



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Novos Hidrogéis à Base de Glicerina de Biodiesel Derivado do Óleo de Mamona

JANAINA LOPES LEITINHO

Fortaleza

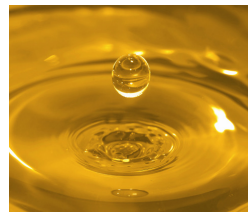
Abril de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JANAINA LOPES LEITINHO



Novos Hidrogéis à Base de Glicerina de Biodiesel Derivado do Óleo de Mamona



Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química sobre orientação da Profa. Dra. Judith P. A. Feitosa.

FORTALEZA
ABRIL DE 2010

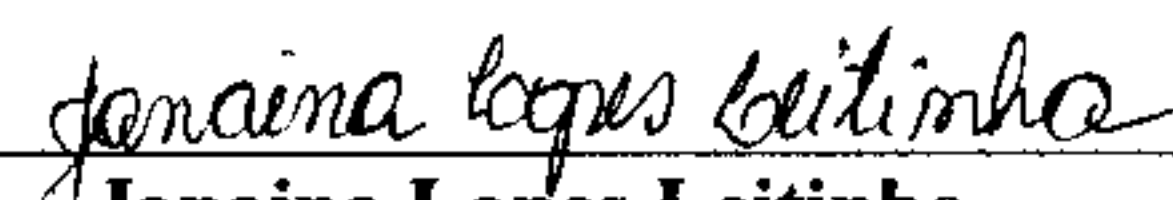
L547n Leitinho, Janaína Lopes
 Novos hidrógeis à base de glicerina de biodiesel derivado do óleo de
 mamona / Janaína Lopes Leitinho, 2010.
 141 f. ; il. color. enc.

 Orientadora: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade
 Área de concentração: Química
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
 Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2010.

 1. Glicerina. 2. Biodiesel. 3. Hidrógeis. I. Andrade, Judith Pessoa de
 (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação
 em Química. III. Título .

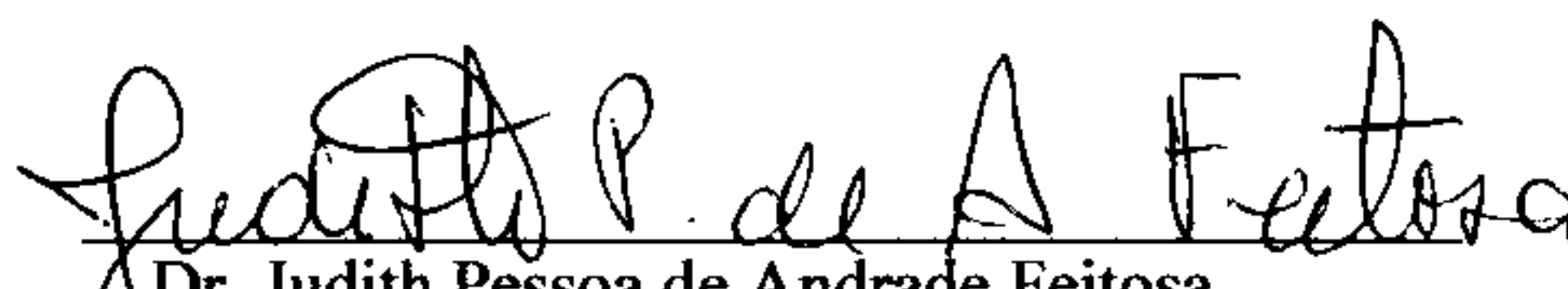
CDD 547

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.



Janaina Lopes Leitinho

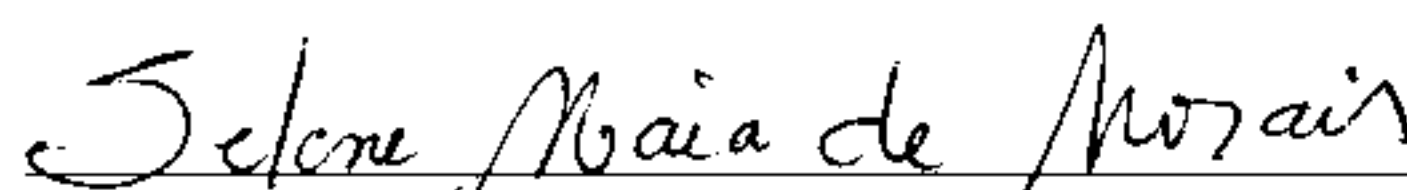
Tese aprovada em: 19/10/2009



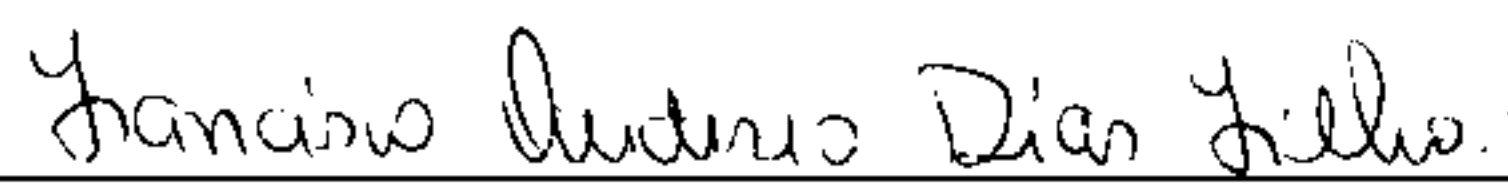
Dr. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
(Orientador -UFC)



Dr. Marta Maria da Conceição
(UFCG)



Dr. Selené Maia de Moraes
(UECE)



Dr. Francisco Audísio Dias Filho
(UFC)



Dr. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(UFC)

À Deus

Por estar sempre presente na minha vida, e
tornar tudo possível;

À minha mãe Silvia, aos meus irmãos
Alexsandro e Karine, aos meus sobrinho Victor
Hugo e Ana Clara e ao meu companheiro
Marcelo pelo amor, compreensão e dedicação
durante esta etapa da minha vida.

Agradecimento especial à professora
Judith P. A. Feitosa pela orientação, e sobre
tudo pela paciência, compreensão e amizade
durante os 10 anos no Laboratório de
Polímeros.

Agradecimentos

À Professora Nágila Ricardo pela amizade e co-orientação.

A todos os professores que ajudaram no desenvolvimento e conclusão desta tese pelas valiosas contribuições. Em especial a professora Marta pelas suas valiosas contribuições a este trabalho.

Ao Professor José Maria Barreto de Oliveira pela amizade, carinho e incentivo os quais transcenderam e ultrapassaram as fronteiras da universidade

Aos professores do programa de pós-graduação em química, pelos conhecimentos transmitidos durante todos esses anos que muito me ajudaram a crescer academicamente e profissionalmente.

Aos meus amigos monoméricos que juntos formam uma grande cadeia polimérica a qual chamo de família: Aliny, Célio, Clara, Dráulio, Durcilene, Elenir, Ellen, Fabrício, Felipe, Guilherme Veras, Helder, Igor, Iara, Iana, Jeany, Junior, Lillian, Leônia, Marília, Maslândia, Natália, Neto, Pablyana, Rafael, Roberto, Samira e Sávio que tanto me ajudaram na realização deste trabalho, e fizeram parte dos momentos relevantes e alegres da minha vida e que certamente jamais serão esquecidos.

Aos amigos Érico, Guilherme e Paulo Roberto pela cumplicidade e amizade em todos esses anos.

A minha amiga e irmã Ana Paula a qual aprendi a amar e que é parte importante nesta minha caminhada.

A minha bolsista e amiga Karine Arnaud cujo apoio foi fundamental na conclusão deste trabalho.

Ao amigo não monomérico Glauber, o qual tem grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do departamento de Química Orgânica e Inorgânica em particular, Célia, Marcelo, Orlando e Tereza que auxiliaram na execução deste trabalho.

Aos amigos Ângela, Angélica, Carlos Augusto (Gugute), Filomena (Lena), Inácio Parente, Neiva, Rita, Rogéria, Solange e Xambioá pelos momentos de descontração.

Aos parentes Cíntia, Cinara, Brilhante, Dalva, Débora, Estela, Fernando, Yasmim, Larissa, Lea, Lúcia, Lula, Maria de Jesus, Meiricele, Neídes, Neto, Normando, Paola, Renato, Roberta, Vilauva, Virna e Walter pelo incentivo.

Aos meus avós José Caboclo Leitinho e Neuza Caliope Leitinho, José Vilar Lopes e Estela Almeida Lopes que não puderam compartilhar a minha alegria em concluir o Doutorado, mas que compartilharam tantos

outros momentos e que estarão sempre em minha memória.

A todos que não foram citados aqui mais que contribuíram direto e indiretamente para a conclusão desta tese.

À Funcap e CNPq pela bolsa concedida.

**Quero, um dia, poder dizer às pessoas que
nada foi em vão...
Que o AMOR existe, que vale a pena se doar
às amizades a às pessoas,
que a vida é bela sim, que eu sempre dei o
melhor de mim...
e que valeu a pena!"**

Luís Fernando Veríssimo

**Sei tudo que o amor
É capaz de me dar
Eu sei já sofri
Mas não deixo de amar
Se chorei ou se sorri
O importante
É que emoções eu vivi...**

Roberto Carlos e Erasmo Carlos

Resumo

Durante a fabricação de biodiesel, cerca de 70% do resíduo total produzido corresponde à glicerina (1,2,3-propanotriol). Levando em consideração a grande quantidade produzida e o controle dos resíduos, torna evidente a necessidade de desenvolver novos produtos a partir deste co-produto. Assim, ésteres de glicerina p.a e oriunda do biodiesel de óleo de mamona (loira, destilada e bidestilada) com ácido acrílico, reação catalisada com ácido sulfúrico, foram sintetizados para obter hidrogéis. A investigação da reação de esterificação foi realizada através de espectroscopia na região de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e reologia. O rendimento foi calculado por titulometria de retorno usando o método do periodato de sódio. A melhor condição reacional foi verificada para os ésteres de glicerina e ácido acrílico, catalisados com 10% de H_2SO_4 p.a a 60°C com três horas de reação. Hidrogéis foram sintetizados utilizando ésteres obtidos, persulfato de potássio como iniciador, N,N'-metilenobisacrilamida como agente reticulante e N, N, N', N'-tetrametiletileno diamina como acelerador da reação. A absorção de água pelos hidrogéis foi investigada através de cinética de intumescimento. Os hidrogéis tiveram absorção máxima entre 20 a 25 g de $\text{H}_2\text{O/g}$ de gel seco e atingiram o equilíbrio em 5 minutos. Os hidrogéis que apresentaram melhores resultados de intumescimento foram analisados pelos métodos BET (Brunauer, Emmet, Teller) e BJH (Barret, Joyner, Halenda) a fim de determinar a área superficial e a distribuição de poros. A maioria dos poros dos hidrogéis encontra-se na região de mesoporos (10 a 500 Å). Os poros do hidrogel de éster de glicerina p.a são 5 vezes maiores do que os do hidrogel de éster de glicerina loira. Os hidrogéis foram também, utilizados como desumidificadores de biodiesel. O teor de umidade nas amostras de biodiesel foi determinado pelo método volumétrico de Karl-Fischer. Os hidrogéis reduziram o teor de umidade do biodiesel de 0,23% para 0,07-0,09%. O hidrogel com éster de glicerina loira (derivada do biodiesel) teve um melhor desempenho na retirada de umidade do biodiesel, atribuído ao pequeno tamanho dos poros que impede a passagem de ésteres de cadeia longa e viabiliza a absorção de água no hidrogel.

Abstract

During the biodiesel production, around 70% of the produced total residue corresponds to glycerine (1,2,3-propanetriol). Taking into consideration the large quantity produced and the residue control, it becomes evident the necessity to produce new products from this co-product. In this way glycerine esters P.A and biodiesel originated from castor oil (“glicerina loira” and bidistilled) with acrylic acid, reaction catalyzed with sulphuric acid, were synthesized to obtain hydrogels. An investigation of the esterification reaction was carried out through infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance of ^{13}C and rheology. The yield was calculated by back titration using the sodium periodate method. The best reaction was verified for the glycerine esters and acrylic acid p.a, catalyzed with 10% at 60 °C with three hours of reaction. Hydrogels were synthesized utilizing obtained esters, potassium persulfate as a initiator, N,N'- methylenebis acrylamide as a reticulating agent and TEMED (N,N,N,N -tetramethyl-ethylenediamine as a accelerator of the reaction. The water absorption capacity by the hydrogels was investigated through the swelling kinetics data. The hydrogels had maximum absorption between 20 to 25 g of $\text{H}_2\text{O/g}$ of dry gel and reached the equilibrium in 5 minutes. The hydrogels which presented the best swelling results were analyzed by the methods BET (Brunauer, Emmet, Teller and BJH (Barret, Joyner, Halenda) with the means of determining the surface area and pore distribution. Most of the hydrogel pores are found in the mesoporous regions (10 to 500 Å). The pores of the hydrogel ester of glycerine P.A are 5 times bigger than the “glicerina loira” hydrogel ester of glycerine. The hydrogels were also used as biodiesel dehumidifier. The humidity content in the biodiesel samples were determined by Karl-Fischer’s volumetric method. The hydrogels reduced the humidity content of the biodiesel from 0.23% to 0.07-0.09%. The “glicerina loira” hydrogel ester of glycerine (derived from the biodiesel) had a better performance in the withdrawal of the biodiesel humidity, attributed to the small size of the pores which prevents the passage of the long ester chain and enables the absorption of water in the hydrogel.

Índice

<i>Capítulo I</i>	2
1. <i>Introdução</i>	2
<i>Capítulo II</i>	5
2. <i>Revisão Bibliográfica</i>	5
2.1. Óleos.....	5
2.1.1. ÓLEOS VEGETAIS.....	5
A) Óleo vegetal Fixos	5
B) Óleo vegetal Essencial	9
2.2. Biodiesel.....	9
2.2.1. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	10
A) Catálise Ácida	12
B) Catálise Básica	13
C) Catálise Enzimática	14
2.3. Glicerina	15
2.4. Hidrogéis.....	20
A) Classificação de hidrogéis.....	21
B) Mecanismo de absorção	23
C) Síntese de hidrogéis.....	25
2.4.1. ÁCIDO ACRÍLICO	27
2.4.2. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM ÁLCOOL	28
<i>Capítulo III</i>	32
3. <i>Objetivos</i>	32

<i>Capítulo IV</i>	33
4. Metodologia	33
4.1. Síntese e caracterização da glicerina derivada da produção de biodiesel do óleo de mamona	33
4.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA	33
A) Glicerina livre	35
B) Glicerina combinada.....	35
4.1.2. DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE	36
A) Alcalinidade livre (catalisador ativo).....	36
B) Alcalinidade combinada (sabão)	36
4.2. Caracterização das glicerinas derivadas do processo de purificação do biodiesel	37
4.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	38
4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	38
4.2.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN- ¹ H).....	38
4.3. Reação de esterificação glicerina/ácido acrílico 1:2	38
4.3.1. RENDIMENTO	39
4.3.2. REOLOGIA	39
4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	39
4.3.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹³ C (RMN- ¹³ C).....	40
4.4. Hidrogéis	40
4.4.1. SÍNTESE DOS HIDROGÉIS	40
4.4.2. ESTUDO CINÉTICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	42
4.4.3 .ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRATERMELHO DOS GÉIS.....	42
4.4.4. MEDIDA DE POROSIDADE	43
4.4.5. MEDIDA DE DESUMIDIFICAÇÃO EM BIODIESEL.....	43

<i>Capítulo V</i>	45
5. Resultados e Discussão	45
5.1. Síntese e caracterização da glicerina derivada da produção de biodiesel do óleo de mamona.....	45
5.2. Caracterização das glicerinas derivadas do processo de purificação do biodiesel de mamona	47
5.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA	47
5.2.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	49
5.2.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN- ¹ H)	50
5.3. Reação de esterificação glicerina/ácido acrílico 1:2 em presença de H ₂ SO ₄	52
5.4. Reação de Esterificação com Glicerina de Pureza Analítica.....	54
5.4.1. REOLOGIA	54
5.4.2. ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	57
5.4.3. ABSORBÂNCIA RELATIVA.....	68
A) Sistema com glicerina p.a realizado a 60°C	68
B) Sistema com glicerina p.a realizado a 70°C	69
5.4.4. RENDIMENTO	70
5.4.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	71
5.5. Sínteses dos Hidrogéis com Glicerina de Pureza Analítica.....	73
5.5.1. CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGÉIS	74
5.5.2. CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	74
5.5.2. ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRATERMELHO DOS GÉIS.....	79
5.6. Reação de Esterificação com Glicerina Derivada do Biodiesel.....	80

5.6.1. REOLOGIA	80
5.6.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	82
5.6.3. ABSORBÂNCIA RELATIVA.....	89
A) Sistema com glicerina do biodiesel realizado a 60°C.....	89
B) Sistema com glicerina do biodiesel realizado a 70°C.....	90
5.6.4. RENDIMENTO	90
5.7. Sínteses dos Hidrogéis com Glicerina Derivada do Biodiesel.....	92
5.7.1. CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGÉIS	92
5.7.2 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	93
5.7.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS GÉIS.....	96
5.8. Estudo de Porosidade dos Hidrogéis a Base de Glicerina e Ácido Acrílico	97
5.9. Uso dos Hidrogéis para Desumidificar Biodiesel	99
<i>Capítulo VI</i>	101
<i>6. Considerações Finais</i>	101
6.1. Caracterização das glicerinas derivadas do processo de purificação do biodiesel de mamona	101
6.1.1. CARACTERIZAÇÃO DAS GLICERINAS DERIVADAS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL.....	101
6.2. Reação de esterificação glicerina/ácido acrílico 1:2	102
6.2.1. ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS COM GLICERINA P.A.....	102
A) Sistema realizado a 60°C	102
B) Sistema realizado a 70°C	102
6.2.2. ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS COM GLICERINA DERIVADA DO BIODIESEL.....	103
A) Sistema realizado a 60°C	103
B) Sistema realizado a 70°C	103

6.3. Sínteses dos hidrogéis com ésteres de glicerina e ácido acrílico.....	103
6.3.1. HIDROGÉIS DE ÉSTERES DE GLICERINA P.A.....	103
A) Sintetizados com ésteres realizados a 60°C	103
B) Sintetizados com ésteres realizados a 70°C	104
6.3.2. HIDROGÉIS DE ÉSTERES DE GLICERINA DERIVADA DO BIODIESEL.....	104
A) Sintetizados com ésteres realizados a 60°C	104
B) Sintetizados com ésteres realizados a 70°C	104
6.4. Estudo de porosidade dos hidrogéis a base de glicerina e ácido acrílico.....	105
6.5. Uso dos hidrogéis para desumidificar o biodiesel.....	106
<i>Capítulo VII.....</i>	<i>107</i>
<i>7. Conclusão.....</i>	<i>107</i>
<i>Capítulo VIII.....</i>	<i>109</i>
<i>8. Referências Bibliográficas.....</i>	<i>109</i>

Índice de Tabelas

Tabela 1. Ácidos Graxos mais comuns na Natureza.	6
Tabela 2. Propriedade e composição de alguns óleos vegetais.	7
Tabela 3. Características físico-químicas da glicerina.	10
Tabela 4. Produção mundial de glicerina (X 1000 ton.) 1992 a 1998.	18
Tabela 5. Aplicações de hidrogéis.	22
Tabela 6. Aplicações de superabsorventes.	23
Tabela 7. Propriedades físico-químicas do ácido acrílico.	28
Tabela 8. Concentração dos componentes usados na síntese dos géis formados com ésteres de glicerina p.a e ácido acrílico (1:2) usando catalisador ácido concentrado..	41
Tabela 9. Concentração dos componentes usados na síntese dos géis formados com ésteres de glicerina loira e ácido acrílico (1:2) usando catalisador ácido concentrado.	42
Tabela 10. Parâmetros analíticos da amostra residual resultante da transesterificação do óleo de mamona na produção de biodiesel com seus respectivos intervalos de confiança de 99,7% de certeza.	46
Tabela 11. Valores obtidos para análise de Glicerina Livre.	46
Tabela 12. Valores obtidos para análise de Glicerina Combinada.....	46
Tabela 13. Valores obtidos para análise de Alcalinidade.....	47
Tabela 14. Valores obtidos para análise de Alcalinidade Combinada levando em consideração que a maior quantidade de sabão corresponde ao ricinoleato de sódio (85 a 95%).	47
Tabela 15. Teor de água e resíduo nas amostras de glicerina.	48
Tabela 16. Absorções características da glicerina p.a.....	59
Tabela 17. Absorções características do H ₂ SO ₄	58
Tabela 18. Absorções características do ácido acrílico p.a.	58
Tabela 19. Absorções dos sistemas glicerina/ácido acrílico e ácido acrílico/H ₂ SO ₄	59
Tabela 20. Valores em percentagem do teor de glicerina livre de pureza analítica na mistura reacional.....	71

Tabela 21. Rendimentos dos ésteres de glicerina p.a obtidos a 60 e a 70°C..	71
Tabela 22. Principais sinais característicos.	72
Tabela 23. Tempo e $W_{máx}$ para os géis de ésteres de glicerina p.a.....	79
Tabela 24. Valores em percentagem do teor de glicerina livre derivada do biodiesel na mistura reacional.	91
Tabela 25. Rendimentos dos ésteres de glicerina derivada do biodiesel obtidos a 60 e a 70 °C.	91
Tabela 26. Tempo e $W_{máx}$ para os géis de ésteres de glicerina loira.	96
Tabela 27. Medidas da área superficial dos poros dos hidrogéis obtidos a partir dos ésteres com ácido acrílico, pelo método BET.....	99
Tabela 28. Valores em percentagem para amostras de biodiesel com seus respectivos intervalos de confiança de 99,7% de certeza.	100

