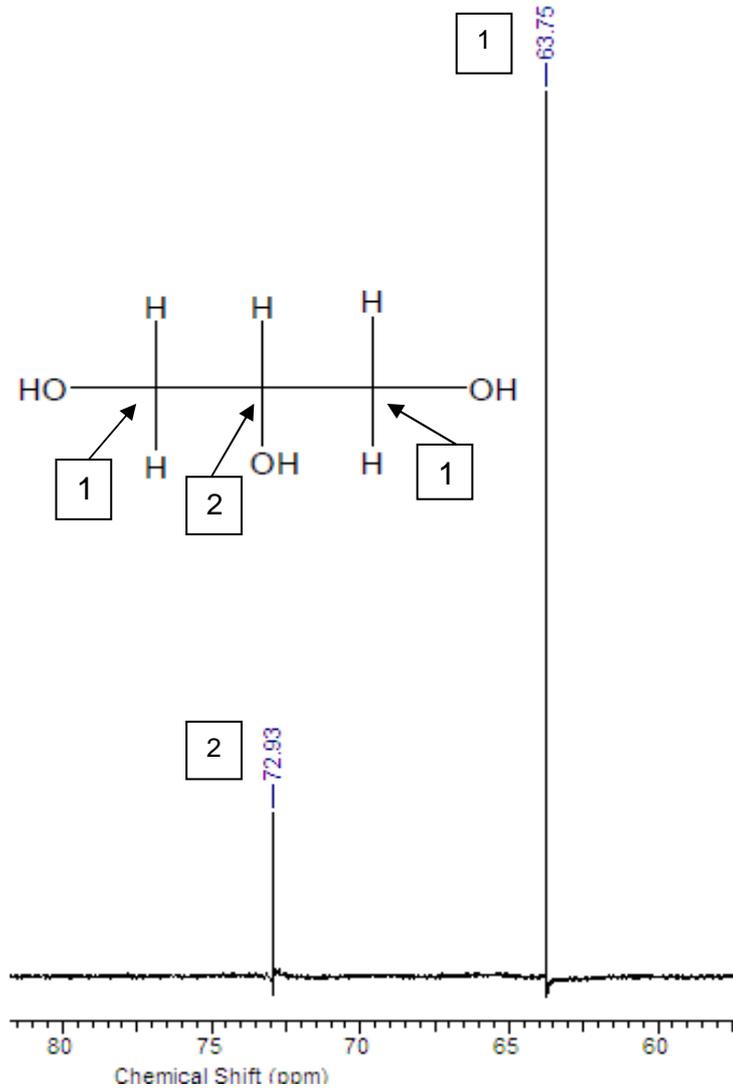


Figura 23: Espectro de RMN ^{13}C do glicerol. (DMSO, 200 MHz).

O espectro de RMN ^1H do ácido adípico (Figura 24) apresentou sinais com deslocamento químico entre δ 1,53 a δ 2,20, característicos de hidrogênios alifáticos, e um sinal em δ 11,7 característicos de hidroxila do ácido carboxílico.

