

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

**UMA ALTERNATIVA PARA A GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO
DO BIODIESEL: PREPARO DE POLIÓIS E APLICAÇÃO EM
ADESIVOS POLIURETÂNICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Karla Dall' Alba

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, Julho de 2009.

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

KARLA DALL' ALBA

**UMA ALTERNATIVA PARA A GLICERINA ORIUNDA DA PRODUÇÃO
DO BODIESEL: PREPARO DE POLIÓIS E APLICAÇÃO EM
ADESIVOS POLIURETÂNICOS**

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

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2009.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto/2007 e Julho/2009, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Augusto Moreira Lapis
Professor da Banca

Prof^a. Dr^a. Annelise Engel Gerbase
Professora da Banca

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Professor da Banca

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Karla Dall' Alba

Dedico este trabalho aos três homens da minha vida:

Meu pai, que desde sempre me apoiou e acreditou no meu potencial.

Ao meu afilhado, por não ter lhe dado a atenção merecida durante este período.

E ao meu amor, que não me faltou em hora alguma e sempre me deu certeza do seu amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado me orientando, me fortalecendo e respondendo minhas dúvidas através da oração.

Aos meus pais, Carlos e Elenita, pelo amor, carinho, confiança, compreensão, apoio e simplesmente por serem meus amados pais.

Ao meu orientador Cesar Liberato Petzhold, não só pela excelente orientação e sabedoria, mas pelo exemplo de caráter tanto no âmbito profissional quanto pessoal.

Ao meu amor, Everson, pelo amor, pelas palavras, pela compreensão e pelo carinho necessário durante a realização deste trabalho.

A todos meus colegas químicos e amigos do laboratório pelo aprendizado, amizade e momentos de alegria: Eduardo, Vinicius, Rodrigo, Douglas, Diego, Jessé, Paula, Cláudia, Kelly, Gínia, Silmar, Camilo e à farmacêutica Fernanda Cortez Lopes pelos ensinamentos na técnica de diálise.

À querida Ana Pfluck, que me ajudou muito na realização da segunda etapa deste trabalho e mostrou ser uma excelente profissional.

Aos meus amigos da vida, por estarem sempre presentes, de uma maneira ou outra e sempre dispostos quando precisei, em especial à Carla, pelo companheirismo e eterna amizade.

Aos funcionários da UFRGS, em especial à Jaqueline, Júlio e Fabi pela disposição e colaboração.

À Kátia e Raquel da Killing pela disposição e doação de amostras.

À banca examinadora pela participação e contribuições.

À UFRGS, FINEP-Coprodutos, CNPq.

Parte desta dissertação foi apresentada nos seguintes congressos:

31^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – ÁGUAS DE LINDÓIA- SP, 26-29 de maio de 2008.

“POLIÓIS PRODUZIDOS A PARTIR DE GLICEROL RESIDUAL E ÁCIDO GRAXO VEGETAL.”

XI Simpósio Latinoamericano e IX Congresso Iberoamericano de Polímeros- LIMA- PERU, 15-18 de Julho de 2008.

“POLIURETANAS A PARTIR DO GLICEROL RESIDUAL E ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS”.

Trabalho aceito no 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol – FOZ DO IGUAÇU, PARANÁ, 13 a 17 de Outubro de 2009.

“ADESIVOS DE POLIURETANA PREPARADOS A PARTIR DA GLICERINA LOIRA E ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS”

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO BIBLIORÁFICA	20
3.1 GLICEROL: ESTUDOS RECENTES PARA NOVAS APLICAÇÕES	20
3.2. ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL.....	22
3.2.1 Catálise ácida	22
3.2.2 Catálise enzimática.....	25
3.3. POLIURETANAS	33
3.3.1 Isocianatos.....	34
3.4. ADESÃO E ADESIVOS DE POLIURETANA	37
3.4.1 Teorias da adesão	39
3.4.2 Fatores que influenciam a adesão	43
3.4.3 Ensaio de adesão	44
3.4.4 Classificação dos Adesivos	45
3.4.5 Adesivos de poliuretana.....	47
4 EXPERIMENTAL	50
4.1 GLICERINA LOIRA (GL) e GLICERINA BRUTA (GB).....	50
4.1.1 Caracterização da glicerina loira - GL.....	50
4.1.2 Destilação da glicerina loira – Glicerina Destilada - GD.....	51
4.1.3 Purificação da glicerina loira	51
4.1.4 Purificação da glicerina bruta - GB	52
4.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	53
4.2.1 Procedimento geral com catalisadores ácidos.....	53
4.2.2 Procedimento geral sem catalisador.....	53
4.2.3 Procedimento geral para catalisadores enzimáticos.....	54
4.3 PREPARO DOS ADESIVOS	54

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	55
4.4.1 Determinação de Cloretos	55
4.4.2 Cromatografia em Camada Delgada- CCD	55
4.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.....	55
4.4.4 Análise Termogravimétrica	56
4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho.....	56
4.4.6 Acidez e conversão.....	56
4.4.7 Índice de Hidroxilas.....	57
4.4.8 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	57
4.4.9 Cisalhamento	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1. GLICERINA LOIRA (GL).....	59
5.1.1. Caracterização.....	59
5.1.2 Purificação da glicerina loira	62
5.2 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA	65
5.2.1 Glicerol P.A. (G).....	65
5.2.2 Glicerina loira (GL), destilada (GD) e purificada (GP).....	69
5.2.3 Comparação dos resultados entre G e GP	73
5.3 ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA	74
5.3.1 Estudo comparativo entre a Novozym 435 e Lipase PS	76
5.3.2 Variação da quantidade de solvente.....	79
5.3.3 Razão entre MG/DG em função do Tempo	80
5.3.4 Número de ciclos de reutilização	82
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (POLIÓIS)	87
5.5 ADESIVOS POLIURETÂNICOS	89
6 CONCLUSÕES.....	94
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
8 ANEXOS.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação Internacional de enzimas [19, 23]	29
Tabela II. Principais fontes das lipases.....	30
Tabela III. Caracterização da glicerina loira (GL-3)	59
Tabela IV. Perdas de massa, resíduo e temperaturas dos termogramas da glicerina loira (GL), destilada (GD), purificada (GP) e glicerol P.A. (G).....	64
Tabela V. Série de reações entre ácido oleico e glicerol com catalisadores ácidos .	68
Tabela VI. Influência da relação molar entre ácido oleico e glicerol P.A na reação de esterificação ácida.	69
Tabela VII. Série de reações entre ácido oleico e glicerina loira.	70
Tabela VIII. Série de reações entre ácido oleico e glicerol destilado à 95°C, 2 mol% de PTSA e PR.	70
Tabela IX: Série de reações entre ácido oleico e glicerina purificada.....	72
Tabela X. Comparação entre glicerol P.A e glicerina purificada nas reações de esterificação.....	74
Tabela XI. Testes preliminares das reações de esterificação com catálise enzimática.	75
Tabela XII. Série de comparação entre Novozym 435 e Lipase PS	77
Tabela XIII. Reações de esterificação da Glicerina Purificada com diferentes enzimas.	79
Tabela XIV. Variação da quantidade de t-BuOH nas reações de esterificação enzimática.....	80
Tabela XV. Percentual de MG e DG em função do tempo do G e GP.	81
Tabela XVI. Ciclos de reutilização da Novozym 435 na reação entre AO e G.....	82
Tabela XVII. Tratamento/lavagem da enzima após reação com GP.	85
Tabela XVIII. Caracterização dos polióis	88
Tabela XIX. Resistência inicial e final com polióis G -1, GP -1 e comercial.....	90
Tabela XX. Resistência final com polióis G -2 e GP -2, 3 e AGP	91
Tabela XXI. Massa molar numérica dos adesivos GP-3, GP-3/OM e Comercial.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral da reação de transesterificação.....	16
Figura 2. Esquema da reação de esterificação entre glicerol e ácido oleico.	23
Figura 3. Esquema de reação com iodo.	23
Figura 4. Concentrações de ácido graxo (FA), glicerol (G), monoacilglicerol (MAG) e di e triacilglicerol (DAG + TAG) em função do tempo na reação de esterificação com ácido láurico catalisada por ZnC [15].....	24
Figura 5. Níveis estruturais das proteínas [20].	26
Figura 6. Representação do modelo dinâmico do encaixe substrato-enzima [22].	27
Figura 7. Esquema de reação enzimática.....	28
Figura 8. Reações de hidrólise (sentido direto) e esterificação (sentido inverso) catalisadas por lipases.....	29
Figura 9. Randomização da estrutura do triacilglicerol na interesterificação de óleos vegetais em um processo químico [30].....	31
Figura 10. Estrutura do triacilglicerol na reação de interesterificação de óleos vegetais via catálise enzimática com lipases 1,3 específicas. [30].....	31
Figura 11. Esquema de reação de formação do uretano.....	33
Figura 12. Representação dos segmentos rígidos e flexíveis de uma poliuretana [48].	33
Figura 13. Esquema da estrutura de ressonância do grupamento NCO.	34
Figura 14. Esquema de reação entre isocianato e um composto hidrogenado.	34
Figura 15. 2,6 – Toluenodiisocianato e 4,4' Difenilmetanodiisocianato	35
Figura 16. Forças de adesão e coesão adesivo-substrato [53].	37
Figura 17. Adesão por encaixe mecânico entre adesivo e substrato [54].....	39
Figura 18. Adesão por atração eletrostática entre adesivo e substrato [54].	40
Figura 19. Adesão por interações de van der Waals entre adesivo e substrato [54]	40
Figura 20. Adesão por ligações químicas primárias entre adesivo e substrato [54].	41
Figura 21. Adesão por interdifusão polimérica [54].....	41
Figura 22. Exemplos de tipos de ligações. a) Interações de London entre polietilenos. b) interações dipolo-dipolo entre grupos carbonila. c) ligações de hidrogênio entre um segmento celulósico e resina fenol-formaldeído. d) ligação iônica entre grupo amônio e grupo carboxilato [55].	42
Figura 23. Molhabilidade ruim e boa entre adesivo e substrato [54].....	43

Figura 24. Tipos de tensões aplicadas para teste de adesividade. a) descascamento, b e c) cisalhamento, d) tensão, e) compressão, f) torção [56].	45
Figura 25. Curvas de TGA e DTG da GL-1 e GL-2 a de 20°C/min em atmosfera inerte.	60
Figura 26. Curvas de TGA e DTG da glicerina loira a 5°C/min com isotermas em 65 e 100°C em atmosfera inerte.	61
Figura 27. Espectros no Infravermelho do glicerol PA (G) e glicerina loira (GL-3) realizados sob filme líquido em pastilhas de KBr.	62
Figura 28. Análise termogravimétrica da glicerina loira (GL), purificada (GP) glicerol destilado (GD) e P.A. (G).	63
Figura 29. Placa de cromatografia em camada delgada.	65
Figura 30. Espectro de Infravermelho do ácido oleico e do produto obtido após reação de esterificação com glicerina (Filme sobre KBr).	66
Figura 31. Cromatograma via CLAE da reação entre ácido oleico e glicerol.	69
Figura 32. Gráfico da relação a razão de mono e diacilglicéris com o tempo da reação entre AO, G e GP nas condições reacionais: Relação molar AO:G de 1:3, 1% (G) e 5% (GP) de enzima (m/m) em relação ao AO, 50% (m/m) de t-BuOH em relação ao G, 65 °C, 6 horas.	81
Figura 33. Termograma da glicerina sem cloretos (GSC).	86
Figura 34. Termograma da glicerina purificada após vácuo (GP-3).	87
Figura 35. Cromatograma de GPC do adesivo GP-3 e adesivo GP-3/OM.	93
Figura 36. Espectro no Infravermelho do ácido oleico (AO)	102
Figura 37. Espectro no Infravermelho do ácido graxo de palma (AGP).	102
Figura 38. Espectro de Infravermelho do polioliol GP-1	103
Figura 39. Espectro de Infravermelho do polioliol AGP	103
Figura 40. Cromatograma do AGP	104
Figura 41. Termograma e DTG do polioliol GP-1, demonstrando as perdas e percentuais de t-BuOH e água	104
Figura 42. Ficha técnica do adesivo comercial DESMODUR E 22.	105

LISTA DE ABREVIATURAS

AGP: Resíduo ácido industrial da produção de óleo de palma
AO: Ácido Oleico
CCD: Cromatografia em camada delgada
CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência
CP: Corpo de prova
DBTL: Dibutillaureato de estanho
DG: Diacilglicerol
DTG: Derivada termogravimétrica
G: Glicerol P.A.
G-1, G-2, G-3: Polioliol 1,2 e 3 preparados com glicerol P.A.
GB: Glicerina bruta
GC: Glicerina filtrada em carvão ativo
GD: Glicerina destilada
GL: Glicerina loira
GL-1:GL-2, GL-3: Glicerina loira lotes 1, 2 e 3
GP: Glicerina purificada
GP-1, GP-2, GP-3: Polióis 1, 2 e 3 preparados com glicerina purificada
GPC: Cromatografia de permeação em gel
GSC: Glicerina sem cloretos
MEK: Metiletilcetona
MG: Monoacilglicerol
NCO: Grupamento isocianato
OM: Óleo de mamona
p-MDI: poli difenilmetanodiisocianato
PR: Pressão reduzida
PTSA: Ácido p- toluenosulfônico
PU: Poliuretana
t- BuOH: *terc*-butanol
TEDA: Trietilenodiamina
TfOH: Ácido trifluorometanosulfônico
TG: Triacilglicerol
TGA: Análise termogravimétrica

RESUMO

No presente trabalho, a glicerina loira, coproduto da produção do biodiesel, foi purificada e utilizada na reação de esterificação com ácido graxos derivados de óleos vegetais. Os produtos obtidos (essencialmente monoacilgliceróis - polióis) foram empregados no preparo de adesivos de poliuretana.

Primeiramente, a glicerina loira foi purificada por destilação à pressão reduzida e então foi utilizada na investigação da esterificação ácida e enzimática com ácido oleico. As condições reacionais da esterificação e o rendimento em monoacilglicerol obtido com a glicerina destilada foram os mesmos obtidos com o glicerol P.A., evidenciando a pureza do material obtido por destilação.

A glicerina loira foi também purificada através da eliminação de voláteis através de aquecimento e pressão reduzida, sendo esta glicerina utilizada no preparo de polióis através da esterificação enzimática com ácido oleico. As reações alcançaram 80% de conversão e seletividade para monoacilgliceróis.

Investigou-se a purificação da glicerina loira através de filtração com carvão ativo, celite, alumina e diálise, entretanto estas técnicas não foram eficientes para produzir polióis com altos rendimentos via catálise ácida e enzimática.

Os polióis obtidos através da esterificação enzimática com glicerina destilada e glicerina purificada, apresentaram índice de hidroxilas entre 192-320 mg KOH/g e foram utilizados no preparo de adesivos através da reação com difenilmetilenodiisocianato polimérico (pMDI) com razões NCO/OH de 0,8 e 1,2. A avaliação das propriedades adesivas foi realizada por testes de cisalhamento em madeira e comparados com um adesivo comercial.

Os adesivos preparados apresentaram tensão máxima de cisalhamento semelhantes ao comercial (3,12 MPa e 3,72 MPa, respectivamente). A razão NCO/OH de 0,8 apresentou propriedades de adesão levemente superiores.

A incorporação de 20% de óleo de mamona na formulação dos adesivos aumentou significativamente a tensão de cisalhamento (5,34 MPa).

ABSTRACT

This work reports the purification of the residual glycerin, a coproduct of the biodiesel production and their esterification with fatty acids from vegetable oils. The obtained products, mainly monoacylglycerides (polyols), were used for the preparation of urethanic adhesives.

Firstly, residual glycerin was purified by vacuum distillation and the acid catalyzed esterification with oleic acid was investigated. Also the enzymatic reaction using Lipases was studied. The reactional conditions and the conversion to monoacylglycerides were similar to those obtained for glycerol P.A, confirming the high purity of the distilled glycerin.

In another purification method, the volatile components of the residual glycerin were eliminated by distillation at reduced pressure and the purified glycerin was used to prepare polyols by enzymatic esterification with oleic acid. A yield around 80 % and higher selectivity to monoacylglycerides were reached.

Purification of residual glycerin by filtration through active coal, Celite, aluminum oxide and by dialysis was not enough to prepare polyols in good yields either by enzymatic or acid esterification.

Polyols obtained from distilled and purified glycerin showed a hydroxyl number between 192-320mg KOH/g. They were used to prepare urethanic adhesives by reaction with polymeric methylenediphenyldiisocyanate (pMDI) at NCO/OH of 0.8 and 1.2. The adhesive properties were investigated by shear measurements in wood specimens and compared with a commercial one. Similar maximal shear stresses were obtained, 3,12 MPa and 3,72 MPa, respectively. Better properties were achieved at NCO/OH ratio of 0.8.

Incorporation of 20 %wt of castor oil in the adhesive formulation improved significantly the mechanical properties (shear stress of 5.34 MPa) due to the higher molecular weight of the backbone chain.

1 INTRODUÇÃO

Derivados de petróleo têm sido largamente utilizados desde meados do século passado, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos de petroquímica. No entanto, o constante aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, tem incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como o petróleo, carvão e gás natural. O limite ao uso dos combustíveis fósseis não vai se dar somente pelo esgotamento das reservas, mas também pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão [1].

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irão afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema é a utilização dos biocombustíveis, geralmente oriundos de óleos vegetais, os quais contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera, pois o CO₂ emitido durante a queima do biocombustível é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta e por isto são considerados renováveis [1].

A possibilidade de utilizar óleos vegetais como combustível foi reconhecida com o desenvolvimento de motores a diesel, em 1911, por Rudolph Diesel. Ele apresentou uma máquina baseada em compressão - ignição: o motor diesel, que pode ser alimentado por óleos vegetais e esta possibilidade alavancou o desenvolvimento da agricultura nos países onde o motor foi empregado. O primeiro óleo utilizado por Diesel foi o óleo de amendoim [2]. Entretanto, alguns problemas estão associados com o uso direto de óleos vegetais, tais como diminuição do poder e eficiência térmica do motor, depósitos de carbono, engrossamento ou gelificação do óleo lubrificante (gomas), etc. Outras desvantagens do uso direto de óleos

vegetais e, especialmente gorduras animais são a alta viscosidade (em torno de 11-17 vezes maior que o diesel fóssil) e a baixa volatilidade que resulta em depósitos de carbono no motor devido à combustão incompleta. Portanto, algumas modificações físicas e químicas são necessárias para melhorar as propriedades do óleo vegetal para uso como biocombustível, tais como pirólise, microemulsificação, diluição e transesterificação.

Os melhores substituintes para o diesel são os ésteres de óleos vegetais, naturalmente fixados pela energia solar e livres de enxofre, que é um dos grandes poluentes atmosféricos. Além disso, não exigem modificações no motor e tem um alto rendimento energético. O processo de transesterificação dos óleos vegetais reduz a massa molar e a viscosidade e melhora a volatilidade. Depois da reação, os produtos são uma mistura de ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador e uma baixa percentagem de tri, di, e monoacilgliceróis. A reação de transesterificação é preferida em relação à esterificação de ácidos graxos porque os triglicerídeos são mais disponíveis que ácidos graxos livres. O biodiesel é produzido pela transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeias curtas na presença de catalisadores, principalmente o hidróxido de potássio. A estequiometria requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerol fornecendo 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina como produtos principais, além de traços de mono e diacilgliceróis e resíduos de triacilgliceróis não reagidos, como é mostrado na Figura 1. Na prática, é conhecido que é necessário um excesso de álcool para a obtenção de rendimentos satisfatórios de ésteres graxos.

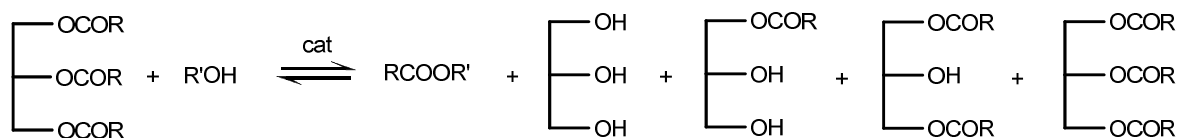


Figura 1. Esquema geral da reação de transesterificação.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel define que o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou transesterificação e pode ser produzido a partir de gorduras animais ou óleos

vegetais. Tecnicamente falando, o biodiesel é um alquil éster de ácidos graxos, animais ou vegetais, com cadeias curtas de álcoois tais como metanol e etanol [1,2].

Em 2004, o Governo federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê a adição deste biocombustível ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Em 2013 está previsto o aumento deste percentual para 5% (B5), mas o governo em diversas ocasiões, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas [1]. Se, por um lado, estas medidas colocam o Brasil na vanguarda do uso de combustíveis alternativos, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os coprodutos da produção do biodiesel, como a glicerina. Para cada 90 m³ do biocombustível produzido por transesterificação são gerados aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção anuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. Ele ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3- propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Estes diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. A glicerina bruta é definida como a glicerina separada do biodiesel, sem sofrer qualquer tipo de purificação. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção de biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados

no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

Levando-se em conta a alta demanda da glicerina no mercado atual, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas (seção 3.1) a fim de utilizar o glicerol e a glicerina loira na produção de novos materiais que possam ser industrializados e até comercializados.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo geral de utilizar a glicerina oriunda do processo de produção do biodiesel na síntese de polióis e posteriormente de poliuretanas.

Os objetivos específicos deste projeto são:

- desenvolver métodos simples de purificação da glicerina
- avaliar os tipos de catalisadores que podem ser empregados na reação de esterificação entre a glicerina loira e ácidos graxos vegetais: catálise ácida homogênea e heterogênea e a catálise enzimática
- utilizar os polióis sintetizados na preparação de adesivos de poliuretana bi-componente, verificando sua performance através de testes de cisalhamento em madeira. A verificação da melhor razão NCO/OH também foi estudada.

3 REVISÃO BIBLIORÁFICA

3.1 GLICEROL: ESTUDOS RECENTES PARA NOVAS APLICAÇÕES

A expectativa da produção em grande escala do biodiesel e, por consequência, quantidades consideráveis de glicerina, estão levando ao aumento de pesquisa de novas aplicações para este coproduto. As projeções mostram uma produção de cerca de 250 mil toneladas por ano de glicerina a partir de 2013. No entanto, o mercado atual do glicerol engloba apenas cerca de 30 mil toneladas anuais do produto em setores distintos. Suas aplicações e percentuais de consumo mais usuais são no mercado de cosméticos e saboaria com 28%, produção de ésteres e poligliceróis com 12%, 8% em alimentos e bebidas e 6% na síntese de resinas alquídicas [1].

A possibilidade de utilizar a glicerina em outros setores tem levado a diversas pesquisas a fim de agregar valor a este coproduto tão disponível. Entretanto, um dos grandes problemas da utilização dessa glicerina é a baixa especificidade do produto. Hansen e colaboradores analisaram várias amostras de glicerina bruta coletadas em sete produtoras australianas de biodiesel. Neste trabalho, foi realizada a caracterização das glicerinas em percentuais de glicerol, umidade, cinzas, metanol e matéria orgânica isenta de glicerol (calculada pela diminuição das quantidades de glicerol, água e cinzas), bem como o pH e a densidade. Houve grande variação no percentual de metanol, com valores menores que 0,01 até 13,94% e água variando de 0-16,1%. O teor mínimo de cinzas obtido foi de zero e o máximo foi de 29,4%. O valor médio da quantidade de glicerol nas 11 amostras foi de 72,4%, havendo amostras com somente 38,4%. Esta pesquisa demonstra a enorme variedade na composição da glicerina bruta, dificultando a utilização direta deste coproduto [3].

Uma aplicação possível para o glicerol é produzir acetais pela condensação do glicerol com benzaldeído catalisada por sólidos ácidos, como a resina Amberlyst-36, zeólita H-Beta e argila K-10, utilizando solventes como benzeno, tolueno, clorofórmio e diclorometano para remoção da água formada. Após duas horas de reação, Deutsch e colaboradores conseguiram entre 80 e 94% de rendimento em acetais, dependendo do catalisador e solventes empregados [4].

Mota e colaboradores estudaram a acetalização do glicerol com formaldeído catalisada por zeólita H-Beta de alta razão Si/Al na produção de acetais, que são utilizados como desinfetantes e solventes para cosméticos. As conversões obtidas foram maiores que 90% sem o uso de solventes. Comparativamente a outros catalisadores ácidos, como resina Amberlyst-15, zeólitas H-USY e H-ZSM-5, argila K-10 e até mesmo ácido p-toluenosulfônico, a zeólita H-Beta teve a melhor performance, pois o ambiente dos seus poros é hidrofóbico, devido à alta razão Si/Al. Isto faz com que a água do meio reacional não difunda facilmente para o interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos. A água formada na reação também é expulsa mais facilmente do interior das cavidades, deslocando o equilíbrio da reação [5].

A fabricação de adubo através da compostagem com glicerina foi estudada por Robra e colaboradores [6]. A glicerina oriunda da transesterificação de óleos vegetais ou animais, em que KOH é utilizado como catalisador, é rica em potássio. Esta foi utilizada na produção de adubos orgânicos através de um experimento com base no processo de compostagem em pilha. Foram montadas 12 pilhas de aproximadamente 400 kg de material orgânico (grama, lodo ativado, resíduos de verduras e frutas, restos de comida) sendo comparadas com as pilhas testemunha (sem glicerina). O estudo mostrou que a adição da glicerina elevou o teor de carbono de fácil degradabilidade e de matéria seca, dificultando o manejo das variáveis de processo como umidade, temperatura e aeração. A mesma autora estudou a geração de biogás, com vistas à produção de energia [7]. Graças ao seu alto teor de carbono facilmente biodegradável, a glicerina possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbica em biodigestores, quando associada a resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio.

Outra reação de transformação química do glicerol é a hidrogenólise a 1,2 e 1,3- propanodiol (1,2- PD e 1,3- PD). O primeiro produto, também conhecido como propilenoglicol, tem aplicação como agente anticongelante e na produção de polímeros. Já o 1,3 propanodiol é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres. A hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol a 180°C e 80 bar na presença de catalisadores de Cu, Pd, Ru suportados em ZnO, carvão ativo ou Al₂O₃ produz o 1,2 e 1,3- propanodiol com boa seletividade. A seletividade ao 1,2 PD aumenta significativamente na presença da combinação CuO/ZnO, utilizando água

como solvente. Para uma boa seletividade em 1,3- PD, os estudos mostraram que o catalisador de Rh/C utilizando sulfolana como solvente apresentou uma conversão de 32% em 1,2 e 1,3- PD, a maior dentre todos os sistemas catalisador/solvente estudados [8].