Índice de Figuras

Figura 1. Grão de Mamona.....	8
Figura 2. Exemplos de Terpenos.....	9
Figura 3. Molécula de biodiesel, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto curta que depende do tipo de álcool usado na síntese do éster.	10
Figura 4. Reação de triglicerídeos com metanol para formar glicerina e biodiesel. R' é um hidrocarboneto de cadeia longa.	11
Figura 5. Mecanismo da transesterificação com catalisado ácido para óleos vegetais. Onde R é o grupo alquídeo do álcool, R' é uma cadeia de carbônica do ácido graxo e R'' é um glicerídeo.	12
Figura 6. Mecanismo da transesterificação com catalisador básico para óleos vegetais. Onde R é um grupo alquídeo do álcool, R', R'', R''' é uma cadeia de carbônica do ácido graxo.	14
Figura 7. Esquema de aplicações para a glicerina.	17
Figura 8. Gráfico da tendência do preço da glicerina tratada (loira) no mercado internacional.	19
Figura 9. Esquema da estrutura reticulada do hidrogel.	21
Figura 10. Formação da rede tridimensional do hidrogel com o processo de intumescimento.	24
Figura 11. Esquema representativo de reação em cadeia onde R é um radical inorgânico derivado da decomposição do persulfato de potássio.	26
Figura 12. Molécula de ácido acrílico funcional.	28
Figura 13. Esquema da esterificação do ácido láurico com a glicerina.	30
Figura 14. Mecanismo da rota de catálise ácida da esterificação.	30
Figura 15. Fluxograma das etapas de purificação da glicerina.....	37
Figura 16. Estruturas moleculares das substâncias que compõem o gel.	41
Figura 17. Termograma das glicerinas em ar sintético: A) TG e B) DTG.	48
Figura 18. Espectro de infravermelho representativo da glicerina.....	50
Figura 19. Espectro de RMN- ¹ H para as amostras de: A) glicerina p.a; B) glicerina loira; C) glicerina destilada; D) glicerina bidestilada.	51
Figura 20. Estrutura da molécula de acroleína.	52

Figura 21. Mecanismo da reação de esterificação entre a glicerina/ácido acrílico.	54
Figura 22. Gráficos de viscosidade <i>versus</i> tempo de reação dos sistemas glicerina p.a/ácido acrílico realizada a 60°C. A) ausência de H ₂ SO ₄ , B) 10% de H ₂ SO ₄ p.a, C) 10% de H ₂ SO ₄ 5 M, D) 20% de H ₂ SO ₄ 5 M, E) 40% de H ₂ SO ₄ 5 M.	55
Figura 23. Gráficos de viscosidade <i>versus</i> tempo de reação de glicerina p.a/ácido acrílico realizada a 70°C. A) ausência de H ₂ SO ₄ , B) 10% de H ₂ SO ₄ p.a, C) 10% de H ₂ SO ₄ 5M, D) 20% de H ₂ SO ₄ 5M, E) 40% de H ₂ SO ₄ 5 M.	56
Figura 24. Espectros dos reagentes de partida da reação.	57
Figura 25. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C sem ácido sulfúrico.	61
Figura 26. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de ácido sulfúrico 5 M.	61
Figura 27. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de ácido sulfúrico p.a.	62
Figura 28. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 20% de ácido sulfúrico 5 M.	62
Figura 29. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 40% de ácido sulfúrico 5 M.	63
Figura 30. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C sem de ácido sulfúrico.	65
Figura 31. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de ácido sulfúrico 5 M.	65
Figura 32. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de ácido sulfúrico p.a.	66
Figura 33. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 20% de ácido sulfúrico 5M.	66
Figura 34. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 40% de ácido sulfúrico 5 M.	67
Figura 35. Absorbância relativa dos sistemas glicerina p.a/Ac. acrílico a 60°C.	69

Figura 36. Absorbância relativa dos sistemas glicerina p.a/ Ac. acrílico a 70°C.	70
Figura 37. Espectro de RMN- ¹³ C do éster sintetizado a 60°C com 5 h.	72
Figura 38. Espectro de RMN- ¹³ C do éster sintetizado a 70°C com 5 h.	73
Figura 39. Hidrogel do éster de glicerina p.a/ácido acrílicos: A) Seco; B) Intumescido.	74
Figura 40. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,1 mol% e MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C..	75
Figura 41. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,05 mol % de MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.	76
Figura 42. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS sem MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.....	77
Figura 43. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,075 mol % de KPS sem MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.....	78
Figura 44. Espectros de infravermelho para os géis sintetizados com ésteres de glicerina p.a e ácido acrílico nas temperaturas de 60°C e 70°C. A) 0,1 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1 mol % de TEMED; B) 0,05 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1mol % de TEMED; C) 0,1 mol % de KPS e 0,1mol% de TEMED; D) 0,075 mol % de KPS e 0,075 mol % de TEMED.	80
Figura 45. Gráficos de viscosidade <i>versus</i> tempo de reação dos sistemas glicerina do biodiesel/ácido acrílico realizados com 10% de H ₂ SO ₄ e temperatura de 60°C. A) loira, B) destilada, C) bidestilada.	81
Figura 46. Gráficos de viscosidade <i>versus</i> tempo de reação dos sistemas glicerina do biodiesel/ácido acrílico realizados com 10% de H ₂ SO ₄ e temperatura de 70°C. A) loira, B) destilada, C) bidestilada.	82
Figura 47. Cinética reacional glicerina loira/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.	84
Figura 48. Cinética reacional glicerina destilada/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.	84

Figura 49. Cinética reacional glicerina bidestilada /ácido acrílico 1: 2 a 60°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.....	85
Figura 50. Cinética reacional glicerina loira/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.	87
Figura 51. Cinética reacional glicerina destilada/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.....	87
Figura 52. Cinética reacional glicerina Bidestilada/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H ₂ SO ₄ p.a.....	88
Figura 53. Absorbância relativa dos sistemas realizados com glicerina do biodiesel/ácido acrílico com 10% de H ₂ SO ₄ p.a e temperatura de 60°C.....	89
Figura 54. Absorbância relativa dos sistemas realizados com glicerina do biodiesel/ácido acrílico com 10% de H ₂ SO ₄ p.a e temperatura de 70°C.....	90
Figura 55. Hidrogel do éster de glicerina loira/ácido acrílicos: A) Seco; B) Intumescido.	92
Figura 56. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,05 mol % de MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.	93
Figura 57. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, sem MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.....	94
Figura 58. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,075 mol % de KPS, sem MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.....	95
Figura 59. Espectros de infravermelho para os géis sintetizados com ésteres de glicerina loira e ácido acrílico nas temperaturas de 60°C e 70°C. A) 0,05 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1mol % de TEMED; B) 0,1 mol % de KPS e 0,1mol% de TEMED; C) 0,075 mol % de KPS e 0,15 mol % de TEMED.....	97
Figura 60. Distribuição de poros por tamanho pelo método BJH. A) Hidrogel do éster de glicerina p.a; B) Hidrogel do éster de glicerina loira.	98

Abreviaturas

A.O.C.S. = American Oil Chemists Society	do Infravermelho
A = acrilamida	GC = Glicerina Combinada
AA = Ácido acrílico	GL= Glicerina Livre
Ac.= Ácido	GT = glicerina total,
AC= Acrilato	HPN (hybrid polymer networks) = rede polimérica híbrida
ACGIH = Conferência Americana de Higienistas Industriais do Governo	IPN = Redes interpenetradas
AL = alcalinidade livre,	IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry
ALC = Alcalinidade combinada	K _f = Constante de formação
ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.	KPS = Persulfatos de sódio ou de potássio
ASTM = American Society for Testing and Materials.	M = Metal alcalino ou alcalino terroso
BET = Método de determinação de superfície o qual é representado pelos seus pesquisadores (Brunauer, Emmet, Teller).	MBA = N,N' metileno-bis-acrilamida
BJH = Método que determina a distribuição de poros o qual é representado pelas letras iniciais de seus pesquisadores (Barret, Joyner, Halenda).	MCM-41 = Sílica mesoporosa
Col. = Colaboradores	NTBA = Norma TECBIO de Análises
DTG = Primeira derivada da curva termogravimétrica.	p.a = Pureza analítica
EBB = Empresa Brasileira de Bioenergia	PAANa= Poliacrilato de sódio;
FTIR = Espectrometria na Região	PAC = Poli(ácido acrílico);
	PAM= poliacrilamida;
	PAMPS= Ácido poli(2-acrilamida-2-metil-propanosulfônico);
	RMN- ¹³ C = Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
	RMN- ¹ H = Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
	rpm = Rotações por minuto
	TECBIO = Tecnologias

bioenergéticas Ltda.

TEMED = N,N,N",N"-tetrametileno-
diamino

TG = Curva Termogravimétrica

TLV = Valor limite máximo de 2 ppm

para a exposição de ácido acrílico na
pele por um período de tempo
médio de oito horas

W = Intumescimento

Capítulo I

1. Introdução

O biodiesel é um combustível de fonte renovável, biodegradável e ambientalmente correto, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador (KOH, NaOH e outros) (Parente, 2003). O Nordeste, em especial o Ceará, tem um grande potencial para produzir biodiesel por possuir um território de características semi-áridas apropriado para a lavoura de sequeiro como a mamona e o pinhão manso.

A cadeia produtiva do biodiesel resulta em um elenco diversificado de materiais residuais como misturas de ácidos graxos, hidróxido de sódio ou potássio, metanol ou etanol, sabões e glicerina (glicerol). Destaque especial deve ser conferido à glicerina, uma vez que, quando purificada, representa cerca de 10% em massa da produção de qualquer tipo de biodiesel. Assim, um metro cúbico de biodiesel produz 100 kg de glicerina (Parente, 2003).

Considerando que a utilização do biodiesel tem como um dos objetivos diminuir os poluentes, é necessário que todo o seu processo de fabricação seja viável economicamente e, principalmente, ecologicamente. Tendo o biodiesel uma função ecológica, sua produção bem como os seus resíduos industriais (glicerina, sabões, etc.) devem ser estudados. Neste sentido, o desenvolvimento de novos produtos a partir dos co-produtos vem a viabilizar cada vez mais a produção e a utilização deste biocombustível.

A preparação e aplicação de novos materiais é uma das áreas mais importantes na ciência de polímeros. Materiais poliméricos resultantes da mistura e associação de polímeros distintos, como redes poliméricas interpenetradas, blendas poliméricas, copolímeros em bloco ou copolímeros enxertados têm recebido atenção dos pesquisadores nos últimos anos, sobretudo devido à vasta possibilidade de aplicação destes materiais nos setores farmacêutico, médico, tecnológico e na agricultura (Bucholz e Pepas, 1994; Bae e Kim 1993; Xia e col., 2005; Toti e col., 2004; Rokhade, Patil e Aminabhavi, 2007; El-Rehim, Hegazy e El-Mohdy, 2005).

A associação de polímeros diferentes para a obtenção de novos materiais pode ser conseguida através da reação de enxertia (graftização). Um copolímero enxertado é obtido quando a cadeia de um polímero é ligada covalentemente à cadeia de outro polímero (Jenkins e Hudson, 2001).

Polímeros enxertados (*grafts*) com ácido acrílico são bastante usados na obtenção de hidrogéis, devido à presença de grupos hidrofílicos em sua estrutura, como hidroxilas e carboxilas. Tais grupos hidrofílicos conferem ao hidrogel uma boa capacidade de retenção de água e consequentemente melhores materiais poliméricos da categoria hidrogel (Vilas e Vidyagauri, 2001). O ácido acrílico vem sendo usado em enxertia com a quitina (Tanodekaew e col., 2004) e quitosana (Wang e col., 1997) para obtenção de hidrogéis biodegradáveis em virtude do melhoramento da propriedade de retenção de água.

A reação de esterificação do ácido acrílico com diversos tipos de álcoois na presença de catalisadores vem sendo usada na literatura para enxertar moléculas (Wang e col., 2004; Essayem e col., 2007).

A esterificação de ácido acrílico com álcoois tem sido aplicada comercialmente (Nippon, 1979) usando catalisadores líquidos como ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e *p*-toluenossulfônico (Xin, Zheng e Toshio, 1999). A reação de esterificação é bastante sensível à água, seja ela produto de diluição ou da própria reação, uma vez que a presença de água no sistema favorece a reação inversa que é a hidrólise.

Os hidrogéis de ácido acrílico ou de derivados de acrilatos (poliacrilamida, acrilamida, etc.) contém redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluido biológico. Tais hidrogéis podem variar seu intumescimento (absorção de fluido) dependendo do pH, força iônica e temperatura (Khare e Peppas, 1995; Loss e col., 2006).

Estes hidrogéis são mais comumente sintetizados por polimerização em cadeia que geralmente se dá em solução na presença de reticulador, iniciador e acelerador. Os agentes reticulantes mais usados na síntese de hidrogéis são o pentano-1,5-dial, 1-cloro-2,3-epóxiopropano, Tolueno 2,4-diisocianato, etano-1,2-diol, 3,3-dimetilacrilato ou N,N'-metileno-bis-acrilamida e os iniciadores são os persulfatos de sódio ou de potássio. A reação de polimerização é lenta e precisa de acelerador como temperatura, radiação ou reagentes químicos como o N,N,N",N"-tetrametileno-diamino (TEMED).

Esta tese tem como objetivo principal sintetizar hidrogéis com ésteres de glicerina derivada do biodiesel e utilizá-lo como desumidificador. O uso destes hidrogéis para desumidificar biodiesel reduz os custos do processo de fabricação por utiliza a glicerina produzida durante a síntese e diminuindo o custo com energia usada no processo de desumidificação tradicional uma vez que o hidrogel poder ser lavado, seco e reutilizado muitas vezes.

Capítulo II

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Óleos

Óleos e gorduras são ésteres de ácidos carboxílicos com glicerol, denominados de triacilgliceróis, mas comumente chamados de triglicerídeos. A natureza física destes compostos é definida pelo tamanho da cadeia, pelo grau de insaturação e pelas distribuições de radicais. Os triglicerídeos são os principais componentes das gorduras animais e vegetais. Dependendo da origem do óleo, o conteúdo em triglicerídeos e ácidos graxos pode variar significativamente (Morreto e Fett, 1998).

2.1.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são encontrados em plantas e são divididos em óleos vegetais fixos ou óleos vegetais essenciais.

A) Óleo Vegetal Fixo

Óleos vegetais fixos são constituídos basicamente por triglicerídeos de três longas cadeias de ácidos graxos ligadas por um grupo éster a uma

molécula simples de glicerol (Meher, Sagar e Naik, 2004). O triglicerídeo é composto por três moléculas de ácidos graxos, que são ácidos carboxílicos de elevada massa molar que podem conter insaturações ou grupos ligados à cadeia carbônica (Parente, Firmino e Muniz, 2004). A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos mais comuns na natureza. Os óleos vegetais fixos são substâncias viscosas, não-voláteis, com sabor palatável. Óleos vegetais fixos são encontrados, geralmente nas sementes de planta (Parente, Firmino e Muniz, 2004).

Os triglicerídeos podem conter em sua estrutura vários tipos de ácidos graxos. As propriedades como viscosidade e poder calórico de cada óleo vegetal dependem da concentração, do tipo e de como estas cadeias de ácidos graxos estão dispostas (Tabela 2).

Tabela 1. Ácidos Graxos mais comuns na Natureza
(Vianni e Braz Filho, 1996)

Nome Comum	Fórmula	Nº de C	Nº de Duplas
Caprílico	$C_7H_{15}COOH$	08	0
Cáprico	$C_9H_{19}COOH$	10	0
Láurico	$C_{11}H_{22}COOH$	12	0
Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	14	0
Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	16	0
Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	18	0
Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$	20	0
Oléico	$C_{17}H_{33}COOH$	18	1
Linoléico	$C_{17}H_{31}COOH$	18	2
Linolênico	$C_{17}H_{29}COOH$	18	3
Ricínoléico*	$C_{17}H_{33}OCOOH$	18	1

*Apresenta um grupo OH

Tabela 2. Propriedade e composição de alguns óleos vegetais
(Parente, Firmino e Muniz, 2004; Conde, 2007).

Propriedades dos Óleos Vegetais	Óleos Vegetais			
	Babaçu	Mamona	Soja	Dendê
Poder calorífico (kcal/kg)	8.435	8.342	8.812	9.104
Densidade (25°C)	0,921	0,959	0,922 (4°C)	0,915
Viscosidade a 37,8°C (cst)	30,3	285	36,8	36,8
Composição dos óleos (%)				
Cáprico/caprílico/capróico	10-13	--	--	--
Láurico	44-45	--	--	--
Mirístico	22-24	--	--	--
Palmítico	--	0-1	10-15	32-45
Oléico	12-16	5-7	50-55	38-53
Linoléico	--	5-10	23-31	5-10
Linolênico	--	--	5-10	--
Ricínoléico	--	85-88	--	--

Os óleos vegetais fixos ocupam uma boa posição no desenvolvimento de combustíveis alternativos como o biodiesel (John e Daniel, 2005). Desta forma muitos óleos vegetais fixos poderiam constituir matéria prima para a produção do biodiesel. O Brasil pode dispor de grande elenco de plantas (oleaginosas) para extração de seus óleos por meio de processos mecânicos e por solventes.

As matérias primas são escolhidas de acordo com a disponibilidade das espécies de sementes oleaginosas de cada região. Na Bahia, por exemplo, seria o dendê; no Maranhão, Tocantins, parte do Piauí, Goiás, Mato Grosso e Pará, seria o babaçu. Na região sul e sudeste, seria a soja. Na região semi-árida do Brasil, que abrange quase todos os estados do Nordeste e o Norte de

Minas Gerais, as culturas energéticas devem se basear em lavoura de sequeiro, isto é, sem irrigação. É o caso da mamona, que se presta, além de tudo, à agricultura familiar (Oliveira e col., 2005; Parente, 2003).

A mamona (*Ricinus Communis*) é uma planta xerófila, que possui teor de óleo de 45% em peso da semente (Figura 1), fácil adaptação ao clima semi-árido e de elevada resistência à seca. A mamona é uma planta com muitas aplicações na indústria e que pode ser plantada em consorcio com outras culturas, principalmente o feijão. Vale ressaltar que alguns municípios cearenses possuem fábricas beneficiadoras de algodão que podem ser adaptadas para o processamento da mamona (Oliveira e col., 2005). Portanto, essa é uma opção de cultivo econômica e ambientalmente viável não só para pequenos agricultores, mas também para o desenvolvimento da produção de biodiesel da mamona no estado do Ceará.



Figura 1. Grão de Mamona

Os óleos vegetais brutos possuem além dos triglicerídeos, outras substâncias como: fosfolipídios, ésteres, água, odorizantes, ácidos graxos livres e outras impurezas. Para que estes óleos possam ser usados na síntese de biocombustíveis é necessário que sejam tratados (Meher, Saga e Naik, 2004). Os tratamentos mais usados pela indústria são a degomação e desumidificação. O processo de degomação implica em retirar os ácidos graxos livres que corresponde cerca de 1% e 15%. Estes ácidos graxos livres na presença do catalisador básico usado na síntese de biodiesel forma sabão o que não é desejado para a indústria. O processo de desumidificação retira a água destes óleos brutos. A presença de água nos óleos provoca dois tipos de

reações indesejadas: saponificação e hidrólise, diminuindo assim o rendimento final. Após os devidos tratamentos, o óleo vegetal está apto a ser usado na síntese de biodiesel.

B) Óleo Vegetal Essencial

Os óleos essenciais constituem-se em complexas misturas de substâncias voláteis, geralmente lipofílicas (Simões e Spitzer, 1999), cujos componentes incluem: hidrocarbonetos terpênicos (Figura 2), álcoois simples, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, ácidos orgânicos fixos, etc, em diferentes concentrações (Santurio e col, 2007). São voláteis, de odor forte e de sabor não-palatável. Localizam-se principalmente nas folhas, no caule, nas flores e nas raízes das plantas (Parente, Firmino e Muniz, 2004).

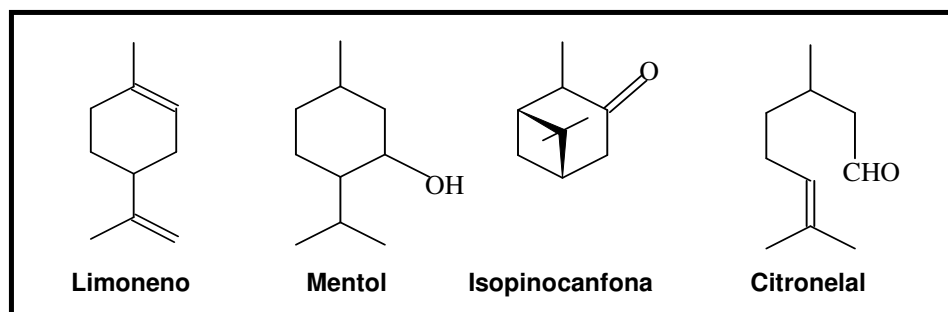


Figura 2. Exemplos de Terpenos.

2.2 Biodiesel

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, derivados de fontes renováveis, obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool de cadeia curta, metanol ou etanol (Parente, 2003), na presença ou na ausência de catalisador, no entanto a reação sem catalisador é bastante morosa e não indicada para a indústria. Os principais produtos desta reação são os ésteres (biodiesel) e o glicerol (Oliveira e Costa, 2002). Quimicamente, o biodiesel é constituído de ésteres

compostos por duas cadeias de hidrocarboneto, uma com 8 a 22 átomos de carbono, que depende do tipo de triglicerídeo usado na síntese, e outra mais curta (R) que depende do tipo de álcool utilizado (Figura 3) (Parente, Firmino e Muniz, 2004).