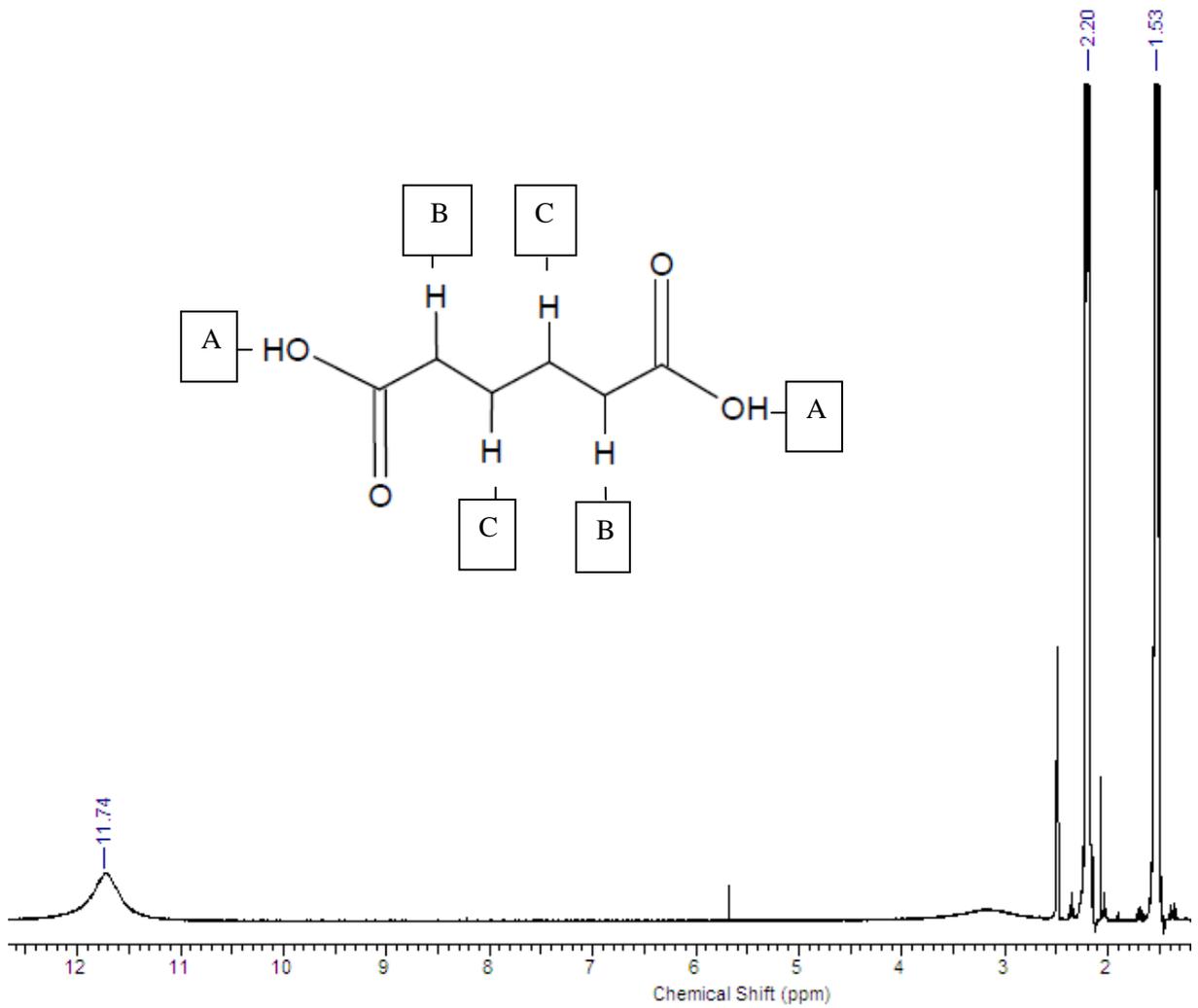


Figura 24: Espectro de RMN ^1H do ácido adípico. (DMSO, 400 MHz).

Pela análise do espectro de RMN ^{13}C (Figura 25), observa-se sinais entre δ 24,56 e δ 33,91 referentes a carbonos alifáticos e um sinal em δ 174,51 referente a carbonila do ácido carboxílico.