3.2. ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL

3.2.1 Catálise ácida

Ésteres de ácidos graxos de polióis como poligliceróis, sorbitol e particularmente o glicerol (cerca de 80% do total) são extensamente utilizados como emulsificantes em uma grande variedade de aplicações, principalmente em processamento de alimentos [9].

Os mono e diésteres do glicerol (mono e diacilgliceróis) ocorrem naturalmente em gorduras que foram parcialmente hidrolisadas e são bastante utilizados como surfactantes. Os de alta massa molecular são solúveis em óleo e insolúveis em água. Os triacilgliceróis são componentes primários das gorduras e óleos vegetais.

A produção seletiva de monoacilgliceróis é normalmente realizada em três etapas. Inicialmente as hidroxilas primárias do glicerol são protegidas pela reação com acetona para formar um cetal. Em seguida, ocorre uma transesterificação com um éster de ácido graxo para funcionalização da hidroxila secundária livre do cetal do glicerol (solketal). Por fim, o cetal é hidrolisado para formar o monoacilglicerol [10].

A esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos, em geral, resulta em mistura de isômeros, além da formação de di e triacilgliceróis, que muitas vezes são difíceis de serem separados. Kharchafi e colaboradores relataram um método de produção seletiva de monoacilgliceróis pela transesterificação direta do glicerol com ésteres metílicos de cadeia longa, utilizando P1 fosfazeno (BEMP) como catalisador e acetonitrila como solvente. Monoacilgliceróis foram obtidos em altos rendimentos e isentos de contaminação com diacilgliceróis, quando proporções molares glicerol/éster acima de 2 foram empregadas. Surpreendentemente, em menores

proporções molares há a formação do diacilglicerol, devido à maior solubilidade do monoacilglicerol no meio reacional, o que possibilita uma segunda esterificação. Em maiores proporções molares glicerol/éster, o monoacilglicerol precipita no meio reacional e pode ser isolado com alta pureza [11].

Monoacilgliceróis (polióis) podem ser obtidos através da esterificação de um ácido graxo e um álcool. A glicerina pode ser utilizada nesta reação juntamente com ácidos graxos de fontes renováveis. Reações de esterificação do glicerol com ácidos graxos levam, em geral, à formação de uma mistura de mono-di e triacilgliceróis (Figura 2). Esta reação é comumente catalisada por ácidos, como o ácido p-toluenosulfônico, ácido sulfúrico [12] e ácido trifluorometanosulfônico [13].

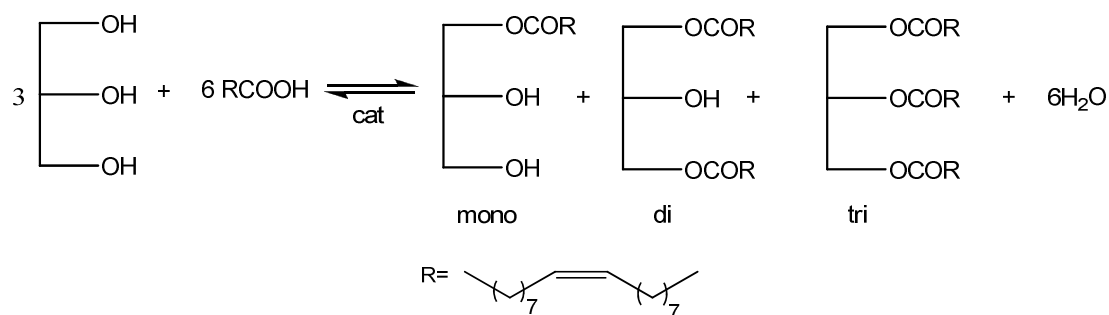


Figura 2. Esquema da reação de esterificação entre glicerol e ácido oleico.

Ramalinga e colaboradores reportaram o uso de iodo na catálise de reações de esterificação, transesterificação e simultâneas esterificação e transesterificação, conforme Figura 3. Neste trabalho, diferentes ácidos e uma variedade de álcoois foram utilizados, resultando em altas conversões, em torno de 90% [14].

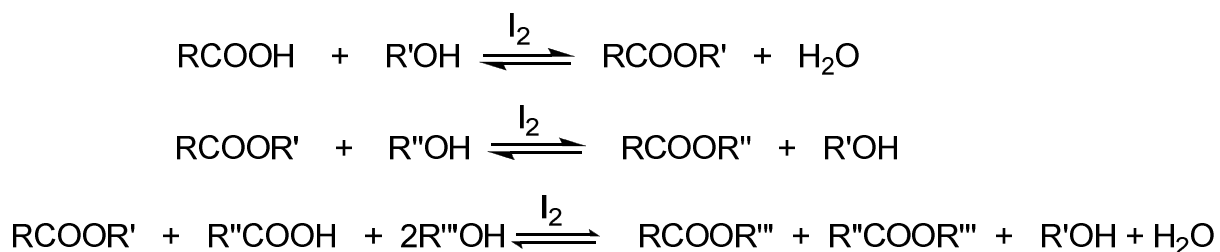


Figura 3. Esquema de reação com iodo.

Foi encontrado que a reação de esterificação procede lentamente com álcoois alifáticos primários, secundários e terciários, com a reatividade dos álcoois decrescente, ou seja primários>secundários>terciários. Embora as reações de esterificação sejam altamente sensíveis a traços de água, esta reação catalisada por iodo demonstrou ser tolerante a altas quantidades de umidade no meio reacional [14].

Carboxilatos de zinco – $[\text{RCOO}]_2\text{Zn}$ foram utilizados na reação entre glicerol e ácidos graxos em temperaturas variando entre 130 e 160°C sob pressão reduzida [15]. Os autores verificaram que a formação de monoacilgliceróis (MAG) atinge um máximo e depois decresce, como pode ser observado na Figura 4. Simultaneamente ocorre a formação di e triacilgliceróis, evidenciando que os MG são esterificados a di e triacilgliceróis. Apesar do carboxilato de zinco ter sido utilizado como catalisador, sabe-se que reações de esterificação acima de 130°C ocorrem sem a necessidade do uso de catalisadores, como demonstrado neste trabalho na seção 5.2.2.

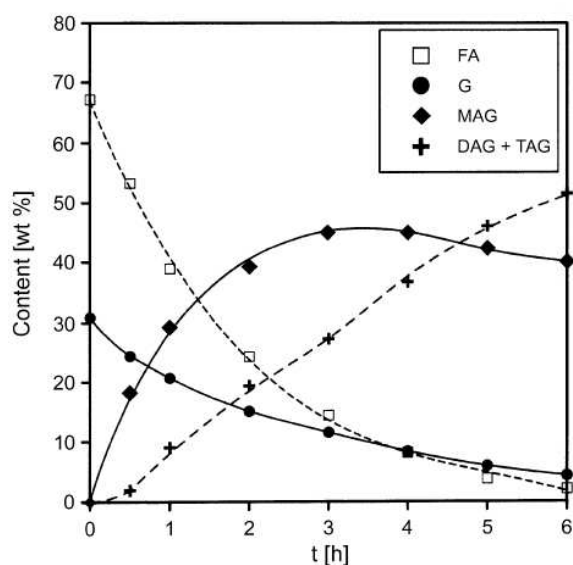


Figura 4. Concentrações de ácido graxo (FA), glicerol (G), monoacilglicerol (MAG) e di e triacilglicerol (DAG + TAG) em função do tempo na reação de esterificação com ácido láurico catalisada por ZnC [15]

A utilização do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi estudada por da Silva e colaboradores [12] na esterificação entre ácidos graxos e etanol. O heteropoliácido foi comparado com ácido sulfúrico e ácido p-toluenosulfônico, comumente utilizados

em esterificação. Conversões de 90% foram alcançadas com os três catalisadores, entretanto foi constatada uma taxa de conversão ligeiramente superior para o $H_3PW_{12}O_{40}$.

A catálise heterogênea com óxidos básicos e materiais porosos como zeolitas também são estudadas em reações de esterificação. A reação entre ácido esteárico e glicerol utilizando MgO e ZnO como catalisadores na temperatura de 160°C demonstrou a maior eficiência de óxido de magnésio, convertendo 67,5% do ácido, entretanto a seletividade para monoacilgliceróis é maior quando óxido de zinco é utilizado [16]. Clacens [17] avaliou diferentes razões Si/Al para as zeólitas faujasita e beta na esterificação de ácidos graxos e glicerol. Seu estudo demonstrou que o aumento da razão Si/Al aumenta a conversão da reação, bem como a seletividade dos monoacilgliceróis.

3.2.2 Catálise enzimática

Enzimas são macromoléculas naturais (proteínas) produzidas por células vivas, que tem como função viabilizar os processos metabólicos orgânicos através de ação catalítica. As massas moleculares variam de 5.000 a 7.000.000 u.m.a. São formadas pela combinação de vinte diferentes aminoácidos, que se ligam através de ligações peptídicas, formando estruturas complexas. De forma didática, conforme grau de complexidade, essas estruturas foram chamadas de primárias, secundárias, terciárias e quaternárias, podendo existir tanto em meio aquoso, como nos organismos vivos, como em meio orgânico [18].

A estrutura primária é a ordem na qual os aminoácidos estão ligados. A estrutura secundária é o arranjo dos átomos no esqueleto da cadeia polipeptídica no espaço, regiões que se repetem com regularidade, por exemplo as α -hélices e β -folhas. A estrutura terciária inclui o arranjo tridimensional de todos os átomos da proteína, incluindo os das cadeias laterais ou de quaisquer grupos de átomos não pertencentes aos aminoácidos. A estrutura quaternária é o arranjo das múltiplas cadeias polipeptídicas umas em relação às outras, descreve a associação de duas ou mais cadeias polipeptídicas (subunidades) para compor uma unidade funcional (Figura 5). A interação das cadeias laterais presentes, força a enzima a adotar uma

estrutura tridimensional (estrutura terciária), que é responsável pela atividade química (sítio catalítico) [19].

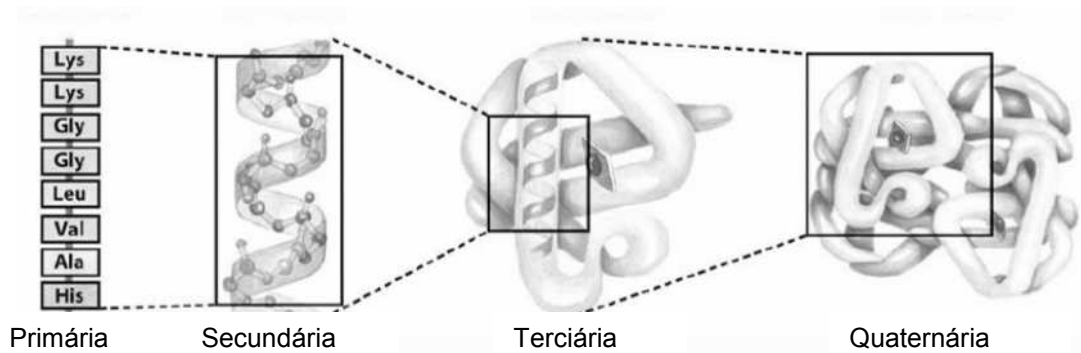


Figura 5. Níveis estruturais das proteínas [20].

As reações catalisadas por enzimas ocorrem de forma variada, mas todas as reações requerem alguns grupamentos reativos para a interação da enzima com o substrato. Nas proteínas, os grupamentos α -carboxila e os α -aminos dos aminoácidos não estão livres, uma vez que eles estão formando as ligações peptídicas. Portanto, os grupamentos reativos das cadeias laterais são aqueles que estão envolvidos nas reações da enzima. As cadeias de hidrocarbonetos não contêm grupamentos reativos e não estão envolvidas no processo. Os grupamentos funcionais que podem ter um papel na catálise incluem o grupamento imidazol da histidina, o grupamento hidroxila da serina, o grupamento carboxila da cadeia lateral do aspartato e do glutamato, o grupamento sulfidríla da cisteína, o grupamento amino da cadeia lateral da lisina e o grupamento fenólico da tirosina [19].

A alta seletividade das enzimas é bem conhecida e tem sido explicada pelo clássico modelo chave-fechadura. Nesse modelo, o substrato se encaixa de maneira precisa na molécula de enzima, formando um complexo enzima-substrato, idéia que foi introduzida por Brown, Henri e Fischer no início do século passado [21]. Entretanto, esta teoria restringia este encaixe ao sítio ativo, com interações limitadas aos grupos específicos diretamente envolvidos na ação catalítica, não contemplando mudanças de conformação que a enzima poderia sofrer pela própria interação com o substrato, ou por outros grupos.

Um modelo mais dinâmico do mecanismo enzimático surgiu na metade do século passado em estudos feitos por Koshland (Figura 6), o chamado modelo do

encaixe induzido [21]. Neste modelo, mesmo que a conformação do sítio ativo não exiba previamente uma perfeita complementaridade ao substrato, este, ao interagir com a enzima, pode induzir modificações conformacionais que orientam adequadamente os grupos, otimizando o encaixe.

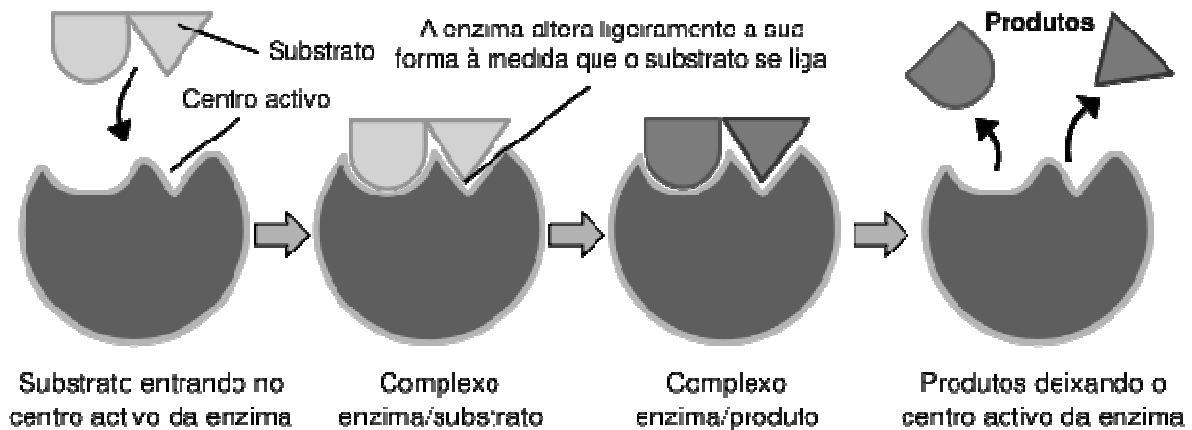


Figura 6. Representação do modelo dinâmico do encaixe substrato-enzima [22].

Após a ligação do substrato e a formação subsequente do estado de transição, as ligações substrato-enzima-produto são rearranjadas. No estado de transição, o substrato está ligado próximo aos átomos com os quais irá reagir. Além disso, o substrato é direcionado para a orientação correta em relação a tais átomos. Ambos os efeitos, a proximidade e a orientação, aceleram a reação. Enquanto algumas ligações são quebradas e novas ligações são formadas, o substrato é transformado em produto. O produto é, então, liberado da enzima, e ela pode catalisar a reação de mais um substrato para formar mais produto. Cada enzima tem seu próprio e único mecanismo de catálise – o que não é surpreendente visto a grande especificidade das enzimas. O mecanismo completo de uma reação pode ser razoavelmente complexo, mas as partes individuais de um mecanismo global podem ser razoavelmente simples. Conceitos como ataque nucleofílico e catálise ácida geralmente permeiam as discussões sobre as reações enzimáticas. O conceito geral de catálise ácido-base depende da doação e da captação de prótons por grupamentos da cadeia lateral de aminoácidos como o imidazol, a hidroxila, a carboxila, a sulfidril, o amino e o fenol; todos esses grupos funcionais podem agir

como ácidos ou bases. A doação e a captação de prótons permitem a quebra e a reestruturação de ligações que constituem a reação enzimática [19, 23].

Uma simples reação enzimática pode ser escrita como na Figura 7, onde E, S e P representam a enzima, o substrato e o produto, respectivamente, e ES e EP representam os estados de transição da enzima com o substrato e com o produto.

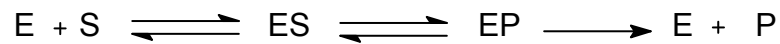


Figura 7. Esquema de reação enzimática.

O equilíbrio do esquema mostrado acima descreve que qualquer enzima que catalisa a reação $S \rightarrow P$, também catalisa a reação $P \rightarrow S$. O papel da enzima é acelerar a interconversão de S e P. A enzima não é utilizada no processo reacional e o ponto de equilíbrio não é afetado, já que ela atua somente como catalisador. No entanto, a reação alcança o equilíbrio mais rapidamente quando a enzima está presente, pois a velocidade da reação é aumentada, assim como em um processo químico de catálise [19].

Muitas enzimas são nomeadas pela adição do sufixo “ase” ao nome dos substratos aos quais descrevem sua atividade, como por exemplo a urease que catalisa a hidrólise da uréia. Algumas vezes, a mesma enzima tem dois ou mais nomes, ou duas diferentes enzimas tem o mesmo nome. Devido à estas ambiguidades e ao aumento do número de novas enzimas descobertas, foi adotado um sistema para nomear e classificá-las. Este sistema divide as enzimas em seis classes, com suas subclasses baseada no tipo da reação catalisada (Tabela I) [19].

Tabela I. Classificação Internacional de enzimas [19, 23]

Número	Classe	Tipo de reação catalisada	Exemplo de subclasse
1	Oxidoreduases	Transferência de elétrons (íons hidreto ou átomos de hidrogênio)	Redutases
2	Transferases	Reações de transferências de um grupo	Transaminases
3	Hidrolases	Reações de hidrólise (transferências de grupos funcionais para água)	Lipases
4	Liasas	Adição de grupos à duplas ligações ou formação de duplas ligações pela remoção de grupos	Descarboxilases
5	Isomerases	Transferência de grupos na molécula obtendo formas isoméricas	Epimerases
6	Ligases	Formação de ligações C-C, C-S, C-O e C-N por reações de condensação	Carboxilases

Lipases

A catálise enzimática tem sido reportada por diversos autores para a produção de biodiesel e monoacilgliceróis utilizando lipases como catalisadores. [24, 25, 26]. As lipases são biocatalisadores que tem muitas aplicações, razão pela qual a sua participação no mercado mundial de enzimas industriais cresce significativamente. As lipases atuam, por definição, na interface orgânico-aquosa, catalisando a hidrólise de ligações éster-carboxílicas e liberando ácidos e álcoois orgânicos. Entretanto, como mostrou Pottevin pela primeira vez em 1906, pode ocorrer, em ambientes com restrição de água, a reação inversa (esterificação - Figura 8) ou, também diversas reações de transesterificação como acidólise, alcoólise, aminólise e troca de éster (interesterificação) [21].

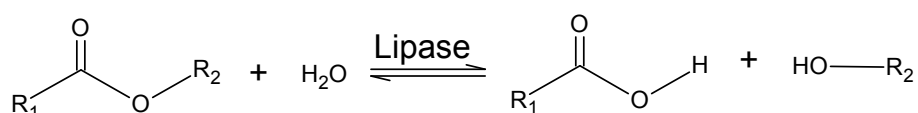


Figura 8. Reações de hidrólise (sentido direto) e esterificação (sentido inverso) catalisadas por lipases.

As lipases são enzimas hidrolíticas presentes em diversos organismos, incluindo animais, plantas, fungos e bactérias. Em seu ambiente natural, estas

enzimas possuem função de catalisar a hidrólise de triacilgliceróis aos ácidos graxos correspondentes e glicerol. Além das funções metabólicas, as lipases possuem papel importante em biotecnologia, principalmente na indústria do óleo e dos alimentos e são especialmente estáveis em solventes orgânicos [27].

Lipases originalmente são obtidas de pâncreas de mamíferos. Elas desempenham papel fundamental na absorção de óleos e gorduras no organismo e regulação de colesterol desses animais. Porém, devido aos avanços nas técnicas de expressão genética, fungos e bactérias são as fontes preferenciais devido à sua alta produtividade (Tabela II) [28, 29].

Tabela II. Principais fontes das lipases.

Fonte	Nome ¹
Mamíferos	Lipase Pâncreas Porco (PPL)
Fungos	<i>Rhizomucor meihei</i> , <i>Penicillium camemberti</i> , <i>Humicola lanuginosa</i> , <i>Rhizopus oryzae</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Candida rugosa</i> , <i>Candida antarctica</i> , <i>Geotrichium candidum</i>
Bactérias	<i>Chromobacterium viscosum</i> , <i>Pseudomonas cepacia</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Pseudomonas fragi</i> , <i>Bacillus thermocatenulatus</i> , <i>Staphylococcus hyicus</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i>

¹ Os organismos descritos correspondem ao microorganismo doador do gene.

A facilidade com que estas enzimas aceitam uma variedade de substratos não-naturais e de tamanhos diversos sugere que sua espinha dorsal polipeptídica é flexível e pode adotar diferentes conformações. Como consequência, a baixa barreira de energia que é necessária para que ocorram mudanças conformacionais dificulta a modelagem e a previsão das interações estereoquímicas para este grupo de biocatalisadores [27].

A regio e estereoseletividade das lipases são determinadas pela sua estrutura e posicionamento do sítio ativo, sendo uma característica marcante desta classe de enzimas. A regiosseletividade das lipases foi demonstrada por Macrae em 1983 [30]. Muitas lipases apresentam seletividade com relação às posições 1 e 3 da cadeia do glicerol. Por exemplo, no processo químico, uma interesterificação de dois óleos levaria a uma randomização da estrutura conforme Figura 9. Já pelo processo

enzimático, utilizando lipases 1,3 específicas pode-se chegar à estruturas inalteradas na posição 2, conforme Figura 10.

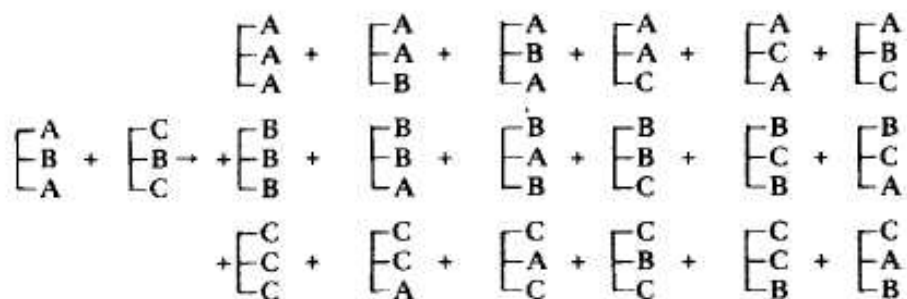


Figura 9. Randomização da estrutura do triacilglicerol na interesterificação de óleos vegetais em um processo químico [30].

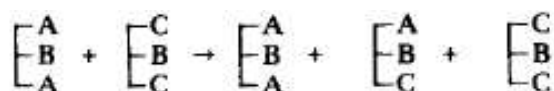


Figura 10. Estrutura do triacilglicerol na reação de interesterificação de óleos vegetais via catálise enzimática com lipases 1,3 específicas. [30]

Monoacilgliceróis, produto principal das reações de esterificação biocatalisada do glicerol, são surfactantes não iônicos amplamente utilizados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos, por não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou em contato com a pele, ao contrário dos tensoativos iônicos. Os monoacilgliceróis (MG) são fabricados por glicerólise de óleos e gorduras em processos tipo batelada ou contínuos. Altas temperaturas (220-250 °C) e catalisadores alcalinos são utilizados, em processo muito parecido com a reação utilizada em resinas alquídicas. As limitações do processo químico incluem a indesejável cor escura e o gosto queimado do produto, além de baixo rendimento da reação (40 a 60%) e perda de propriedades nutricionais [31]. Por esses motivos, vários trabalhos já foram publicados [28, 24,32-36] de forma a se conseguir um processo mais adequado e a catálise enzimática é uma das alternativas mais promissoras para se alcançar esse objetivo.

Solventes ou o uso de agentes emulsionantes podem melhorar a homogeneidade do sistema, diminuindo os tempos de reação devido à diminuição de problemas de transferência de massa, aumentando os teores de MG. Um dos

solventes mais utilizados para esse propósito são álcoois terciários, devido a sua baixa reatividade, possibilidade de homogeneização tanto da fração graxa como do glicerol e coeficiente de partição adequado [35, 37,38].

Enzimas suportadas são sempre mais ativas que as livres em condições reacionais comparáveis. A imobilização de enzimas consiste no confinamento das mesmas em um determinado material com retenção de sua atividade catalítica, podendo ser usada repetida e continuamente. Nesta técnica, a enzima fica retida no interior (poros) ou na superfície de um material que é utilizado como suporte. Goma-Doncescu e Legoy relataram que o uso de enzimas imobilizadas reduz o número de etapas de purificação requeridas e que o processo de imobilização das enzimas é conhecido por aumentar a estabilidade térmica [21,39, 40].

As principais técnicas utilizadas referem-se à ligação da enzima a um suporte sólido (por adsorção ou quimissorção), oclusão em géis, microemulsões ou líquidos iônicos e ainda pela realização de ligações cruzadas das cadeias protéicas da enzima (mais comumente conhecido do termo em inglês *crosslinking*). Se a enzima possui conformações com atividades diferentes, é possível fixá-la com a conformação mais ativa. As lipases, por exemplo, possuem duas conformações: uma mais aberta, ativa, e outra mais fechada, inativa. A conformação mais ativa é favorecida em meios mais hidrofóbicos. A adição de surfactantes, por exemplo, estabiliza a forma aberta da enzima, que pode então ser imobilizada e fixada por reações cruzadas com glutaraldeído [28].