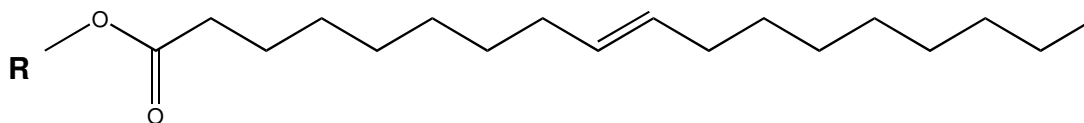


Figura 3. Molécula de biodiesel, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto curta que depende do tipo de álcool usado na síntese do éster.

2.2.1 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS OU GORDURAS

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcóxila (Schuchardt; Sercheli e Vargas; 1998; Vollhardt e Schore, 2004). Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (Geris e col., 2007).

A transesterificação de triglicerídeos com um álcool na presença de catalisador alcalino produz glicerina, além de ésteres metílicos ou etílicos (Freedman, Butterfield e Pryde, 1986) (Figura 4). A glicerina decanta e pode ser separada facilmente do biodiesel. A transesterificação produz também monoglicerídeos e diglicerídeos que são intermediários dessa reação e podem permanecer em pequenas quantidades na mistura reacional (Meher, Sagar e Naik, 2004).

Cabe ressaltar que apenas os álcoois de cadeia curta como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, podem ser usados na transesterificação (Sheehan e col., 1998). Dentre eles, o mais usado é o metanol seguido do etanol por razões relacionadas ao processo industrial e a fatores econômicos. A utilização do etanol requer uma série de cuidados como, por exemplo, a desumidificação do mesmo como relataram Fukuda, Kondo e Noda em 2001, Hanna e Ma em 1999 e Freedman, Pryde e Mounts em 1984.

Na reação são necessários 3 mol de álcool para cada mol de

triglicerídeo (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998). Na prática, um excesso de álcool é usado para direcionar a formação de ésteres, uma vez que a transesterificação é uma reação reversível.

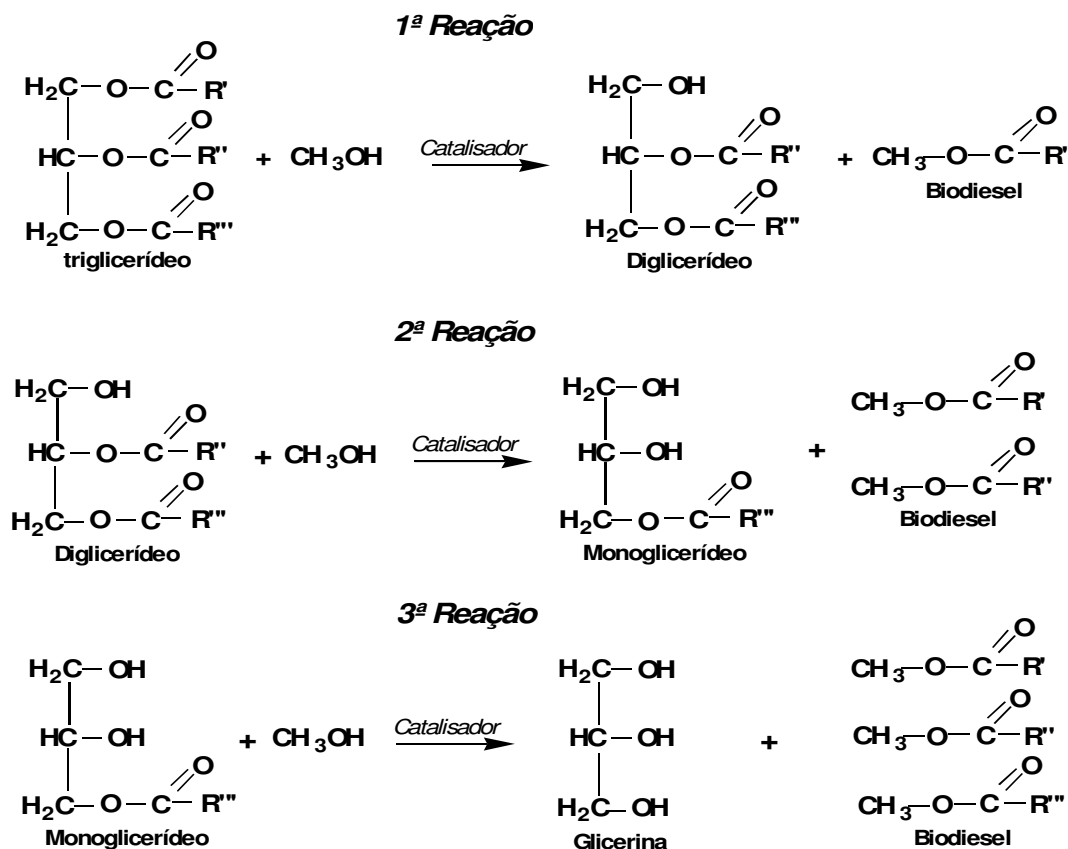


Figura 4. Reação de triglicerídeos com metanol para formar glicerina e biodiesel. R' é um hidrocarboneto de cadeia longa.

De acordo com o tipo de catalisador usado na reação de produção do biodiesel pode ser denominada de catálise ácida, básica ou enzimática.

A) *Catalise ácida*

A catálise ácida se dá quando a transesterificação é catalisada por um ácido como, por exemplo, ácido sulfônico ou sulfúrico. Durante a transesterificação dos triglicerídeos por catálise ácida ocorre simultaneamente esterificação de ácidos graxos livres transformando-os em ésteres metílicos ou

etílicos (biodiesel). Assim, o óleo vegetal usado não precisa ser degomado (Rezende e Soares; 2005) e conseqüentemente a catálise ácida seria uma boa alternativa para a redução de sabões produzidos como subprodutos da reação de transesterificação com catalisador básico. Reação com catalisador ácido é bastante lenta (cerca de 8 horas) e necessita de temperaturas acima de 100°C (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998).

A reação para a transesterificação de um monoglicerídeo com catalisador ácido é apresentada na Figura 5. Ela pode, no entanto, ser estendida a diglicerídeos e triglicerídeos. A reação inicia-se com a protonação do grupo de carbonila do éster (monoglicerídeo), transformando em carbocátion. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do álcool produzindo um intermediário tetraédrico. O glicerol é eliminado para formar um novo éster e o catalisador (H^+) é regenerado (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998).

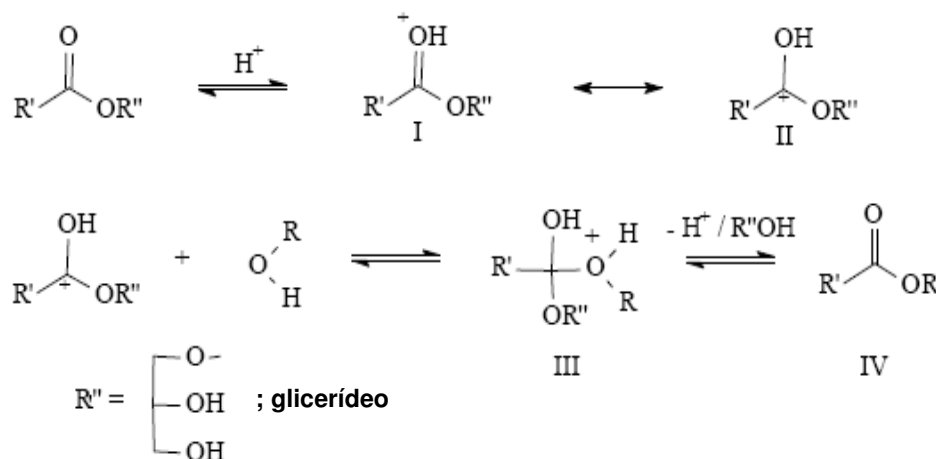


Figura 5. Mecanismo da transesterificação com catalisador ácido para óleos vegetais. Onde R é o grupo alquídeo do álcool, R' é uma cadeia de carbônica do ácido graxo e R'' é um glicerídeo (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998).

De acordo com este mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados após a formação do carbocátion, caso a mistura reacional possua água. Isto sugere que uma transesterificação catalisada por ácido deve ser processada na ausência de água, a fim de evitar a formação de ácidos

carboxílicos que aumentam a competitividade e reduzem o rendimento dos ésteres alquílicos.

B) Catálise básica

A reação de transesterificação na presença de catalisador básico (catálise básica) é mais rápida, menos corrosiva e ocorre com maior seletividade (Ferrari, Oliveira e Scabio; 2005; Fredman, Butterfield e Pryde; 1986). No entanto, os hidróxidos propiciam a produção de água na reação que, na presença de ácidos graxos livres, induzem a hidrólise do éster e aumentam a formação de sabão. A presença de certa quantidade de sabão emulsifica a glicerina formada, dificultando a separação da mesma (Sheehan e col., 1998, Fredman, Butterfield e Pryde; 1986).

A reação de transesterificação na presença de catalisador básico inicia-se com a formação de um alcóxido (base + álcool). O alcóxido age como nucleófilo e ataca o átomo de carbono do grupo carbonila do triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diacilglicerídeo. Este último é formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol (Figura 6) (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998; Geris e col., 2007).

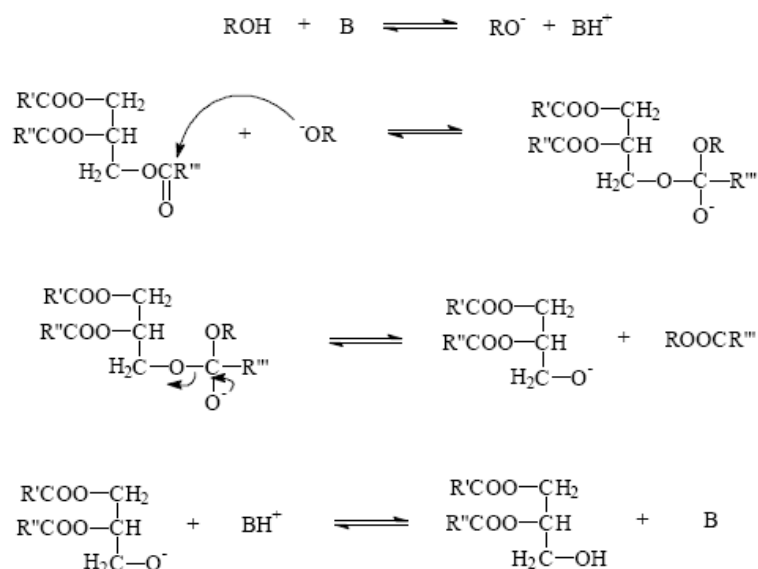


Figura 6. Mecanismo da transesterificação com catalisador básico para óleos vegetais. Onde R é um grupo alquídeo do álcool, R', R'', R''' são cadeias carbônicas do ácido graxo (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998; Geris e col., 2007).

C) Catálise enzimática

Devido à sua pronta disponibilidade e facilidade com a qual as serpas microbióticas podem ser manipulados, enzimas como as lipases têm sido amplamente aplicadas em síntese orgânica (Castro, Mendes e Santos, 2004).

As lipases são enzimas classificadas como hidrolases (glicerol éster hidrolases) e atuam sobre a ligação éster de vários compostos, sendo os acilgliceróis seus melhores substratos (Jaeger e col., 1994). Seu sítio ativo é formado por uma tríade catalítica constituída pelos aminoácidos: serina, ácido aspártico (ou glutâmico) e histidina (Castro, Mendes e Santos, 2004). As lipases são comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas (Castro, Mendes e Santos, 2004). Elas não exigem qualquer coenzima para processar a síntese, e são razoavelmente estáveis. Seu potencial e sua seletividade para sínteses enantiosseletiva a torna valiosa para a síntese de biodiesel, pois seu uso

reduziria por completo a formação de resíduos como os sabões e facilitaria a separação da glicerina (Jaeger, Reetz, 1998; Balcão, Paiva e Malcata, 1996; Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998).

O uso de biocatalisadores para síntese de biodiesel ainda não é comercialmente desenvolvido. Todos os esforços e pesquisas estão direcionados para aperfeiçoar o seu rendimento em relação às catálises ácida e básica bem como suas condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipo de microrganismo que gera a enzima, etc) (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998; Faccio, 2004; Fukuda, Kondo e Noda, 2001). Outro fator a ser considerado são os gastos gerados com o armazenamento e os cuidados com a manutenção e a regeneração das espécies enzimáticas que podem encarecer o processo industrial.

2.3 Glicerina

A glicerina foi primeiramente descoberta em 1779 por Scheele pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva (Mota, Silva e Gonçalves, 2009). A glicerina, também conhecida como glicerol, é um triálcool cujo nome oficial pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é 1,2,3-propanotriol.

Recentemente Mota e colaboradores (2009) fizeram distinção entre os termos glicerina e glicerol. Para o pesquisador aplica-se o termo glicerol ao componente químico puro 1,2,3 propanotriol e o termo glicerina aplica-se a produtos comercialmente purificado. No entanto, nesse trabalho não aplicaremos tal distinção aplicando as duas formas no decorrer do texto.

A glicerina possui baixa toxicidade em ratos, coelhos e seres humanos quando administrada por via oral (Carmines e Gaworski, 2005). A literatura relata ausência de qualquer efeito colateral de dosagens de 0,75 a 20 g/kg administradas por via oral em ratos de laboratório durante períodos de 3 a 200 dias (Staples, Misher e Wardell, 1967; Haag e Ambrose, 1937; Johnson, Carlson e Johnson, 1933).

Dentre as características físico-químicas do glicerol (Tabela 3)

destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, é pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e é insolúvel em hidrocarbonetos (Lópes, Revilla e Munilla, 1999; Arruda, Rodrigues e Felipe, 2007)

Tabela 3. Características físico-químicas da glicerina.

Características	Valores/Unidades
Massa Molar	92,09 g.mol
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 kg/m ³
Viscosidades 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101,3 kPa)	290°C
Ponto de Fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99,94%) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W(m.K)

Devido à combinação das suas propriedades físico-químicas e da sua atoxicidade, a glicerina apresenta uma ampla variedade de aplicações na indústria. Ela pode ser utilizada na indústria de alimentos como aditivo, em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, seqüestrantes, emulsificantes e umectantes (Arruda, Rodrigues e Felipe, 2007). Na indústria farmacêutica ela pode ser usada em xaropes devido a sua viscosidade, em cosméticos como veículo das substâncias. Na indústria têxtil a glicerina funciona como emoliente de tecidos. Na química fina ela é usada como solvente, além de ser ponto de partida para a obtenção de polióis através de reações de esterificação e eterificação (Felizardo, 2003; Benazzi, 2005, Ullmanns, 1992). A Figura 7 mostra as principais aplicações da glicerina.

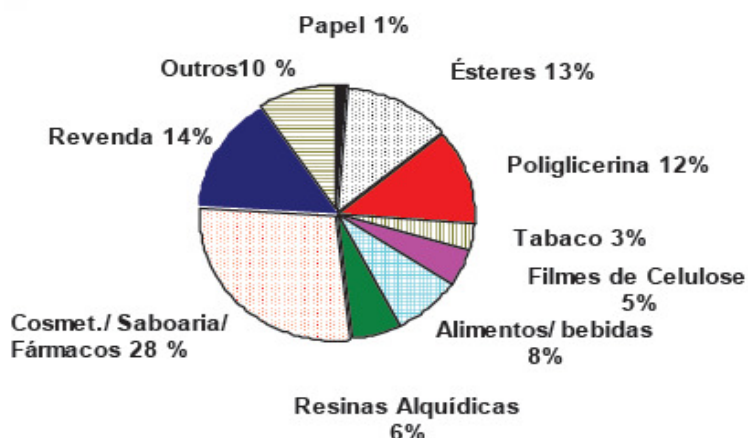


Figura 7. Esquema de aplicações para a glicerina (Mota, Silva e Gonçalves, 2009).

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente de reações de saponificação de óleos e gorduras (produção de sabão) (Rehm e Reed, 1988; Agarwal, 1990). Após este ano, a glicerina passou a ser produzida também através da reação de oxidação e cloração com o propileno, mas devido à formação de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente essa rota entrou em declínio na década de 1970 (Hester, 2000). O processo passou por evolução e a glicerina passou a ser sintetizada por via fermentativa (Wang e col, 2001) e por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador a alta pressão e temperatura (Lópes, Revilla e Munilla, 1999).

Com o surgimento dos biocombustíveis em 1980, o mercado passou a ter uma nova fonte de glicerina que derivava da reação de transesterificação do triglicerídeo para formar o biodiesel. A Tabela 4 apresenta a produção mundial de glicerina de 1992 a 1998 (Felizardo, 2003). A produção de glicerina no primeiro semestre de 2007, proveniente dos biocombustíveis, passou de 80.000 toneladas, só no Brasil (Anuário da Indústria Química Brasileira, 2005).

Tabela 4. Produção mundial de glicerina (X 1000 ton.) 1992 a 1996 (Felizardo, 2003).

Produções	1992	1993	1994	1995	1996
Sabões	210	209	208	210	200
Ácidos graxos	268	274	281	286	315
Biocombustíveis	6	27	58	40	35
Álcoois de ácidos graxos	78	101	109	99	115
Outros ésteres	-	-	-	15	15
Substituto de Gordura	-	-	-	-	8
Glicerina Sintética	78	72	62	80	50
Outros	-	-	-	-	-

Após o surgimento do biodiesel vários níveis de designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e outras características, tais como cor, odor e impurezas (Knothe e col., 2006). Assim designa-se de glicerina bruta a glicerina proveniente do processo de produção do biodiesel a qual não possui nenhum tratamento físico ou químico. A glicerina loira é a glicerina a qual foi tratada com ácido para a neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos. Após este processo de purificação obtemos cerca de 80 a 90% de glicerol além de água, metanol e sais dissolvidos (Mota, Silva e Gonçalves, 2009). Pode-se ainda encontrar no mercado glicerina com teor de 95 a 99% de pureza, estas glicerinas são derivadas de processos de purificação como destilação e bidestilação e por isso possuem aplicações mais refinadas nas áreas alimentícias e farmacêuticas.

O crescimento do biodiesel provocou inundação no mercado de glicerina, o excesso de oferta derrubou os preços do triálcool. Com a maior oferta o valor da tonelada da glicerina loira vem caindo intensamente chegando a atingir ao valor de R\$ 0,50 o quilo em janeiro de 2010 (o site MF Rural). Dados mundiais cedidos pelo professor Dr. Pedro J. Maireles Torre do Departamento de Química Inorgânica, Cristais e Minerais da Universidade de Málaga na Espanha também mostram a tendência da queda do preço da glicerina tratada (Figura 8).

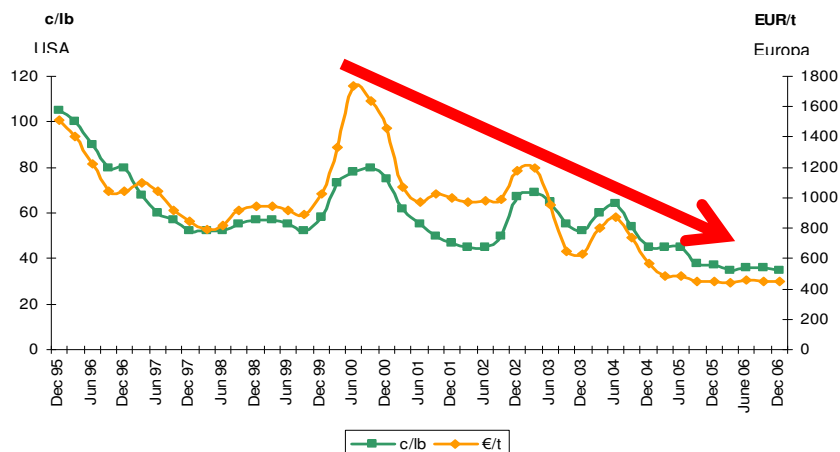


Figura 8. Gráfico da tendência do preço da glicerina tratada (loira) no mercado internacional (Dados mundiais cedidos pelo professor Dr. Pedro J. Maireles Torre da Universidade de Málaga na Espanha).

A glicerina bruta oriunda do biodiesel é vendável, mas de baixo preço, pois contém sabões, ácidos graxos livres, traços de biodiesel, catalisador, excesso de álcool, glicerina e água. O mercado é muito mais favorável à glicerina purificada ou técnica, como mencionado por Ullmanns em 1992 e Felizardo em 2003, por possuir baixa toxicidade (Carmines e Gaworski, 2005). A glicerina oriunda da produção de biodiesel corresponde a cerca de 60 a 70% do resíduo total, e é imprópria para o consumo alimentício ou farmacêutico. A purificação da glicerina bruta passa por três etapas: hidrólise, destilação e bidestilação como citado por Parente, Fernandes e Ricardo (2007), resultando em três tipos de glicerina para cada etapa de purificação: loira (95%), destilada (97%) e bidestilada (92%).

No Brasil, a determinação governamental de inclusão de 5% de biodiesel no diesel mineral entrou em vigor em janeiro de 2010, três anos antes do previsto, e com isso uma grande quantidade de glicerina está sendo introduzida no mercado, crescendo assim a preocupação dos produtores e investidores de biodiesel com a destilação da glicerina e o seu preço no mercado (Fairbanks, 2009).