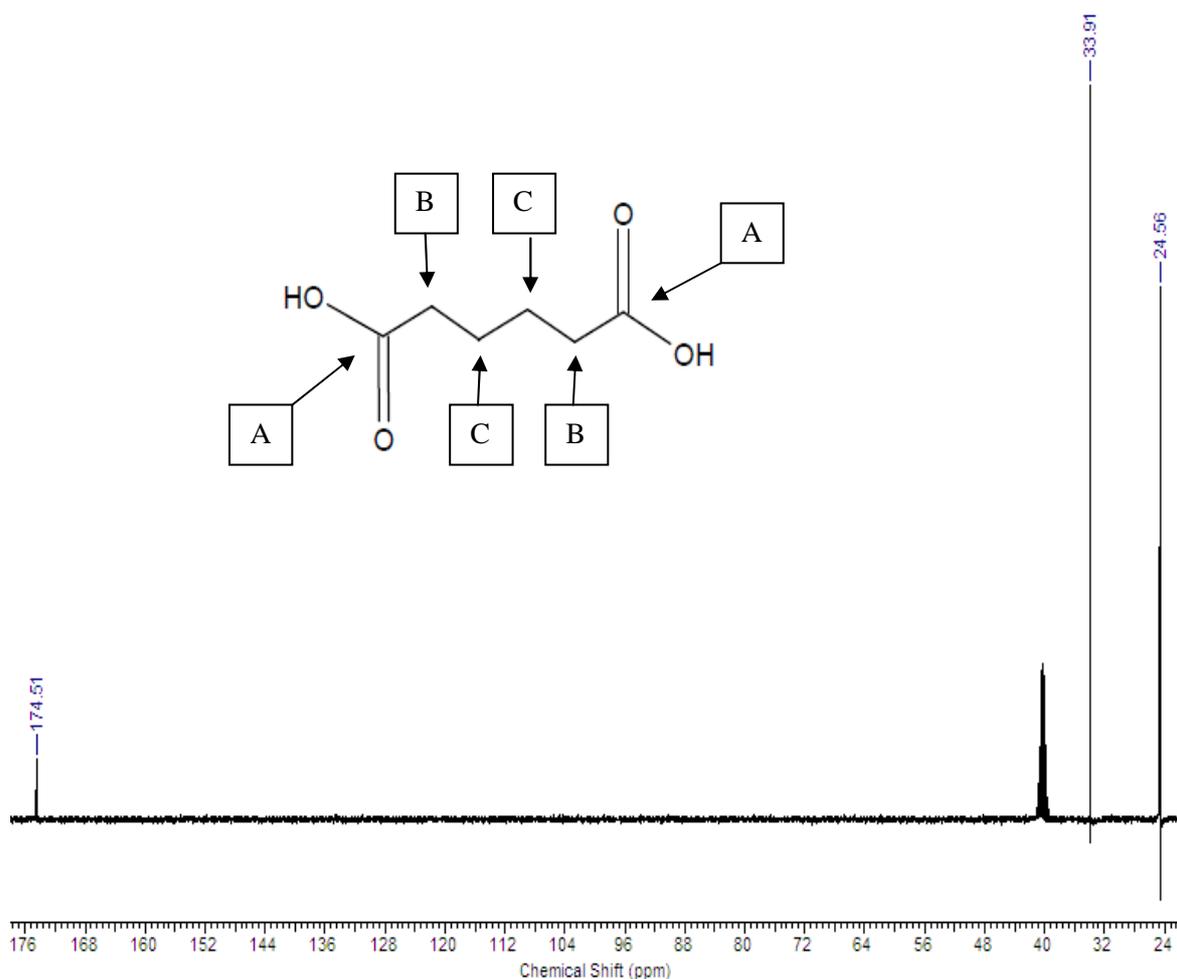


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C do ácido adípico (DMSO, 200 MHz).

Para a caracterização do polímero foi utilizado o poliéster de razão molar 1:1 dos monômeros glicerol/ácido adípico, obtido sem catalisador e pressão reduzida (amostra S_5). A partir do resultado do teste de solubilidade observou-se que o poliéster foi levemente solúvel em DMSO, com isso, solubilizou-se 100 mg da amostra em 1 mL de DMSO com aquecimento a 60°C no ultrassom.

As técnicas de caracterizações utilizadas sugerem que os poliésteres possuem estrutura reticulada. Estas estruturas, por apresentarem ligações cruzadas que ocorrem randomicamente entre as macromoléculas, não podem ser determinadas com exatidão, como no caso de moléculas ordinárias.

Partindo-se da fórmula mínima da amostra S_5 ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$) obtida pela Análise Elemental, é possível prever a estrutura representada na Figura 26.

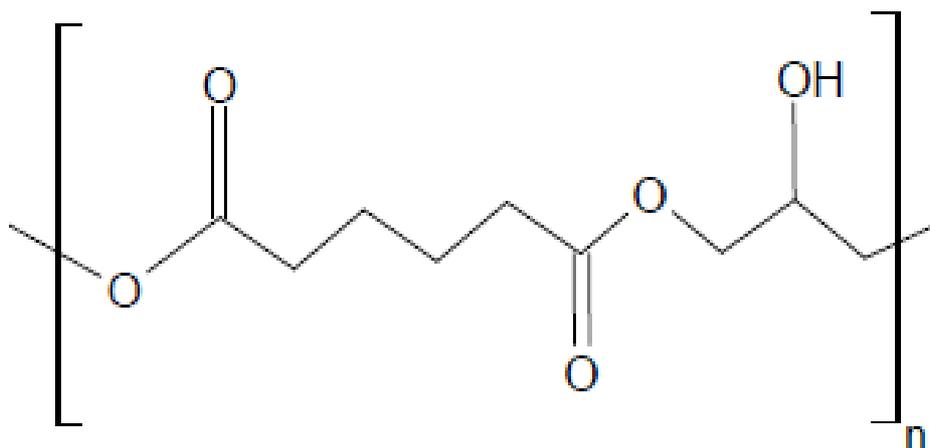


Figura 26: Unidade de repetição do poliéster S₅ de fórmula mínima (C₉H₁₄O₅).

A Figura 27 mostra o espectro de RMN ¹H do poliéster S₅. Analisando os dados foi possível sugerir a fórmula estrutural mostrada na Figura 28. De acordo com o espectro de RMN ¹H do poliéster observa-se uma sobreposição de sinal em δ 1,55 referente aos hidrogênio ligados ao carbono alifáticos -CH₂- (A). Para comprovar a formação de ligação ésteres são necessários 2 sinais distintos de hidrogênio: o primeiro hidrogênio ligado no carbono α na parte ácido do éster que são desblindados pelo grupo carbonila gerando sinal intenso em δ 2,20 (B) e o segundo sinal de confirmação, são os hidrogênio no átomo de carbono ligado ao átomo de oxigênio na parte alcoólica do éster, com sinal em δ 4,00.

O deslocamento químico sobrepostos em δ 3,19 refere-se ao hidrogênio dos grupos terminais -OH, representados em (C), já os H (D) ligados ao carbono carbinólico gera sinal em δ 3,50, por sua vez os H (E) ligados ao carbono CH- sofrem o efeito de desblindagem do átomo de oxigênio eletronegativo apresentando deslocamento químico em δ 3,65.