Dentro deste contexto, muitos trabalhos já foram publicados utilizando a enzima Novozym 435, enzima obtida pela imobilização da lipase de *Candida antarctica* em uma resina acrílica macroporosa. Esta enzima foi utilizada na glicerólise de vários óleos em reator contínuo [41-43], líquido iônico [44] e em batelada [41, 46]. Foi demonstrada alta atividade da glicerólise de diversos óleos, com uso de *t*-butanol como solvente, chegando a conversões de praticamente 100% do óleo e altos teores de MG [35, 36, 43, 46].

As moléculas de MG possuem duas hidroxilas livres, podendo ser utilizadas como polióis, ampliando sua utilização na síntese de outros produtos, como por exemplo, as poliuretanas.

3.3. POLIURETANAS

As reações de poliisocianatos com polióis dão origem aos poliuretanos (PU's), que são polímeros com alto teor de ligações cruzadas, possuindo características particulares para aplicação em diversos materiais. É possível obter infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos [47].

O grupo uretano é formado a partir da reação entre os grupos hidroxila e isocianato (Figura 11). Dependendo da funcionalidade do polioliol e do composto isocianato, formam-se polímeros lineares, ramificados ou entrecruzados (reticulados).

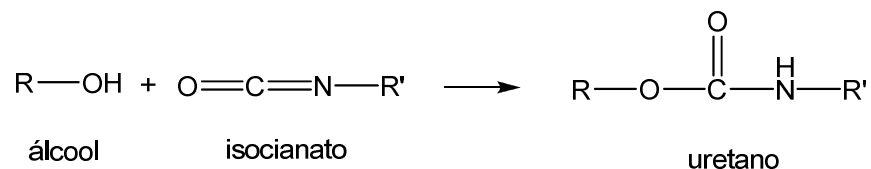


Figura 11. Esquema de reação de formação do uretano

Podem-se diferenciar duas estruturas básicas nos materiais poliuretânicos, de forma que a razão entre estas duas estruturas altera suas propriedades. Na Figura 12 pode-se observar os segmentos longos e flexíveis dos polióis e os segmentos curtos e rígidos formados pelos grupos uretano e aromáticos.

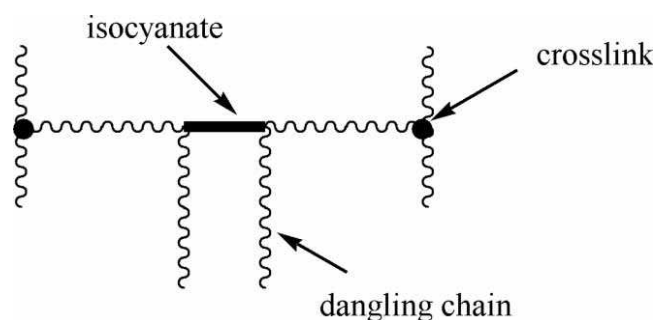


Figura 12. Representação dos segmentos rígidos e flexíveis de uma poliuretana [48].

Quando a ligação uretânica ocorre no meio da cadeia carbônica (grupos funcionais não terminais), como em alguns polióis vegetais, formam-se cadeias laterais, denominadas *dangling chains*. Estas cadeias laterais podem funcionar como plastificantes, entretanto, longas cadeias podem diminuir as propriedades elásticas do material, pois diminuem a mobilidade rotacional da molécula [48].

3.3.1 Isocianatos

Os isocianatos são compostos aromáticos ou alifáticos que apresentam alta reatividade devido à estrutura eletrônica apresentada pelo grupamento NCO, o qual está representado na Figura 13:

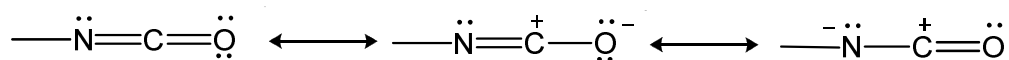


Figura 13. Esquema da estrutura de ressonância do grupamento NCO.

Isto demonstra uma alta densidade eletrônica no oxigênio (eletronegativo) e baixa no carbono (eletropositivo), enquanto o nitrogênio apresenta caráter intermediário. Então, o NCO reage facilmente com doadores de prótons como demonstra a Figura 14 [49]:

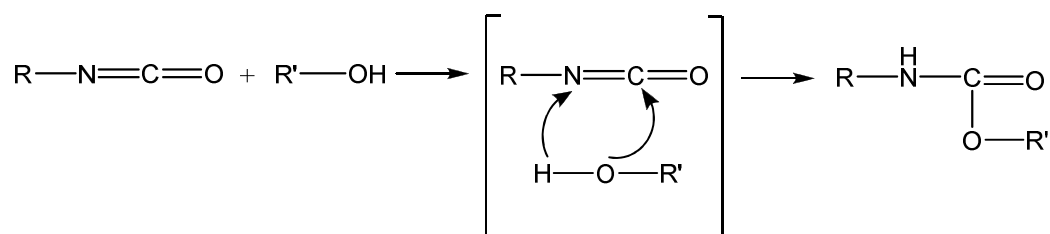


Figura 14. Esquema de reação entre isocianato e um composto hydrogenado.

Nos poliuretanos, a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono com leve carga positiva e o átomo de hidrogênio

ativo é então adicionado ao nitrogênio. Grupos receptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem e, por isso os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos [49].

Em relação às diferentes categorias de compostos que reagem com o grupo isocianato, pode-se relacionar em ordem de reatividade: aminas alifáticas primárias > aminas aromáticas primárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > álcoois aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida [50].

Dentre os tipos de isocianatos empregados no preparo das poliuretanas, destacam-se o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI), cujas estruturas estão mostradas na Figura 15. O TDI é um líquido incolor de baixo ponto de fusão, mais reativo que o MDI, porém é tóxico e requer cuidados especiais no seu manuseio. Atualmente utilizado na produção de espumas flexíveis, domina o mercado de colchões.

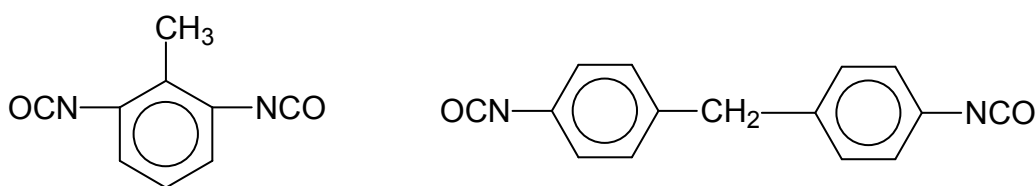


Figura 15. 2,6 – Toluenodiisocianato e 4,4' Difenilmetanodiisocianato

MDI oferece um número de vantagens em relação ao TDI, oferecendo maior segurança em seu manuseio, pois possui mais baixa pressão de vapor e está disponível em formas convenientes. Ele é produzido pela reação de uma amina e fosgênio, o resultado é uma mistura de anéis de isocianatos [45]. É produzido também a partir da difenilmetano dianilina (MDA) que é obtida pela reação de condensação da anilina com o formaldeído. O MDI é um sólido amarelado com ponto de fusão em torno de 40°C. Atualmente as indústrias de espumas rígidas de PU utilizam o MDI polimérico (pMDI), pois este é líquido a temperatura ambiente e apresenta baixa toxicidade em relação ao TDI [49].

Para o preparo de adesivos, O MDI é o isocianato mais usado por ser pouco volátil, possui maior reatividade e baixo custo e é usado quando é necessária maior dureza e resistência à tensão e à temperatura, podendo ser empregado o MDI polimérico ou o MDI puro modificado [47].

A reação de polimerização entre um álcool e um isocianato formando o PU é exotérmica e libera cerca de 24 kcal/mol de uretano formado. A estrutura dos compostos influencia a reatividade e as hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividade decrescente devido ao efeito estérico dos grupos metílicos vizinhos. A basicidade das aminas exerce um forte efeito catalítico nas reações dos isocianatos. Portanto, os compostos hidroxilados usados como extensores de cadeia ou formadores de ligações cruzadas, que contenham grupamentos amino terciários como a trietanolamina apresentam efeito catalítico [49,51].

As reações dos isocianatos com aminas, formando as poliuréias, são muito rápidas e não necessitam de catálise. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estérico muito significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. As aminas alifáticas que são muito reativas têm emprego como extensores de cadeia, em processos em uma etapa. Por outro lado, as aminas aromáticas bem menos reativas, como a metileno-bis (o-cloroanilina) (MOCA), são empregadas como extensores de cadeia nos processos de obtenção de elastômeros de PU moldados por vazamento.

Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia podem reagir com o NCO formando ligações cruzadas alofanato e biureto. Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, podendo ser classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente quando não catalisadas. Elas ocorrem principalmente na pós-cura dos PU's, onde estes permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas, como por exemplo 22 horas a 70°C, ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema empregado.

A reação dos isocianatos com água resulta na formação de uréia e gás carbônico. A reação é exotérmica e desprende cerca de 47 kcal/mol de água. A velocidade da reação do isocianato com a água é comparável à velocidade da

reação do isocianato com álcool primário, porém muito menor que a velocidade da reação do isocianato com amina. Esta reação é normalmente utilizada para a expansão da poliuretana (produção de espumas), entretanto para outras aplicações, como adesivos, a reação com água leva à formação de bolhas que diminuem as propriedades adesivas [47,49].

3.4. ADESÃO E ADESIVOS DE POLIURETANA

Adesivo é uma substância capaz de manter dois substratos unidos através do contato de suas superfícies.

Adesão é a atração de duas diferentes substâncias resultando em forças intermoleculares entre elas. A coesão envolve somente forças atrativas intermoleculares entre a mesma substância. Na figura 16 é possível observar as forças de ligação de adesão (linhas pontilhadas), entre adesivo-substrato e a coesão (linhas retas), entre adesivo-adesivo. Adesivos podem falhar adesivamente, coesivamente ou das duas maneiras. A falha adesiva é a falha entre a superfície e o adesivo, já a falha coesiva, é a falha dentro da mistura adesiva [52].

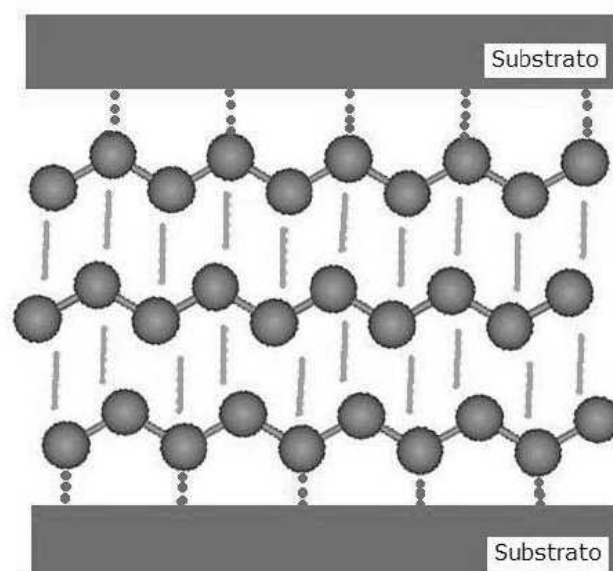


Figura 16. Forças de adesão e coesão adesivo-substrato [53].

A energia superficial, conforme equação abaixo, é definida como sendo o trabalho por unidade de área necessário para aumentar a superfície livre de um líquido. O termo tensão superficial é utilizado para a interface entre um sólido e um líquido e de vapor.

$$\gamma = \frac{\omega}{\Delta\sigma} (J.m^{-2})$$

Quando dois líquidos imiscíveis estão em contato, a interface entre os mesmos apresenta as mesmas propriedades das superfícies livres dos líquidos. A interface tende a se contrair espontaneamente, dando origem a uma tensão que é denominada tensão interfacial. Todas as relações estabelecidas para a tensão superficial são válidas para a tensão interfacial. O valor da tensão interfacial é, geralmente, intermediário entre as tensões superficiais dos líquidos puros.

Supondo dois líquidos com tensões superficiais γ_A e γ_B , pode-se escrever para a tensão interfacial:

$$\gamma_A < \gamma_{AB} < \gamma_B$$

Em muitos casos pode ser aplicada a regra empírica de Antonov, que diz que a tensão interfacial é igual à diferença entre as tensões superficiais, ou seja:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B$$

O **trabalho de adesão** é definido como o trabalho necessário para separar duas camadas de líquidos diferentes quando a área de contato entre eles é unitária. Nesta separação criam-se duas superfícies unitárias, uma em cada um dos líquidos (trabalho = $\gamma_A + \gamma_B$) e suprime-se uma interface de área unitária (trabalho produzido = γ_{AB}). Assim sendo, o trabalho de adesão é dado por:

$$\omega_{adesão} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

O **trabalho de coesão** é o trabalho necessário para separar em duas uma coluna líquida de seção unitária, abstraindo a força gravitacional. Como são criadas

duas novas superfícies unitárias, o trabalho de coesão, ou seja, o trabalho necessário para essa transformação será:

$$\omega_{coesão} = 2\gamma$$

O trabalho de coesão está relacionado às forças de atração entre as moléculas de um líquido e mede a atração entre duas superfícies livres do mesmo líquido.

3.4.1 Teorias da adesão

O mecanismo de adesão tem sido estudado por anos, diversas teorias têm sido propostas para explicar as forças de atuação de um adesivo. A ligação de um adesivo a um substrato consiste na soma de forças mecânicas, físicas e químicas que se auto influenciam. Dentre os mecanismos propostos, pode-se citar o encaixe mecânico, forças eletrostáticas, difusão, adsorção física, e química [54].

Pela **teoria do encaixe mecânico**, a boa adesão somente ocorre quando o adesivo penetra nos poros, fendas e outras irregularidades do substrato e fecha mecanicamente estes buracos (Figura 17). O adesivo deve não somente molhar a superfície do substrato, como também deve ter certas propriedades reológicas para penetrar nos poros em tempo razoável. Pré-tratamentos aplicados na superfície promovem um melhoramento da adesão, pois resultam em uma superfície mais áspera.

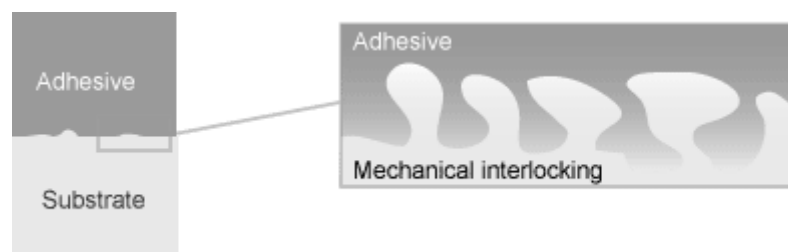


Figura 17. Adesão por encaixe mecânico entre adesivo e substrato [54].

Um exemplo de encaixe mecânico é o Velcro, sua adesão é provocada pelo encaixe de um dos lados do tecido que possui rugosidades ao outro que possui fendas, provocando o entrelaçamento entre as superfícies [55].

A base da **teoria da adesão eletrostática** é a diferença de eletronegatividade dos materiais. A força de adesão é atribuída pela transferência de elétrons através da interface criando cargas positivas e negativas que se atraem umas as outras (Figura 18). Por exemplo, quando um polímero orgânico é colocado em contato com um metal, elétrons são transferidos do metal para o polímero criando uma dupla camada elétrica (EDL) de atração.

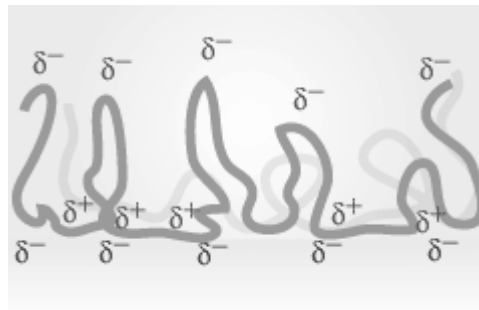


Figura 18. Adesão por atração eletrostática entre adesivo e substrato [54].

A **teoria de adsorção** defende que a adesão resulta do contato intermolecular entre os dois materiais e envolve forças superficiais causadas pelos átomos das duas superfícies (Figura 19). Esta é a teoria mais importante do mecanismo de adesão. A força de contato mais comum formada na interface adesivo-substrato é a força de van der Waals. Adicionalmente, interações ácido-base e ligações de hidrogênio podem contribuir para estas forças de adesão.

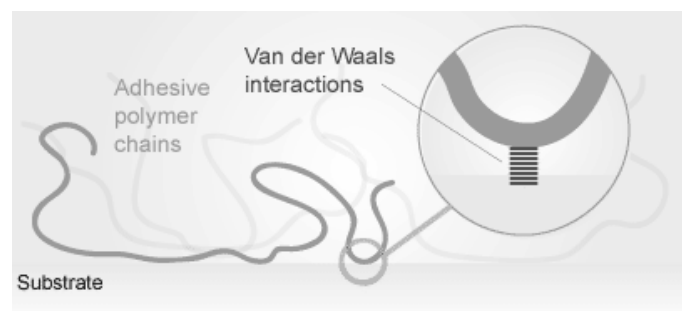


Figura 19. Adesão por interações de van der Waals entre adesivo e substrato [54]

O mecanismo de **adsorção química** sugere que ligações químicas primárias podem se formar na interface adesivo- substrato (Figura 20). Ligações químicas são fortes e tem uma significativa contribuição para a adesão em alguns casos. Por exemplo, ligações químicas primárias (iônicas ou covalentes) tem energias entre 60-1100 kJ/mol, que são consideravelmente altas comparadas com as forças de ligações secundárias (0,08 -5 kJ/mol). Deve-se também mencionar que promotores de adesão, usados para auxiliar a fixação do adesivo ao substrato, promovem a adesão através de ligações químicas.



Figura 20. Adesão por ligações químicas primárias entre adesivo e substrato [54].

A **teoria da difusão** atribui a adesão de materiais poliméricos à interpenetração de cadeias na interface (Figura 21). A força motriz da autoadesão é devido à mútua difusão de moléculas de polímero através da interface. Esta teoria requer que ambos, adesivo e substrato, sejam polímeros, os quais são capazes de se movimentar e são mutuamente compatíveis e miscíveis. Parâmetros tais como tempo de contato, temperatura, massa molecular e forma física afetam o processo de difusão.

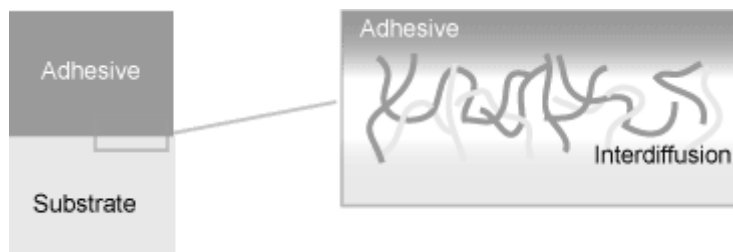


Figura 21. Adesão por interdifusão polimérica [54]

Na Figura 22, pode-se observar alguns exemplos de tipos de ligações que proporcionam a adesão. Nos casos (a) e (c) são mostradas as interações de London entre moléculas de polietileno e ligações de hidrogênio entre um segmento celulósico e polímero fenol-formaldeído, respectivamente. Estes exemplos representam a teoria da adsorção. No caso (b) ocorre a atração eletrostática entre duas moléculas contendo grupamentos carbonila e no caso (d), a ligação iônica entre um grupamento carboxilato e amônio, como exemplo de adsorção química [55].

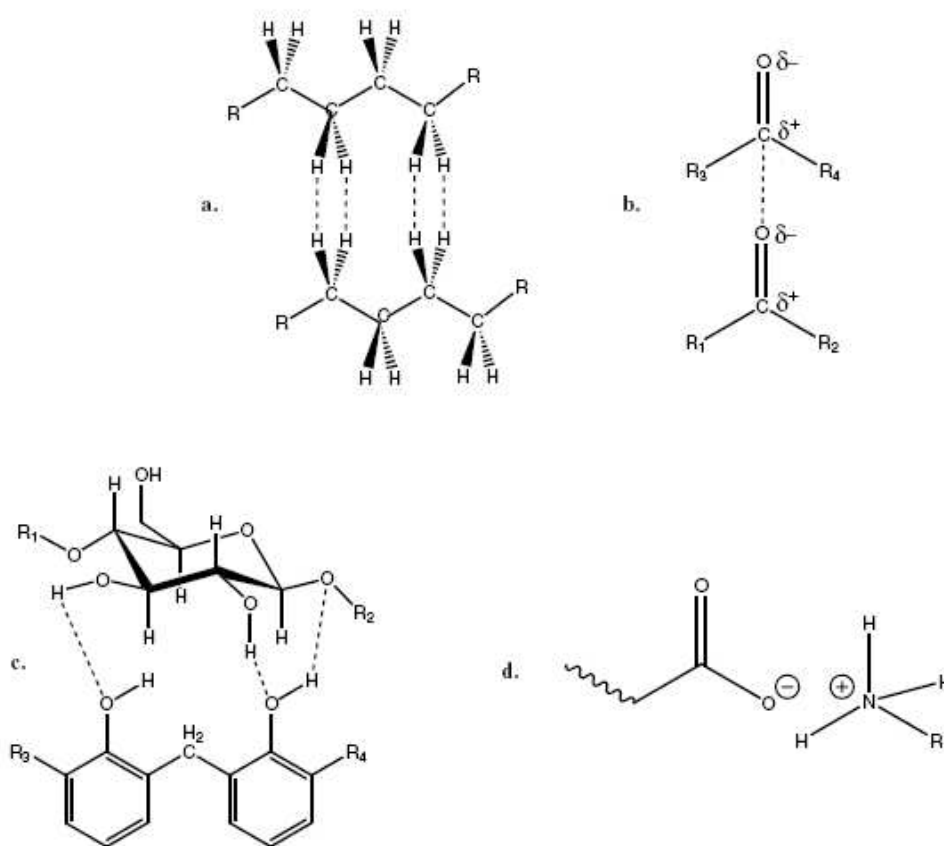


Figura 22. Exemplos de tipos de ligações. a) Interações de London entre polietilenos. b) interações dipolo-dipolo entre grupos carbonila. c) ligações de hidrogênio entre um segmento celulósico e resina fenol-formaldeído. d) ligação iônica entre grupo amônio e grupo carboxilato [55].

3.4.2 Fatores que influenciam a adesão

Não somente ao adesivo está associada a boa qualidade adesiva. A superfície do substrato que será unido também influencia de maneira significativa na qualidade da adesividade entre dois substratos.

Para melhorar a interação entre o adesivo e o substrato, o adesivo deve primeiramente molhar a superfície, em outras palavras, o adesivo deve ser aplicado na forma líquida (no estado fundido (hot-melt), como solução ou dispersão). A medida da **molhabilidade** da superfície é o ângulo de contato que forma entre a gota do líquido e a superfície. O termo molhabilidade refere-se ao líquido conseguir espalhar-se sobre a superfície do substrato [52].

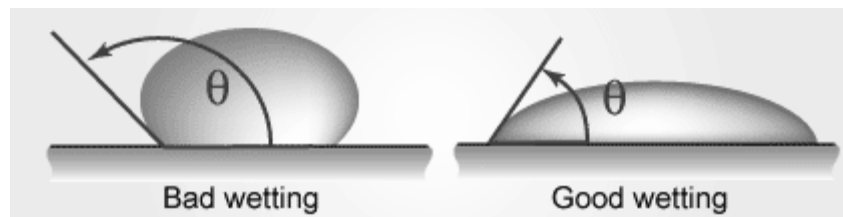


Figura 23. Molhabilidade ruim e boa entre adesivo e substrato [54].

A boa molhabilidade (Figura 23) ocorre quando o ângulo θ entre o adesivo e o substrato é inferior à 90° . O ângulo θ é denominado ângulo de contato e é definido como sendo o ângulo formado pela tangente ao líquido no ponto de contato e o sólido, medido no interior do líquido. Ele é determinado pela grandeza relativa de três tensões interfaciais: a tensão superficial do líquido, do sólido e tensão interfacial sólido-líquido.

A completa molhabilidade ocorre quando a atração molecular entre o líquido e a superfície sólida é maior que entre mesmas moléculas líquidas. O contato formado durante a molhabilidade depende da tensão superficial e viscosidade do adesivo e também da estrutura (tipo e tamanho dos poros) da superfície.

Pressão também pode aumentar a adesão. Geralmente, colagens que são feitas sob pressão, aumentam a força de adesão. A viscosidade do adesivo é crítica

para a boa adesão, materiais com baixas viscosidades molham mais eficazmente a superfície do substrato [54].

O **tratamento da superfície** é um fator relevante para a boa adesividade. O principal propósito da preparação da superfície é assegurar o desenvolvimento da adesão nas junções mais fracas, quer seja no adesivo ou no aderido. Com o tratamento da superfície, falhas não devem ocorrer na interface por causa da fraca interação com a camada limite ou por molhabilidade insuficiente. A preparação da superfície fornece diversas funções principais, tais como remover camadas que impedem a molhabilidade, criar elos na interface e diminuir o ângulo de contato entre adesivo-substrato [52].

Como exemplos de preparação da superfície pode-se citar:

- Preparação: limpeza, desengraxe
- Pré-tratamento: tratamento corona
- Pós-tratamento: aplicação de primer

3.4.3 Ensaios de adesão

Os ensaios básicos de adesão são cisalhamento, descascamento (*peeling*) e tração. Em caso de adesivos sensíveis à pressão também são utilizados ensaios de tato. Existem normas utilizadas para padronização destes ensaios, que diferem entre si pelo tipo de substrato e geometria dos corpos de prova.

Em um ensaio de cisalhamento, a aplicação da tensão é feita paralelamente ao plano da junta. O cálculo da força máxima necessária para o rompimento da ligação pela área unida pelo adesivo fornece a tensão de cisalhamento. No ensaio de descascamento, a aplicação de tensão ocorre em uma das extremidades de um dos substratos, quando pelo menos um deles é flexível. É considerado o esforço mais danoso que uma junta adesiva pode suportar devido ao fato de toda a energia estar concentrada na linha de frente do descascamento. O ensaio de tração é realizado pela aplicação de esforço de modo perpendicular ao plano da junta, sendo distribuído em toda área dos substratos.

A Figura 24 mostra ilustrações da junta adesiva submetida aos esforços de ensaio de descascamento (a), cisalhamento (b e c), tensão (d), compressão (e) e torção (f), sendo que os mais utilizados para testes de adesão são o descascamento, em corpos de prova de espumas, por exemplo, o cisalhamento, em corpos de prova de madeira e tensão em filmes [53, 56].