Desta forma, faz-se necessário desenvolver novos produtos que utilizem a glicerina bruta ou pré-tratada como, por exemplo, surfactantes derivados de mono e diglicerídeos (Nakamura, Komura e Sugi, 2008; Sakthivel e col., 2007; Jérôme, Pouilloux, 2008), produtos automotivos (Parente, Fernandes e Ricardo, 2007), Aditivos para combustíveis na forma de acetais e cetais derivados de glicerina (Delfort e col., 2003), solvente para uso na medicina (Sari, Razzak e Tucker, 2004), solvosurfactantes com aplicações nas indústrias de perfumarias e tintas (Queste e col., 2006), oligômeros derivados do glicerol com ampla aplicação na indústria de cosméticos e alimentícias (Barrault, Jerome, Pouilloux, 2004), mono, di e triacetatos do glicerol usados para a produção de explosivos, agentes gelatinizantes e solventes para tinturas (Gelosa e col., 2003), agentes anticongelantes e polímeros produzidos através de hidrogenólise do glicerol (Chaminand e col., 2004).

2.4 Hidrogéis

Hidrogéis são estruturas de três dimensões de cadeias de natureza polimérica capazes de absorver e reter líquidos em sua estrutura sem se dissolver (Figura 9). A capacidade de retenção de água ou soluções aquosas pelo material polimérico é função de vários fatores, tais como: elasticidade da rede, presença de grupos funcionais hidrofílicos (-OH, COOH, CONH₂), grau de reticulação, nível de porosidade do material e tamanho das partículas (pó ou grânulo) (Dorkoosh e col, 2000). Em termos macroscópicos, os hidrogéis são sólidos com propriedades que dependem da composição química, da densidade de reticulação e da quantidade de grupos hidrofílicos (Varghese e Elisseeff, 2006; Lee e Yuk, 2007).

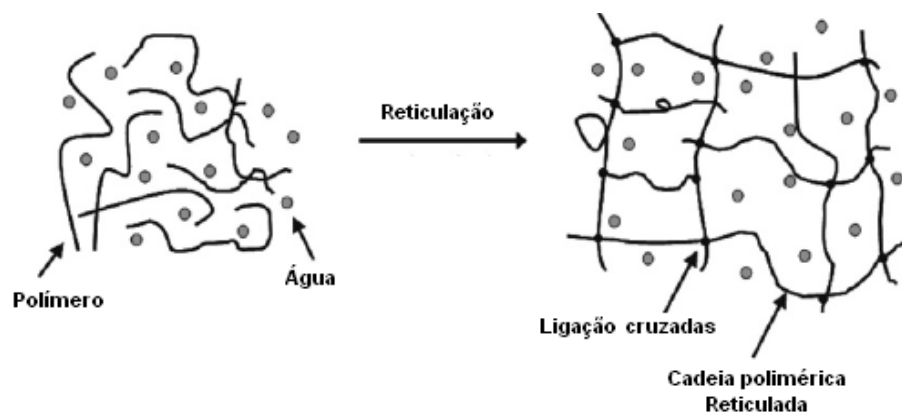


Figura 9. Esquema da estrutura reticulada do hidrogel (Lee e Yuk, 2007).

A) Classificação de hidrogéis

Para algumas aplicações é desejável que o hidrogel absorva muito líquido, enquanto para outras, grandes variações de volume não são desejadas (Silva, 2006). Quanto a essa propriedade podem-se dividir os hidrogéis em dois grandes grupos: convencionais e superabsorventes (Omidian, Rocca e Park, 2005).

Os hidrogéis convencionais são uma classe de polímeros capazes de absorver e reter substâncias em sua estrutura. Sua capacidade de absorção é pequena (Omidian, Rocca e Park, 2005). A poliacrilamida e o ácido acrílico são bastante usados para constituir as matrizes poliméricas desta classe de hidrogel.

Os hidrogéis convencionais são bastante usados na absorção e liberação de fármacos em regiões de pHs específico no organismo. São, também, bastante utilizados como agentes aglomerantes (complexantes) no tratamento de águas residuais.

A Tabela 5 apresenta algumas aplicações de hidrogéis convencionais. Observa-se uma concentração de hidrogéis convencionais na área biomédica.

Tabela 5. Aplicações de hidrogéis.

Tipo de hidrogéis	Aplicação	Referência
Azoaromáticos/PAC ¹	Liberação de fármacos	Ghandehari, Kopeckova e Kopeak, 1997; Akala, Kopeckova e Kopeak, 1998 e Yin, Yang e Xu, 2002
Peptídeos /PAC/PAM ² e proteínas /PAC/PAM	Biosensor	Qiu e Park, 2001
Poli (vinilpirrolidona)/AA ³	Remoção de metais	Ali, Shawky, Rehimh e Hegazy, 2003
Poli(óxido de etileno)/AA	Liberação	Nho, Lim e Lee, 2004
Poli(vinil álcool)/PAC	Sensor	Richter e col., 2004
Poli (vinilpirrolidinona)/PAC	Liberação de fármacos	Devine e col., 2006
O-quitosana carboximetilada/AA-Co-A ⁴	Liberação de fármacos	Yin e col., 2008
Poli(N-isopropilacrilamida)/Co-AA	Liberação de fármacos	Silva e Oliveira, 2007 e Burillo, Briones e Adem, 2007
Poli(etileno glicol)/PAC	Biosensor	Lee e col., 2008
Carboximetilcelulose/ PAC-co-acrilato de sódio	Regeneração de pele	Don e col., 2008
Alginato de sódio/AA	Biomaterial	Yin e Zhang, 2008

¹PAC = poli(ácido acrílico); ²PAM= poli(acrilamida); ³AA=ácido acrílico; ⁴A=acrilamida

Os hidrogéis superabsorventes apresentam estrutura de cadeias semelhantes às dos hidrogéis convencionais. No entanto, sua capacidade de absorver líquido é muito superior às observadas para os hidrogéis convencionais. Estes materiais podem absorver mais de mil vezes o seu peso em água (Omidian, Rocca e Park, 2005). A alta absorção destes materiais se deve não somente à presença dos grupos hidrofílicos, mas também à alta elasticidade de suas cadeias e a porosidade de sua estrutura polimérica (Marconato e Francherri, 2002). Matrizes de hidrogéis superabsorventes podem ser obtidas a partir de uma grande diversidade de polímeros, como por exemplo, acrilamida hidrolisada, acrilatos (sais de ácido acrílico), carboximetilcelulose, alginato, poli(álcool vinílico), polissacarídeos, entre outros (Chatzoudis e Rigas, 1999).

Os superabsorventes podem ser utilizados como condicionadores de solo, os quais, além de aumentar a capacidade de retenção de água, também possibilitam a retenção de nutrientes liberando-os gradativamente de acordo com a necessidade da espécie da planta cultivada e evitando que estes nutrientes sejam escoados pelas enxurradas (Kenawy, 1998; Lentz e col., 1992). Eles, também, diminuem a erosão e a frequência de irrigação, uma vez que aumentam a umidade disponível na região da raiz (Flannery e Busscher, 1982).

A Tabela 6 mostra algumas das aplicações dos hidrogéis superabsorventes.

Tabela 6. Aplicações de superabsorventes

Tipo de hidrogéis	Aplicação	Referência
PAM ¹ /PAANa ²	Remoção de metais s	Bajpai e Johnson, 2005
Carboximetilcelulose/polivinilalcool/PAM	Liberação de agroquímicos	Bajpai e Giri, 2002
Carboximetilcelulose/PAM	Liberação de agroquímicos	Bajpai e Giri, 2003
PAM/humato de sódio/Laponita	Adsorção de corantes	Yi e Zhang, 2007 e 2008
PAM/atapulgita	Adsorção de substâncias	Wang, Zhang e Chen, 2005
Quitosana/PAM	Biosensor	Xia e col., 2005
PAM/organo-vermiculita	Adsorção de fármaco	Lima, 2008
A/A/Dolomita	Agricultura	Bezerra e col, 2007
Goma de cajueiro-g-PAM	Liberação de fármacos e agricultura	Silva, 2006

¹PAM= poliacrilamida; ²PAANa= poliacrilato de sódio; ³PAMPS= ácido poli (2-acrilamida-2-metil-propanosulfônico); ⁴A=acrilamida; ⁵AC= acrilato

B) Mecanismo de absorção

Hoffman (2002) descreveu o processo de absorção de hidrogéis na presença de água. A absorção inicia quando as primeiras moléculas de água entram na matriz, interagem através de ligações de hidrogênio e hidratam os grupos hidrofílicos (Figura 10). A presença de água no interior dos poros do hidrogel gera forças de repulsão ânion-ânion intermoleculares, induzindo uma

exposição dos grupos hidrofóbicos (Guilherme, 2006). Esta exposição provoca expansão entre as cadeias do polímero e conseqüentemente uma mudança de conformação na matriz do hidrogel. Com a expansão, o solvente (água) penetra e envolve toda a matriz. Em seguida, a cadeia absorve água adicional por força osmótica (Hoffman, 2002).

A absorção de água por força osmótica é bastante evidenciada em hidrogéis sintetizados com acrilato de sódio para equilibrar a concentração de íons sódio dentro e fora da rede polimérica (Marconato, Francherri, 2002). A força osmótica é oposta a força imposta pela reticulação das cadeias do hidrogel (Hoffman, 2002). A densidade de reticulação (ligações cruzadas) nas cadeias poliméricas no hidrogel regula o tamanho do espaço intercadeias, que atua como reservatório para água absorvida e controla a elasticidade (expansão da cadeia) do gel (Guilherme, 2006). O gel alcança o equilíbrio quando essas forças são igualadas (Hoffman, 2002).

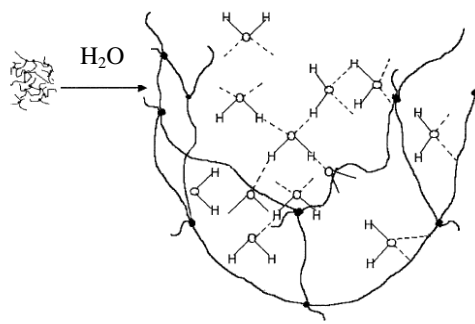


Figura 10. Formação da rede tridimensional do hidrogel com o processo de intumescimento (Rudzinski e col, 2002).

Fatores externos podem influenciar a absorção de líquido pelo hidrogel, denominada de intumescimento. Fatores como: concentração de íons (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- etc.), mudanças de pH, composição de solvente e porosidade são alguns deles. A absorção dos hidrogéis na presença de soluções salinas é diminuída. Isso ocorre porque nestas soluções aquosas contendo sais há a formação de espécies iônicas (Na^+ , Cl^- , etc.). Os cátions interagem com os grupos carboxilato (COO^-) formando grupos COOM (M é um metal alcalino ou alcalino terroso). Os grupos carboxilato, que geravam repulsões eletrostáticas

intermacromoleculares, passam a interagir com os íons metálicos contraindo a rede polimérica do hidrogel e diminuindo a afinidade da água com a matriz (Guilherme, 2006).

Pode-se favorecer o aumento da absorção do hidrogel com o aumento de pH das soluções a serem absorvidas. Isto é possível devido à formação de grupos iônicos como COO^- que geram repulsão eletrostática entre os segmentos dos polímeros e induzem a expansão da estrutura tridimensional do hidrogel. A redução do pH para valores próximos a 1 provoca diminuição das forças eletrostáticas devido à formação de COOH e retração da matriz polimérica, reduzindo a absorção do gel (Guilherme, 2006).

Quando imersos em um meio líquido, materiais poliméricos porosos permitem que o solvente difunda rapidamente para o seu interior, ocorrendo um contato quase que imediato entre o solvente e o interior da matriz. Se o solvente for água e se a matriz for hidrofílica, ocorre uma rápida hidratação da rede estrutural. Neste sentido, o processo de intumescimento do hidrogel torna-se mais rápido (Guilherme, 2006).

C) Síntese de hidrogéis

Os hidrogéis podem ser obtidos por diversas rotas de síntese: por meio de interações iônicas entre as cadeias de polímeros carregados (formação de complexos polieletrólíticos); pela interação de cadeias com íons de baixa massa molar; através de ligações covalentes com moléculas bifuncionais; pela formação de redes interpenetradas (IPN) e como resultado da reticulação de cadeias de um tipo de polímero com cadeias de outro polímero formando uma rede polimérica híbrida (HPN - hybrid polymer networks) (Berger e col., 2004). No caso de polímeros sintéticos, a reticulação do hidrogel pode ser feita após a polimerização ou pela copolimerização de monômeros em presença de um agente reticulante.

A polimerização em cadeia via radical livre acontece através de três etapas. A Figura 11 apresenta um esquema representativo destas etapas, usando como iniciador o persulfato de potássio e como matriz polimérica o ácido acrílico.

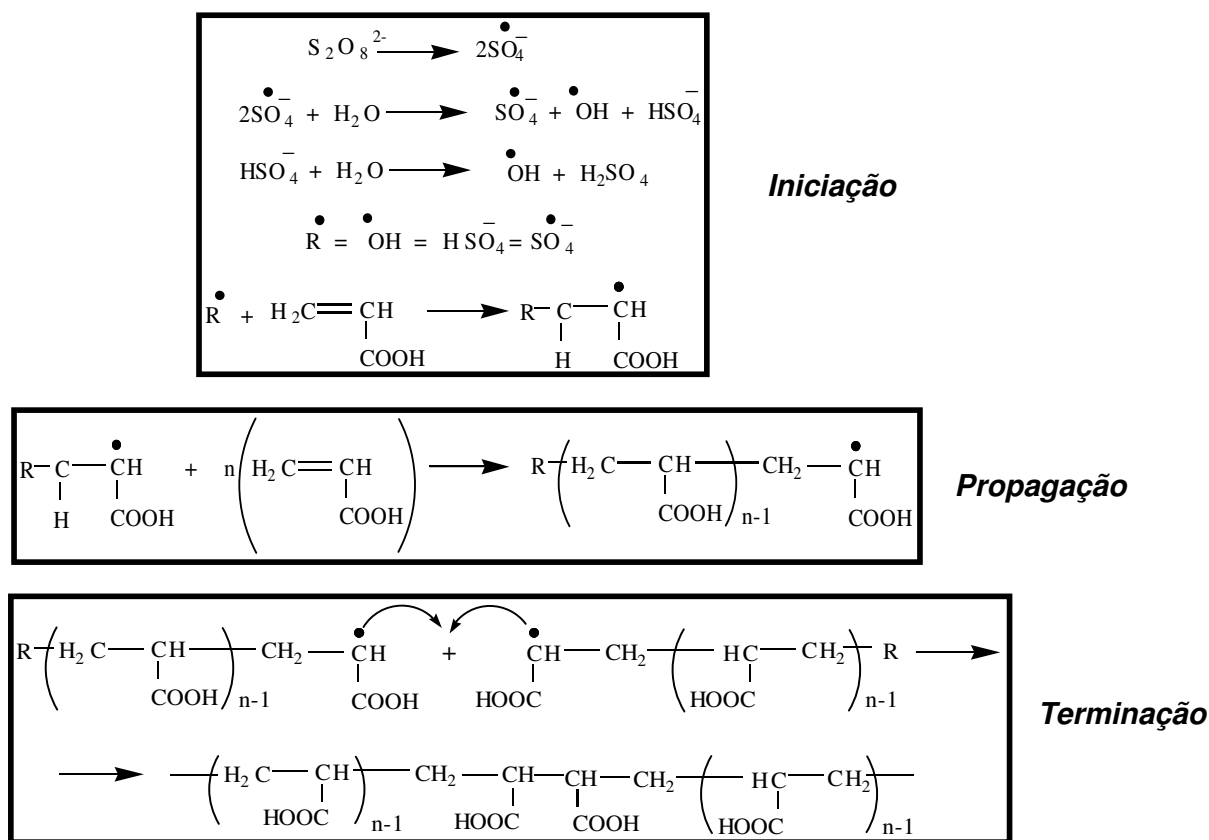


Figura 11. Esquema representativo de reação em cadeia onde R é um radical inorgânico derivado da decomposição do persulfato de potássio.

A primeira etapa é denominada de iniciação e ocorre através do uso de iniciadores. É a etapa mais lenta e utiliza toda a energia cedida à reação para decompor o iniciador, o qual é decomposto termicamente, formando centros ativos (radicais). O radical ativo ataca a dupla ligação de um monômero transferindo o centro ativo dando início à polimerização (Silva, 2006; Ghosh e Das, 2000).

A segunda etapa é chamada de propagação. É uma etapa de velocidade alta e constante. Nesta segunda etapa a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero para monômero. A reação continua até que os centros ativos (radicais) parem de ser produzidos, o que ocorre

quando as ligações duplas carbono-carbono forem consumidas (Silva, 2006; Ghosh e Das, 2000).

A terceira etapa é a terminação. Nesta etapa ocorre o encontro de dois radicais poliméricos denominados de acoplamento ou combinação. Em seguida ocorre a desativação do centro ativo, implicando em interrupção da polimerização (Hovey, 1950; Ghosh e Das, 2000; Silva, 2006).

Os monômeros podem ser polimerizados em solução, onde são dissolvidos em um solvente adequado e polimerizado sob a ação de um iniciador a uma dada temperatura (Omidian e Zahuriaan- Mehr, 2002).

2.4.1 ÁCIDO ACRÍLICO

O ácido acrílico é um líquido à pressão e temperatura ambiente. Ele pode queimar a membrana das mucosas e, possivelmente, tecidos subjacentes quando inalado ou ingerido, mesmo em baixa concentração. O contato com o líquido pode causar queimaduras graves na pele e/ou olhos e, possivelmente, causar danos permanentes aos olhos. A Conferência Americana de Higienistas Industriais do Governo (ACGIH) estabelece um valor limite máximo (TLV) de 2 ppm para a exposição da pele por um período de tempo médio de oito horas (BASF Corporation Celanese, Ltd.). O monômero de ácido acrílico é bastante tóxico e pode causar danos a seres humanos, mas o polímero do mesmo não é tóxico.

O ácido acrílico (ácido 3-propenóico) possui carbonos α , β insaturados e suas ligações duplas carbono-carbono e carbono-oxigênio estão separadas uma da outra apenas por uma ligação carbono-carbono (Figura 12).

A presença da conjugação faz com que o ácido acrílico, possua propriedades diversas, além das concedidas pelos seus grupos funcionais (Morrison, Boyd, 1973). A Tabela 7 apresenta algumas das propriedades físico-químicas do ácido acrílico.

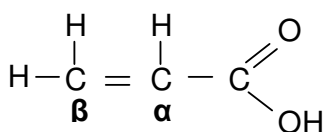


Figura 12. Molécula de ácido acrílico funcional (Morrison, Boyd, 1973).

Tabela 7. Propriedades físico-químicas do ácido acrílico

Características	Valor/Unidade
Massa Molar	72,0 g/mol
Densidade a 20°C	1,05 g/cm ³
Viscosidade a 20°C	1,19 cps
Ponto de ebulição (760mmHg)	141°C
Ponte de auto-ignição	412°C
Ponto de congelamento	13°C
Pressão de vapor a 20°C	3 mmHg
Solubilidade em outros solventes	Solúvel na maioria dos solventes

O ácido acrílico é um bom formador de hidrogéis. O poli(ácido acrílico) contém grande número de grupos hidrofílicos em sua estrutura, como as carbonilas. Tais grupos hidrofílicos conferem ao hidrogel uma boa capacidade de retenção de água e conseqüentemente formam melhores materiais poliméricos da categoria hidrogel (Vilas, Vidyagauri, 2001).

2.4.2 ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM ÁLCOOL

Os ácidos carboxílicos transformam-se diretamente em ésteres quando aquecidos com um álcool em presença de catalisadores. A reação é reversível e quando atinge o equilíbrio, geralmente, estão presentes quantidades

apreciáveis dos reagentes juntamente com o produto. Na esterificação dos ácidos, o álcool comporta-se como reagente nucleófilo, enquanto que na reação inversa, hidrólise, o agente nucleófilo é a molécula de água produzida na reação (Morrison e Boyd, 1973).

Esterificação de ácido acrílico com álcoois usando catalisadores ácidos tem sido bastante usada pela indústria (Xin, Zheng e Toshio, 1999), uma vez que estes ésteres são substâncias importantes (Dupont e col., 1995) na composição de diversos produtos como o acrilato de sec-butila, que é usado na produção de poliacrilatos bastante usado na composição de resinas plásticas ou tintas (Essayem e col., 2007).

A esterificação da glicerina (1,2,3-propanotriol) com ácido de cadeias alifáticas tem sido de interesse na síntese de materiais funcionalizados para a medicina, alimentos, cosméticos, surfactantes, lubrificantes para plásticos, tintas, emolientes, materiais emulsificantes, etc. (Jungermann, 1991; Lauridsen, 1976; Blanco e col., 2004). Nesta mesma linha de pesquisa, ésteres de glicerina e ácido láurico vêm sendo desenvolvidos para formar monolauril, dilauril e trilauril (Figura 13) usando diversos tipos de catalisadores (Sakthivel e col., 2007; Nakamura, Komura e Sugi, 2008).

Os principais catalisadores usados na esterificação são: ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenosulfônico e ácido fluorídrico, hidróxidos de cério e sódio e cloreto de acilo. Novos tipos de catalisadores com alta atividade e seletividade estão sendo aplicados como sílicas mesoporosa (MCM-41), sílicas trocadoras de íons, peneiras moleculares zeolíticas (Bossaert e col., 1999; Díaz e col., 2000, 2001, 2003 e 2005; Pérez-Parient e col., 2003; Mbaraka e col., 2003; Mbaraka e Shanks, 2005; Liu, Lotero e Goodwim, 2006).