Por fim, devido a formação de ligações de hidrogênio, os hidrogênios assinalados em (F) e (G) apresentam sinal em δ 5,17 e δ 4,9294, respectivamente, acarretando no alargamento do pico e gerando sinal de baixa intensidade.

Devido a várias sobreposições de prótons e a resolução do espectro não foi possível calcular a constante de acoplamento (J).

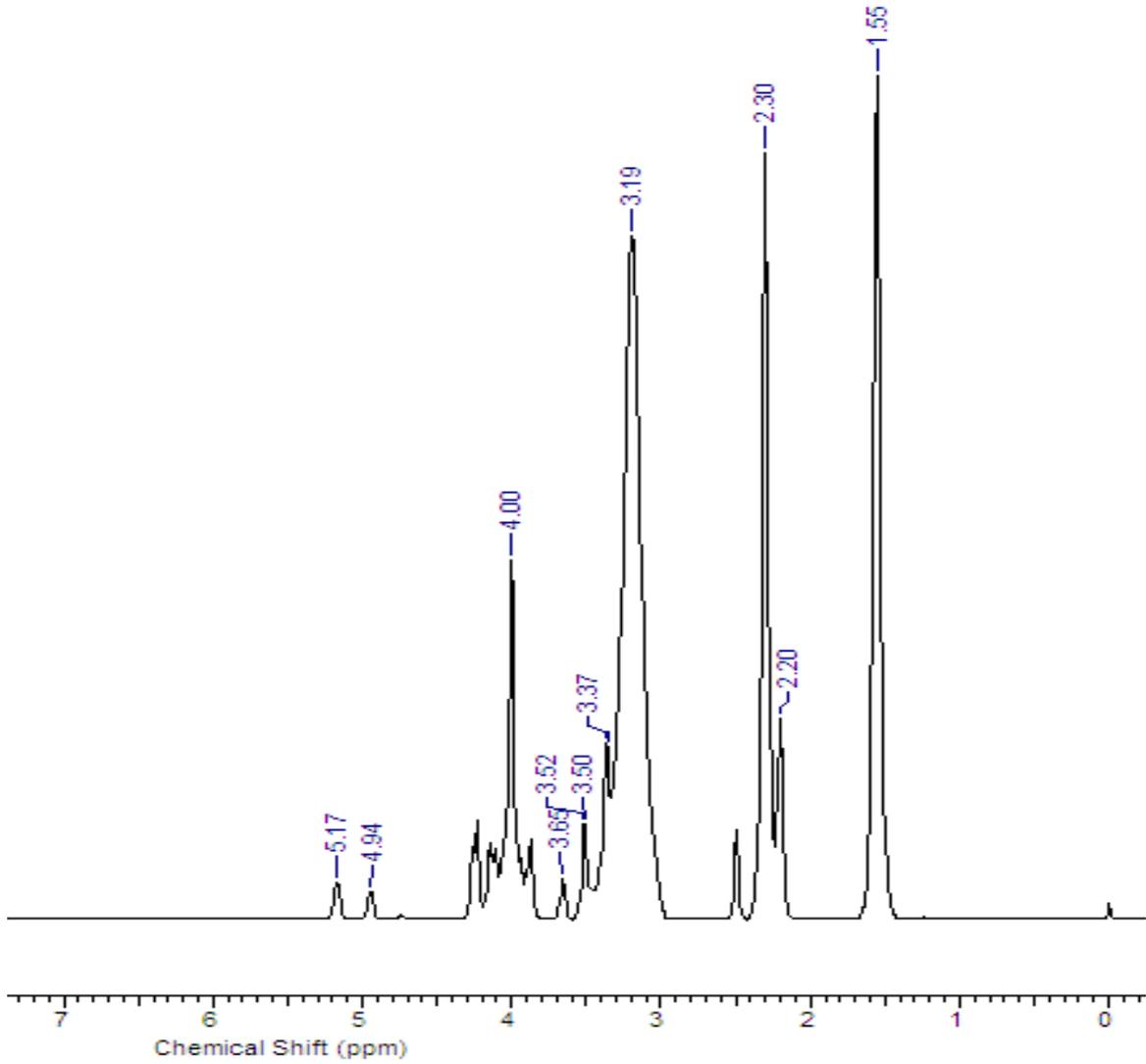


Figura 27: Espectro de RMN ^1H do poliéster S_5 . (DMSO, 400 MHz)