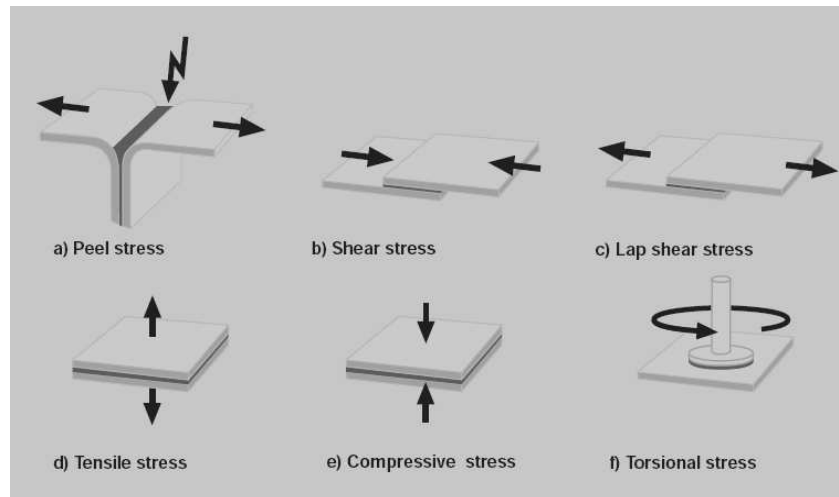


Figura 24. Tipos de tensões aplicadas para teste de adesividade. a) descascamento, b e c) cisalhamento, d) tensão, e) compressão, f) torção [56].

3.4.4 Classificação dos Adesivos

Os adesivos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo do parâmetro considerado, como por exemplo, tipo de colagem, estado de agregação e composição química, conforme citado a seguir. De acordo com o tipo de colagem e estado físico [52,56], os adesivos podem ser subdivididos em:

1- Adesivos que curam por reação química:

- Sistemas bi componentes: adesivo estrutural que necessita de mistura prévia de seus componentes para que ocorra a reação de cura.
- Mono componente: sistema único, geralmente um pré-polímero
- Cura pela umidade: dispersões, adesivos em solução aquosa que aderem pela evaporação da água.

2- Adesivos que curam pela evaporação do solvente ou água:

- Adesivos de contato: adere pelo contato após decorrido seu tempo de secagem.
- Adesivos sensíveis à pressão: adere à superfície à temperatura ambiente, mediante pressão.
- Base solvente: aplicados na forma líquida, aderem pela evaporação do solvente

3- Adesivos que curam por resfriamento ou solidificação

- Adesivos Hot-melt: adesivo termoplástico, aplicado na forma fundida e adere pela solidificação.

De acordo com a sua composição química [52,56] os adesivos podem ser classificados em inorgânicos ou orgânicos. Os adesivos inorgânicos são geralmente à base de silicatos, e geram uma ligação de elevada resistência mecânica, que ocorre pela desidratação do solvente. São utilizados na colagem de vidros, metais e madeira. Os adesivos orgânicos são divididos em adesivos sintéticos e adesivos de origem natural. Na classe de adesivos de origem natural estão incluídos o amido e a celulose (utilizados na colagem de papéis, vidros e cerâmicos) e as proteínas derivadas do colágeno, que curam por remoção de água.

Os adesivos de origem sintética podem ser: termorrígidos – que apresentam elevada resistência ao calor e umidade e curam por reações químicas ativadas pela temperatura ou por catalisadores, e termoplásticos – que apresentam cura reversível e são utilizados em solução ou dispersão em água.

3.4.5 Adesivos de poliuretana

Adesivos de poliuretana (PU) são extensamente utilizados no campo de adesivos devido à alta reatividade e flexibilidade na formulação, aplicações mecânicas, tecnológicas e propriedades de adesão e resistência. Em particular, adesivos de PU são comumente utilizados como adesivos para junção de diferentes materiais em calçados, indústrias automotivas, entre outros [57].

Os adesivos de poliuretana, assim como as resinas epóxi, se incluem na classe de adesivos reativos, podendo ser 100% sólidos, baseados em solvente em um ou dois componentes. Estes adesivos podem curar à temperatura ambiente ou em elevadas temperaturas, podem ser flexíveis ou rígidos e possuem altas tensões de cisalhamento e descascamento [52].

A natureza dos polióis influencia a força das ligações do adesivo e a proporção isocianato/poliol tem influência determinante na densidade de ligações cruzadas.

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação dos PU's. Os polióis poliéteres são os mais utilizados e são obtidos pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno. Os mais empregados são derivados do poli (óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli (óxido de propileno/etileno) glicóis (PPG's) [47].

Os adesivos a base de poliol poliéster têm excelente resistência ao calor e a solventes, porém são mais sensíveis à hidrólise. Eles possuem excelentes propriedades de adesão, resistência à abrasão, alta reatividade, porém são viscosos e têm custo de médio a alto. Os adesivos a base de polióis poliéteres não têm adesão tão boa quanto a dos poliésteres, todavia possuem maior resistência à hidrólise, e são mais baratos e menos viscosos, o que os torna indicados para a produção de adesivos reativos, sem ou com pouco solvente.

A massa molecular do poliol desempenha um papel importante nas propriedades do adesivo. Os polióis poliéster (poliadipatos de 500 a 3000 g/mol) são particularmente usados devido à alta polaridade dos seus grupos ésteres, que garantem uma alta adesão a diversos materiais, especialmente aos plásticos. Quando são requeridas propriedades como alta flexibilidade e resistência à hidrólise,

polióis como o óleo de mamona e o polibutadieno líquido hidroxilado são empregados devido às suas longas cadeias hidrófobas, todavia são mais suscetíveis à oxidação devido a presença de insaturações [47].

Uma gama de polióis tem sido preparada a partir de óleos vegetais e tem satisfeito alguns requisitos estruturais semelhantes aos polióis petroquímicos, como alta funcionalidade, massa molecular e número de hidroxilas [48]. Dentre as transformações químicas que podem ser feitas nos óleos vegetais a fim de aumentar o número de hidroxilas pode-se citar a rota de oxidação e epoxidação seguida de abertura do anel por álcoois ou ácidos, a rota de hidroformilação que envolve a reação de dióxido de carbono e hidrogênio com duplas ligações para introduzir grupos aldeído com subsequente hidrogenação obtendo-se polióis com hidroxilas primárias. Outra rota utilizada é a ozonólise e também a esterificação ou transesterificação dos óleos com álcoois obtendo-se uma mistura de mono e diacilgliceróis [48].

Além da reação com o polioliol, o poliisocianato atua como promotor de adesão do material a ser colado. Devido a isto, em alguns casos, como na união de metais rígidos, o poliisocianato é adicionado em quantidades superiores a 50% da estequiométrica. Em outros casos, como nos materiais flexíveis, utiliza-se um excesso de 10% do polioliol, resultando em uma camada adesiva de alta flexibilidade.

Como regra, um excesso de isocianato leva à obtenção de filmes mais duros, enquanto um excesso de polioliol resulta em adesivos de maior elasticidade. Um índice de isocianato maior do que 100 além de aumentar a dureza do adesivo, aumenta a adesão a substratos que contenham grupos hidroxila, como madeira, papel ou vidro. Adesivos com maior teor de ligações cruzadas exibem ligações mais fortes, maior resistência à tensão e ao rasgo, porém menor elasticidade [47].

Somani e colaboradores avaliaram o comportamento de adesivos de PU para substrato de madeira utilizando dois tipos de isocianato: um alifático e outro aromático. Neste estudo, eles puderam constatar a influência do grupamento ligado ao NCO. Os resultados mostraram que o adesivo sintetizado com isocianato aromático teve menor tempo de cura que o sintetizado com isocianato alifático, comprovando assim, que a presença de grupo aromático na estrutura do isocianato, favorece sua reatividade [58].

Desai e colaboradores sintetizaram um poliálcool poliéster à base de amido proveniente da batata através da transesterificação com óleos vegetais. Estes polióis foram reagidos com TDI para o preparo de adesivos. A avaliação da performance dos adesivos foi realizada através de testes de cisalhamento. A razão NCO/OH foi estudada, encontrando melhores resultados de tensão de cisalhamento para razão de 1,3 e para polióis com o maior número de hidroxilas, 500 mg KOH/g. Estes adesivos apresentaram valores muito superiores aos quatro adesivos comerciais testados [59].

Um estudo com poliésteres e poliéteres foi realizado por Rahman, a fim de investigar o efeito de vários segmentos flexíveis nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas, bem como a força adesiva destas poliuretanas. Os poliésteres polióis, em especial o poli (tetrametileno adipato glicol) apresentaram resultados mais elevados de propriedades mecânicas e força adesiva que os poliéteres glicóis, devido ao maior caráter polar. Entretanto, os polióis poliéteres apresentaram maiores resultados de alongação, mostrando a maior flexibilidade que os poliésteres [60].

No presente trabalho, adesivos de poliuretana foram preparados empregando polióis poliésteres sintetizados a partir da glicerina loira e ácidos graxos vegetais. A força adesiva foi verificada através de testes de cisalhamento em madeira.

4 EXPERIMENTAL

4.1 GLICERINA LOIRA (GL) e GLICERINA BRUTA (GB)

As amostras de glicerina loira utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa Oleoplan S.A. situada em Veranópolis/RS e a glicerina bruta pelo Laboratório de Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química da UFRGS, sendo que as duas glicerinas são oriundas do processo de transesterificação por catálise básica.

A glicerina bruta (GB) oriunda do processo de produção do biodiesel é uma mistura de glicerol, resíduos de ácidos graxos, catalisadores, álcool (geralmente metanol), sabões (quando utilização de catalisador básico) e sais (cloretos ou sulfatos). Geralmente, a coloração da mistura é escura e o pH básico (>8). Para utilizar a GB e a GL nas reações de esterificação, foi necessária a caracterização e separação de alguns contaminantes, a fim de otimizar a reação. Para este fim, alguns procedimentos preliminares foram realizados com a glicerina recebida conforme descrito a seguir.

4.1.1 Caracterização da glicerina loira - GL

Para a verificação dos possíveis contaminantes presentes nas amostras de GL recebidas, foram efetuadas as seguintes análises.

Para verificação do teor de sais presentes, foi realizada a análise de cloretos por argentometria e também por análise termogravimétrica em equipamento *TA Q50 - TA Instruments* (Instituto de Química da UFRGS), técnicas descritas no item 4.4. A quantificação de voláteis foi também verificada por análise termogravimétrica em equipamento *TA Q50*.

4.1.2 Destilação da glicerina loira – Glicerina Destilada - GD

A temperatura de ebulição do glicerol é 182°C a 20mm Hg, portanto, a destilação foi realizada sob banho de silicone até 200°C e pressão reduzida. Em um balão de fundo redondo de 500 ml, 200 g de GL foram adicionados. As frações de água, metanol e glicerol foram recolhidas separadamente. O glicerol destilado foi denominado GD.

4.1.3 Purificação da glicerina loira

Na etapa de purificação, diferentes processos foram realizados a fim de eliminar possíveis contaminantes para as reações de esterificação:

4.1.3.1 Eliminação do solvente e água – Glicerina Purificada - GP

A glicerina foi colocada sob temperatura de 90°C e pressão reduzida até que todo o metanol e água fossem removidos. O monitoramento da quantidade de água e metanol foi realizado por análise termogravimétrica em equipamento *TA Q50* e *Q 5000 - TA Instruments* (Instituto de Química da UFRGS), da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de 5°C/min com isotermas em 65 e 100°C. Esta glicerina foi denominada GP.

4.1.3.2 Carvão ativo, celite, alumina – GC

A GL foi diluída em metanol (devido à alta viscosidade) e purificada através de filtração empregando carvão ativo (em pó e grânulos), celite ou alumina neutra. A GL purificada através da filtração em coluna de carvão em pó, não apresentou coloração sendo levada à evaporação do metanol na linha de vácuo e

posteriormente executado as reações de esterificação. Nas filtrações com celite e alumina, não foram observadas purificação aparente (mudança de coloração). A glicerina purificada com carvão foi denominada GC (glicerina em carvão).

4.1.3.3 Diálise

A membrana de diálise (MEDICELL Dialysis Tubing - Visking Size 2 Inf Dia 18/32''-14.3mm, 30 M) foi hidratada com uma solução de 1% EDTA e CaCO_3 em água sob agitação e temperatura de 100°C durante meia hora. Após foi lavada com água deionizada e estocada em álcool etílico 70% até o momento do uso. Depois de lavada novamente com água deionizada, a membrana foi preenchida com GL, lacrada e colocada dentro de uma solução tampão 25 mM de fosfato de sódio mono e dibásico em $\text{pH}=7$. Este sistema ficou sob leve agitação e resfriamento (em torno de 5°C) durante 24 horas.

4.1.3.4 Precipitação de cloretos – GSC

A fim de eliminar os cloretos da amostra, o íon Cl^- foi precipitado sob forma de AgCl , através da adição equimolar (em relação à quantidade de cloretos) de nitrato de prata. Depois da precipitação, a amostra foi filtrada e levada para a linha de vácuo a fim eliminar o metanol e água. Testes foram realizados com esta glicerina, denominada GSC.

4.1.4 Purificação da glicerina bruta - GB

Para a purificação da glicerina recebida do LAAO do Instituto de Química da UFRGS, o qual apresentava $\text{pH} 14$, as seguintes etapas foram realizadas:

- Acidificação e separação: em um copo de béquer, a mistura foi acidificada com ácido clorídrico ou sulfúrico, resultando na separação de três fases. Na fase superior mais escura ficaram os ácidos graxos, na intermediária de

coloração mais clara a mistura de glicerol, resíduos de álcool e água, e no fundo do recipiente houve o depósito de um sólido branco, provavelmente KCl, quando HCl foi utilizado. As fases foram separadas em um funil de separação.

- Evaporação: a fase glicerínica foi recolhida em balão de fundo redondo, aquecida no evaporador rotatório à 60°C e, posteriormente, colocada na linha de vácuo também sob aquecimento para eliminação do metanol.

Industrialmente, são realizadas três etapas adicionais: neutralização, onde uma base, geralmente hidróxido de sódio é utilizado para a neutralização do produto final, destilação do metanol e purificação dos ácidos graxos separados da mistura.

4.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

4.2.1 Procedimento geral com catalisadores ácidos

Em balões de 50 ou 100 ml sob agitação magnética foram adicionados glicerina (1, 3 e 5 equivalentes), ácido oleico (1 equivalente) e catalisador (1, 2, 3 e 5 mol %). As reações foram realizadas com temperatura, variando de 60°C a 100°C com e sem pressão reduzida. O tempo reacional variou conforme as conversões das reações. Os reagentes P.A. foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação.

4.2.2 Procedimento geral sem catalisador

Em temperaturas variando entre 140 e 150 °C foram adicionados glicerina (1 e 3 equivalentes) e ácido oleico (1 equivalente) em balões de 50 ou 100 ml sob agitação magnética com e sem pressão reduzida.

4.2.3 Procedimento geral para catalisadores enzimáticos

Em balões de 50 ou 100 ml foram adicionados glicerina (1 e 3 equivalentes), ácido oleico (1 equivalente), água (3,5% em massa do glicerol) ou *terc*-butanol variando de 3,5% a 100% (em massa do glicerol) e enzima variando entre 1% e 5% (em massa de ácido oleico). As reações foram conduzidas sem pressão reduzida em temperaturas de 40 a 65°C. As principais enzimas utilizadas foram a Lipase PS (Sigma – Aldrich) e a Novozym 435 gentilmente fornecida pela Novozymes Latin America. Outras lipases também foram testadas como a Lipase A Amano 6, Lipase DF Amano 15, Lipase PS Amano IM, Lipase PSC-I, Lipase PSC Amano II, disponíveis no laboratório e fornecidas gentilmente como amostras pela Amano Enzym.

4.3 PREPARO DOS ADESIVOS

Após determinação do índice de hidroxilas, os polióis preparados foram reagidos com difenilmetanodiisocianato polimérico (pMDI), conhecido comercialmente por Desmodur 44V (Bayer), com índice de NCO de 31,3% [49]. As razões molares NCO/OH de 0,8 e 1,2 foram utilizadas neste estudo a fim de verificar a eficiência e a rigidez/flexibilidade dos adesivos. Os polióis e o isocianato foram pesados em recipiente adequado e agitados vigorosamente por aproximadamente um minuto com agitação mecânica. Depois de homogeneizados foram aplicados nos corpos de prova para posterior tracionamento e a reação de cura foi monitorada por Infravermelho. Os adesivos foram comparados com um pré-polímero de poliuretana comercial da Bayer Desmodur E22 (Figura 42 do ANEXO), apresentando 8,2 % de NCO livre.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Determinação de Cloretos

Para a determinação da quantidade de cloretos presente na GL, foi utilizado o método de Mohr. O método consiste na titulação de um volume conhecido de amostra com uma solução previamente padronizada de nitrato de prata. O indicador utilizado foi o cromato de potássio e uma prova em branco foi realizada. Os cloretos presentes na amostra precipitam na forma de cloreto de prata, que é um precipitado branco. A titulação é cessada quando se inicia a precipitação do cromato de prata, visualizada pela coloração vermelho-tijolo.

4.4.2 Cromatografia em Camada Delgada- CCD

As reações foram monitoradas através de CCD empregando placas de alumínio ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ Macherey-Nagel. O eluente consistiu em uma mistura de ciclohexano:éter 7:3 e a revelação foi feita com vanilina e calor.

4.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE

Nas reações de esterificação, depois de verificado o consumo do material de partida (ácido oleico), alíquotas foram retiradas para a análise do percentual de mono, di e triacilgliceróis através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em equipamento Shimadzu LC-20AT com detector UV 205 nm modelo SPD-M20A, interface modelo CBM-20A e coluna Ascentis™ C18 (150 x 4.6 mm D.I.) obtida da Supelco. Os quatro solventes utilizados foram: água, armazenada no reservatório A, acetoneitrila, no reservatório B e a mistura 2-propanol/hexano (5:4, v/v), no reservatório C. A metodologia foi a mesma utilizada por Gamba [23]. Os tempos de retenção foram verificados através da corrida de padrões de glicerídeos onde os

ácidos carboxílicos variam de 0-5 minutos, monoacilgliceróis de 5-15 minutos, ésteres de ácidos graxos (biodiesel) 15-23 minutos, diacilgliceróis de 23-25 minutos e triacilgliceróis acima de 25 minutos. O percentual dos produtos foi calculado pela divisão das áreas correspondentes (mono, di e triacilgliceróis) pela soma das áreas.

4.4.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos gliceróis e dos polióis obtidos foi realizada nos equipamentos *TA Q50* e *TA Q5000 - TA Instruments* (Instituto de Química da UFRGS), em atmosfera inerte, da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de 20°C/minuto ou 5°C/min com isotermas de 5 minutos em 65, 80 e 100°C para verificação do teor de metanol, *terc*-butanol e água.

4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho

Para análise das bandas características do ácido, dos polióis e dos adesivos poliuretânicos utilizou-se o equipamento *Perkin Elmer Spectrum One* ou *Shimadzu IR Prestige 21* (Instituto de Química – UFRGS) na forma de filme líquido em pastilhas de KBr.

4.4.6 Acidez e conversão

A conversão das reações foram calculadas através da análise inicial e final da acidez pelo AOCS Official Method Te 2a-64. O método consiste na titulação em triplicata do ácido remanescente com hidróxido de sódio de molaridade conhecida utilizando fenolftaleína como indicador. As alíquotas são dissolvidas em uma solução éter/etanol (2:1) e a acidez, bem como a conversão foram calculadas com as seguintes equações:

$$\text{Índice de acidez (mgKOH / g)} = \frac{V.N.56,1}{m}$$

$$\text{Conversão} = \left(\frac{\text{Acidez final}}{\text{Acidez inicial}} \cdot 100 \right) - 100$$

Onde:

V: Volume gasto de hidróxido de sódio

N: Normalidade do hidróxido de sódio

m: massa da amostra

56,1: massa molar do KOH

Para as reações em que foram utilizados catalisadores ácidos, o número de mols foram descontados no cálculo.

4.4.7 Índice de Hidroxilas

Com o objetivo de preparar poliuretanas a partir dos polióis obtidos através das reações de esterificação, o índice de hidroxilas foi medido através do método adaptado da norma ASTM D1957-1986. A técnica consiste na titulação em triplicata das amostras dissolvidas numa mistura de piridina, anidrido acético e *n*-butanol, com hidróxido de potássio etanólico de concentração conhecida, utilizando fenolftaleína como indicador. O resultado corrigido para o índice de hidroxilas dos polióis dever ser a soma do índice de hidroxilas com a acidez.

4.4.8 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel foi realizada utilizando THF como eluente num equipamento Waters 410, equipado com refratômetro diferencial como detector. Quatro colunas reticuladas de poliestireno com tamanho de poros de 500, 10³, 10⁴, e 10⁵ Å, foram utilizadas. As massas molares foram determinadas através da calibração contra padrões de poliestireno.

4.4.9 Cisalhamento

Os adesivos preparados foram aplicados em corpos de prova de madeira (pinus e itaúba) conforme norma DIN EN 204/205 e ABNT 10456/10458 adaptadas. Os corpos de prova com dimensão 100 x 20 x 2 mm foram previamente lixados com lixa grão 100 e o resíduo de pó retirado com escova. Os adesivos foram aplicados nos corpos de prova com auxílio de um extensor de 100 µm e deixados por 2 minutos abertos. Depois foram unidos em uma área de 200 mm² e levados para prensa plana por duas horas a uma pressão de 7kgf/cm². A resistência inicial foi medida após 10 minutos depois da prensagem e a resistência final depois de 120 horas de colagem. A área de colagem de cada corpo de prova foi medida com paquímetro com média de três valores. O tracionamento foi realizado na Máquina Universal de Ensaio EMIC DL 10000, célula de carga 5000 N, velocidade 50 mm/min. Os dados de força máxima foram coletados e a tensão de cisalhamento foi calculada através da equação:

$$Tensão = \frac{Força\ máxima}{200\ mm^2}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. GLICERINA LOIRA (GL)

5.1.1. Caracterização

No processo de produção do biodiesel, diferentes óleos vegetais, gorduras animais, ou uma mistura de óleos podem ser utilizados para a preparação do biocombustível. Além disso, como as quantidades de álcool e catalisadores podem variar, glicerinas com diferentes composições e pureza são geradas. A glicerina loira utilizada neste trabalho foi recebida de diferentes lotes de produção, portanto, variações ocorreram em sua constituição química e aspecto físico. Os três lotes recebidos apresentaram pH neutro. A primeira glicerina recebida (GL-1) apresentou coloração amarelada e menos viscosa, pois continha maior percentual de solvente. O segundo e terceiros lotes (GL-2 e GL-3) apresentaram coloração mais escura e maior viscosidade, contendo menos metanol em sua composição. Na Figura 25, são mostradas as curvas de análise termogravimétrica de dois lotes de GL. Pode-se observar que a variação das quantidades de voláteis da GL-2 (provavelmente metanol e água) é praticamente a metade da GL-1, já o contrário é observado para as quantidades de resíduos (sais inorgânicos, óxidos metálicos e cinzas).

Para fins de melhor caracterizar a glicerina loira e identificar possíveis contaminantes foram realizados testes de caracterização adicionais (cloretos, acidez) na GL-3, último lote recebido (Tabela III).

Tabela III. Caracterização da glicerina loira (GL-3)

Acidez (mg KOH/g) ¹	Cloretos (%) ²	Resíduos (%) ³	Metanol (%) ³	Água (%) ³
0,75	3,85	7,99	12,37	5,06

¹ verificado por acidez (seção 4.4.6); ² verificado por argentometria (seção 4.4.1)

³ verificado por análise termogravimétrica (seção 4.4.4)

Devido ao pré-tratamento realizado na glicerina bruta, a qual é acidificada com ácido clorídrico a fim de separar os ácidos graxos não reagidos do processo de produção de biodiesel (gerando a chamada glicerina loira), um alto percentual de

cloretos foi encontrado, verificado por titulometria de precipitação (descrito na seção 4.4.1). Como observado na Tabela III o percentual de resíduos da GL-3 está relacionado quase que exclusivamente aos sais inorgânicos presentes, pois é praticamente o dobro da quantidade de cloretos, resultado já esperado e coerente, pois o íon cloreto está sob forma de cloreto de potássio. Apesar de terem sido realizadas na mesma taxa de aquecimento (20°C/min), a diferença nas temperaturas de decomposição observadas no termograma da Figura 25 é explicada pelo fato de que as amostras foram analisadas em equipamentos diferentes.

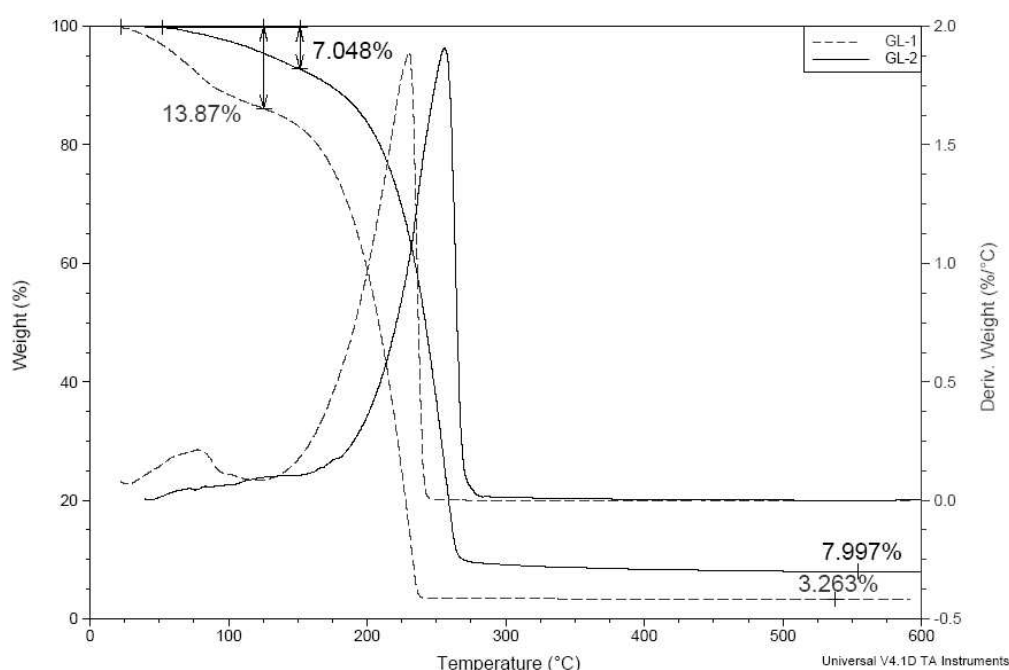


Figura 25. Curvas de TGA e DTG da GL-1 e GL-2 a de 20°C/min em atmosfera inerte.