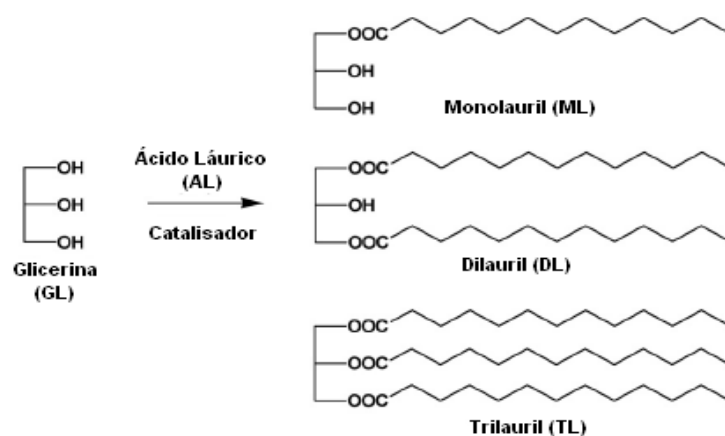


Figura 13. Esquema da esterificação do ácido láurico com a glicerina (Sakthivel e col., 2007).

Reações de esterificação usando catalisador ácido também são conhecidas como reações de fase líquida. Neste tipo de reação o catalisador promove a protonação do oxigênio do grupo carboxila, o que torna o carbono carbonílico ainda mais deficiente de elétrons tornando-o mais susceptível de ataque nucleófilo de um álcool, após o ataque do álcool há formação de um tetraedro intermediário (estrutura de ressonância). Esta estrutura de ressonância é responsável pelo rendimento da reação de esterificação (Morrison e Boyd, 1973 e Lotero e col., 2005). A Figura 14 apresenta o mecanismo da reação de esterificação proposto por Lotero e col., em 2005.

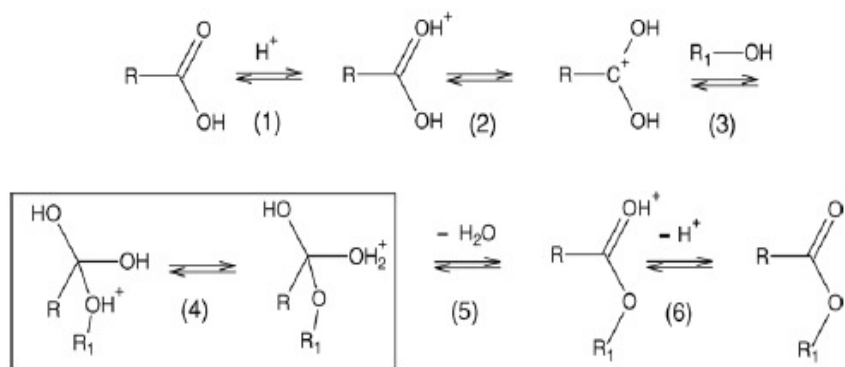


Figura 14. Mecanismo da rota de catálise ácida da esterificação (Lotero e col., 2005).

Em reações de esterificação é interessante que se entenda os efeitos da água sobre a reação. Muitos autores relatam a presença de água na esterificação como um fator limitante (Aafaqi, Mohamed e Bhatia, 2004; Kusdiana e Saka, 2004; Hu e col., 1993; Goto, Tagawa e Yusoff, 1991).

A hidrólise é, sem dúvida, uma importante causa da redução do rendimento da esterificação. No entanto, a água pode interferir também por competir com os prótons do álcool, como sugerido por Smith em 1939, ou simplesmente por provocar uma hidratação do catalisador ácido, causando coordenação com o próton, reduzindo a força do ácido, e implicando na diminuição do rendimento como mencionado por Hu e colaboradores em 1993. Para minimizar o efeito da água nas reações de esterificação pode-se variar a temperatura, a concentração do catalisador, usar solventes para separar a água produzida da fase orgânica da reação, entre outras (Santo, Lobo e Cruz, 2007).

O ácido sulfúrico é o catalisador mais usado na indústria, devido a seu preço, embora seja corrosivo e de difícil remoção (Otera, 2003). Os efeitos da água em reações de esterificação usando como catalisador o ácido sulfúrico foram relatados por Liu, Lotero e Goodwin em 2006.

No presente estudo, a esterificação do ácido acrílico com o 1,2,3-propanotriol catalisada com ácido sulfúrico foi investigada com o objetivo de sintetizar hidrogéis.

Capítulo III

3. Objetivos

1. Sintetizar ésteres a partir da glicerina p.a e oriunda do biodiesel com ácido acrílico.
2. Caracterizar os ésteres quimicamente.
3. Sintetizar hidrogéis a partir dos ésteres de glicerina e ácido acrílico.
4. Caracterizar química o hidrogel sintetizado.
5. Verificar o efeito das impurezas do glicerol do biodiesel sobre a síntese do hidrogel.

Capítulo IV

4. Metodologia

4.1 Síntese e caracterização da glicerina derivada da produção do biodiesel do óleo de mamona

Amostra de glicerina foi produzida no laboratório da TECBIO (Tecnologias bioenergéticas Ltda.) através da transesterificação do óleo da mamona com excesso de metanol, na proporção de (1:6) e catalisador hidróxido de sódio (2%). A amostra apresentou-se com viscosidade moderada, límpida e de cor castanho escuro.

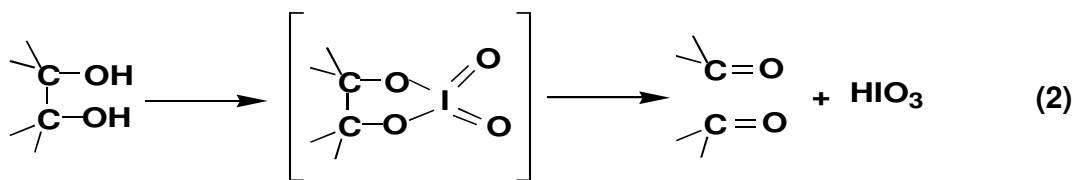
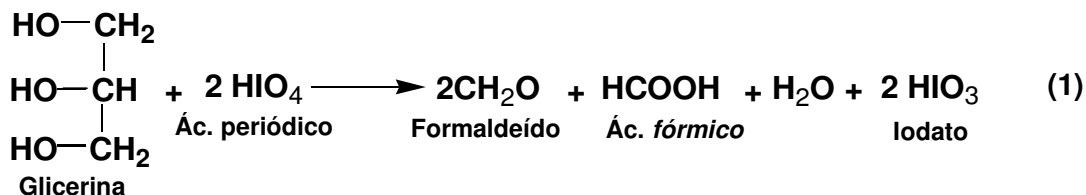
O subproduto produzido pela síntese de biodiesel é uma mistura de sabão (alcalinidade combinada), água, hidróxido de sódio (alcalinidade livre), glicerina (glicerina livre), monoglicerídeos e diglicerídeos (glicerina combinada).

4.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA

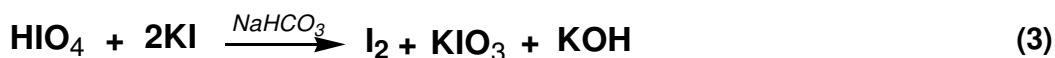
A quantidade de glicerina foi determinada pelo método do ácido periódico (Krutty, Segur e Miner, 1954, United States Pharmacopoeia; Gonçalves e Micke, 2007).

Este método determina o teor de glicerol e outros poliálcoois contendo três ou mais grupos hidroxila adjacentes. A glicerina reage com o ácido periódico (ácido *paraperiódico*) e sofre uma clivagem oxidativa produzindo

formaldeído (metanal), ácido fórmico (ácido monocarboxílico), água e iodato como mostra a Reação 1. A reação seletiva de hidroxilas vicinais é mostrada na Reação 2.



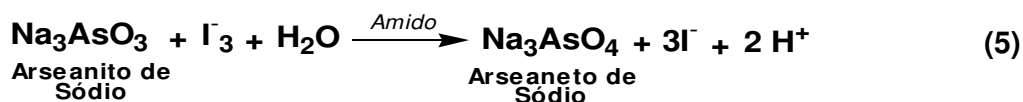
Um excesso de ácido periódico é adicionado e o teor de glicerina é determinado por titulação de retorno, sendo para isso necessário a análise de uma amostra padrão. O excesso de ácido periódico é reduzido a iodeto por meio de adição de iodeto de potássio liberando iodo e KOH (Reação 3).



O iodo elementar é pouco solúvel em meio aquoso ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), mas na presença de excesso de iodeto de potássio e água forma o complexo triiodeto (I_3^-), que tem uma constante de formação $K = 7 \times 10^2$, que favorece a complexação (Reação 4) (Harris, 2005).



O triiodeto liberado é dosado com arsenito de sódio (Reação 5). Usa-se bicarbonato de sódio para neutralizar o ácido fórmico produzido na Reação 1 e tamponar a mistura reacional (pH entre 7 e 8), evitando a formação de ácido hipoiodoso (HIO) e iodato (IO_3^-) (Harris, 2005).



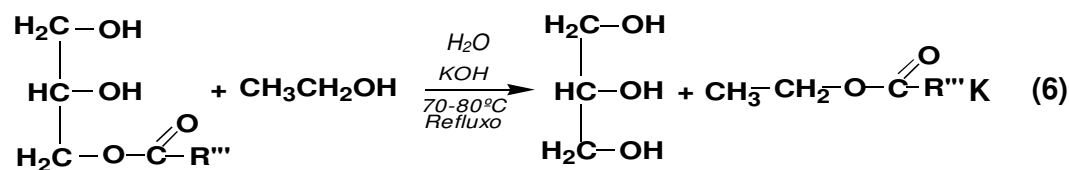
A) Glicerina Livre

Determinação de glicerina livre foi realizada pelo método do ácido periódico adaptada pela TECBIO (Norma TECBIO de Análises (NTBA)-104 e 204, 2004) para análise em amostras de biodiesel.

Foi utilizada uma alíquota de 3g de glicerina residual do biodiesel, adicionados 0,5 mL de H₂SO₄ (1:4 v/v) e 20 mL de água destilada para separar a glicerina livre das demais impurezas. O ácido sulfúrico hidrolisa os monos e diglicerídeos (glicerina combinada) transformando-os em ácidos graxos, os quais não são miscíveis em água. O ácido sulfúrico também age nas moléculas de sabão, trocando o íon sódio pelo íon sulfato, induzindo a separação desta espécie da fase aquosa onde fica a glicerina livre. A fase aquosa, onde se encontra a glicerina livre, é removida e diluída em um balão volumétrico de 250 mL. Em seguida, uma alíquota de 5 mL da amostra diluída foi titulada com arsenito de sódio (1 mol/L) de acordo com o método do ácido periódico já mencionado anteriormente. As análises foram realizadas em triplicatas.

B) Glicerina Combinada

A determinação da glicerina combinada foi feita através da saponificação da fase não aquosa previamente separada com ácido sulfúrico na etapa da glicerina livre (United States Pharmacopoeia, Norma TECBIO de Análises (NTBA)-104 e 204, 2004). A saponificação foi realizada para separar a glicerina da sua forma de éster (Reação 6). A reação se processa na presença de etanol e base forte (KOH), na temperatura de 70 a 80 °C, por um tempo de 30 minutos.



Após a reação, uma alíquota de 50 mL da amostra foi tratada com 10 mL de tolueno e 1 mL de H₂SO₄ (1:4) para que a glicerina fosse extraída da parte graxa (éster). A mistura foi diluída em um balão volumétrico de 250 mL e

transferida para funil de separação para que ocorresse a separação das fases. Após a separação, a fase aquosa foi analisada em triplicata de acordo com o método do ácido periódico (Kruty, Segur e Miner, 1954, United States Pharmacopoeia; Gonçalves e Micke, 2007 e Norma TECBIO de Análises (NTBA)-104 e 204, 2004).

4.1.2 DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE

A alcalinidade livre corresponde à concentração de catalisador ativo, enquanto a alcalinidade combinada, à concentração de sabão presente na amostra. O sabão (alcalinidade combinada) é produzido devido à presença de água e base forte (NaOH), que favorece a saponificação ao invés da transesterificação que forma biodiesel (Zang e col., 2003).

A) Alcalinidade Livre (catalisador ativo)

A determinação do teor de catalisador ativo (NaOH) na amostra residual resultante do processo de fabricação do biodiesel foi realizada através de titulação com HCl 0,1 mol/L (United States Pharmacopoeia e Norma TECBIO de Análises (NTBA) 104, NTBA 204, 2004). O titulado é preparado com 3 mL de amostra diluída com 30 mL de álcool etílico previamente neutralizado (para prevenir interferência do pH do álcool nas análises das amostras) e 3 gotas de fenolftaleína. Usou-se fenolftaleína como indicador porque o ponto de equivalência para titulação de uma base forte com um ácido forte dar-se em pH 7.

B) Alcalinidade Combinada (sabão)

A alcalinidade combinada (sabão) foi determinada com a continuação da titulação com o mesmo ácido, porém na presença de 3 gotas do indicador azul de bromofenol. Neste caso usou-se azul de bromofenol como indicador, pois o ponto de equivalência para a titulação de um sal (derivado de uma base forte e um ácido fraco) e um ácido forte dar-se em pH < 7.

4.2 Caracterização das Glicerinas Derivadas do Processo de Purificação do Biodiesel

A glicerina bruta do biodiesel apresenta uma fase precipitada quando na presença de meio ácido, sendo necessária uma purificação para o uso na preparação dos ésteres. A purificação foi realizada pela Empresa Brasileira de Bioenergia (EBB) em três etapas, de acordo com a metodologia desenvolvida por Parente, Fernandes e Ricardo (2007). As etapas de purificação são: hidrólise, que produz uma glicerina do tipo loira; destilação, que produz a glicerina com possíveis traços de acroleína (C_3H_4O - aldeído tóxico produzido durante o aquecimento da glicerina) e a bidestilada, glicerina límpida e inodora. O fluxograma a seguir apresenta um esquema das etapas de purificação (Figura 15).

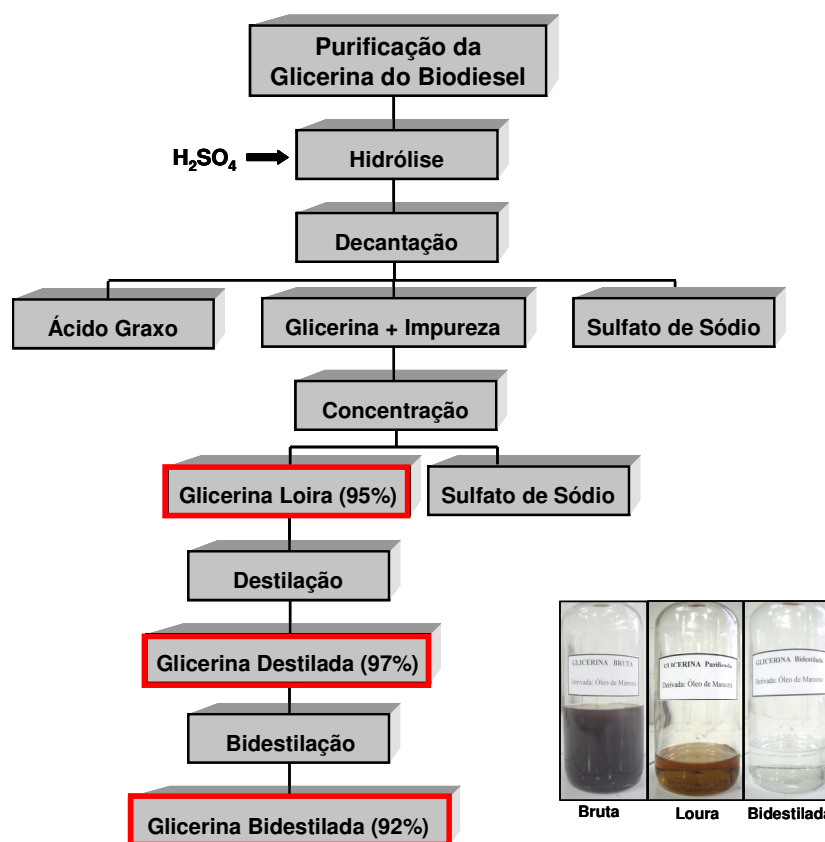


Figura 15. Fluxograma das etapas de purificação da Glicerina.

4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises térmicas das glicerinas derivadas do biodiesel (loira, destilada e bidestilada) foram feitas utilizando equipamento SHIMADZU TGA-50 nas seguintes condições: 10 mg de amostra, cadinho de platina, atmosfera de ar sintético em fluxo de 50 cm³/min, razão de aquecimento 10°C/min.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho das glicerinas derivadas do biodiesel foram obtidos em equipamento SHIMADZU FTIR- 8500, em pastilha de KBr.

4.2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN- ¹H)

Os espectros de RMN de ¹H para as glicerinas derivadas do biodiesel foram obtidos em D₂O usando um espectrômetro Bruker Modelo Avance DRX500.

4.3 Reação de esterificação glicerina/ácido acrílico 1:2

A mistura reacional foi preparada com 0,135 mol de glicerina p.a (Nuclear) para 0,268 mol de ácido acrílico (Merck). Como catalisador foi usado uma solução de ácido sulfúrico 5 mol/L (Merck) nas seguintes proporções: 10%, 20% e 40% em relação ao monômero de ácido acrílico (Vilas e Vidyagauri, 2001). Para avaliar o efeito da água no meio reacional foram realizados experimentos com o equivalente molar em ácido sulfúrico concentrado p.a (18 mol/L) da proporção 10% da solução 5 mol/L do mesmo ácido que será representado por 10% p.a (Liu, Lotero e Goodwin, 2006). O processo reacional foi realizado em banho de glicerina nas temperaturas de 60 e 70°C, sob agitação magnética ≥ 700 rpm. Por um período de 7 horas

consecutivas.

As reações de esterificação foram realizadas com os três tipos de glicerina (loira, destilada e bidestilada), mantendo a proporção de glicerina/ácido acrílico (1:2) e 10% de H_2SO_4 concentrado p.a (18 mol/L) como catalisador.

4.3.1 RENDIMENTO

O rendimento foi calculado através de titulação da glicerina livre na mistura reacional de acordo com o método volumétrico do ácido periódico já descrito anteriormente. Os rendimentos foram determinados nos ésteres das gliceras p.a e das derivadas do biodiesel usando 10% de ácido sulfúrico p.a nas temperaturas de 60 e 70°C.

4.3.2 REOLOGIA

Os sistemas glicerina/ácido acrílico obtidos a 60°C e a 70°C foram investigados por reologia. O aumento da viscosidade com o aumento do tempo de reação foi avaliado por reologia de fluxo utilizando um reômetro Brookfield modelo DV-3 e geometria 52 para os sistemas realizados com glicerina p.a. Foram utilizadas alíquotas de 0,5 mL retiradas do meio reacional a cada hora por um período total de 7 horas. A temperatura utilizada durante a análise foi de 32°C.

Os sistemas com glicerina loira, destilada e bidestilada derivada do biodiesel foram também investigados por reologia de fluxo no intervalo de 7 horas, usando uma alíquota de 0,5 mL de amostra, através de um reômetro AR-550 da TA Instruments e geometria 40 mm e temperatura de 32°C.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os sistemas reacionais, glicerina/ácido acrílico realizados nas temperaturas de 70°C e 60°C, foram investigados por espectroscopia de

absorção na região do infravermelho a cada hora em um total de 7 horas. A análise de FTIR do sistema glicerina/ácido acrílico foi realizada na ausência e na presença de ácido sulfúrico para os sistemas com glicerina p.a. Para os sistemas com as glicerinas derivadas do biodiesel a análise foi realizada apenas na presença de ácido sulfúrico 10% p.a.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em equipamento SHIMADZU FTIR- 8500, em pastilha de KBr.

4.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C (RMN- ^{13}C)

Os sistemas glicerina/ácido acrílico obtidos nas temperaturas de 60 e 70°C no intervalo de 5 horas de reação foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado usando um espectrômetro Bruker Modelo Avance DRX500.

4.4 Hidrogéis

4.4.1 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS

Os hidrogéis foram sintetizados partindo do éster de glicerina/ácido acrílico obtido nas temperaturas de 60°C e 70°C usando catalisador p.a na proporção de 10%. Os ésteres foram neutralizados previamente com bicarbonato de sódio 10% m/v para facilitar a ação do iniciador e do reticulador durante a síntese dos géis. Esta neutralização foi realizada em banho de gelo e adição lenta de solução de bicarbonato de sódio (10% m/v) para evitar a hidrólise do éster. A adição de bicarbonato de sódio seguiu até que a mistura reacional obtivesse pH 7.

Foram utilizados: persulfato de potássio (KPS) como iniciador, N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) como agente reticulante e N, N, N', N'-tetrametiletileno diamina (TEMED) como acelerador da reação (Figura 16).

Hidrogéis com quantidades menores de iniciador (KPS) e reticulante

(MBA) foram sintetizados com objetivo de estudar o efeito da quantidade desses materiais na capacidade de absorção de água dos géis.

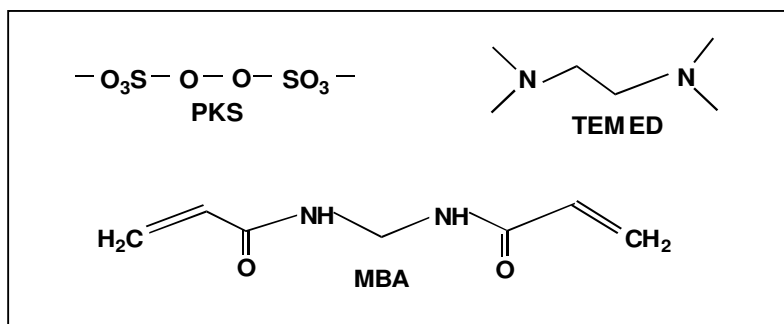


Figura 16. Estruturas moleculares das substâncias que compõem o gel.

A Tabela 8 apresenta as proporções de KPS, MBA e TEMED usadas na síntese dos géis.