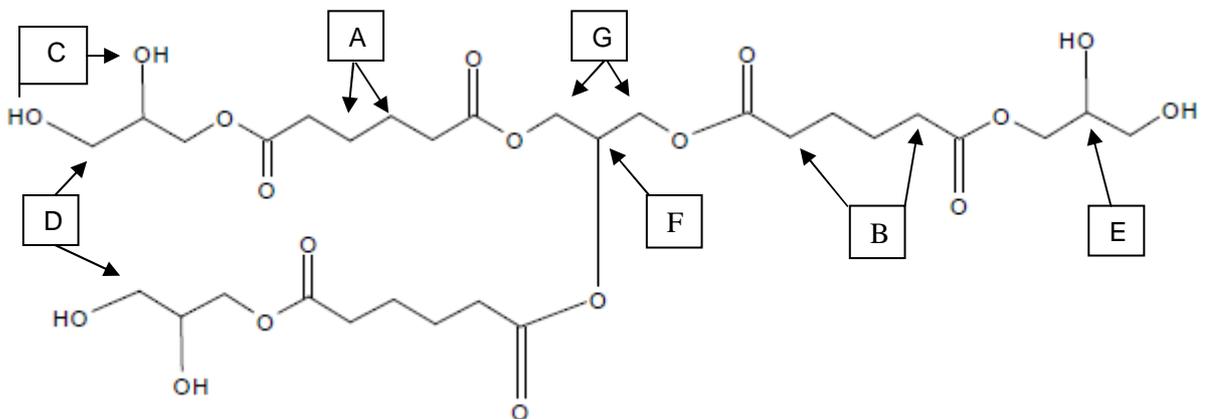


Figura 28: Representação da estrutura reticulada do poliéster S_5 .

O espectro de RMN ^{13}C (Figura 29) apresentou sinais característicos de carbonos sp^3 alifáticos na região entre δ 24,30 a δ 33,59, e sinais na região entre δ 62,33 a δ 69,93 referentes a carbono carbinólicos. Já o sinal obtido em δ 172,94 é característico de carbonila de éster.