Na Figura 26, observa-se a análise termogravimétrica realizada a uma menor taxa de aquecimento (5 °C/min) e com isotermas em 65 e 100°C, correspondendo respectivamente às temperaturas de ebulição do metanol e da água . Neste caso foram observadas três perdas de massa. A primeira e a segunda referentes à volatilização do metanol e água, resultando em teores de 12,37 e 5,06 % (Tabela III), respectivamente, e a terceira perda referente à degradação da glicerina presente na amostra.

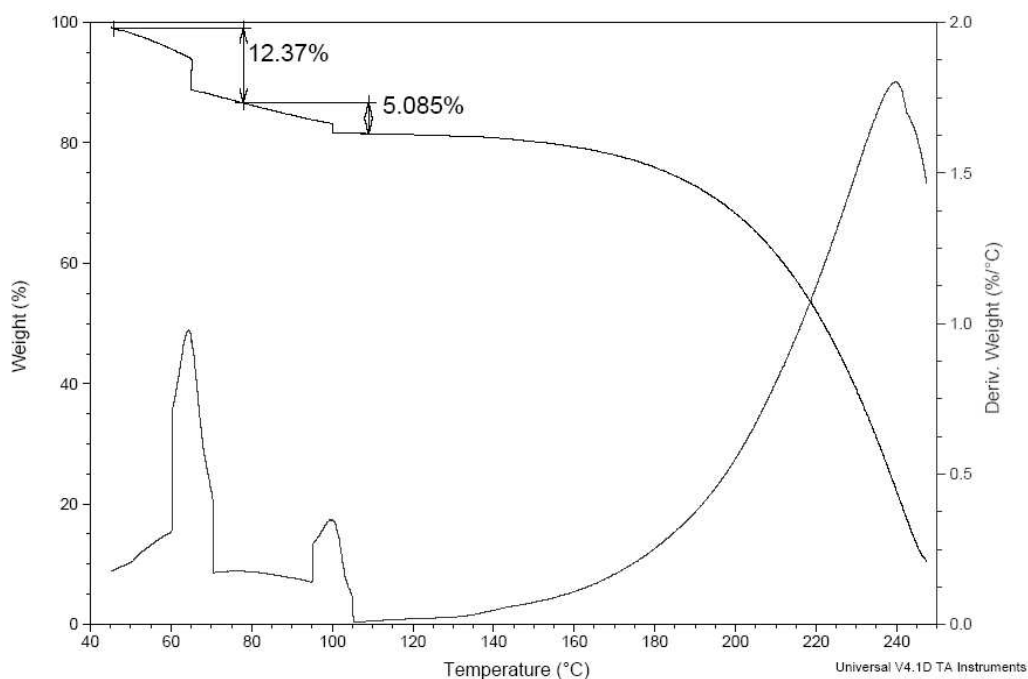


Figura 26. Curvas de TGA e DTG da glicerina loira a 5°C/min com isotermas em 65 e 100°C em atmosfera inerte.

Através da sobreposição dos espectros de infravermelho do glicerol P.A. e da glicerina loira da Figura 27 é possível evidenciar a semelhança entre eles, apresentando bandas exatamente nas mesmas regiões. Pode-se observar nos dois espectros, as bandas intensas em torno de 3347 cm^{-1} relativas ao estiramento O–H das hidroxilas e as bandas características do metileno em 2930 e 2883 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico. Em torno de 1450 cm^{-1} encontram-se as bandas de acoplamento da deformação dos (- CH₂ -) metilênicos e das ligações C – O – H das hidroxilas e em 1100 cm^{-1} são observadas as bandas de estiramento das ligações C – O [61].

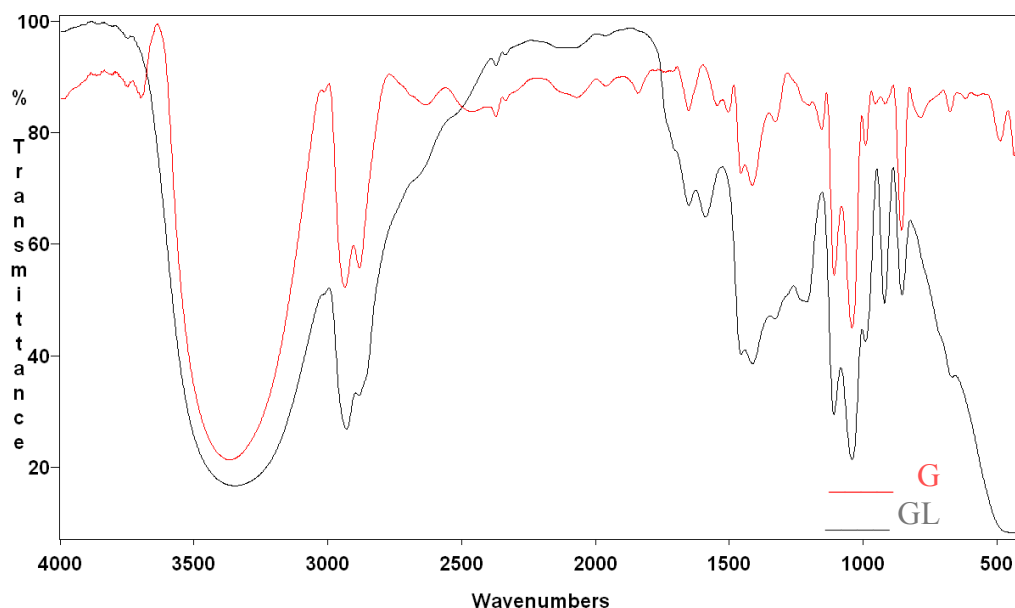


Figura 27. Espectros no Infravermelho do glicerol PA (G) e glicerina loira (GL-3) realizados sob filme líquido em pastilhas de KBr

5.1.2 Purificação da glicerina loira

5.1.2.1 Destilação e purificação – eliminação do solvente e água

A glicerina loira (GL) foi destilada sob pressão reduzida obtendo-se uma glicerina denominada destilada – GD. A temperatura de destilação do glicerol foi de 170°C e na faixa entre 50-130°C frações de água e metanol foram recolhidas e descartadas (seção 4.1.2). Além da destilação, a glicerina loira (GL) foi submetida ao processo de aquecimento sob pressão reduzida (seção 4.1.3.1) para eliminação do metanol e água, resultando na glicerina denominada purificada – GP. Na Figura 28 são apresentados os termogramas das glicerinas loira e purificada e dos gliceróis destilado e P.A.. A análise termogravimétrica da GL (Figura 28) antes da destilação mostrou duas perdas de massa, a primeira relativa à evaporação do metanol e da água e a segunda relativa à decomposição da cadeia carbônica do glicerol. Para a glicerina purificada (GP) observa-se apenas uma perda de massa referente à decomposição da cadeia carbônica do glicerol, estando isento de metanol e água. Verificou-se a diminuição do percentual da primeira perda de massa da glicerina destilada (GD) em relação à GL de 13,68% para 6,49% (Tabela IV). Este resultado

não era esperado, pois acreditava-se que com a destilação a vácuo, não haveria mais voláteis. Entretanto, observou-se que uma parte do metanol e água foram destilados juntamente com a glicerina, pois formam uma mistura azeotrópica. O glicerol P.A. também apresentou certa quantidade de água, conforme observado na Tabela IV, evidenciando a natureza higroscópica do reagente.

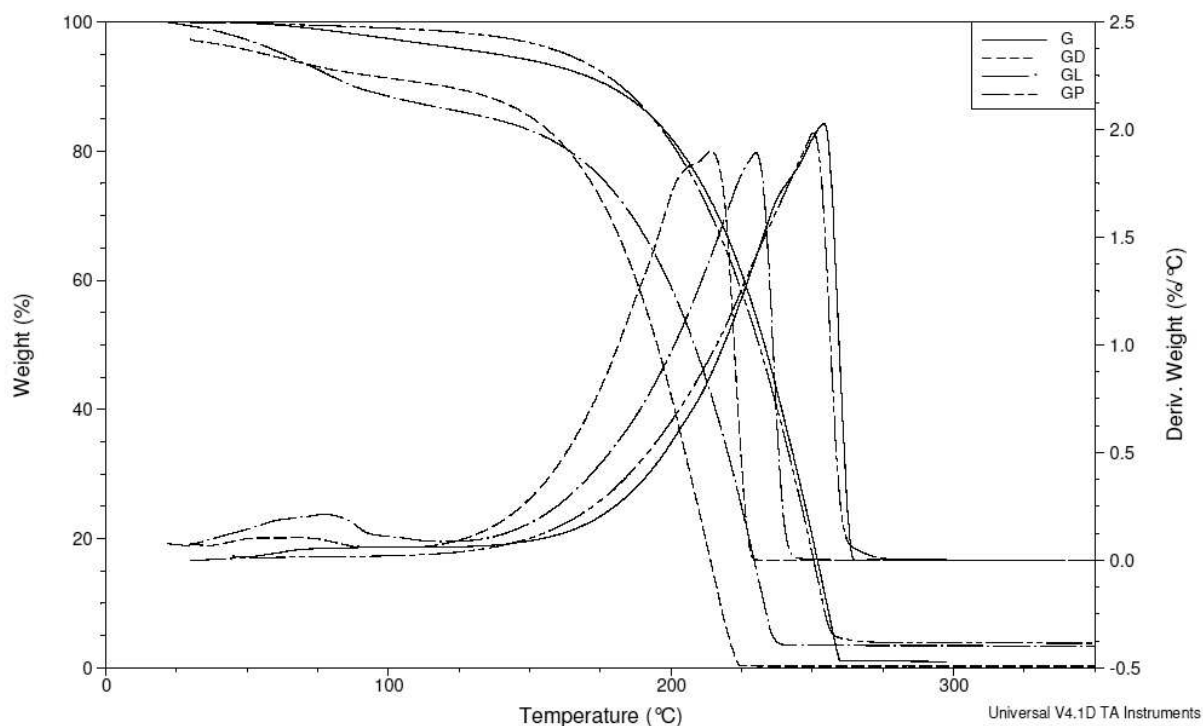


Figura 28. Análise termogravimétrica da glicerina loira (GL), purificada (GP) glicerol destilado (GD) e P.A. (G)

Através das temperaturas do pico máximo, calculadas a partir da derivada das curvas termogravimétricas (Figura 28), e das temperaturas em 5 % de perda de massa, observa-se que o G e o GP são os mais estáveis termicamente, pois suas degradações iniciam em temperaturas mais elevadas, fato explicado pelo menor percentual de voláteis na amostra. Entretanto, esperava-se que a estabilidade do GD fosse maior que a da GL, mas observou-se o contrário, fato que pode estar associado às análises terem sido realizadas em equipamentos distintos. Coerentemente com o esperado, o percentual de resíduos para o GD (0,22 %) foi inferior à GL (3,24%) e GP (3,67%) (Tabela IV), os quais ainda possuem impurezas como ácidos graxos, sais e catalisador, oriundos do processo produção do biodiesel.

Tabela IV. Perdas de massa, resíduo e temperaturas dos termogramas da glicerina loira (GL), destilada (GD), purificada (GP) e glicerol P.A. (G)

Amostra	1° perda (%)	2° perda (%)	Resíduo (%)	T pico máximo (°C)	T 5% perda (°C)
G	4,18	94,64	0,77	253,9	135,3
GD	6,49	90,48	0,22	213,6	56,2
GL	13,68	82,67	3,24	229,5	63,2
GP	-	96,23	3,67	250,6	162,9

5.1.2.2 Filtração com Carvão ativo, celite, alumina e diálise

Estas purificações foram realizadas através da filtração da GL em carvão ativado, celite ou alumina. Devido à alta viscosidade do material foi necessário diluir a GL em metanol antes da filtração. Na purificação em carvão ativado em pó, observou-se o total descoramento da glicerina loira, que passou da coloração amarelo escuro para incolor. Para esta glicerina obteve-se um percentual de cloretos levemente inferior (2,74 %) mostrando que além das substâncias coradas, parte dos sais inorgânicos são retidos no carvão ativo. No entanto, a filtração em carvão ativado em pó foi extremamente demorada (tempo superior a 24h). Tentou-se, então, purificar a GL empregando carvão ativado em grânulos. Nesta filtração não houve a necessidade da diluição, entretanto a glicerina continuou com a coloração inicial. Nos testes com celite e alumina também não foi observada aparente purificação.

Na tentativa de purificação com a membrana de diálise, observou-se a passagem do sal de dentro da membrana para a solução tampão (constatado pela precipitação com nitrato de prata), entretanto, a membrana utilizada não foi adequada, pois permitiu também a passagem da glicerina, ficando a membrana preenchida somente com a solução tampão.

5.2 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

5.2.1 Glicerol P.A. (G)

Iniciou-se o estudo de esterificação utilizando como reação modelo a reação entre o glicerol P.A. e ácido oleico, na proporção 1:1, a fim de obter o máximo rendimento em monoacilgliceróis empregando catalisadores ácidos, pois são os mais utilizados em reações de esterificação (Tabela V).

O ácido sulfúrico é reportado na literatura como um catalisador comum para reações de esterificação [12, 62], entretanto apresenta o inconveniente de ser um ácido extremamente corrosivo e oxidante, o que acarreta em problemas no processamento industrial da reação. Takasu e colaboradores reportaram o $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ e TfOH [13] como catalisadores que apresentaram altos rendimentos na reação entre um ácido dicarboxílico e um diol. Devido à disponibilidade no laboratório, a reação entre o glicerol e o ácido oleico foi, então, realizada com o TfOH (Tabela V, entradas 1 e 2). Pressão reduzida foi empregada para deslocar o equilíbrio da reação pela remoção da água gerada como subproduto da esterificação. A 60°C não foi observada formação de monoacilgliceróis.

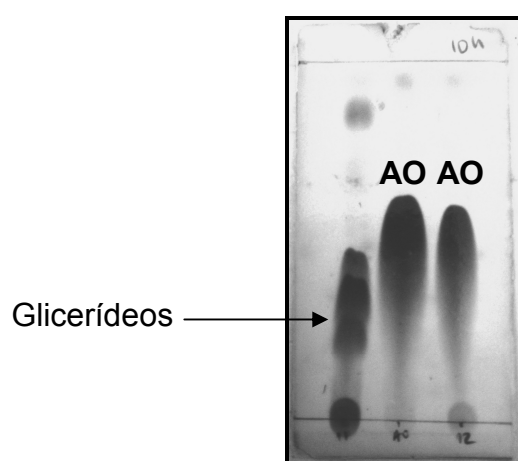


Figura 29. Placa de cromatografia em camada delgada.

Ao centro o padrão, ácido oleico, à esquerda exemplo de reação com formação de produtos e consumo total do ácido e à direita exemplo de reação sem produtos.

Através do acompanhamento por CCD (Figura 29), verificou-se a formação de produtos e o consumo total do ácido oleico quando a reação foi realizada a 80°C. As reações foram também acompanhadas por Espectroscopia no infravermelho (Figura 30). O ácido oleico apresenta a banda característica de estiramento C=O em 1713 cm⁻¹ e de estiramento O-H de ácido carboxílico na região de 3200-2900 cm⁻¹. Para os correspondentes monoacilgliceróis, o aparecimento da banda intensa em 3400 cm⁻¹ indica a presença de hidroxilas e em 1735 cm⁻¹ a banda característica de carbonila de ésteres devido à reação do ácido oleico com o glicerol. A mistura reacional apresentou coloração muito escura quando TfOH foi utilizado, provavelmente pela oxidação do ácido graxo e produto, limitando o uso em posteriores aplicações.

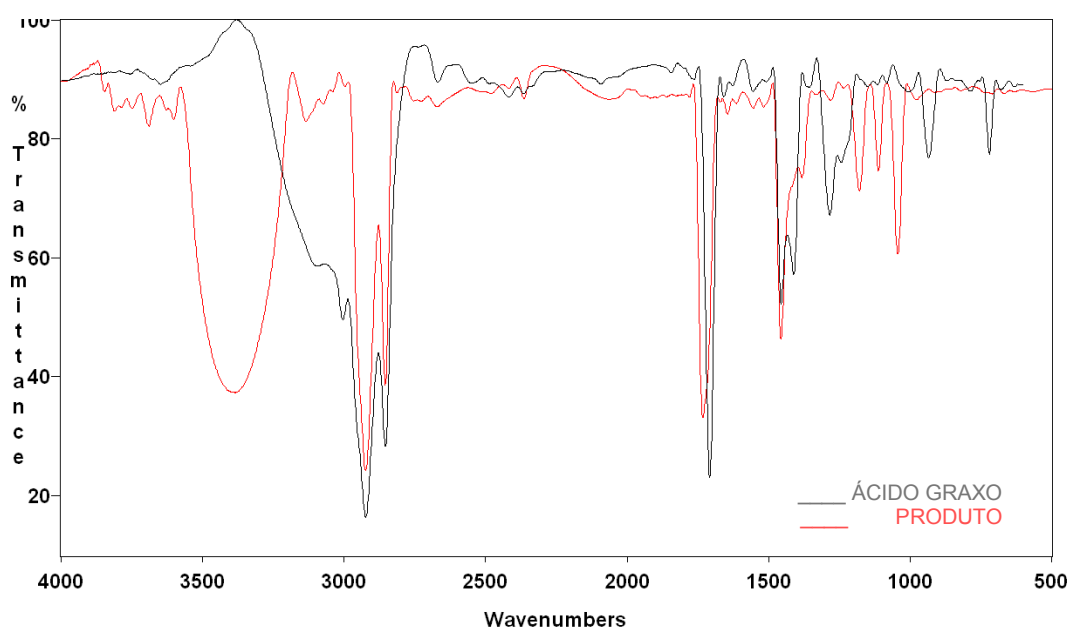


Figura 30. Espectro no Infravermelho do ácido oleico e do produto obtido após reação de esterificação com glicerina (Filme sobre KBr).

Reações de esterificação e transesterificação com diferentes ésteres, ácidos e álcoois, catalisadas por iodo foram realizadas por Ramalinga e colaboradores [14]. Na reação entre ácido oleico e metanol sob refluxo, obtiveram rendimento de 95%. A reação entre ácido oleico e glicerol P.A. foi então testada na presença de iodo molecular. Os testes foram feitos a 80 °C, com e sem pressão reduzida (PR) sob agitação magnética, entretanto, não houve formação de produtos (Tabela V, entrada 3).

Em um estudo da esterificação com catálise homogênea entre ácido esteárico e etanol, da Silva e colaboradores [12] testaram a eficiência entre o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$, ácido p- toluenosulfônico (PTSA) e ácido sulfúrico, observando uma taxa de conversão de aproximadamente 90% em oito horas para os três catalisadores, com um resultado ligeiramente superior para o heteropoliácido.

Devido a estes resultados, o PTSA foi então selecionado para os próximos testes entre AO e G. Conforme observa-se na Tabela V (entradas 4 e 5), a $60^\circ C$ não houve conversão, entretanto a $80^\circ C$, em 10 h todo ácido oleico foi consumido, verificado através de CCD. Com o objetivo de diminuir o tempo reacional, a quantidade de PTSA e temperatura foram aumentadas, obtendo-se assim a conversão em 5h para utilização de 1% de catalisador e 3 horas quando 2% foi utilizado em escalas teste (entradas 6 e 7). Quando a quantidade de reagentes foi quatro vezes maior, 10 horas foram necessárias (entrada 8).

Nakamura e colaboradores estudaram o uso de cloretos e sulfatos de metais hidratados na esterificação da glicerina com ácido láurico. Encontraram rendimentos de aproximadamente 70% com seletividade de 76% para monoacilglicerol utilizando cloreto de alumínio hidratado. Em relação aos sais de sulfato, o sulfato férrico apresentou o maior rendimento, em torno de 90%, mas obteve como produto principal o diacilglicerol correspondente [63].

Utilizando então os sais $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e o $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, reações com ácido oleico e glicerina foram testadas nas mesmas condições reacionais descritas na literatura, $100^\circ C$ sob atmosfera inerte e agitação magnética com relação molar 1:5:0,05 AO:G/cat (entradas 9-12) . Adicionalmente, reações sob pressão reduzida também foram testadas, entretanto, não obteve-se produtos com estes sais.

Tabela V. Série de reações entre ácido oleico e glicerol com catalisadores ácidos

Entrada	Razão molar AO:G,PR	Catalisador	Temp. (°C)	Tempo (h)	Produtos ¹
1	1:1	TfOH 1 mol %	80	22	S
2	1:1	TfOH 1 mol %	60	52	N
3	1:1	I ₂ 0,5 mol%	80	34	N
4	1:1	PTSA 1 mol %	60	49	N
5	1:1	PTSA 1 mol %	80	10	S
6	1:1	PTSA 1 mol %	95	5	S
7	1:1	PTSA 2 mol %	95	3	S
8	1:1	PTSA 2 mol %	95	10	S
9	1:5, Ar	AlCl ₃ .6H ₂ O 1mol% G	100	11	N
10	1:5, Ar	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O 1mol% G	100	11	N
11	1:5	AlCl ₃ .6H ₂ O 1mol% G	100	16	N
12	1:5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O 1mol% G	100	16	N

¹ verificado por CCD, S=Sim, N=Não, PR: realizada à pressão reduzida, Ar: realizada sob borbulhamento de argônio, AO: Ácido Oleico, G: Glicerol P.A., TfOH: ácido trifluorometanosulfônico, PTSA: ácido p-toluenosulfônico

Tendo em vista que os melhores resultados foram obtidos com PTSA, foi investigada a influência da relação AO:G no rendimento da reação e proporção MG/DG. Três diferentes razões molares entre AO:G foram testadas (Tabela VI). O melhor resultado, considerando tempo de reação e relação entre mono e diacilgliceróis verificados através de CLAE (seção 4.4.3 e Figura 31), foi obtido para a relação equimolar entre os reagentes: [OH] = [COOH] (entrada 1). Estes resultados são explicados pela alta viscosidade do glicerol e separação de fases. Quanto maior o excesso, mais viscoso e bifásico se torna o meio reacional, dificultando a interação entre as moléculas.

Tabela VI. Influência da relação molar entre ácido oleico e glicerol P.A na reação de esterificação ácida.

Entrada	AO:G	Tempo (h)	Acidez (mg KOH/g)	MG (%)	DG (%)
1	1:1	8	n.d. ¹	48	52
2	1:3	10	0,5	50	50
3	1:5	10	15,9	54	46

Reações realizadas à 95°C, 2 mol% de PTSA e PR. ¹não detectável, PR: Pressão Reduzida, AO: Ácido Oleico, G: Glicerol P.A., PTSA: ácido p-toluenosulfônico

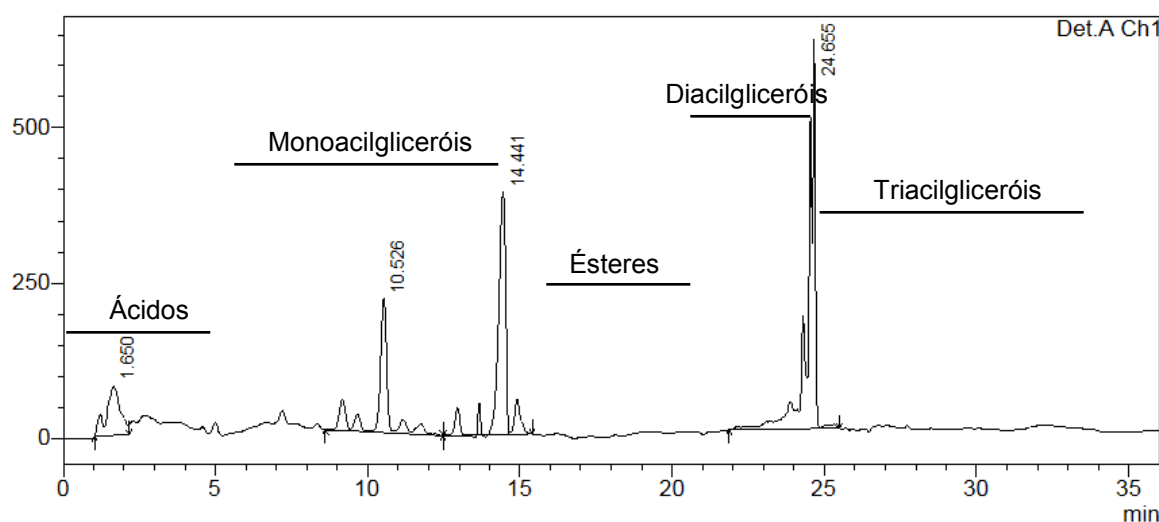


Figura 31. Cromatograma via CLAE da reação entre ácido oleico e glicerol.

Tempos de retenção: 0-5min: ácidos carboxílicos, 5-15 min: monoacilgliceróis, 15-23 min: ésteres (biodiesel), 23-25 min: diacilgliceróis, 25-30: triacilgliceróis [23]

5.2.2 Glicerina loira (GL), destilada (GD) e purificada (GP)

A partir dos resultados das reações com a G, uma série de reações foi realizada com GL, GD e GP a fim de testar a eficiência dos catalisadores nestas glicerinas.

A GL utilizada nas reações foi a fornecida pela empresa Oleoplan, a qual já apresentava pH neutro. Na Tabela VII, observa-se que a GL usada exatamente como recebida, não reagiu na presença de PTSA, mesmo empregando diferentes proporções AO:G (entradas 1-4). Na entrada 4, a GL foi deixada por 48h em contato com uma peneira molecular para retirar a umidade, mas não foram obtidos produtos.

Tabela VII. Série de reações entre ácido oleico e glicerina loira.

Entrada	AO:GL	Catalisador	Tempo (h)	Produtos ¹
1	1:1	PTSA 2 mol %	4	N
2	1:2	PTSA 3 mol %	7	N
3	1:2	PTSA 2 mol %	7	N
4	1:1	PTSA 2 mol %	7	N

Reações realizadas à 95°C e PR. ¹verificado por CCD, S=Sim, N=Não, PR: Pressão Reduzida, AO: Ácido Oleico, GL: glicerina loira, PTSA: ácido p-toluenosulfônico.