Tabela 8. Concentração dos componentes usados na síntese dos géis formados com ésteres de glicerina p.a e ácido acrílico (1:2) usando catalisador ácido concentrado.

Éster	[MBA] mol %	[KPS] mol %	[TEMED] mol %
<i>Glicerina p.a/ ácido acrílico (1:2) 10%</i> <i>H₂SO₄ p.a</i> <i>60 e 70 °C</i>	0,1	0,1	0,1
	0,05		
	-		
	-	0,075	0,075

A síntese dos hidrogéis foi realizada em temperatura ambiente, agitação vigorosa e atmosfera de nitrogênio até a completa geleificação. Em seguida, o gel foi lavado com água destilada e seco em estufa a 70 °C por 24 h.

Os ésteres sintetizados com glicerina loira derivada do biodiesel no intervalo de 3 horas foram neutralizados até pH 7 com bicarbonato 10% m/v para serem usados na síntese dos hidrogéis.

Os hidrogéis com ésteres da glicerina loira foram sintetizados à temperatura ambiente, agitação vigorosa, atmosfera de N₂ nas proporções de KPS, MBA e TEMED mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Concentração dos componentes usados na síntese dos géis formados com ésteres de glicerina loira e ácido acrílico (1:2) usando catalisador ácido concentrado.

Éster	[MBA] mol %	[KPS] mol %	[TEMED] mol %
<i>glicerina loira/ ácido acrílico (1:2) 10% H₂SO₄ p.a 60 e 70 °C</i>	0,05	0,1	0,1
	-		
	-	0,075	0,15

4.4.2 ESTUDO CINÉTICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

As massas das amostras dos géis secos foram determinadas antes e durante o intumescimento, após intervalos de tempo de imersão em água. O intumescimento (W), ganho de massa de água por grama de gel, foi determinado pela equação 1:

$$W = \frac{m}{m_0} - 1 \quad (1)$$

Onde m é a massa do material intumescido e m₀ é a massa do material seco.

O estudo cinético foi realizado à temperatura ambiente com a amostra de granulometria entre 9 e 24 mesh.

4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS GÉIS

As amostras de géis secos foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho em pastilha de KBr usando equipamento

SHIMADZU FTIR-8500, para estudo das bandas que caracterizassem a reticulação.

4.4.4 MEDIDA DE POROSIDADE

Os géis dos ésteres de glicerina p.a/ácido acrílico 10% $\text{H}_2\text{SO}_4/60^\circ\text{C}$ e 0,05 mol % MBA e glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/ 60°C e 0,1 mol % de KPS que apresentaram melhores resultados de intumescimento foram analisados pelos métodos BET (Brunauer, Emmet, Teller) e BJH (Barret, Joyner, Halenda) a fim de determinar a área superficial e a distribuição de poros, respectivamente (Brunauer, Emmet, Teller, 1938 e Barret, Joyner, Halenda, 1951).

As análises foram obtidas a partir da curva isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 a temperatura de 77K ($20,6^\circ\text{C}$) em uma variação de pressão relativa de 10^{-6} a 1 mmHg no equipamento Quantachrome Autosorb-1-MP. As amostras de hidrogéis foram previamente aquecidas a 60°C por um tempo de 30 minutos a uma pressão residual de 10 mPA para garantir que os poros das amostras estivessem livres de umidade ou gás.

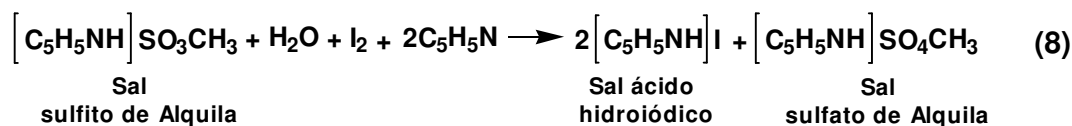
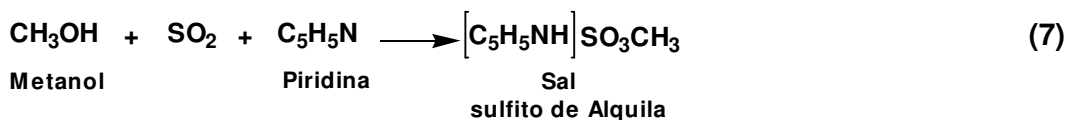
4.4.5 MEDIDA DE DESUMIDIFICAÇÃO EM BIODIESEL

As amostras dos hidrogéis dos ésteres de glicerina p.a/ácido acrílico 10% $\text{H}_2\text{SO}_4/60^\circ\text{C}$ e 0,05 mol% MBA e glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/ 60°C e 0,1 mol % de KPS foram usadas como absorventes de água em amostras de biodiesel. Na indústria, para a lavagem do biodiesel, usa-se 10% (m/m) de água em relação a sua massa para o arraste de impurezas. Após esta etapa o biodiesel precisa ser desumidificado para ser enquadrado nas normas da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução de 02/2010).

A massa de gel utilizada foi calculada considerando o grau de intumescimento de cada gel e percentagem de 10% de água adicionada no biodiesel. Desta maneira foi usado 104,17 mg do gel do éster de glicerina p.a/ácido acrílico 10% $\text{H}_2\text{SO}_4/60^\circ\text{C}$ e 0,05 mol% MBA e 106,83 mg do gel do

éster de glicerina loira/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a/60°C e 0,1 mol % de KPS em 25 mL de biodiesel por um período de 12 horas sob agitação lenta. O teor de umidade residual no biodiesel, após o contato com os hidrogéis, foi determinado pelo método Karl-Fischer.

O método volumétrico de Karl-Fischer detecta a presença de água a partir da reação química da água com o iodo, na presença de dióxido de enxofre, metanol e piridina, segundo as Reações 7 e 8 (Manual da EMD Chemicals Inc.). A titulação cessa quando toda água é consumida.



Alguns autores expressam a reação de forma mais simplificada (Park e Antônio, 2006) como é mostrada na Reação 9.



O equipamento utilizado para efetuar a determinação do teor de água das amostras de ésteres metílicos e de ácido oléico foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na faixa de ppm. O ensaio foi realizado conforme a Norma da American Society for Testing and Materials (ASTM-método ASTM D-1744).

Capítulo V

5. Resultados e Discussão

5.1 Síntese e caracterização da glicerina derivada da produção do biodiesel do óleo de mamona

A amostra de glicerina bruta analisada contém $70,6\% \pm 5,4$ de glicerina livre, $0,50\% \pm 0,52$ de glicerina combinada, $2,90\% \pm 0,06$ de catalisador (NaOH), $7,30\% \pm 0,31$ de sabão. A amostra de glicerina bruta ainda contém 18,7% de impurezas, que não foram detectadas pelo método volumétrico. Essas impurezas apresentam-se como polímeros de glicerina, pigmentos derivados da semente, o que justifica a coloração castanha escura da amostra, álcool usado em excesso na transesterificação, água de umidade e de reação, proteínas agregadas aos triglicerídeos, e uma pequena quantidade de biodiesel que pode ter sido arrastado pela glicerina durante o processo de separação. Impurezas como proteínas podem ter seus teores variados em função da natureza do óleo vegetal, que é influenciada pela região de cultura e tipo de matriz vegetal, como dendê, mamona, soja, pinhão manso e algodão (Pinto, Guarieiro e Rezend, 2005; Ferrari, Oliveira e Scabio, 2005; Shereve e Brink, 1997; Masera, Aguillon e Gamino, 2006; Balanço energético do Biodiesel: mamona e pinhão manso, 2006).

Deve-se ressaltar que o método de determinação de glicerina livre

pode detectar como glicerol moléculas que possuam hidroxilas vicinais. Desta forma, monoglicerídeos que contenham grupos éster ligados ao carbono α são detectados como glicerina livre. No entanto, a quantidade desta espécie na amostra residual é muito pequena como pode ser observado nos resultados obtidos para glicerina combinada.

Os valores obtidos nas análises em triplicata de glicerina livre (GL), glicerina combinada (GC), glicerina total (GT), alcalinidade livre (AL), alcalinidade combinada (ALC) e seus respectivos desvios padrão experimental estão listados nas Tabelas 10-14.

Tabela 10. Parâmetros analíticos da amostra residual resultante da transesterificação do óleo de mamona na produção de biodiesel com seus respectivos intervalos de confiança de 99,7% de certeza.

Média das triplicatas (%)			
GL	GC	AL	ALC
70,6 $\pm$ 5,4	0,5 $\pm$ 0,52	2,88 $\pm$ 0,06	7,73 $\pm$ 0,31

Tabela 11. Valores obtidos para análise de Glicerina Livre

Análise de Glicerina Livre			
Amostra	Massa (g)	V_1 [mL] [*]	GL(%)
1	3,07	6,7	71,1
2	3,03	7,6	68,6
3	3,06	6,5	72,1

*volume gasto na titulação

Tabela 12. Valores obtidos para análise de Glicerina Combinada

Análise de Glicerina Combinada			
Amostra	Massa (g)	V_1 [mL] [*]	GC(%)
1	3,17	23,5	0,7
2	3,21	24,5	0,4
3	3,02	24,4	0,4

*volume gasto na titulação

Tabela 13. Valores obtidos para análise de Alcalinidade

Análise de Alcalinidade Livre			
<i>Amostra</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>V₁ [mL][*]</i>	<i>AL(%)</i>
1	2,04	15,0	2,88
2	2,05	14,9	2,85
3	2,01	17,8	2,89

*volume gasto na titulação

Tabela 14. Valores obtidos para análise de Alcalinidade Combinada levando em consideração que a maior quantidade de sabão corresponde ao ricinoleato de sódio (85 a 95%)

Análise de Alcalinidade Combinada			
<i>Amostra</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>V₁ [mL]^{***}</i>	<i>ALC(%)</i>
1	2,04	5,2	7,81
2	2,05	5,1	7,61
3	2,01	5,1	7,76

*volume gasto na titulação

5.2 Caracterização das Glicerinas Derivadas do Processo de Purificação do Biodiesel

As amostras da glicerina loira, destilada e bidestilada foram caracterizadas por termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear.

5.2.1 TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 17 apresenta as curvas TG para as amostras de glicerina de pureza analítica e as glicerinas derivadas do biodiesel. As amostras apresentam duas etapas de perda de massa: o primeiro (60 a 120°C)

corresponde à perda de água e o segundo (130 a 250°C) é referente à evaporação da glicerina.

Os dados obtidos através das análises termogravimétricas demonstram que os teores de água nas amostras são inversamente proporcionais ao grau de purificação das glicerinas (loira, destilada e p.a), ou seja, quanto mais pura a amostra menos água ela contém. No entanto, a amostra de glicerina bidestilada apresentou maior percentagem de água, certamente devido a falhas na etapa de adsorção por carvão ativado, que foi realizada em recipiente aberto possibilitando um aumento do teor de água nesta amostra (Tabela 15).

Observa-se na Tabela 15 que o teor de resíduo para a glicerina p.a é de 1,1%, glicerina loira 2,7%, glicerina destilada 2,6% e a glicerina bidestilada é 0%. Os resíduos registrados para as amostra p.a, destilada e loira podem ser referente a cinzas orgânicas ainda presentes na temperatura de 500°C.

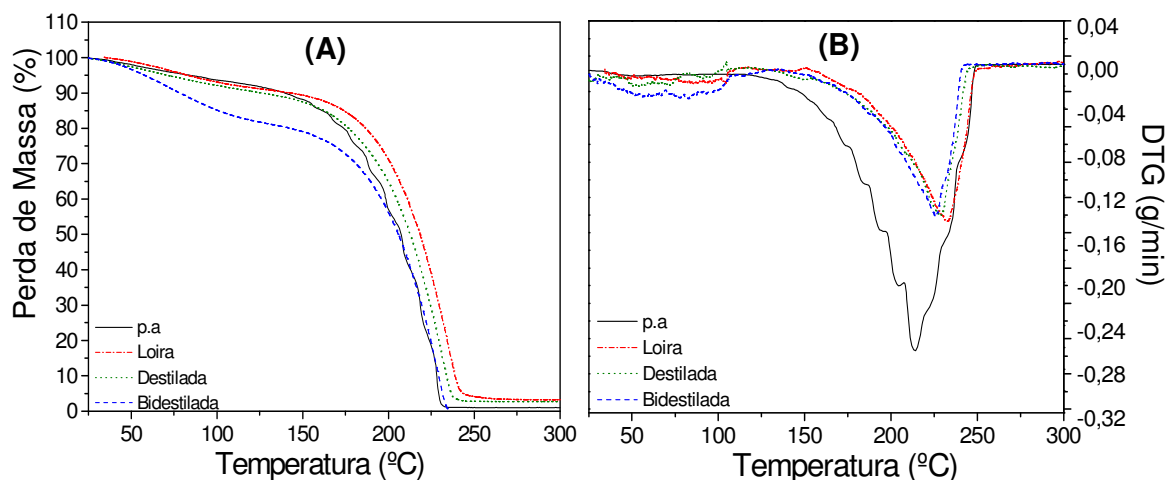


Figura 17. Curvas TG (A) e DTG (B) das glicerinas em ar sintético.

Tabela 15. Teor de água e resíduo nas amostras de glicerina

Tipo de Glicerina	% de Água nas amostras	% de resíduo a 300 °C
p.a	1,5	1,1
Loura	6,4	2,7
Destilada	3,0	2,6
Bidestilada	11,5	0

5.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Observa-se nos espectros de infravermelho as bandas características da glicerina (Figura 18). No entanto, esta técnica não possibilita a detecção de impurezas contidas na glicerina do biodiesel como, por exemplo, acroleína, que deveria ser detectada na glicerina destilada através da banda de C=O (1715 cm^{-1}) correspondente a aldeído. A Tabela 16 apresenta as absorções características da glicerina.

Tabela 16. Absorções características da glicerina p.a (Silverstein 2000).

Nº de onda (cm^{-1})		Modo Vibracional
Este trabalho	Referência	
3373	3550-3200	$\nu(\text{OH})$ de água
2936-2882	3000-2800	$\nu(\text{C-H})$
1658	1653	$\delta(\text{OH})$ de água
1460	1467-1378	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{O-H})$
1111	1109	$\nu(\text{C-O})$ de álcool secundário
1044	1050	$\nu(\text{C-O})$ de álcool primário
922	922-919	$\delta(\text{C-H})$
675-567	769-550	$\delta(\text{OH})$
490	<500	$\delta(\text{C-C})$

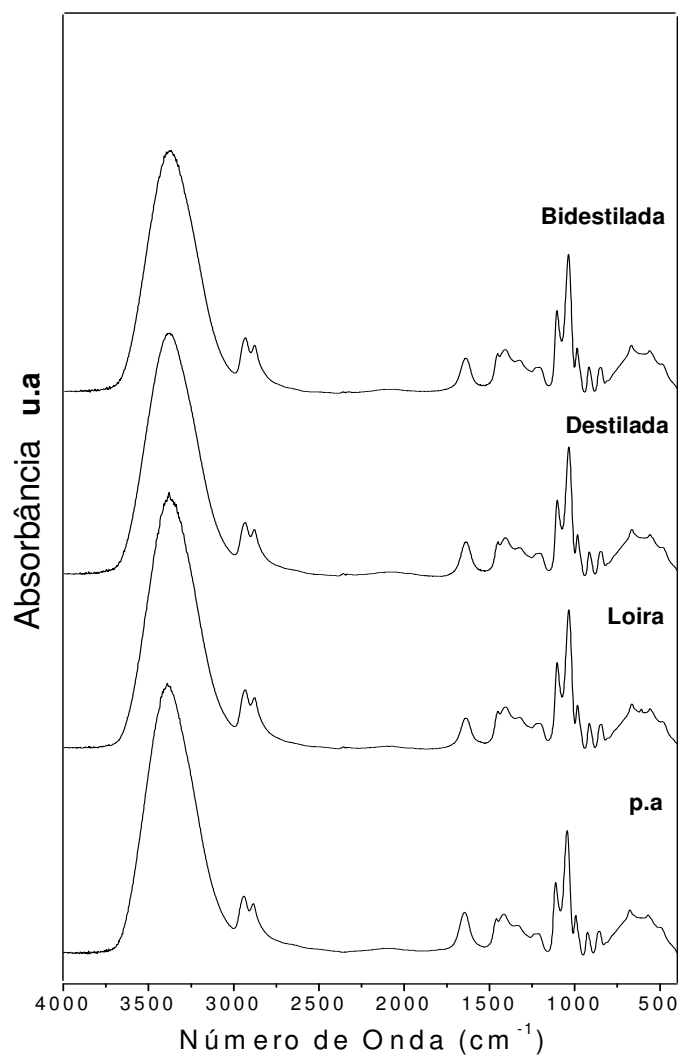


Figura 18. Espectro de infravermelho representativo dos vários tipos de glicerina.

5.2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN- ^1H)

Na Figura 19 estão expostos os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H para as amostras de glicerina p.a e do biodiesel. As amostras apresentaram sinais em 3,65 ppm (dd; 6Hz e 12Hz) e 3,55 ppm (dd; 6Hz e 12Hz) correspondente ao hidrogênio **a** e **c** respectivamente e 3,79 ppm referente ao hidrogênio **b** característicos da molécula de glicerina (Figura 19 ampliada) (Reda, Costa e Sossela, 2008).

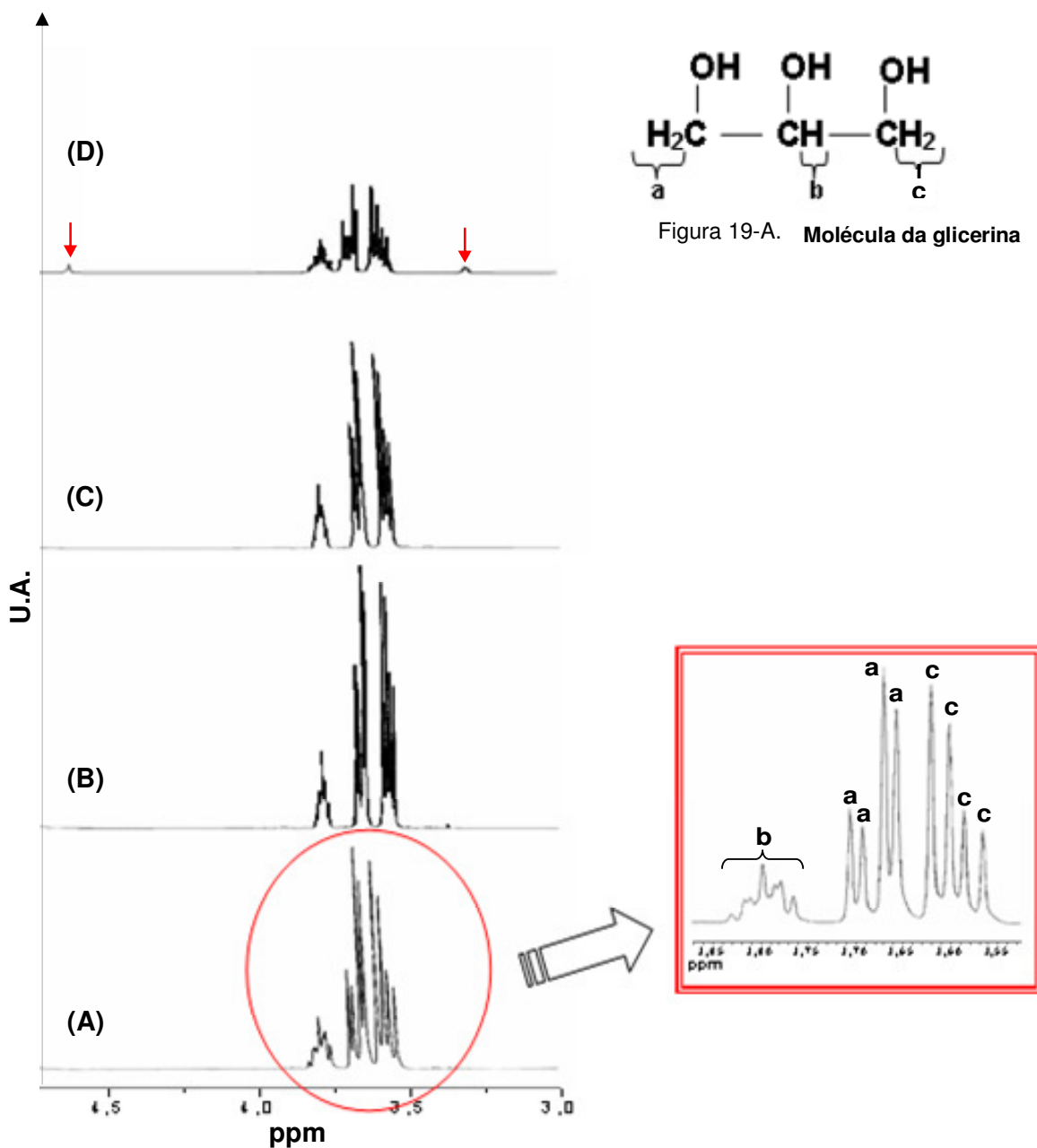


Figura 19. Espectro de RMN-¹H para as amostras de: A) glicerina p.a; B) glicerina loira; C) glicerina destilada; D) glicerina bidestilada

O espectro de RMN não apresentou os sinais entre 5 e 6 ppm correspondente a acroleína (propenal) derivado da desidratação da glicerina quando esta é aquecida a temperaturas superiores a 260 °C e pressão

ambiente. A acroleína pode ser produzida durante o processo de purificação (etapa de destilação) e é um aldeído bastante tóxico (Figura 20). Sinais em torno de 3,3 e 4,6 ppm indicam a presença de impurezas na glicerina bidestilada adquirida nesta etapa de purificação.