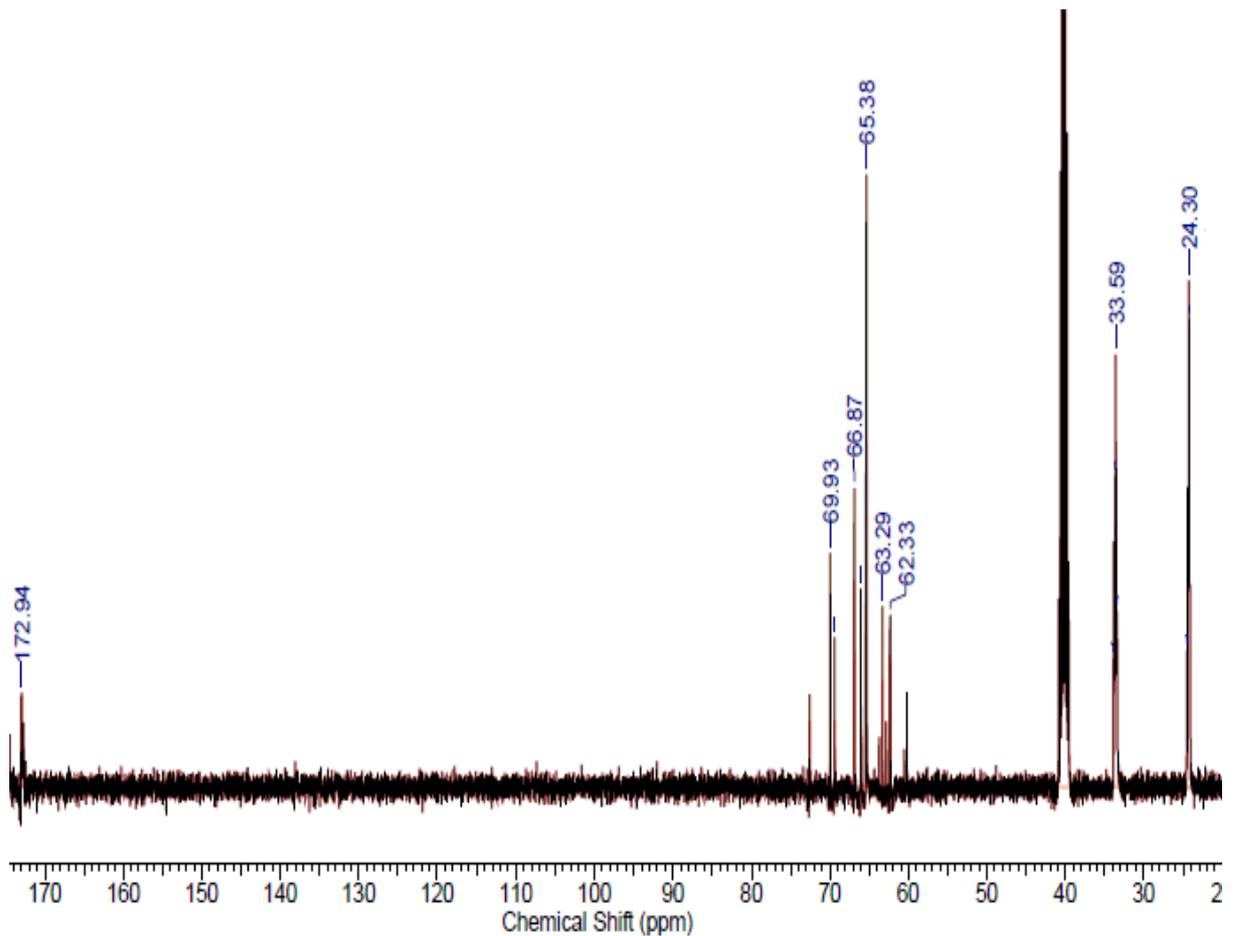


Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C do poliéster S_5 . (DMSO, 200MHz)

Através do espectro de RMN (^1H e ^{13}C), de infravermelho e do teste de solubilidade, que comprovaram a obtenção de um polímero reticulado, pode-se sugerir a estrutura molecular representada Figura 30.

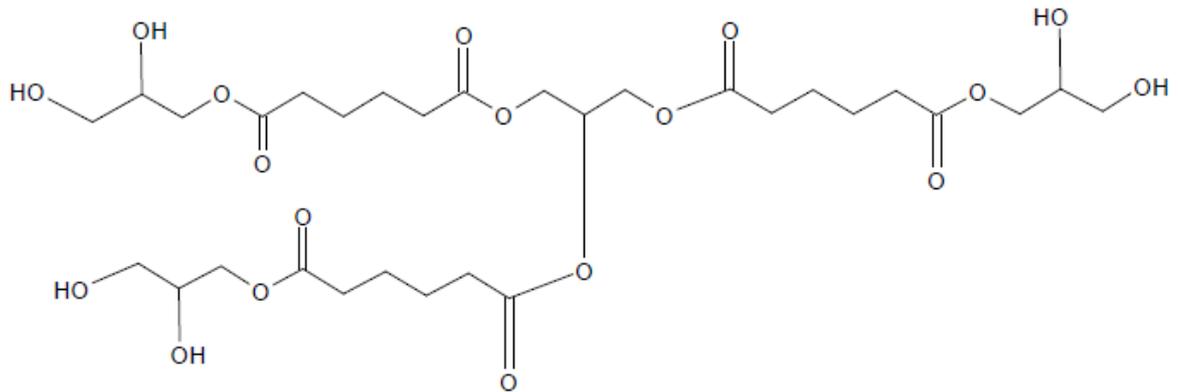


Figura 30: Representação da possível estrutura do monômero do poliéster S_5 .

Capítulo 6
Conclusões

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho obteve-se poliésteres alifáticos a partir da reação de policondensação do glicerol com ácido adípico, com diferentes catalisadores e em diferentes razões molares entre os monômeros. Baseando-se nos procedimentos adotados e nos resultados obtidos, podem ser feitas as seguintes conclusões:

- O uso de pressão reduzida e catalisador foram determinantes para diminuir o tempo síntese.
- Os poliésteres obtidos a partir da mistura equimolares de GLI/AAD foram as amostras que apresentaram aspecto borrachoso;
- As sínteses realizadas com ADBS como catalisador apresentaram o menor tempo de reação;
- A polimerização e formação do poliéster foram comprovadas pela análise dos espectros de infravermelho que apresentaram bandas características do grupo éster;
- Os poliésteres mostraram-se insolúveis em água, hexano, clorofórmio, tetra-hidrofurano, N-metil pirrolidona (NMP), metil-etil-cetona (MEK) e levemente solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO) que comprovaram a reticulação do polímero;
- Através do teste de estabilidade ambiental observou-se que as amostras preparadas com ADBS como catalisador apresentaram o menor tempo de degradação. Por outro lado, as amostras preparadas sem catalisador degradaram mais lentamente;
- As amostras apresentaram estabilidade térmica até 200 °C;
- Através dos espectros de infravermelho que apresentaram bandas características do grupo éster, da análise elementar e dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C foi possível propor a fórmula estrutural do polímero;

Pelo conjunto dos resultados obtidos conclui-se que os poliésteres obtidos possuem potencial aplicação como fase pró-degradante em blendas poliméricas imiscíveis, podendo originar materiais termoplásticos que se degradam quando descartados no meio ambiente.

Capítulo 7

Perspectivas

7. PERSPECTIVAS

- Verificar o comportamento mecânico dos poliésteres, conforme normas da ASTM.
- Monitorar a biodegradação dos poliésteres através do Teste de Sturm.
- Verificar as alterações físicas ou químicas das amostras, através da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).
- Realizar sínteses com outros polímeros para a obtenção de blendas poliméricas.
- Determinar o índice de hidroxila do poliéster através da titulação potenciométrica.

Capítulo 8
Referências Bibliográficas

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, 05/10/2012. Disponível em www.anp.gov.br/?dw=8739, consultado em dezembro de 2012.