Sem sucesso nas reações com GL, a glicerina destilada foi então testada nas condições que se mostraram favoráveis com o reagente P.A. A Tabela VIII resume os resultados, os quais foram positivos sob as mesmas condições reacionais utilizadas com o glicerol P.A. tanto em escala teste (entrada 1) como em grande quantidade (entrada 2). Como esperado, o comportamento da GD foi muito semelhante ao do glicerol P.A..

Tabela VIII. Série de reações entre ácido oleico e ácido graxo de palma com glicerina destilada.

Entrada	AO/AGP:GD	Tempo (h)	Produtos ¹
1	1:1, AO	3	S
2	1:1, AO	10	S
3	1:1, AGP	10	S

Reações realizadas à 95°C, 2 mol% PTSA e PR. ¹verificado por CCD, S=Sim, PR: Pressão Reduzida, AO: Ácido Oleico, G: Glicerol P.A., PTSA: ácido p-toluenosulfônico, AGP: Ácido graxo de palma

Na entrada 3 (Tabela VIII), foi empregado como ácido carboxílico um resíduo industrial da produção do óleo de palma (AGP), fornecido pela empresa AGROPALMA. O resíduo é uma pasta amarelada rica em ácido palmítico (cerca de 83 %,) e foi caracterizada por infravermelho e CLAE (Figuras 37 e 40 do ANEXO). A reação sob as mesmas condições foi realizada e produtos também foram obtidos. Entretanto, o produto final foi um sólido muito escuro, pois imediatamente após a

adição de PTSA, a mistura escureceu devido provavelmente à oxidação/degradação de impurezas contidas no AGP.

Buscando a possibilidade de utilização da GL com menor custo de purificação possível, utilizou-se então a glicerina purificada (GP) nas reações de esterificação ácida. Na Tabela IX verifica-se que a reação com GP não foi positiva nas mesmas condições reacionais das reações com G e GD, nem com o aumento da relação AO:G e quantidades de PTSA (entradas 1-4), podendo ter havido interferência devido à presença de sais na GP.

Depois de alguns testes verificou-se que a reação ocorre a temperaturas elevadas (maiores que 140°C), sem necessidade de adição de catalisadores (entradas 9-14), inclusive sem pressão reduzida. Entretanto, o produto obtido apresentou coloração muito escura e foi observada a formação de triglicerídeos, produto indesejado para a finalidade proposta.

Alguns testes foram realizados com a glicerina bruta (GB) recebida do Laboratório de Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química da UFRGS. Considerando o fato de que a GB é, geralmente, uma mistura de glicerina, resíduos de ácidos graxos e catalisador básico e álcool, um teste foi realizado acidificando a GB com H₂SO₄ diluído até pH 2 e esta mistura foi colocada à 95°C sob agitação a fim de obter produtos da reação entre o glicerol e os ácidos graxos residuais da própria mistura, sem adição de AO, entretanto, não foram observados produtos nesta reação. Nos testes de purificação com a glicerina bruta GB (4.1.4), em que HCl e H₂SO₄ foram utilizados para a separação da fase glicerínica e ácidos graxos, a glicerina obtida depois da separação apresentou pH em torno de dois. Como o meio já estava bastante ácido, testou-se a reação com AO sem adição de catalisador adicional e, posteriormente, com adição de PTSA (Tabela IX entradas 6-9). Somente na entrada 9 onde a temperatura da reação foi de 130°C obteve-se produtos.

Na entrada 5, testou-se o iodo (já testado com G) utilizado em reações de esterificação e transesterificação por Ramalinga e colaboradores [9]. Mesmo com a alta proporção AO:G, não foram obtidos produtos.

Tabela IX: Série de reações entre ácido oleico e glicerina purificada com diferentes catalisadores.

Entrada	Condições reacionais, AO:G	Catalisador	T (°C)	Tempo (h)	Conversão ¹ (S/N ou %)
1	GP, 1:1, PR	PTSA 1 mol %	95	13	N
2	GP, 1:1, PR	PTSA 2 mol %	95	13	N
3	GP, 1:1, PR	PTSA 5 mol %	95	7	N
4	GP, 1:3, PR	PTSA 4 mol %	95	10	N
5	GP, 1:14	I ₂ 1% (AO)	95	9	N
6	GB, 1:2, PR	HCl da purif.	95	7	N
7	GB, 1:2, PR	HCl da purif./PTSA 2 mol %	95	7	N
8	GB, 1:1, PR	H ₂ SO ₄ da purif.	95	6	N
9	GB, 1:1, PR	HCl da purif.	95-130	16	S
10	GP, 1:3, PR	PTSA 5 mol %	140	25	S
11	GP, 1:3, PR	HI	140	25	S
12	GP, 1:3, PR	-	150	24	S
13	GP, 1:1, PR	-	150	24	S
14	GP, 1:3	-	150	13	S
15	GP, 1:1	Zeólita CBV100 5%	95	5	N
16	GP, 1:3	Zeólita CBV100 HY 5%	90-95	5/24	49/59
17	GP, 1:3	Zeólita CBV100 HY 10%	90-95	6	42
18	GC, 1:1	PTSA 2 mol%	95	8	N
19	GC, 1:1	PTSA 5 mol%	95	6	37

¹ verificado por CCD e acidez (seção 4.4), S= Sim, N= Não. PR: Pressão Reduzida, AO: Ácido Oleico, GP: Glicerina Purificada, GC: Glicerina sob carvão, PTSA: ácido p-toluenosulfônico

Muitas referências mostram o uso de catalisadores heterogêneos como zeólitas e argilas [64-67] nas reações de esterificação. Trabalhos do grupo com argila modernita, zeólita NaY e Nb₂O₅ foram realizados, entretanto produtos foram obtidos somente a altas temperaturas [68], resultado observado também neste trabalho. A zeólita NaY CBV100 disponível no laboratório (entrada 15) foi testada, mesmo sabendo que zeólitas HY, ou seja, na forma ácida, são mais eficientes na esterificação. A CBV100 não apresentou boa eficiência na produção de mono e

diacilgliceróis. A zeólita NaY foi então convertida para a forma ácida no laboratório de Catálise da UFRGS e cedida para testes. Observa-se na entrada 16, que houve conversão de 49% em 5h e 59% em 24h de reação utilizando-se 5% do catalisador em relação ao AO. Uma segunda reação (entrada 17) foi testada com a mesma zeólita utilizando-se o dobro de catalisador, no entanto a conversão foi semelhante.

Tendo em vista os resultados pouco satisfatórios na esterificação ácida empregando a glicerina simplesmente purificada, isto é, somente com eliminação da água e metanol, submeteu-se esta glicerina a uma purificação adicional com carvão ativo em pó (GC) para remoção dos possíveis interferentes. Como verificado nas entradas 18 e 19, a glicerina (GC) também reagiu pouco, evidenciando a ineficiência deste tipo de purificação para as reações de esterificação.

5.2.3 Comparação dos resultados entre G e GP

Com os resultados dos testes das reações AO:G, AO:GD e AO:GP, selecionou-se os métodos em que houve a formação de produtos para verificar a conversão e percentual de MG, DG e TG obtidos em 6 horas de reação. Tendo em vista que os resultados com G e GD foram semelhantes, utilizou-se o glicerol P.A. para esta comparação.

Conforme mostrado na Tabela X para o G, os melhores resultados foram obtidos quando PTSA e pressão reduzida foram utilizados (entradas 1 e 2). As conversões foram mais altas do que as reações sem pressão reduzida (entradas 3 e 4), visto que o equilíbrio da reação foi deslocado para os produtos pela retirada da água formada na reação. Quando um excesso de G foi utilizado (entrada 2), verificou-se um maior percentual de MG, resultado favorável para posterior utilização no preparo de poliuretanas já que os MG apresentam dois grupos funcionais hidroxilas.

Tabela X. Comparação entre glicerol P.A e glicerina purificada nas reações de esterificação

Reação	Condições Reacionais, AO:G	Conversão(%) ¹	MG (%) ²	DG (%) ²	TG(%) ²
1	G, 1:1 / PTSA 2mol% / 95°C / PR	99,7	33	67	-
2	G, 1:3 / PTSA 2mol% / 95°C / PR	93,7	44	56	-
3	G, 1:1 / PTSA 2mol% / 95°C	67,8	21	67	12
4	G, 1:3 / PTSA 2mol% / 95°C	32,4	73	27	-
5	G, 1:3 / 150°C / PR	49,5	44	56	-
6	G, 1:3 / 150°C	54,2	49	51	-
7	GP, 1:3 / 150°C / PR	60,6	52	48	-
8	GP, 1:3 / 150°C	56,3	60	40	-

¹verificado por acidez (seção 4.4.6) ²verificado por CLAE (seção 4.4.3), PR: Pressão Reduzida, AO: Ácido Oleico, G: Glicerol P.A., PTSA: ácido p-toluenosulfônico, GP: Glicerina purificada.

Analisando as reações sem PR (entradas 3 e 4), percebe-se que aquela em que excesso de glicerol foi utilizado, o percentual de MG foi bem superior ao de DG, o que é coerente, pois uma maior quantidade de moléculas de G disponíveis, favorece a reação do AO com suas hidroxilas primárias. Entretanto, a conversão foi inferior à entrada 3 onde quantidades equimolares foram utilizadas, o que foi atribuído à maior viscosidade do meio, dificultando a reação.

Os resultados com elevadas temperaturas (entradas 5-8), tanto para o G quanto para a GP, apresentaram baixas conversões em seis horas de reação se comparadas com as reações onde foi utilizado PTSA, exceto a entrada 4. Entretanto, para a GP, foi a única condição em que produtos foram obtidos.

5.3 ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA

Dentre as diversas bibliografias encontradas sobre esterificação enzimática e aproveitando a experiência de trabalhos do grupo [28,24,70], testes utilizando *lipases sp* foram realizados com glicerol P.A. e glicerina purificada.

Na Tabela XI são apresentadas as diferentes condições reacionais empregadas para as reações com lipases. Nesta série, proporções entre AO:G, quantidade de enzima, tempo, temperatura e solventes foram variados.

Nas entradas 1 a 4 foram utilizados proporções diferentes entre AO:G. Os resultados (percentual de MG e DG) foram semelhantes na temperatura de 40°C (entradas 1 e 2), já para as reações à 65°C (entradas 3 e 4), percebe-se o maior percentual de MG quando a maior proporção foi utilizada. Quanto maior a quantidade de glicerol no meio reacional, maior o teor de hidroxilas primárias disponíveis (mais reativas), favorecendo a formação de MG. Entretanto, mesmo em excesso de glicerol a reação apresentou seletividade para diacilgliceróis.

Tabela XI. Testes preliminares das reações de esterificação com catálise enzimática.

Entrada	Condições reacionais, AO:G	Enzima (m/m AO)	T (°C)	Tempo (h)	MG (%) ¹	DG (%) ¹
1	G, 1:3	Novozym 1%	40	24	43	57
2	G, 1:1	Novozym 1%	40	24	46	54
3	G, 1:3	Novozym 1%	65	6	43	57
4	G, 1:1	Novozym 1%	65	6	34	66
5	G, 1:3	Lipase PS 1%	40	24	19	81
6	GP, 1:3	Novozym 3,5%	65	5	27	73
7	GP, 1:1	Novozym 3,5%	65	5	30	70
8	GP, 1: 3, 6% H ₂ O	Novozym 3,5%	65	24	39	61
9	GP, 1:3, <i>t</i> -BuOH	Novozym 3,5%	65	9	57	43
10	G, 1:3, <i>t</i> -BuOH	Novozym 3,5%	65	5	80	20
11	G, 1:3, <i>t</i> -BuOH, H ₂ O 3,5%	Lipase PS 1%	40	24	90	10

¹verificado por CLAE(seção 4.4.3), AO: ácido oleico, G e GP: Glicerol P.A. e purificado, *t*-BuOH: *terc*-butanol- 100% massa glicerol.

No primeiro teste com Lipase PS (entrada 5) foi verificado maior seletividade para DG. Nas entradas 6-8, as reações foram realizadas com GP, e observou-se a seletividade para DG nas três tentativas, mesmo com a mudança na razão molar

(AO:GP) e adição de água. Neste caso (reação 8) ocorreu um leve aumento de MG. Conforme literatura, o emprego de solventes favorece a atividade enzimática em lipases suportadas, sendo o *terc*-butanol o solvente mais empregado [26, 28,35]. O *t*-BuOH foi, então, testado nas reações 9-11, onde uma seletividade para MG foi alcançada, tanto com a Lipase PS quanto com a Novozym 435. Entretanto verificou-se que o percentual de MG é maior para a reação com glicerol PA, assim como a conversão. Este resultado pode estar relacionado com a presença de contaminantes da glicerina loira purificada (GP). Com base nesse resultado foi testada a influência do *terc*-butanol na reação com a Lipase PS (entrada 11) onde observou-se uma alta seletividade para MG, entretanto a conversão em 24 h de reação foi baixa (verificada por CLAE).

5.3.1 Estudo comparativo entre a Novozym 435 e Lipase PS

Depois de verificar a eficácia das enzimas em testes preliminares (Tabela XI), a Lipase PS e a Novozym 435 foram comparadas em reações de seis horas nas seguintes condições: proporção AO:G 1:3, a fim de aumentar o percentual de MG [34], quantidade de enzima, 1% em relação à massa de AO e temperatura de 40°C (Tabela XII). Quando água e *terc*-butanol foram utilizados, suas concentrações foram, respectivamente, de 3,5% e 100% em relação à massa da glicerina. Estas quantidades foram determinadas conforme literatura [26, 28, 35]. Todas as alíquotas foram filtradas em filtro Millipore 0,45 µm antes das análises para separar as enzimas do meio reacional evitando assim posterior reação.

Nas entradas de 1-3 verifica-se que para a reação do glicerol P.A. com Lipase PS, a melhor conversão obtida foi na presença de água. Entretanto, analisando a mesma reação para a GP (entrada 6), não foi verificada conversão pelo método titulométrico de acidez, porém por CLAE observou-se uma baixa conversão com alta seletividade para MG. Apesar dos resultados pouco satisfatórios para Lipase PS, testes em maior escala foram realizados tanto com G como com GP, contudo não foram obtidos melhores resultados.

Nos testes com Novozym 435 (entradas 7-10), observa-se conversão tanto para o G quanto para o GP com seletividade para MG. A maior conversão obtida foi com o emprego de *tert*-butanol. Com base nestes resultados, a Novozym 435, juntamente com *t*-BuOH, foi selecionada para a produção dos polióis (monoacilgliceróis) em maior escala.

Tabela XII. Série de comparação entre Novozym 435 e Lipase PS

Entrada	Condições reacionais AO:G 1:3	Enzima	Conversão(%) ¹	MG (%) ²	DG (%) ²
1	G, <i>t</i> -BuOH	Lipase PS	3,0	93	7
2	G, <i>t</i> -BuOH, H ₂ O	Lipase PS	9,7	91	9
3	G, H ₂ O	Lipase PS	41,6	79	21
4	GP, <i>t</i> -BuOH	Lipase PS	n.d. ³	95	5
5	GP, <i>t</i> -BuOH, H ₂ O	Lipase PS	n.d.	97	3
6	GP, H ₂ O	Lipase PS	n.d.	97	3
7	G	Novozym 435	16,8	62	38
8	G, <i>t</i> -BuOH	Novozym 435	59,2	87	13
9	GP	Novozym 435	n.d.	91	9
10	GP, <i>t</i> -BuOH	Novozym 435	15,9	94	6

¹verificado por acidez (seção 4.4.6) ²verificado por CLAE (seção 4.4.3), ³ não detectável AO: ácido oleico, G e GP: Glicerol P.A. e glicerina purificada, *t*-BuOH: *tert*-butanol.

A temperatura ótima de atividade da lipase PS para formação de MG em uma glicerólise é de até 55°C [24]. Acima desta temperatura, pode ocorrer a desnaturação da proteína, perdendo-se assim, a atividade enzimática. Entretanto, lipases suportadas, em polímeros ou cerâmicas, por exemplo, podem ser utilizadas em temperaturas mais altas, em torno de 70°C [25]. Com base nestas informações e nos resultados da Tabela XII, onde a enzima selecionada é uma enzima suportada em resina poliacrílica, a temperatura escolhida para a reação em maior escala foi de 65°C, temperatura esta já utilizada com sucesso em trabalhos anteriores [71,72].

As lipases, além de catalisar a formação de ligações ésteres, também realizam a reação reversa, a hidrólise, com o consumo de moléculas de água. Por este fato, as reações foram executadas por no máximo seis horas. Através de

análises por CLAE e acidez observou-se que a reação atinge um máximo de produtos de esterificação, e que depois de aproximadamente seis horas reacionais, a quantidade de ácido oleico aumenta devido à reação reversa de hidrólise (ver seção 5.3.3).

Para o primeiro teste em maior escala utilizou-se as condições da entrada 8 da Tabela XII, ou seja, proporção AO:G 1:3, Novozym 435 1% (m/m) em relação ao AO, *t*-BuOH 100% (m/m) em relação ao glicerol, mas na temperatura de 65°C, a fim de diminuir o tempo de reação e aumentar o rendimento. O rendimento desta reação foi de 80% em 7 horas de reação.

Entretanto, para as reações com glicerina purificada foi necessária uma quantidade maior de enzima para se obter um maior conversão em menor tempo de reação, devido provavelmente a presença de interferentes. Nas condições reacionais AO:GP 1:3, Novozym 435, 5%(m/m) em relação ao AO, *t*-BuOH 100% (m/m) em relação à GP, 65°C, 6h, obteve-se conversão de 81%, 43% MG e 36% de DG.

Devido à disponibilidade de algumas enzimas no laboratório, alguns testes extras foram realizados com as lipases A Amano 6, DF Amano 15 e PS Amano IM para a reação com glicerina purificada. As reações foram feitas em condições semelhantes às utilizadas com a Lipase PS, entretanto não houve conversão reacional, conforme resultados mostrados na Tabela XIII.

Trabalhos recentes mostraram resultados muito satisfatórios na alcoólise do óleo de soja utilizando a enzima *Pseudomonas Cepacia* PS-C Amano I [73]. Com base neste estudo, a Lipase PSC Amano I e Lipase PSC Amano II, suportadas em cerâmica e cerâmica modificada, foram utilizadas na esterificação do AO com GP sob condições semelhantes às das reações com a Novozym 435, também suportada (entradas 4-7), entretanto não foram observados produtos. Sob condições baseadas no trabalho de Gamba M. [23,73] as reações das entradas 8 e 9 foram realizadas sem a presença de *t*-BuOH e utilizando 15% (m) de água, somente a entrada 9 apresentou conversão de 38%, resultado bastante inferior aos obtidos com a Novozym 435.

Tabela XIII. Reações de esterificação da Glicerina Purificada com diferentes enzimas.

Entrada	Condições reacionais	Enzima	Conversão S/N ¹
	AO:GP 1:3		
1	3,5% H ₂ O, 40°C	Lipase A Amano 6	N
2	3,5% H ₂ O, 40°C	Lipase DF Amano 15	N
3	3,5% H ₂ O, 40°C	Lipase PS Amano IM	N
4	<i>t</i> -BuOH, 30°C	Lipase PSC-I	N
5	<i>t</i> -BuOH, 30°C	Lipase PSC Amano II	N
6	<i>t</i> -BuOH, 45°C	Lipase PSC-I	N
7	<i>t</i> -BuOH, 45°C	Lipase PSC Amano II	N
8	15% H ₂ O, 30°C	Lipase PSC-I	S
9	15% H ₂ O, 30°C	Lipase PSC Amano II	N

¹ verificado por acidez (seção 4.4.6), S=Sim, N=Não, AO: ácido oleico, GP: Glicerina purificada, *t*-BuOH: *terc*-butanol – 50% em massa de glicerol.

5.3.2 Variação da quantidade de solvente

Os melhores resultados da esterificação enzimática foram obtidos empregando 100% (m/m) de *terc*-butanol em relação à glicerina purificada. Com o objetivo de diminuir a quantidade de *t*-BuOH utilizada, foram realizados testes com GP a fim de determinar a quantidade mínima de solvente necessária para garantir alto rendimento e seletividade para MG. As condições reacionais foram: GP:AO 3:1, Novozym 435 5 % (m/m) em ao AO, 65°C e 6h reacionais. Na tabela XIV são apresentados os resultados encontrados.

Verificou-se que a utilização de qualquer quantidade de solvente fornece a conversão semelhante. Entretanto, quantidades menores que 50% não são seletivas para o produto desejado, monoacilgliceróis. Nas entradas 3 e 4, a quantidade de MG e DG foi a mesma, entretanto, nas entradas 5 e 6, onde foram utilizados 50% e 100% respectivamente, observa-se seletividade para MG com quantidades semelhantes. A quantidade mínima para os fins desejados foi então selecionada: 50% de *t*-BuOH (m/m) em relação ao G.

Tabela XIV. Variação da quantidade de *t*-BuOH nas reações de esterificação enzimática.

Entrada	% <i>t</i> -BuOH (m/m G)	Conversão (%) ¹	MG (%) ²	DG (%) ²
1	3,5	83	39	61
2	10	79	41	59
3	20	80	55	45
4	40	75	55	45
5	50	79	63	37
6	100	78	60	40

Condições reacionais: GP:AO 3:1, Novozym 435 5 % (m/m) em relação ao AO, 65°C e 6h reacionais.
¹verificado por acidez (seção 4.4.6) ²verificado por CLAE (seção 4.4.3), *t*-BuOH: *terc*-butanol.

Assim ficaram definidas as condições reacionais para a G e GP como descrito abaixo:

Condições reacionais para a glicerina P.A.: Relação molar AO:G de 1:3, 1% de enzima (m/m) em relação ao AO, 50% (m/m) de *t*-BuOH em relação ao G, 65 °C, 6 horas.

Condições reacionais para a glicerina purificada: Relação molar AO:G de 1:3, 5% (m/m) de enzima em relação ao AO, 50% (m/m) de *t*-BuOH em relação à GP, 65 °C, 6 horas.

5.3.3 Razão entre MG/DG em função do Tempo

A fim de verificar a razão entre mono e diacilgliceróis nas reações enzimáticas em função do tempo, utilizou-se as condições reacionais previamente determinadas na seção 5.3.2. Os percentuais de MG e DG das reações com G e GP realizadas neste estudo estão mostrados na Tabela XV, em que foram retiradas alíquotas no intervalo de 1,5 h até 24 h.

Pode-se verificar com este estudo, que a reação é seletiva para monoacilgliceróis até um certo período. Depois de 6 h de reação (observado para reação GP), a quantidade de DG supera a quantidade de MG, não sendo mais viável para o objetivo deste trabalho.

Tabela XV. Percentual de MG e DG em função do tempo do G e GP.

Tempo (h)	Reação G ¹		Reação GP ²	
	MG (%) ³	DG (%) ³	MG (%) ³	DG (%) ³
1,5	67,4	32,6	59,6	40,3
3	72,9	27,1	62,8	37,2
4,5	67,1	32,9	61,4	38,6
6	72,6	27,4	57,1	42,9
8,5	67,0	33,0	46,1	53,9
24	49,4	50,6	29,7	70,3

Condições reacionais: Relação molar AO:G de 1:3, 1% (G) e 5% (GP) de enzima (m/m) em relação ao AO, 50% (m/m) de *t*-BuOH em relação ao G, 65 °C, 6 horas. ¹ G: Glicerol P.A., ² GP: Glicerina purificada, ³ MG e DG: mono e diacilgliceróis verificados por CLAE (seção 4.4.3).

Conforme mostrado na Figura 32, o intervalo de tempo em que a maior taxa MG/DG foi alcançada foi em 3h de reação, tanto para a reação com G (MG/DG = 2,69) como para com GP (MG/DG = 1,68).

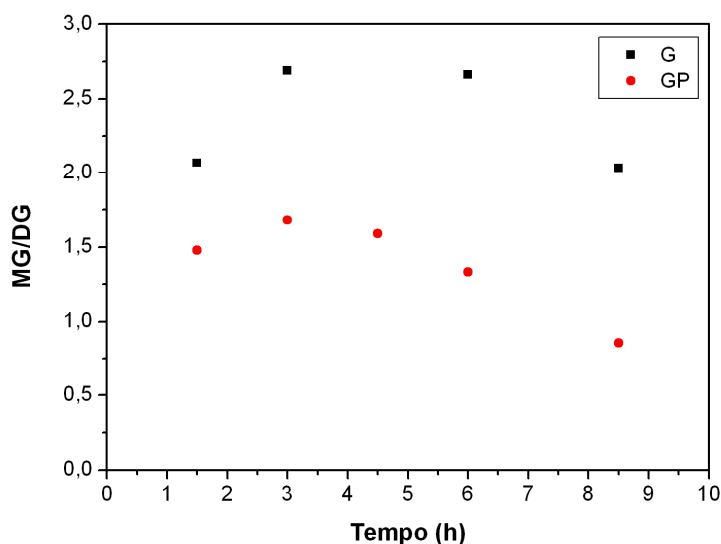


Figura 32. Gráfico da relação a razão de mono e diacilgliceróis com o tempo da reação entre AO, G e GP nas condições reacionais: Relação molar AO:G de 1:3, 1% (G) e 5% (GP) de enzima (m/m) em relação ao AO, 50% (m/m) de *t*-BuOH em relação ao G, 65 °C, 6 horas.

Observa-se a tendência do aumento da taxa MG/DG até aproximadamente 5h reacionais para G e 6h para GP. Mesmo a taxa MG/DG tendo sido mais baixa para a reação com GP, o percentual de MG ainda é maior que o de DG (MG/DG sempre maior que 1) durante o tempo reacional padrão de 6h. Com este estudo, fica claro que a reação de esterificação enzimática com Novozym 435 e *terc*-butanol atinge um máximo de MG e, a partir de uma determinada concentração deste produto, a esterificação do MG levando à formação de DG torna-se preferencial à do glicerol devido à maior afinidade do sítio catalítico da enzima com os MG.