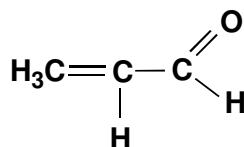
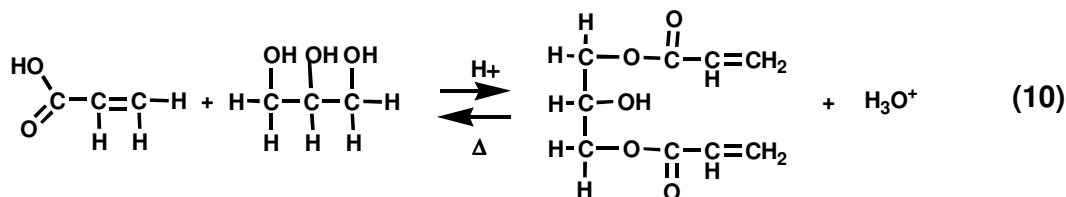


Figura 20. Estrutura da molécula de acroleína

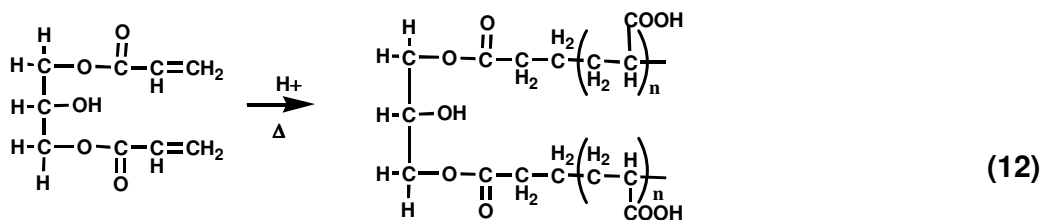
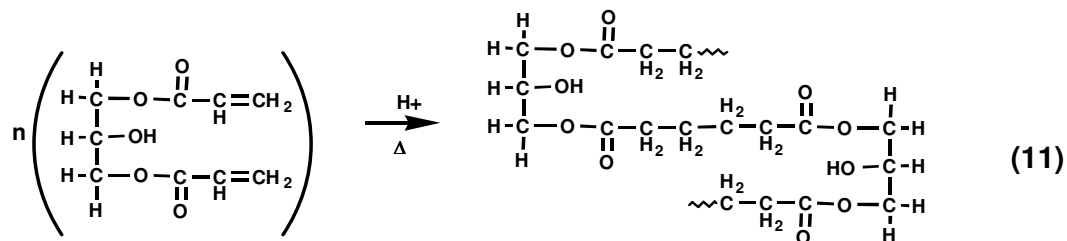
5.3 Reação de esterificação glicerina/ácido acrílico 1:2 em presença de H₂SO₄

Com o intuito de obter parâmetros reacionais para a preparação de um hidrogel da glicerina do biodiesel, testes com glicerina p.a e ácido acrílico foram realizados. É sabido que a reação de esterificação deve ser realizada preferencialmente na ausência de água, pois mesmo em pequenas quantidades pode interferir no equilíbrio da reação diminuindo o rendimento da mesma (Heinz e col, 1997). A Reação 10 apresenta a esterificação da glicerina com ácido acrílico na presença de ácido sulfúrico e calor.



Um aumento de viscosidade durante a reação foi observado em todos os sistemas. O aumento da viscosidade do sistema glicerina/ácido acrílico é esperado uma vez que a esterificação agrega moléculas de ácido acrílico à glicerina (Reação 11). Além da esterificação entre a molécula de glicerina e

ácido acrílico pode ocorrer ainda a polimerização entre as moléculas sintetizadas e/ou moléculas de ácido acrílico, que contribuem para o aumento da viscosidade. As Reações 11 e 12 apresentam, respectivamente, a polimerização entre as moléculas sintetizadas e a polimerização do ácido acrílico, tendo como partida a molécula sintetizada. Estas reações ocorrem simultaneamente no decorrer da síntese.



O provável mecanismo da reação de esterificação da glicerina com o ácido acrílico é apresentado na Figura 21. Deve-se ressaltar que a reação acontece principalmente nas hidroxilas primárias, uma vez que a hidroxila secundária é menos reativa (Loter e col., 2005).

Segundo Heinz e col (1997) para que as hidroxilas secundárias possam reagir são necessárias condições reacionais drásticas como, por exemplo, o borbulhamento de vapor de ácido clorídrico. No entanto, o cloro é um bom nucleófilo e pode participar da reação efetivamente produzindo compostos halogenados indesejáveis.

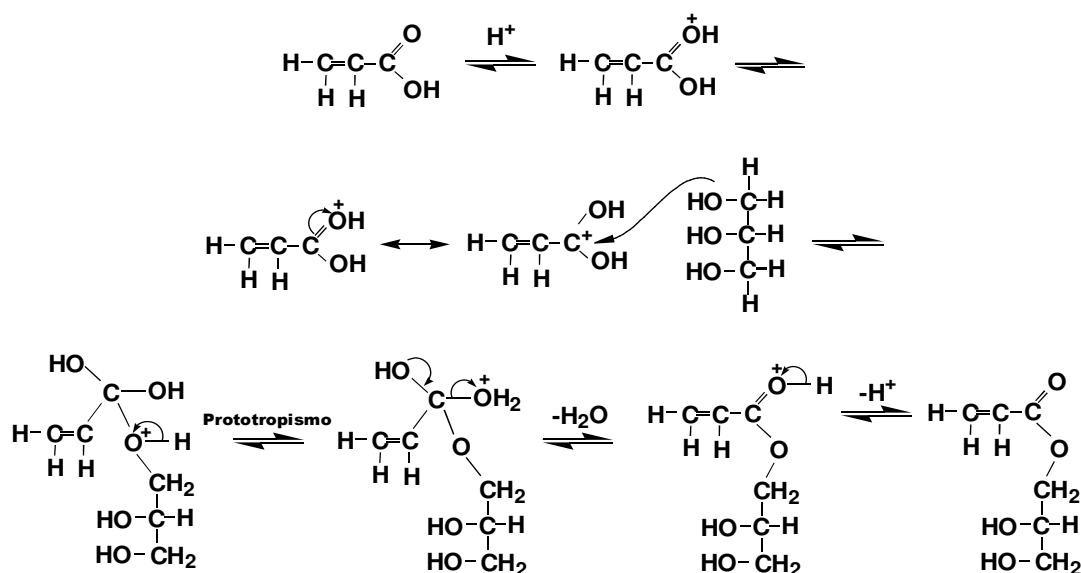


Figura 21. Mecanismo da reação de esterificação entre a glicerina e o ácido acrílico.

5.4 Reação de Esterificação com Glicerina de Pureza Analítica

5.4.1 REOLOGIA

Um estudo reológico foi realizado para avaliar o aumento da viscosidade com o tempo de reação. As Figuras 22 (A-D) apresentam a variação da viscosidade com o tempo de reação para os sistemas glicerina p.a/ácido acrílico na ausência e na presença de H_2SO_4 , à 60°C realizados a uma taxa de cisalhamento fixa de 200 s^{-1} . Observa-se que os sistemas com 10% de H_2SO_4 p.a (Figura 22-B) e 10% de H_2SO_4 5 mol/L (Figura 22-C) apresentaram maiores valores de viscosidade após 7 horas de reação. No entanto, a viscosidade para o produto da síntese realizada com 10% de H_2SO_4 5 mol/L é menor do que aquela da mistura reacional com catalisador de concentração equivalente 10% de H_2SO_4 p.a, provavelmente por ter uma taxa de hidrólise maior. Os demais sistemas, após 7 horas, possuem viscosidade

semelhante ao encontrado para a reação realizada na ausência de H_2SO_4 .

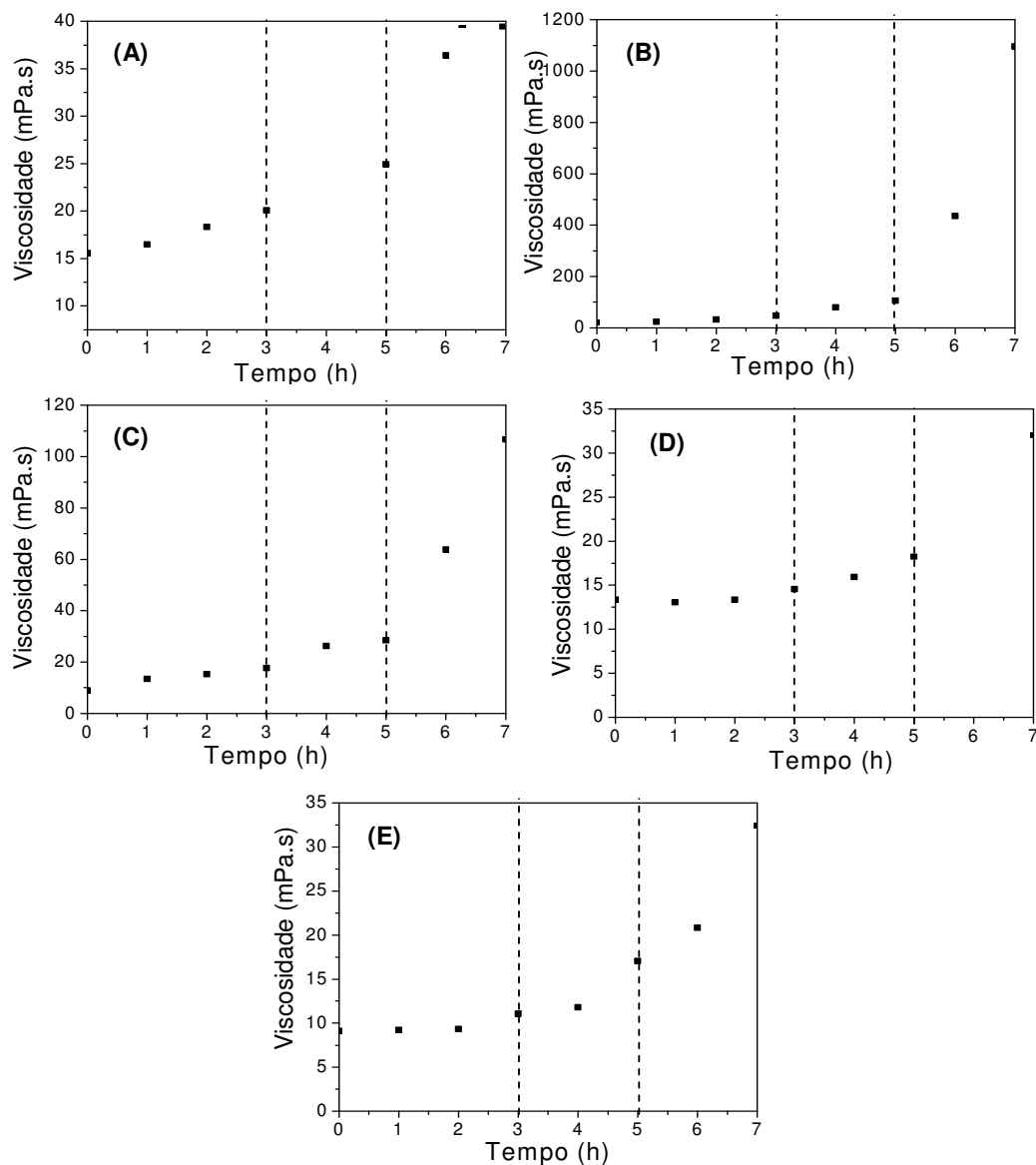


Figura 22. Gráficos de viscosidade *versus* tempo de reação dos sistemas glicerina p.a e ácido acrílico realizada a 60°C. A) ausência de H_2SO_4 , B) 10% de H_2SO_4 p.a, C) 10% de H_2SO_4 5 mol/L, D) 20% de H_2SO_4 5 mol/L, E) 40% de H_2SO_4 5 mol/L.

A Figura 23 apresenta a variação da viscosidade com o tempo de reação realizada a 70°C. Observa-se que o sistema de maior viscosidade ao final do período de 7 horas foi o de glicerina p.a/ácido acrílico com 10% de

H₂SO₄ p.a. (Figura 23-B). Os demais sistemas, em período equivalente, apresentaram viscosidade entre 35 a 75 mPa.s.

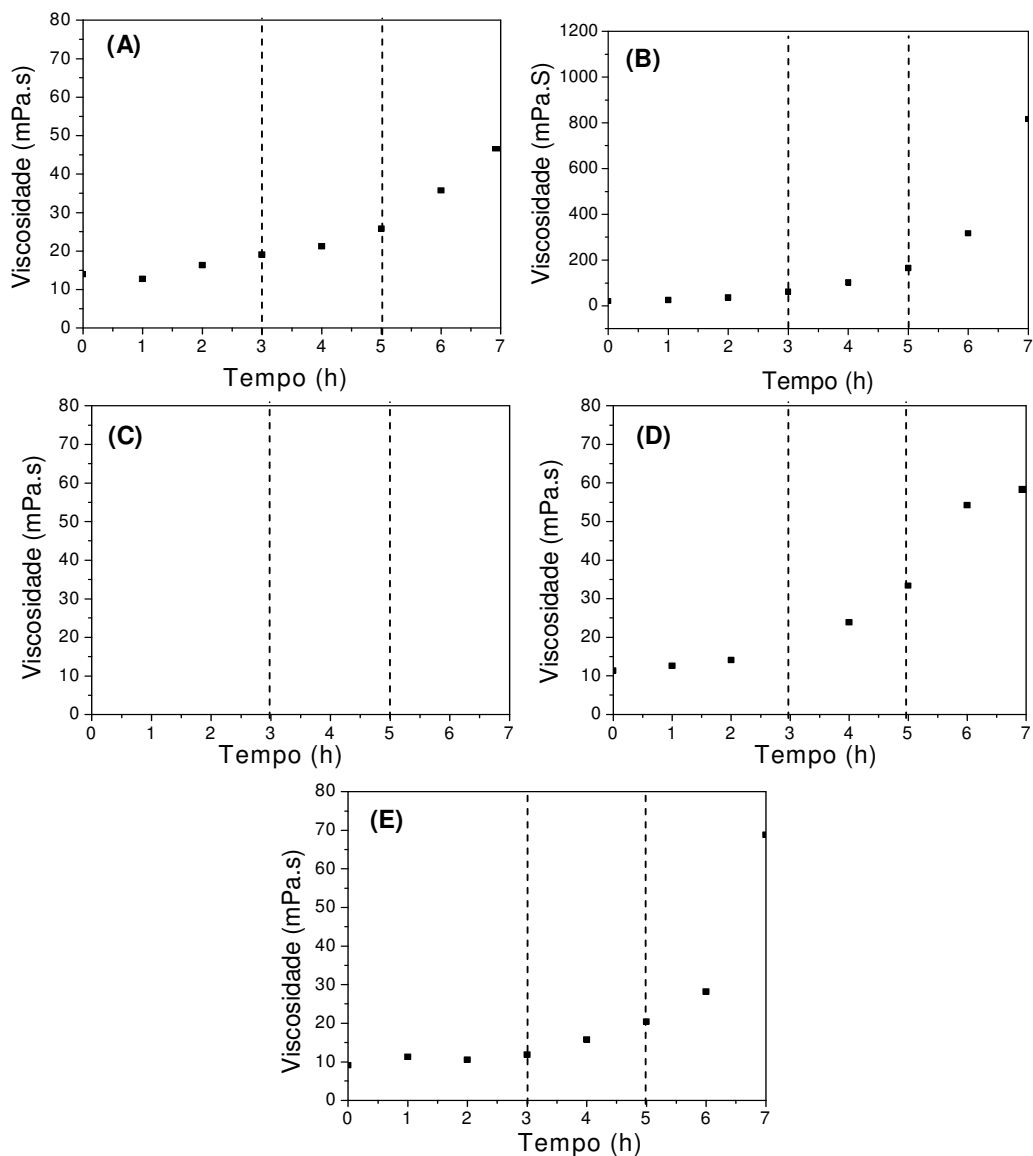


Figura 23. Gráficos de viscosidade *versus* tempo de reação de glicerina p.a e ácido acrílico realizada a 70°C. A) ausência de H₂SO₄, B) 10% de H₂SO₄ p.a., C) 10% de H₂SO₄ 5 mol/L, D) 20% de H₂SO₄ 5 mol/L, E) 40% de H₂SO₄ 5 mol/L.

O aumento da viscosidade das misturas reacionais referentes à formação do éster (agregação das moléculas de ácido acrílico à glicerina) se

dá entre 3 e 5 horas para as reações realizadas a 60 e 70 °C. Após este intervalo, a viscosidade aumenta rapidamente indicando polimerização das moléculas de ácido acrílico.

5.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros referentes aos reagentes iniciais estão apresentados na Figura 24 e suas absorções características estão listadas nas Tabelas 17 e 18.

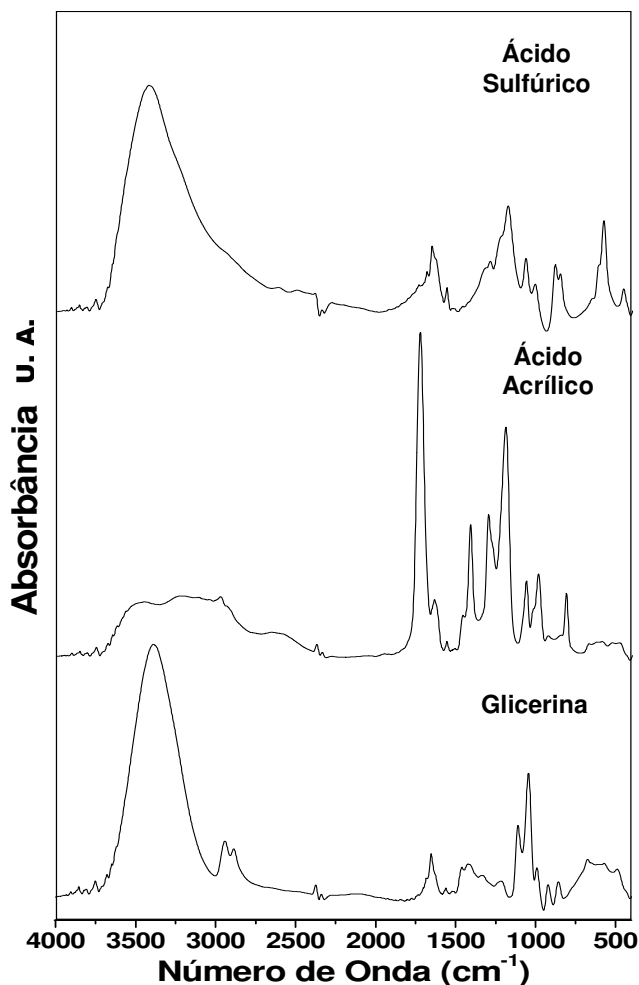


Figura 24. Espectros dos reagentes de partida da reação.

Tabela 17. Absorções características do H₂SO₄ (Silverstein 2000).

Nº de onda (cm ⁻¹)		Modo Vibracional
Este trabalho	Referência	
3420	-	v(OH) de água
1653	-	v(OH) de água
1558	1560	v (S=O)
1289	1300	v (S=O)
1177	1165	v (S=O)
1060	1150	δ (S=O)
1008	-	SO ₄ ⁻²
881-851	-	δ (S-O)
646	650	δ (S-O), v(OH) de água

Tabela 18. Absorções características do ácido acrílico p.a (Tanodekaew, 2004; Silverstein 2000).

Nº de Onda (cm ⁻¹)		Modo Vibracional
Este trabalho	Referência	
3451-2974	3300-2500	v(OH), v(CH)
1726	1710	v (C=O)
1653-1636	1650-1550	v (C=C)
1460	1440-1395	δ (CH ₂), δ (C-O-H), δ (=C-H)
1412	1413	δ (CH ₂), δ (C-O-H), δ (=C-H)
1298	1315-1280	v (C-O)
1190	-	v (C-O)
1062	1152	δ (C-H)
1043-1011	1100-1000	v (C-O)
986	995-985	δ (=C-H)
812	810	δ (=C-H)

A reação de esterificação da glicerina p.a/ácido acrílico foi acompanhada por FTIR. As Figuras 25-34 apresentam os espectros das amostras na presença de 10% de H₂SO₄ p.a., 10%, 20% e 40% mL de H₂SO₄ (5 mol/L) e na ausência de ácido sulfúrico nos intervalos de tempo 0, 1, 3, 5, 7 horas.

As absorções características dos sistemas glicerina/ácido acrílico estão listadas na Tabela 19. É importante salientar que as modificações de absorbância são relativas à banda de =CH₂ (995-985 cm⁻¹), que se apresentou sem modificações durante todo o período de reação.

Tabela 19. Absorções dos sistemas glicerina/ácido acrílico e ácido acrílico/H₂SO₄ (Tanodekaew, 2004; Silverstein 2000).

Nº de onda (cm ⁻¹)		Modo Vibracional	Origem
Este trabalho	Referência		
3373-3427	3289-3450	v(OH)	Ác. Acrílico, Ác. Sulfúrico e Glicerina
2957-2882	2963-2853	v _{as} (CH ₂)	Ác. Acrílico e Glicerina
1730-1714	1710	v (C=O)	Ác. Acrílico
1653-1636	1650-1550	v (C=C e H ₂ O)	Ác. Acrílico, água da solução de Ác. Sulfúrico e água de reação
1558	1560	v (S=O)	Ác. Sulfúrico
1458-1395	1456-1362	δ (CH ₂)	Ác. Acrílico e Glicerina
1294-1203	1300-1000	v (C-O-C), v (C-O)	Esterificação da mistura, Ác. acrílico
1067-1047	1150	δ (S=O)	Ác. Sulfúrico
1043-1011	1100-1000	v (C-O) de álcool	Glicerina
991-985	985	δ (=C-H)	Ác. Acrílico
881-851		δ (S-O)	Ác. Sulfúrico
816-811	810	δ (=C-H)	Ác. Acrílico

As Figuras de 25 a 29 apresentam os espectros das misturas reacionais realizadas a 60 °C.