AHN, B. D.; KIM, S. H.; YANK, J. S.; Synthesis and Characterization of the Biodegradable Copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4- butanodiol. *Journal of Applied Polymer Science and Technology*, v.82, p. 2808-2826, 2001.

ARAÚJO, O. A. Síntese e caracterização de compósitos eletricamente condutores de sílica/polipirrol e sílica/polianilina. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Goiás, 2001.

ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*. ED.26.p.56-62. 2007.

ATAYA, F.; DUBÉ, M. A.; TERNAN, M. Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2450-2459, 2007.

BATISTA, L.N. Desenvolvimento de um biocombustível a partir do glicerol. Rio de Janeiro. 116p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

BORGES, J.F.C. Avaliação de fases estacionárias para fracionamento de compostos ácidos presentes no petróleo. Dissertação (Mestrado) Universidade de Tiradentes, 2011.

BRIOUDE, M.M.; GUIMARÃES, D.H.; FIÚZA, R.P.; PRADO, L.A.S.A.; BOAVENTURA, J.S.; JOSÉ, M.N. Preparação e Caracterização de Poliésteres

Alifáticos a Partir do Glicerol; co-subprodo do Biodiesel, e Acido Adípico. In:Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.Foz do Iguaçu.

CONSTANTINO, V. R. L.; SILVA, D. O. Um olhar verde sobre a química. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimica-viva-um-olhar-verde-sobre-quimica.htm>. Acesso em 15 de maio de 2009.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. Prog. Polym. Sci., v.23, p.1273, 1998.

CHIU, C.-W.; DASARI, M. A.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J.; Removal of Residual Catalyst from Simulated Biodiesel's Crude Glycerol for Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol. Ind. Eng. Chem. Res., v. 45, p. 791-795, 2006.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C.; Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. Biomass and Bioenergy, v. 31, p. 563–568, 2007.

GONÇALVES, V.L.C.; PINTO, B.P.; SILVA, J.C.; MOTA, C.J.A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solids acids. Catalysis Today. p.133–135, 2008.

EDLUND, U.; ALBERTSSON, A.C. Polyesters Based on Diacid Monomers. Advanced Drug Delivery Reviews. v.55, p.585-609, 2003.

ENGEN, P., Polycondensation, Polymer Lunch Series, 3M USA, 2000.

HA, S. H.; LAN, M. N.; LEE, S. H.; HWANG, S. H.; KOO, Y.-M.; Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids, Enzyme and Microbial Technology , v. 41, p. 480–483, 2007.

IGLESIAS, L. E.; FUKUYAMA, Y.; NONAMI, H.; ERRA-BALSELLS, R.; BALDESSARI, A.; A simple enzymatic procedure for the synthesis of a hydroxylated polyester from glycerol and adipic acid. Biotechnology Techniques, v. 13, p. 923–926, 1999.

ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHIO, N.; Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing waster discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, p. 260-265, 2005.

JACOBSEN, L. L.; RAY, W. H. Analisis and Desing of melt and solution Polycondensation Process, *AIChE J.*, v.38, n. 6,1992.

JI, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z.; Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, v. 44, p. 411–414, 2006.

KALLINTERI, P.; HIGGINS, S.; HUTCHEON, G. A.; ST. POURÇAIN, C. B.; GARNETT, M. C.; Novel Functionalized Biodegradable Polymers for Nanoparticle Drug Delivery Systems. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 1885-1894, 2005.

KARINEN RS, KRAUSE, A.O.I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis* v.306, p.128-133, 2006.

KUCHANOV, S.; SLOT, H.; STROEKS, A. Development of a Quantitative Theory of Polycondensation. *Prog. Polym. Sci.* v.29. p.563-633, 2004.

KULSHRESTHA, A. S.; GAO, W.; GROSS, R. A.; Glycerol Copolyesters: Control of Branching and Molecular Weight Using a Lipase Catalyst. *Macromolecules*, v. 38, p.3193-3204, 2005.

KURZIN, A. V.; EVDOKIMOV, A. N.; PAVLOVA, O. S.; ANTIPINA, V. B.; Synthesis and Characterization of Biodiesel Fuel Based of Esters of Tall Oil Fatty Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry* , v.80, p. 842-845, 2007.

LEONETI, A.B; LEONETI, V.A; OLIVEIRA, S.V.W.B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, v.45, p.138-145, 2012.

MARK, H.; WHITBY, G.S. The Collected Works of W H Carothers on High Polymeric Substances, Interscience Publishers Inc., New York, 1940.

MARTIN, A. RICHTER, M. Oligomerization of glycerol – a critical review. Eur. J. Lipid Sci. Technol. v.113, p.100-117. 2011.

MCCAFERRY, E. L., Kinetics of Condensation Polymerization – Preparation of Polyester. J. Chem. Ed., v.46 p.59, 1969.