5.3.4 Número de ciclos de reutilização

Como é conhecido na literatura, as enzimas podem ter atividade por diversos ciclos de uso [26, 25, 74, 75] mantendo a sua alta estereoseletividade e estabilidade. O número de ciclos de reutilização para a esterificação com a Novozym 435, obtendo-se valores semelhantes de conversão foi verificado. Para tanto, após cada reação a enzima das reações com G em grande escala foi filtrada, lavada com acetona e utilizada em posteriores reações nas mesmas proporções e condições reacionais do primeiro ciclo. Os resultados são mostrados na Tabela XVI.

Tabela XVI. Ciclos de reutilização da Novozym 435 na reação entre AO e G.

Ciclos	Conversão (%) ¹	MG (%) ²	DG (%) ²
1	80	53	47
2	80	54	46
3	74	77	23
4	78	82	18
5	74	82	18
6	69	81	19
7	59	59	41

Condições reacionais: Relação molar AO:G de 1:3, 1% (G) e 5% (GP) de enzima (m/m) em relação ao AO, 100% (m/m) de *t*-BuOH em relação ao G, 65 °C, 6 horas.¹verificado por acidez (seção 4.4.6)
²verificado por CLAE (seção 4.4.3) AO: ácido oleico, G: glicerol P.A.

Foram realizadas sete reações, sempre reaproveitando a enzima utilizada na reação anterior. Os resultados obtidos mostram que a enzima pode ser reutilizada por até 6 ciclos obtendo-se a mesma conversão (ordem de grandeza) dos produtos com seletividade para monoacilgliceróis em todos os ciclos. Para ciclos posteriores ainda apresenta atividade, entretanto vai diminuindo a cada reuso. Os produtos obtidos durante cada reciclo foram misturados. A mistura foi colocada na linha de alto vácuo a fim de retirar o *t*-BuOH utilizado nas reações, bem como água, subproduto da reação de esterificação. O produto final foi, então caracterizado por CLAE, apresentando um percentual de 50% para MG e 50% para DG e índice de hidroxilas de 273,4 mg KOH/g, resultado que permite o preparo de poliuretanos, como adesivos e espumas. O aumento do percentual de DG com relação aos resultados dos reciclos pode ter ocorrido durante a etapa do alto vácuo, onde foi utilizada uma temperatura de aproximadamente 90°C para facilitar a evaporação da água, sendo o equilíbrio deslocado para os produtos, dando continuidade à reação.

Os reciclos com GP também foram realizados, porém os resultados não foram satisfatórios como na reação com glicerol P.A., apresentando conversão de somente 35%, provavelmente devido à desnaturação da enzima provocada pelos contaminantes presentes na glicerina purificada.

Com base nesta possibilidade a reação entre AO e GC (glicerina purificada com carvão), isenta de cor e menor teor de sais e (ver seção 5.1.2.2) também foi testada em relação a reutilização da Novozym 435. A reação foi conduzida com relação molar AO:G de 1:3, 5% (m/m) de enzima em relação ao AO, 50% (m/m) de *t*-BuOH em relação à GC, 65 °C em 6 horas, obtendo-se conversão de 80 %. No entanto, quando a enzima foi reutilizada, no 1° reciclo com a GC não houve conversão, evidenciando novamente, que a purificação com carvão ativo é ineficiente pois não remove os contaminantes presentes na glicerina.

Devido aos resultados insatisfatórios de reciclo com GP, várias tentativas de lavagem e purificação da enzima foram testadas a fim de reativá-la para o uso em outras reações. A Tabela XVII resume o tipo de lavagem/tratamento da enzima e as conversões de reações realizadas pós-tratamento com glicerina purificada.

Inicialmente a enzima já utilizada em uma reação com GP (reação mãe - entrada 1), foi filtrada e deixada em acetona e posteriormente em água sob agitação

durante certo período e então foi lavada novamente com acetona secada no vácuo. O mesmo procedimento foi utilizado empregando clorofórmio e éter ao invés da acetona. Através das conversões obtidas, percebe-se que a lavagem com acetona e água foi a mais eficiente, resultando numa conversão de 44 % para o 1° reciclo, entretanto, se comparada com o 1° reciclo da reação com G (Tabela XVII entrada 2), percebe-se que a enzima foi parcialmente ativa.

A termoestabilidade de uma enzima está diretamente associada ao desdobramento da proteína. Com o aumento da temperatura, suas interações são rompidas e a proteína se desdobra. Entretanto, algumas proteínas recuperam sua conformação ativa após o resfriamento [76]. Chen e colaboradores estudaram a reativação da Novozym 435 depois de desativação em reações de transesterificação. Neste trabalho, a utilização de *tert*-butanol como solvente de reativação se mostrou mais eficiente que todos os outros solventes testados [77].

Baseando-se nesta literatura, a enzima utilizada na reação mãe foi colocada sob agitação em *tert*-butanol por 30 minutos, filtrada e deixada na geladeira durante a noite, onde houve o congelamento da mesma, pois a temperatura de congelamento do *tert*-butanol é abaixo de 25°C. Para fins de comparação, uma quantidade da mesma enzima foi deixada sob *tert*-butanol durante a noite, mas sem resfriamento. Estas enzimas foram, então, lavadas com acetona e colocadas sob vácuo para secagem. As reações realizadas com estas enzimas são apresentadas na Tabela XVII (entradas 7,8 e 9). Como pode ser observado, nas reações com glicerol PA, entradas 7 e 8, ficou evidente que a enzima que foi tratada com *t*-BuOH e resfriamento foi mais eficiente que a tratada somente com *t*-BuOH. Já na mesma reação com GP (entrada 9), a enzima não apresentou boa atividade, convertendo somente 10% da reação.

Tabela XVII. Tratamento/lavagem da enzima após reação com GP.

Entrada	Tratamento da enzima/G ¹	Conversão (%) ²
1	Reação mãe/GP	81
2	Acetona/vácuo(1° reciclo)/GP	28
3	Acetona/vácuo (2° reciclo)/GP	0
4	Acetona/água/acetona/vácuo/GP	44
5	Éter/água/acetona/vácuo/GP	41
6	Clorofórmio/água/acetona/vácuo/GP	33
7	<i>t</i> -BuOH/resfriamento/acetona/vácuo/ G	74
8	<i>t</i> -BuOH/acetona/vácuo/G	46
9	<i>t</i> -BuOH/resfriamento/acetona/vácuo/ GP	10
10	<i>t</i> -BuOH/resfriamento/acetona/vácuo/ GSC	0
11	Diálise/GP	0

¹Tipos de tratamento da enzima, G: tipo de glicerina utilizada. G: Glicerol P.A., GP: Glicerina purificada, GSC: Glicerina sem cloretos ²Verificado por acidez (Seção 4.4.6).

A fim de verificar a hipótese de que a presença de cloretos causa a inativação da enzima, interferindo na reutilização da mesma na reação com GP, a reação da entrada 10 foi realizada com a GSC (glicerina sem cloretos). A retirada dos íons cloretos da GP foi realizada segundo metodologia descrita na seção 4.1.3.4). Entretanto, obteve-se resultado inferior à reação com GP (entrada 9), já que não ocorreu conversão nenhuma, evidenciando que não são os cloretos que interferem na reação, mas sim qualquer sal presente em grande quantidade no meio reacional, pois o processo de retirada dos íons cloreto foi realizado por precipitação através da adição de uma solução de nitrato de prata.

No termograma do GSC (Figura 33) observam-se três perdas de massa correspondentes à volatilização do metanol, água e glicerol, respectivamente. Nota-se que o percentual de resíduos (6,68% - atribuído aos sais) presente no GSC é bastante próximo ao presente na glicerina loira, conforme visto na Tabela III.

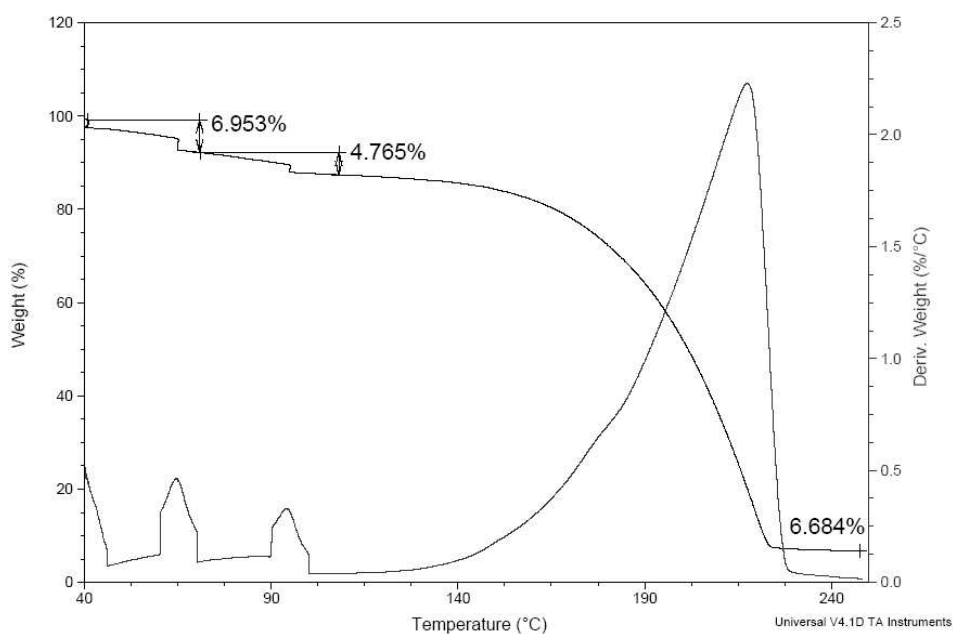


Figura 33. Termograma da glicerina sem cloretos (GSC)

A técnica de purificação por diálise foi empregada com o objetivo de remover o sal presente na enzima reciclada através da troca de sais entre os meios hipo e hipertônicos. Partindo-se deste princípio, a enzima utilizada na reação mãe foi colocada dentro de uma membrana de diálise (conforme procedimento da seção 4.1.3.3). O sistema ficou sob leve agitação e resfriamento (em torno de 5°C) durante 24 horas. Depois disso, a enzima foi retirada da membrana e seca em vácuo para posterior reação com GP (entrada 11), porém novamente não ocorreu conversão. A técnica de diálise é comumente utilizada na retirada de sais utilizados para precipitação de enzimas. Acredita-se que a técnica não tenha funcionado neste caso devido à enzima estar suportada em resina acrílica, dificultando a retirada dos sais.

A fim de avaliar se a desativação da enzima é realmente provocada pela presença de sais, foi realizada uma reação inserindo 7% de cloreto de potássio (quantidade semelhante contida na GL-2) ao glicerol P.A.. Esta reação apresentou conversão de 90%. A enzima foi então lavada com acetona e utilizada em uma segunda reação (primeiro reciclo) também com glicerol P.A. e sal, esperando-se baixa conversão conforme primeiro reciclo com GP (5.3.4), entretanto, a conversão foi de 80%. Este estudo evidencia que o sal não causa a inativação desta enzima, havendo outro tipo de contaminante causando esta inatividade.

Através dos resultados descritos acima, em que foi verificado que a enzima não foi desativada pela adição de sal, foi verificada a influência do metanol nesta reação. Conforme o termograma da Figura 34, realizado com velocidade de 5 °C/min em atmosfera inerte e isotermas em 65 e 100 °C, verifica-se um percentual de aproximadamente 4,5% remanescentes na glicerina loira. Então uma reação foi realizada com adição de metanol, no entanto observou-se uma conversão de 80% no primeiro reciclo, evidenciando que a enzima não é inativada por este percentual de metanol.

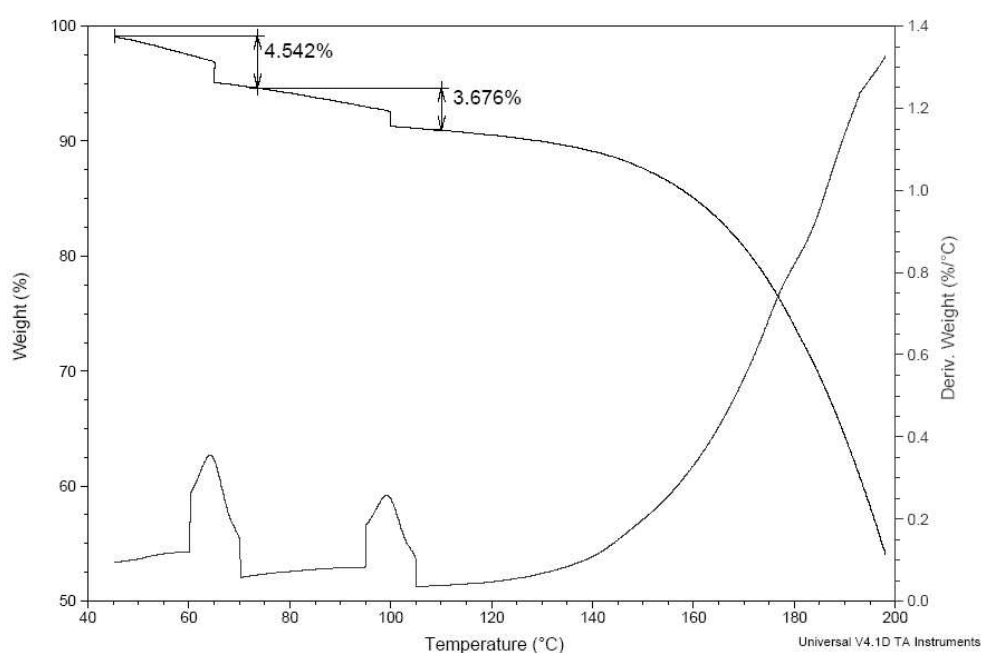


Figura 34. Termograma da glicerina purificada após vácuo (GP-3).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (POLIÓIS)

A mistura de mono e diacilgliceróis obtida nas reações de esterificação enzimática foram utilizadas como matéria-prima (polióis) para produção de poliuretanas. Os polióis foram caracterizados e utilizados no preparo das PU's depois da retirada do *t*-BuOH e água remanescentes, na linha de alto vácuo e temperatura de 90°C. O monitoramento foi realizado por TGA a uma taxa de 5°C/min, com isoterma em 80 e 100°C, conforme Figura 41 do ANEXO. Para a

caracterização dos polióis, as técnicas de espectroscopia no infravermelho, CLAE, índice de acidez, índice de hidroxilas foram empregadas, conforme descrito na seção 4.4.

Os polióis foram utilizados para posterior preparo das poliuretanas. Três lotes em grande escala de polióis com glicerol P.A. e glicerina purificada foram realizados, obtendo-se valores diferentes de caracterização, conforme Tabela XVIII.

Tabela XVIII. Caracterização dos polióis

Poliol	Índice de acidez¹	Índice de Hidroxilas²	MG³ (%)	DG³ (%)	TG³ (%)
G -1	18,0	320,9	47	27	-
GP -1	18,2	243,0	43	36	-
G -2	18,5	300,0	63	25	-
GP - 2	19,9	185,5	49	40	-
G -3	13,1	251,9	49	41	-
GP -3	23,9	192,4	55	29	-
AGP	28,9	264,3	46	19	13

¹ verificado por acidez (seção 4.4.6) ² conforme metodologia seção 4.4.7 ³ verificado por CLAE (seção 4.4.3)

Como esperado os valores de índice de hidroxilas mais elevados, quando o percentual de mono foi superior ao de diacilgliceróis. Os polióis preparados com glicerol P.A (G) sempre resultaram em maiores valores de índice de hidroxilas do que para os polióis com glicerina purificada (GP). Esta variação pode estar relacionada aos diferentes ácidos graxos contidos no GP, podendo ter ocorrido reações secundárias com a glicerina e ainda devido ao menor percentual de glicerol contido na GP, a qual possui em sua composição outros contaminantes. O poliol AGP foi preparado com a utilização do ácido graxo de palma, resultando num produto sólido e com pequeno percentual de TG já presente no ácido antes da reação (Figura 40 do ANEXO), produto indesejado para o preparo de PU's.

5.5 ADESIVOS POLIURETÂNICOS

Para a preparação dos adesivos poliuretânicos, os polióis sintetizados e o isocianato (difenílmetanodiisocianato polimérico, pMDI) foram pesados em recipiente adequado numa razão pré-determinada e agitados vigorosamente por aproximadamente um minuto com agitação mecânica. Depois de homogêneos foram aplicados nos corpos de prova para posterior tracionamento. A resistência inicial foi medida após 10 minutos depois da prensagem e a resistência final depois de 120 horas de colagem.

Inicialmente, um adesivo foi preparado com polióis sem prévia purificação (retirada do *t*-BuOH e água), porém apresentou muitas bolhas e baixa adesividade. O *tert*-butanol presente nos polióis, por ser um álcool de cadeia pequena e monofuncional, finalizou o crescimento das cadeias de poliuretano e a água em excesso provocou a formação de CO₂, gerando falha coesiva.

Com base nesse resultado preliminar, em todas as séries os polióis utilizados no preparo dos adesivos foram submetidos à etapa de eliminação de solvente e água. Depois da preparação dos polióis, estes foram reagidos com pMDI, conforme procedimento da seção 4.3. As razões molares NCO/OH = 0,8 e 1,2 foram testadas com os polióis G-1 e GP-1.

No primeiro adesivo preparado foi utilizada uma combinação de dois catalisadores comumente empregados em adesivos de poliuretano, o dibutillaureato de estanho (DBTL) e a trietilenodiamina (TEDA), conforme resultados preliminares de da Silva [53]. No entanto, esta mistura reagiu rapidamente, tornando-se sólida em poucos segundos, não sendo possível aplicar nos corpos de prova. Devido a este fato, decidiu-se então preparar os adesivos sem a utilização de catalisadores, a fim de verificar a eficiência dos adesivos sem qualquer aditivo.

Depois de aplicados nos corpos de prova de madeira, foi avaliada a força adesiva através de testes de cisalhamento para verificação da resistência inicial e final. Os resultados estão resumidos na Tabela XIX.

Tabela XIX. Resistência inicial e final com polióis G -1, GP -1 e comercial

Entrada	Adesivo	Razão NCO/OH	Tensão de Cisalhamento Inicial (MPa)	Tensão de Cisalhamento Final (MPa)	Fratura
1	G-1	1,2	1,27 ± 0,42	2,51 ± 0,78	coesiva
2	GP-1	1,2	1,43 ± 0,59	2,98 ± 0,42	coesiva
3	G-1	0,8	n.d ¹	2,28 ± 0,29	coesiva
4	GP-1	0,8	1,46 ± 0,55	3,12 ± 0,86	coesiva
5	Comercial	-	1,67 ± 0,48	3,62 ± 0,78	coesiva

¹não determinado, descolaram antes da tração. G-1: adesivo do lote 1 com glicerol P.A., GP-1: adesivo do lote 1 com glicerina purificada

Nesta série de corpos de prova, pode-se perceber a boa adesão dos adesivos preparados com os polióis de glicerina, comparativamente com o comercial, apesar dos resultados terem sido levemente inferiores. O adesivo preparado com glicerina purificada (entrada 2 e 4) apresentou tensões de cisalhamento iniciais e finais maiores do que os preparados com glicerol P.A (entrada 1 e 3) nas duas razões NCO/OH testadas. Todos os adesivos preparados, bem como o comercial, tiveram fraturas coesivas, o que demonstra a boa interação adesivo/substrato.

Os adesivos preparados com NCO/OH = 1,2 depois de curados apresentaram alta rigidez, devido ao excesso de isocianato utilizado, gerando mais ligações cruzadas e mais segmentos rígidos no produto. Entretanto, diminuindo a razão molar (NCO/OH = 0,8), os adesivos apresentaram menor rigidez. Esta propriedade está relacionada ao maior número de segmentos flexíveis no material, não havendo a formação de tantas ligações uretânicas, devido ao excesso de poliál presente. Esta possibilidade aumenta o número de aplicações finais para o adesivo, como por exemplo no uso em calçados, que exige uma maior flexibilidade do adesivo.

Testes de adesão também foram realizados com o segundo e terceiro lotes de polióis, conforme mostrado na Tabela XX. Observa-se que os resultados obtidos com o adesivo G-2 (Tabela XX entrada 1) foi igual ao G-1 (Tabela XIX entrada 3) para resistência final, entretanto a adesão com o adesivo GP-2 (Tabela XX entrada 2 preparado com o segundo lote de poliál GP) foi bem inferior. Um dos fatores que pode explicar estes resultados é o tipo de madeira empregada, pois para o primeiro lote foram utilizados corpos de prova da madeira itaúba, já no segundo, foi

empregado CP's de pinus. Verificou-se através dos testes de adesão com o mesmo adesivo para as duas madeiras, que a adesão nos corpos de prova de pinus foi bem inferior. Estes resultados podem estar relacionados à umidade relativa de cada madeira, já que a madeira é um material higroscópico devido à sua constituição celulósica e sabe-se que o teor de umidade da madeira pode interferir na colagem.

Tabela XX. Resistência final com polióis G -2 e GP -2, 3 e AGP

Entrada	Adesivo	Razão NCO/OH	Tensão de Cisalhamento	Fratura
			Final (MPa)	
1	G-2	0,8	2,28 ± 0,29	coesiva
2	GP-2	0,8	1,06 ± 0,58	coesiva
3	GP-3/OM	0,8	5,34 ± 1,19	coesiva/adesiva
4	G-2 MEK	0,8	1,07 ± 0,33	coesiva
5	AGP	0,8	0,68 ± 0,37	coesiva

G-2: adesivo do lote 2 com glicerol P.A., GP-2: adesivo do lote 2 com glicerina purificada, GP-3/OM: adesivo do lote 3 com glicerina purificada e óleo de mamona, G-2 MEK: adesivo do lote

Um adesivo preparado com poliol G-2 (entrada 4) curado a temperatura de 50°C, foi dissolvido em metiletilcetona (MEK), para verificar a eficiência de adesivos base solvente e avaliar as interações de hidrogênio adesivo/substrato, já que a cura da reação da poliuretana já havia ocorrido.

Depois de curado, 6g deste adesivo foram dissolvidos em 6g de MEK, obtendo-se assim um adesivo com 50% de sólidos. A utilização deste adesivo base solvente como uma possível melhora nas propriedades adesivas não foi eficiente, provavelmente pela rápida evaporação da metiletilcetona. O poliol preparado com AGP (ácido graxo de palma) também foi utilizado no preparo de um adesivo (entrada 5). Acredita-se que a baixa adesão do AGP esteja relacionada à alta acidez e presença de triacilgliceróis do poliol (Tabela XVIII), causando terminação no crescimento da cadeia de poliuretana.

Pode-se observar, que para a maioria dos adesivos preparados a tensão inicial, verificada depois de duas horas de prensagem, foi bastante baixa, entretanto, esta resistência pode ser aumentada com a adição de catalisadores para acelerar a reação de cura, gerando tensões de cisalhamento mais próximas dos valores finais.

A menor adesão verificada neste trabalho comparativamente com o adesivo comercial pode estar relacionada ao menor índice de hidroxilas, já que os polióis apresentaram um percentual elevado de diacilgliceróis (monofuncionais), havendo assim a terminação do crescimento da cadeia poliuretânica.

O tamanho da cadeia polimérica também pode influenciar na adesão, cadeias curtas provocam fragilidade do polímero, diminuindo a resistência mecânica e, conseqüentemente as propriedades adesivas. Além disso, a mistura de MG e DG geram poliuretanas ramificadas e não reticuladas.

Uma cadeia mais longa e reticulada tende a melhorar as propriedades mecânicas do adesivo. Com base nisto, um adesivo foi preparado incorporando-se 20% de óleo de mamona (monômero trifuncional) na formulação (GP-3/OM, Tabela XX entrada 3), a fim de aumentar a massa molar e a resistência mecânica do adesivo. Pode-se observar que o valor de tensão de cisalhamento final foi bastante superior a todos os adesivos preparados anteriormente, inclusive ao adesivo comercial. A tensão inicial não pode ser medida, pois não houve tempo suficiente para a cura do adesivo em 2 horas. A incorporação do óleo de mamona na formulação do adesivo, o qual possui três hidroxilas em suas cadeias de ácido graxo, levou a formação de uma PU reticulada, visto que este adesivo não foi totalmente solúvel em THF. Na Figura 35 é apresentada a curva de GPC da fração solúvel em THF do adesivo GP-3/OM e o do adesivo GP-3, mostrando o aumento da massa molar (aumento da fração eluída em menor tempo de retenção). Os valores de massa molar numérica média dos adesivos estão mostrados na Tabela XXI.

Tabela XXI. Massa molar numérica dos adesivos GP-3, GP-3/OM e Comercial.

Adesivo	Mn (g/mol)¹
GP-3	1895
GP-3/OM	2524
Comercial	11152

¹Determinada por GPC (seção 4.4.8)

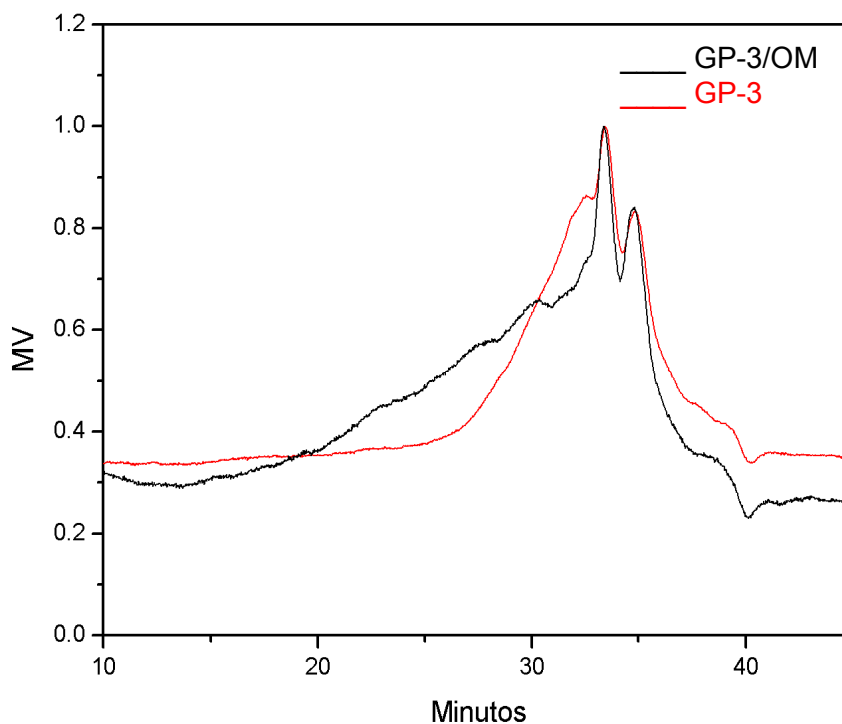


Figura 35. Cromatograma de GPC do adesivo GP-3 e adesivo GP-3/OM.

Nos adesivos preparados neste trabalho não houve incorporação de nenhum tipo de aditivo, como catalisadores, cargas ou extensores de cadeia. O uso de extensores de cadeia seria uma alternativa bastante viável para o aumento da cadeia polimérica, bem como o uso de catalisadores para na adesão inicial.

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que o objetivo principal, purificar e preparar polióis para o uso em poliuretanas foi alcançado com sucesso. A purificação da glicerina loira foi obtida com etapas simples, de custo relativamente baixo, cujos processos são de domínio no ramo industrial.

As reações de esterificação utilizando enzimas apresentaram resultados bastante satisfatórios, visto que altas conversões em tempos relativamente curtos foram alcançadas. Os polióis obtidos através da esterificação via catálise enzimática, apresentaram índice de hidroxilas condizente com o necessário para o preparo de poliuretanas.

Apesar do alto custo dos catalisadores enzimáticos, verificou-se o reuso das enzimas por até seis vezes com resultados semelhantes para o glicerol P.A., demonstrando a viabilidade da sua utilização em escala industrial com a opção de uso em reatores contínuos. Além disso, os catalisadores enzimáticos suportados, não apresentam problemas como corrosão em relação à catálise ácida e, ainda possuem a vantagem de serem facilmente separados por filtração, eliminando a etapa de neutralização dos produtos.

Os polióis preparados com a glicerina purificada, devido às suas características como índice de hidroxilas e viscosidade, puderam ser utilizados na preparação de adesivos poliuretânicos.

Os adesivos preparados neste trabalho mostraram-se eficientes para a colagem de madeira, apresentando resultados bastante semelhantes ao comercial de mesma matéria-prima, sem a utilização de qualquer aditivo e catalisador.

Devido à flexibilidade conseguida para os adesivos preparados com razão molar NCO/OH = 0.8, eles podem ser utilizados no mercado coureiro-calçadista para colagem de calçados.

Quando a incorporação de óleo de mamona, de maior massa molar foi empregado, evidenciou-se através da alta tensão de cisalhamento obtida, que um adesivo parcialmente reticulado possui melhores propriedades mecânicas.

O poliál preparado com ácido graxo de palma e glicerina loira, ambos produtos secundários de produção, obteve índice de hidroxilas compatível para o preparo de adesivos, entretanto não forneceram boas propriedades de adesão.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Realização de outros testes de purificação da glicerina loira, a fim de remover os contaminantes e verificação do número de ciclos reutilização da enzima.

Aperfeiçoamento dos adesivos com o uso de aditivos e catalisadores.

Testes de adesão em couro e PVC.

Preparação de espumas de poliuretano com os polióis preparados com glicerol P.A. e glicerina purificada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mota, C.J.A., da Silva, C.X.A. e Gonçalves, V.L.C. *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 639.
2. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes W. A.; Pereira P. A. de P. e Andrade de, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16 (6B), 1313.
3. Hansen, C. F.; Hernandez, A.; Mullan, B. P.; Moore, K.; Trezona-Murray, M.; King, R. H.; Pluske, J. R. *Anim. Prod. Sci.* **2009**, 49, 154.
4. Deutsch, J., Martin, A., Lieske, H. *J.Catal.* **2007**, 245,428.
5. da Silva, C.X.A., Gonçalves, V.L.C., Mota, C.J.A. *Green Chem.* **2009**, 11, 38.
6. Robra, S.; Almeida Neto, J. A. de.; da Cruz, R. S. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel* **2006**, 53.
7. Robra, S.; Santos, J. V. da S.; Oliveira, A. M.de.; Cruz, R. S. da. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel* **2006**, 58.
8. Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C. Rosierb, C. *Green Chem.* **2004**, 6, 359.
9. Dutra, R. C. L.; Takahashi, M. F. K.; Diniz, M. F. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, 12 (4), 273.
10. DO- Jérôme, F., Pouilloux, Y., Barrault, J. *Chem. SUS. Chem.* **2008**, 1, 586.
11. Kharchafi, G., Jerome, F., Douilez, J.P., Barrault, J. *Green Chem.* **2006**, 8, 710.
12. Silva, M. J.; Augusti, R.; da Silva, K. A.; Robles- Dutnhefner, P. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*; Brasília: DF, **2006**, 214.
13. Takasu, A.; Iio, Y.; Oishi, Y.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules* **2005**, 38, 1048.
14. Ramalinga, K.; Vijayalakshmi; Kaimal, T. N. B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 879.
15. Macierzanka, A.; Szelag, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 7744.
16. Pouilloux, Y.; Métayer, S.; Barrault, J. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie : Chemistry* **3** **2000**, 589.
17. Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 227, 181.

18. Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima U. A.; Aquarone, E.; *Biotechnologia Industrial*; Blücher: São Paulo, **2001**, vol. 1.
19. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*; Worth Publishers: New York, **2000**.
20. Disponível em <http://www.eng.ufsc.br> acessado em Maio de 2009.
21. Bon, E. P. S.; Costa, R. B.; Silva, M. V. A.; Ferreiro-Leitão, V. S, Freitas, S. P.; Ferrero, M. A. *Enzimas em Biotecnologia: produção, aplicação e mercado*. Interciência: Rio de Janeiro, 2008.
22. Mattos, C. P.; *Química das Células – Enzimas*; Disponível em: <http://adorobiologia.blogspot.com/feeds/posts/default>, acesso em Maio de **2009**.
23. Gamba, M. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2009**.
24. Nouredini, H.; Harmeier, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *10*, 1359.
25. Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V. H.; de Castro, H. F. *Quim. Nova* **2008**, *31* (6), 1514.
26. Yang, T.; Rebsdorf, M.; Engelrud, U. Xu, X. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1475.
27. Costa, V. E. U.; de Amorim, H. L. N. *Quim. Nova* **1999**, *22* (6), 863.
28. Barrios, S. B. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2008**.
29. Wong, H., Schotz, M. C.; *J. Lipid Res.*; **2002**, *43*, 993.
30. Macrae, A. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **1983**, *60*, 291.
31. Rebsdorf, M.; Engelrud, U.; Xu, X. B.; *J. Food Lipids.* **2005**, *12*, 299.
32. Mcneill, G. P.; Yamane, T.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **1991**, *68*, 6.
33. Mcneill, G. P.; Shimizu, S. ; Yamane, T.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **1990**, *67*, 779.
34. Mcneill, G. P.; Shimizu, S. ; Yamane, T.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **1991**, *68*, 1.
35. Damstrup, M. L.; Jensen, T.; Sparsø, F. V.; Kiil, S. Z.; Jensen, A. D.; Xu, X. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82* (8), 559.

36. Damstrup, M. L.; Jensen, T.; Sparsø, F. V.; Kiil, S. Z.; Jensen, A. D.; Xu, X. . *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83* (1), 27.
37. Monteiro, J. B.; Nascimento, M. G.; Ninow, J. L.; *Biotechnol. Lett.* **2003**, *25*, 641.
38. Janssen, A. E. M.; Vanderpadt, A.; Vansonsbeek, H. M.; Vantriet, K.; *Biotechnol. Bioeng.*; **1993**, *41*, 95.
39. Goma-Doncescu, N.; Legoy, M. D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 1137-1143.
40. Iso, M.; Chen, B. X.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha, S. *J. Mol. Catal. B-Enzymatic* **2001**, *16*, 53-58.
41. Yang, T.; Rebsdorf, M.; Engelrud, U. Xu, X. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1475.
42. Damstrup, M. L.; Abildskov, J.; Kiil, S.; Jensen, A. D.; Sparso, F. V.; Xu, X. B.; *J. Agr. Food Chem.*; **2006**, *54*, 7113.
43. Damstrup, M. L.; Kiil, S.; Jensen, A. D.; Sparso, F. V. & Xu, X. B.; *J. Agr. Food Chem.* **2007**, *55*, 7786.
44. Zheng, G.; Xu, X.; *Green Chem.*; **2006**, *55*, 8.
45. Thomson, T., *Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications*, CRC Press, **2005**.
46. Kaewthong, W.; Sirisansaneeyakul, S.; Prasertsan, P.; H-Kittikun, A.; *Process Biochem.*; **2005**, *40*, 1525.
47. Vilar, W. D. *Química e Tecnologia dos poliuretanos*, 3^aed. Vilar Consultoria; Rio de Janeiro **2004**.
48. Petrovic, Z. S., *Polym. Ver.* **2008**, *48*, 109.
49. Veronese, V. B. Teses de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2009**.
50. Kricheldorf, H. R., Nuyken; O., Swif, G. t, *Handbook of Polymer Synthesis*. Nova Iorque, EUA,Cap.8, **2005**.
51. J, A, Hernandez. Tese da Pós Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná; **2007**.
52. Petrie E. M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. McGraw-Hill, New York, **2000**.

- 53.** da Silva, B. B. R. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2006**.
- 54.** Bibliografia encontrada em <http://www.specialchem4adhesives.com/>, acessado em Maio de 2009.
- 55.** Rowell, R. M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Chapter 9: Frihart, Charles R. *Wood Adhesion and Adhesives*. Taylor & Francis, **2005**.
- 56.** Bonding/Adhesives- *Adhesives Textbook*. Association of European Adhesives Manufacturers (FEICA). 2004, disponível em www.feica.com
- 57.** Amrollahi, M., Sadeghi, G. M. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3538.
- 58.** Somani, K.P., et al. *Int. J. of Adhes. Adhes.*, v.23, p.269-75, **2003**.
- 59.** Desai, S. D., Patel, J. V., Sinha, V. K. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 393.
- 60.** Rahman, M. M., Kim, H. J. *Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21 (1)*, 81.
- 61.** Silverstein, R. M.; Bassler, G. c.; Morrill, T. c.; *Spectrometric Identification of Organic compounds*, 5th. ed., John Wiley & Sons: New York, JW & Sons, **1991**.
- 62.** Gonçalves, R. G.; Carvalho, L. G.; Britto, P. P.; Araújo, P. M.; Santos, R. T. P.; Souza, M. M. V. M.; Camacho, L.; Aranda, D. A. G. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat*; Foz do Iguaçu: PR, **2005**, 1.
- 63.** Nakamura, R.; Komura, K.; Sugi, Y. *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 511.
- 64.** Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *227*, 181.
- 65.** Alvarez, C. M.; Sastre, E.; Pariente J. P. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 105.
- 66.** Pariente, J. P.; Díaz, I.; Mohino, F.; Sastre, E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *254*, 173.
- 67.** Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 673.
- 68.** Costa, A. P. O. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2007**.
- 69.** de Castro, H. F.; Mendes, A. A.; dos Santos, J. C.; de Aguiar, C. L. *Quim. Nova* **2004**, *27 (1)*, 146.

70. de Freitas, L.; Bueno, T.; de Castro, H. F. *VII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IV Encontro Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba*, **2003**, 1303.
71. Fang, Y.; Sun, S.; Xia, Y. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2008**, 55, 6.
72. Xia, T. M.; Fang, Y.; Zhang, K. C.; Shi, G. Y.; Brown, J. J. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2003**, 23, 3.
73. Gamba, M., Lapis, A. A. M., Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350 (1), 160.
74. Watanabe, Y.; Nagao, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y. *J. Am. Oil Chem.* **2007**, 84, 1015.
75. Paula, A. V.; Moreira, A. B. R.; Braga, L. P.; de Castro, H. F.; Bruno, L. M. *Quim. Nova* **2008**, 31 (1), 35
76. Gomes, E., Guez, M.A.U., Martin, N., Silva, R da. *Quim. Nova* **2007**, 30 (1), 136.
77. Chen, J., Wu, W. J. *Biosci. Bioeng.* **2003**, 95 (5), 466.

8 ANEXOS

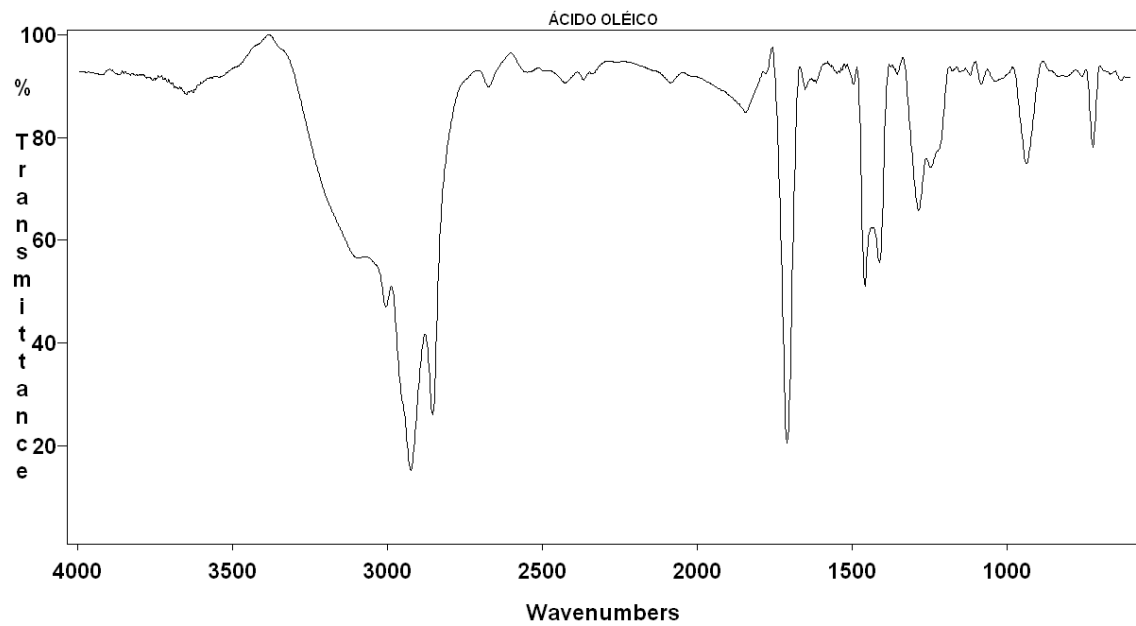


Figura 36. Espectro no Infravermelho do ácido oleico (AO)

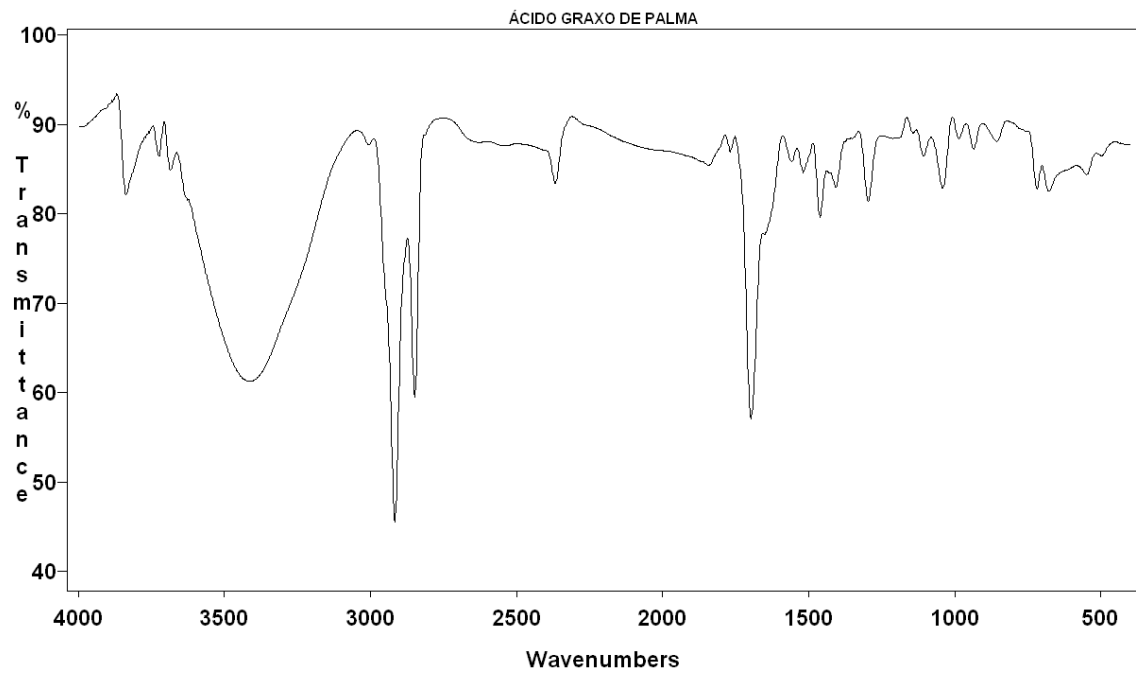


Figura 37. Espectro no Infravermelho do ácido graxo de palma (AGP)

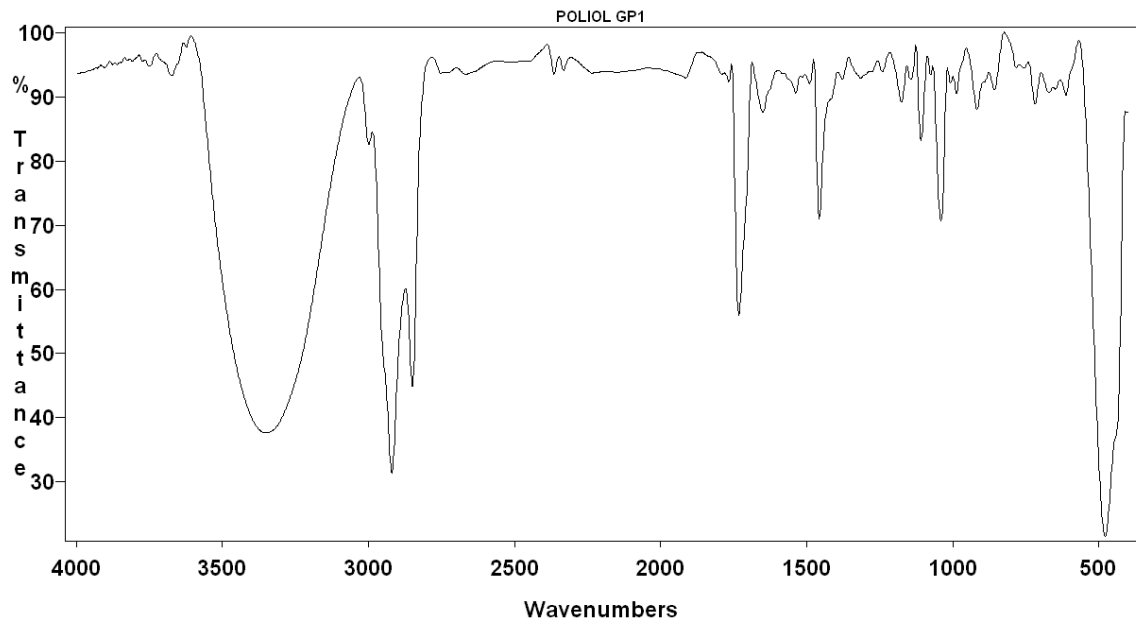


Figura 38. Espectro de Infravermelho do polioliol GP-1

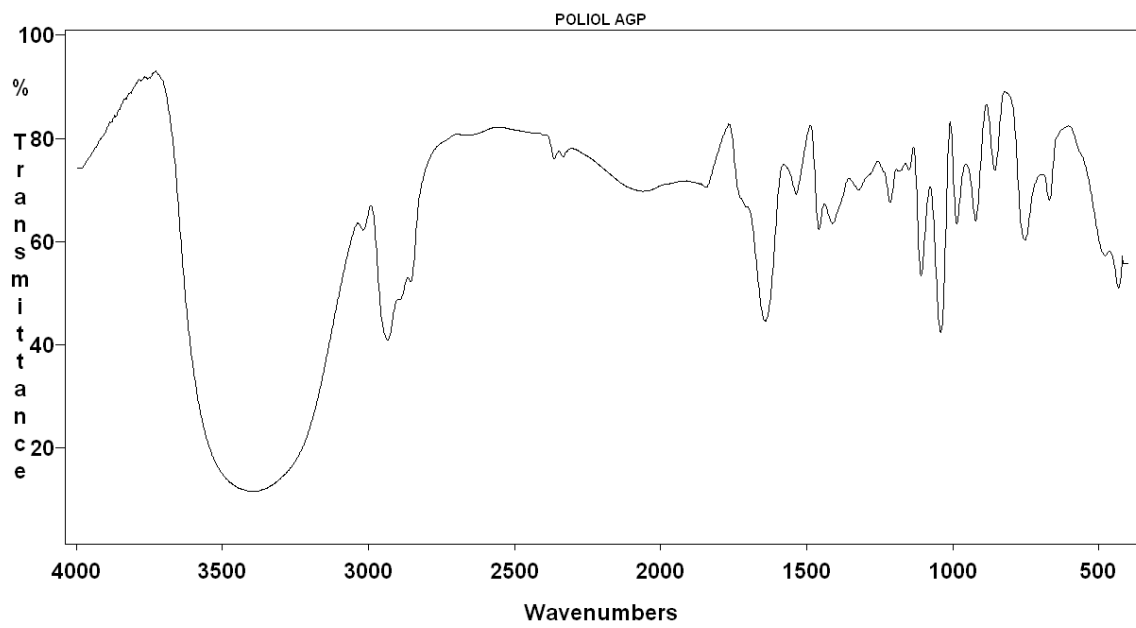


Figura 39. Espectro de Infravermelho do polioliol AGP

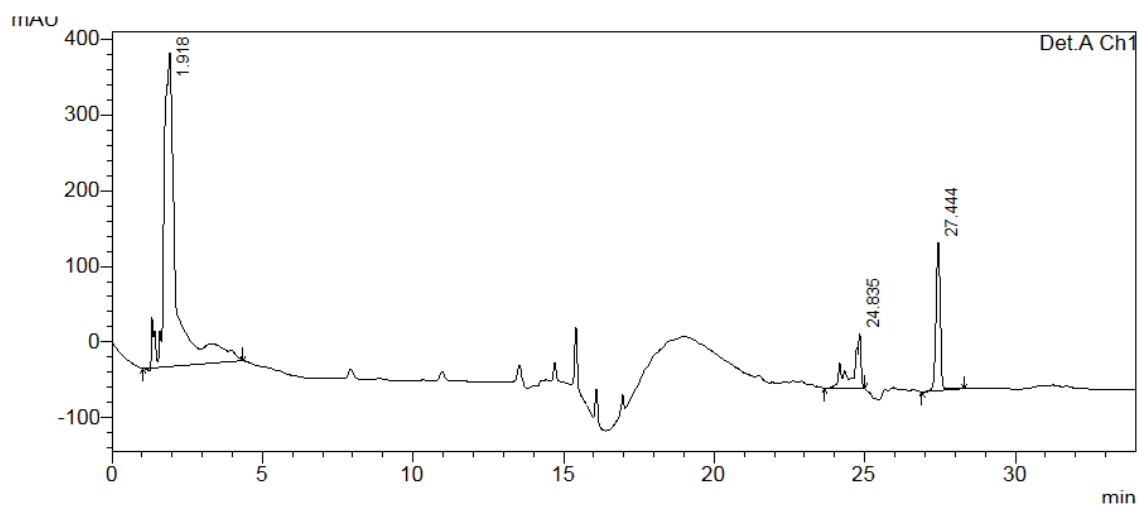


Figura 40. Cromatograma do AGP

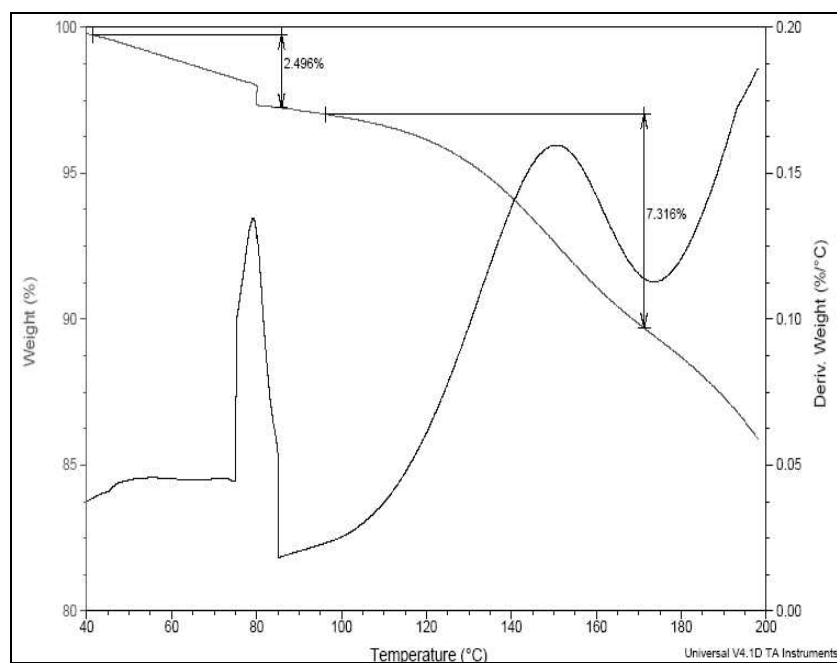


Figura 41. Termograma e DTG do polioli GP-1, demonstrando as perdas e percentuais de *t*-BuOH e água



Desmodur[®] E 22

Type	Aromatic polyisocyanate prepolymer based on diphenylmethane diisocyanate.
Form supplied	solvent-free liquid of medium viscosity.
Uses	In the formulation of highly flexible one- and two-component polyurethane coatings and adhesives. It can also be used as a binder for flexible aggregates, e.g. rubber granules.

Specification	Value	Unit of measurement	Method
Property			
NCO content	8.6 ± 0.3	%	DIN EN ISO 11 909
Viscosity at 23 °C	2800 ± 400	mPa·s	DIN EN ISO 3219/A.3

Other data*	Value	Unit of measurement	Method
Property			
Equivalent weight	472 - 506		
Flash point	> 200	°C	DIN EN ISO 2719
Density at 20 °C	approx. 1.08	g/cm ³	DIN EN ISO 2811

*These values provide general information and are not part of the product specification.

Figura 42. Ficha técnica do adesivo comercial DESMODUR E 22