MEDEIROS, M.A.;LEITE, C.M.M; LAGO, R.M. Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant. Chemical Engineering Journal. v.180, p.364–369, 2012.

MONTAUDO, G.; RIZZARELLI, P.; Synthesis and Enzymatic Degradation of Aliphatic Copolyesters. Polymer Degradation and Stability, v.70, p.305-314, 2000

MORITA, R.Y. Sínteses de acrilato de glicerina e aplicação como agente de reticulação para obtenção de copolímeros com metacrilato de metila. Curitiba. 114p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, 2011.

MOROI, G., CIOBANU, C., BILBA, N., PALAMARU, M. Thermal Degradation of Polyester Precursors of Polyurethanes Modified with Cesium Cations. Polymer Degradation and Stability, v.65, p.253-257, 1999.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. Química Nova. v.32, n. 3. p.639-648, 2009.

MU, Y.; TENG, H.; ZHANG. D.-J.; WANG, W.; XIU, Z.-L.; Microbial production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* using crude glycerol from biodiesel preparations. Biotechnol Letters, v. 28, p. 1755–1759, 2006.

NASCIMENTO, R. Subproduto do biodiesel pode virar biogás, 2008. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/subproduto-biodiesel-energia-eletrica-01-04-08.htm>, consultado em setembro de 2012.

PENIDO, H.R. A Inclusão Social, a preservação ambiental e os ganhos econômicos. Disponível em: <http://www1.jus.com.br/doutrina/texto>. Acesso em 10 de maio de 2009.

POUSA, GABRIELLA P. A. G., Santos, ANDRÉ L. F., SUAREZ, PAULO A. Z. Histórico e Política do Biodiesel no Brasil. Laboratorio de Materiais Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília.

RAI, R.; TALLAWI, M.; GRIGORE, A.; BOCCACCINI, A.R. Synthesis, properties and biomedical applications of poly(glycerol sebacate) (PGS): A review. *Progress in Polymer Science*. v.37. p.1051-1078, 2012.

RAVINDRANATCH, K.; MACHELKAR, R. A. Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and transport properties. *Chem. Eng. Sci.*; v.41, n.9, p.2197-2214, 1986.

RIVALDI, J. D., SARROUH, B. F., FIORILO, R., SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*. n. 37, 2007.

ROBRA, S.; NETO, J.A.A.; CRUZ, R.S. Usos alternativos para a glicerina resultante da produção de biodiesel: Parte 1 - Compostagem. Disponível em: <HTTP://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/UsosAlternativos11.pdf>. Acesso em 13 maio de 2009.

ROSSI, D.M.; COSTA, J.B.; SOUZA, E.A.; PERALBA, M.C.R.; AYUB, M.A.Z. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. *Renewable Energ*, v.39. p.223-227, 2012.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; GAETANO, D.; AGREDA, G.; Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 5113-5121, 2007.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A "Green" Route to Adipic acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes With 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science* v. 281, p. 1646-1647, 1998.

SAWANGKEAW, R.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S.; Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. *Green Chemistry*, v. 9, p. 679–685, 2007.

SILVEIRA, K.C. Produção e caracterização de monoglicerídeos a partir de biodiesel. p.34. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2012. Disponível em: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, consultado em novembro de 2012.

TANG, J.; ZHANG, Z.; SONG, Z.; CHEN, L.; HOU, X.; YAO, K. Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol. *European Polymer Journal*, v.42, p.3360-3366, 2006.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.; Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process, *Biomass and Bioenergy*, v. 31, p. 569–575, 2007

VASCONCELOS, Y. Glicerol, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque, 2012. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>, consultado em setembro de 2012.

VOUYIOUKA, S.N.; KARAKATSANI, E.K.; PAPASPYRIDES, C.D. Solid State Polymerization. *Prog. Polym. Sci* v.30, p.10-37, 2005.

VLYSIDIS, A.; BINS, M.; WEBB, C.; THEODOROPOULOS, C. Glycerol utilisation for the production of chemicals: Conversion to succinic acid, a combined experimental and computational study. *Biochem. Eng. J.*, 2011.

ZAFIROPOULOS, N. A.; NGO, H. L.; FOGLIA, T. A.; SAMULSKI, E. T.; LIN, W.; Catalytic synthesis of biodiesel from high free fatty acid-containing feedstocks. *Chem. Commun.*, p. 3670–3672, 2007.

YANG, F. HANNA, M.A. SUN, R. Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 2012.

YOKOZAWA, T.; YOKOYAMA, H.; Chain-Growth Polycondensation: Living polymerization Nature in Poly-condensation and Approach to Condensation Polymer Architecture. *Polymer Journal*.v.36. n. 2. p.65-83, 2004.

YUSUF, N.N.A.N.; KAMARUDIN, S.K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, p.2741-2751, 2011.