A Figura 25 apresenta os espectros da glicerina/ácido acrílico na ausência de ácido sulfúrico em diferentes tempos de reação. Observa-se que a reação de esterificação não é efetivada mesmo após 7 horas, pois as bandas localizadas na região de 1203 a 1294 cm^{-1} , referentes ao grupamento C-O-C e aquela referente à C=O próxima a 1700 cm^{-1} , ambas de éster, não apresentaram mudança de intensidade. Tal resultado comprova a necessidade do uso do catalisador (H_2SO_4).

O sistema glicerina p.a/ácido acrílico na presença de ácido sulfúrico como catalisador nas concentrações de 10%, 20% e 40% (Figuras 26 a 29) apresentam o surgimento da banda em 1293 cm^{-1} e o crescimento da banda em 1203 cm^{-1} referente ao grupamento éster (C-O-C), sugerindo que a esterificação foi efetiva.

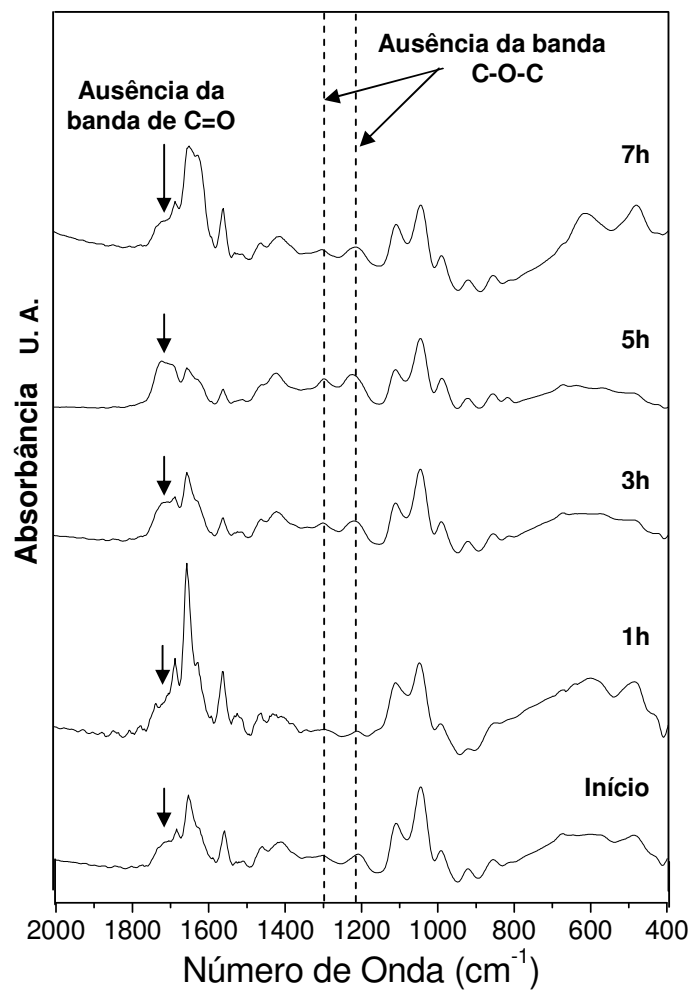


Figura 25. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C sem ácido sulfúrico.

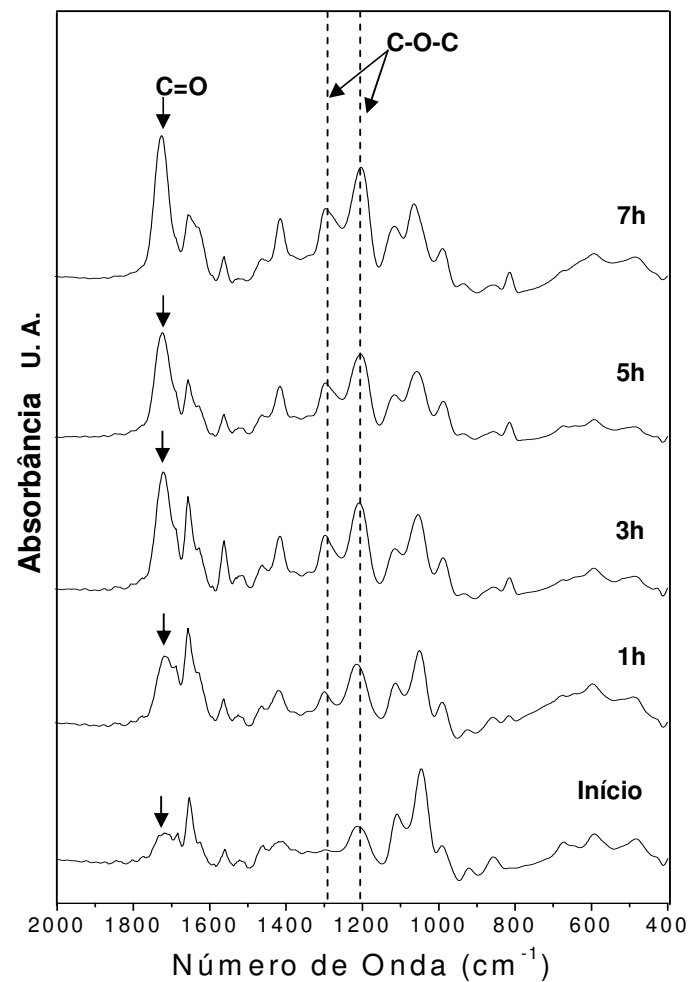


Figura 26. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de ácido sulfúrico 5 mol/L.

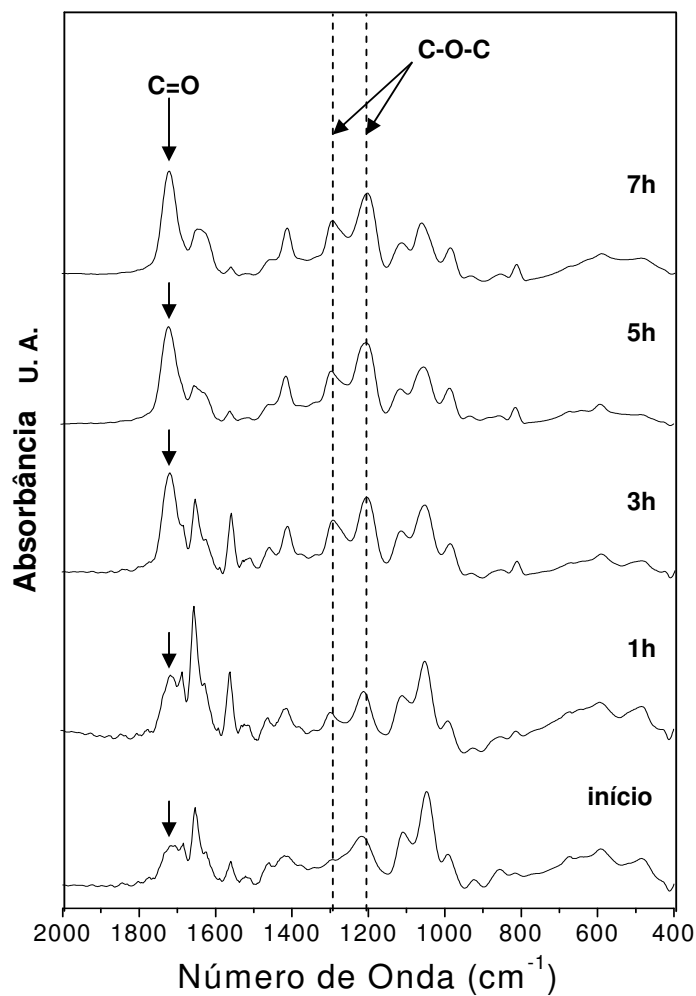


Figura 27. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de ácido sulfúrico p.a.

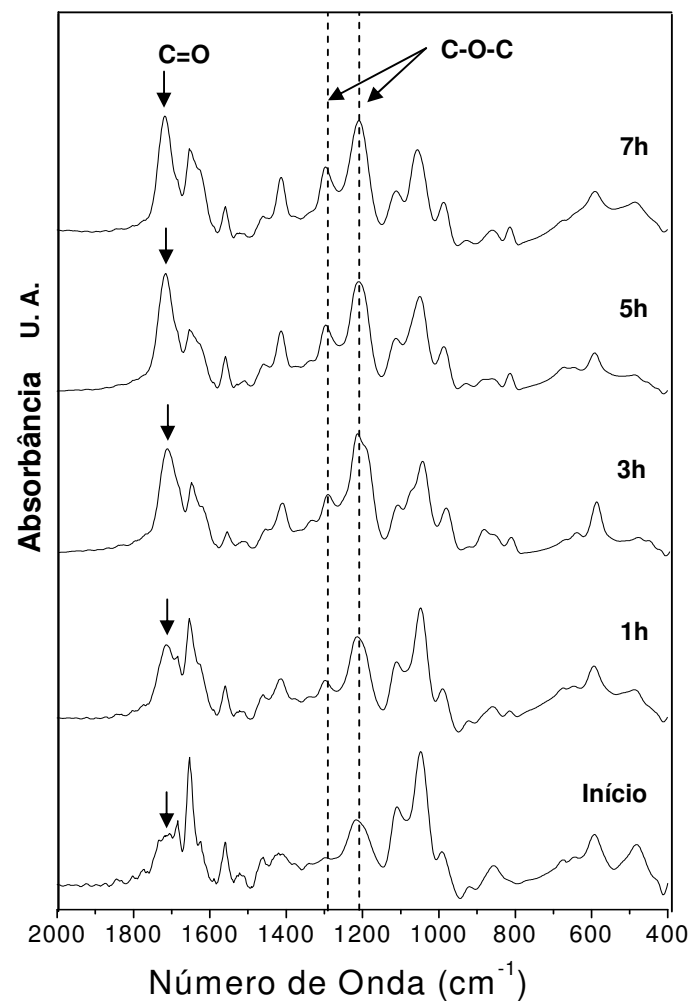


Figura 28. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 20% de ácido sulfúrico 5 mol/L.

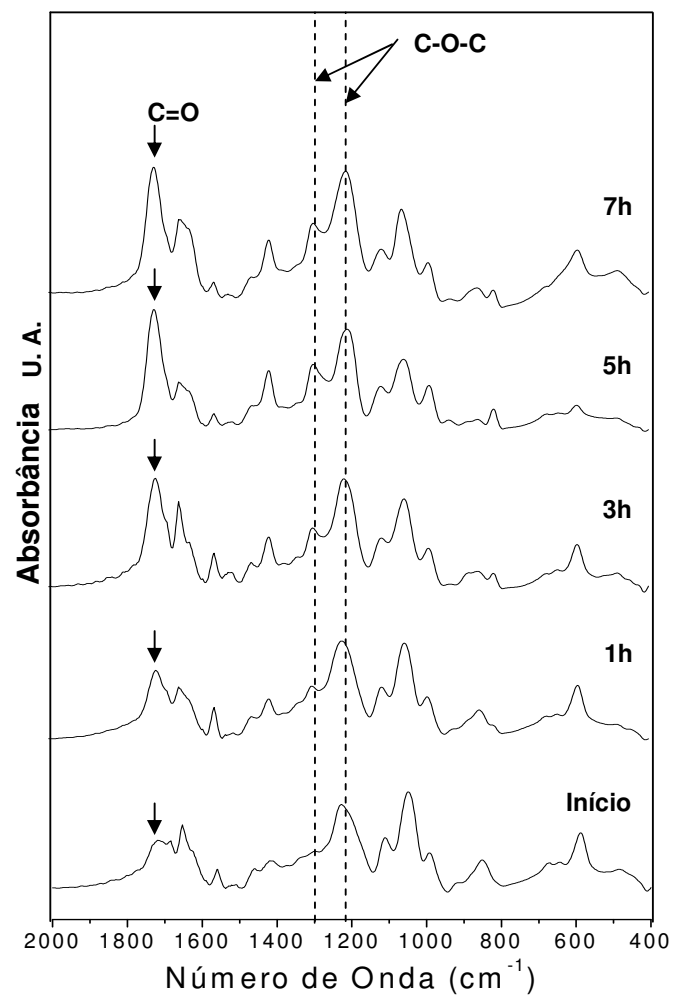


Figura 29. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 40% de ácido sulfúrico 5 mol/L.

As Figuras 30-34 apresentam os espectros de infravermelho relativos ao estudo cinético da reação entre a glicerina p.a/ácido acrílico realizadas a 70°C na presença e na ausência de H₂SO₄ no intervalo de tempo de 0, 1, 3, 5 e 7 horas de reação. As quantidades de H₂SO₄ utilizadas foram: 10% p.a, 10%, 20% e 40% de H₂SO₄ 5 mol/L. As absorbâncias foram corrigidas usando a banda de =CH₂ (995-985 cm⁻¹).

A Figura 30 indica que a reação de esterificação na ausência de ácido sulfúrico não é efetiva, mesmo com o aumento da temperatura de 60 para 70°C. O sistema glicerina p.a/ácido acrílico na presença de 10% de H₂SO₄ (5 mol/L) é mostrado na Figura 31. Verifica-se o surgimento da banda 1293 cm⁻¹ e o crescimento da banda 1203 cm⁻¹ referente ao grupamento éster.

O sistema apresentado na Figura 32 corresponde à cinética reacional realizada na presença de 10% de H₂SO₄ p.a. As bandas que caracterizam a esterificação (C=O e C-O) também são observadas para este sistema. A reação de esterificação parece ser bastante acentuada na ausência de H₂O, já que as bandas de C=O são mais intensas do que as bandas de C=O apresentadas para o sistema 10% de H₂SO₄ (5 mol/L), indicando uma melhor condição de esterificação.

Os espectros da mistura reacional com 20% de ácido sulfúrico 5 mol/L realizados a 70°C (Figura 33) mostram o aumento das bandas 1293 cm⁻¹ e 1203 cm⁻¹, características do estiramento C-O-C. No entanto, a banda de C=O em 1720 cm⁻¹ apresenta-se diminuída em todos os intervalos de tempo em relação aos demais sistemas realizados a 70°C. Isto pode ser indício de que estas condições reacionais não são adequadas para a esterificação.

A Figura 34 apresenta a cinética da reação glicerina p.a/ ácido acrílico na presença de 40% de H₂SO₄ 5 mol/L e temperatura de 70°C. Observa-se a presença da banda de C-O-C (1203 e 1293 cm⁻¹). A banda de C-O em 1203 cm⁻¹ apresenta-se mais intensa após o intervalo de 3 horas reacionais. Observa-se também que a banda de C=O no intervalo de 3 horas reacionais apresenta-se com pouca intensidade se comparada aos sistemas das Figuras 31 e 32.

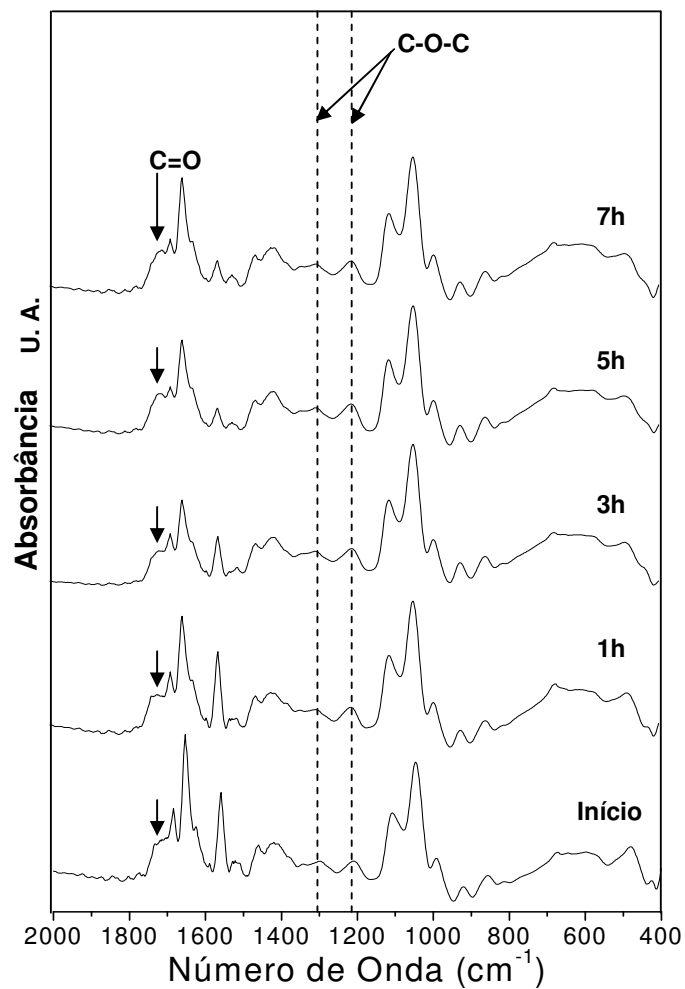


Figura 30. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C sem de ácido sulfúrico.

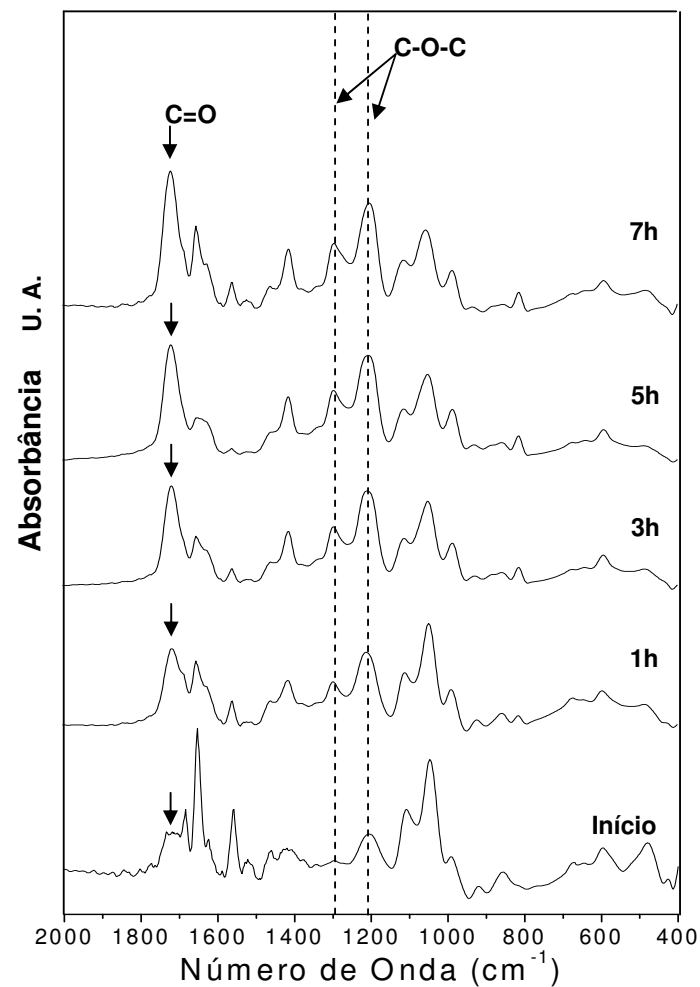


Figura 31. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de ácido sulfúrico 5 mol/L

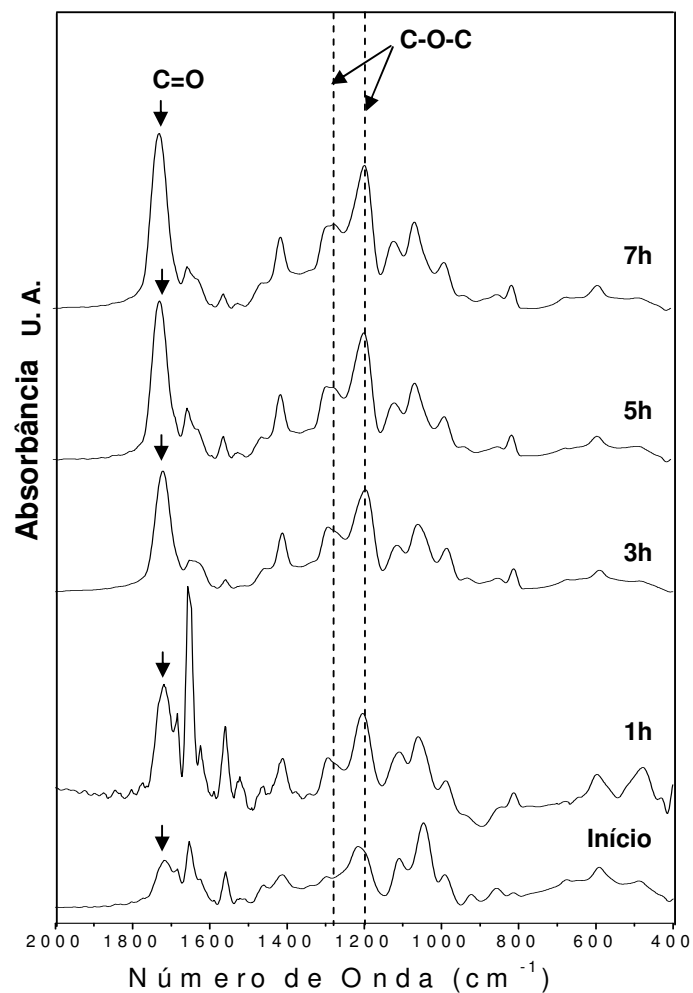


Figura 32. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de ácido sulfúrico p.a.

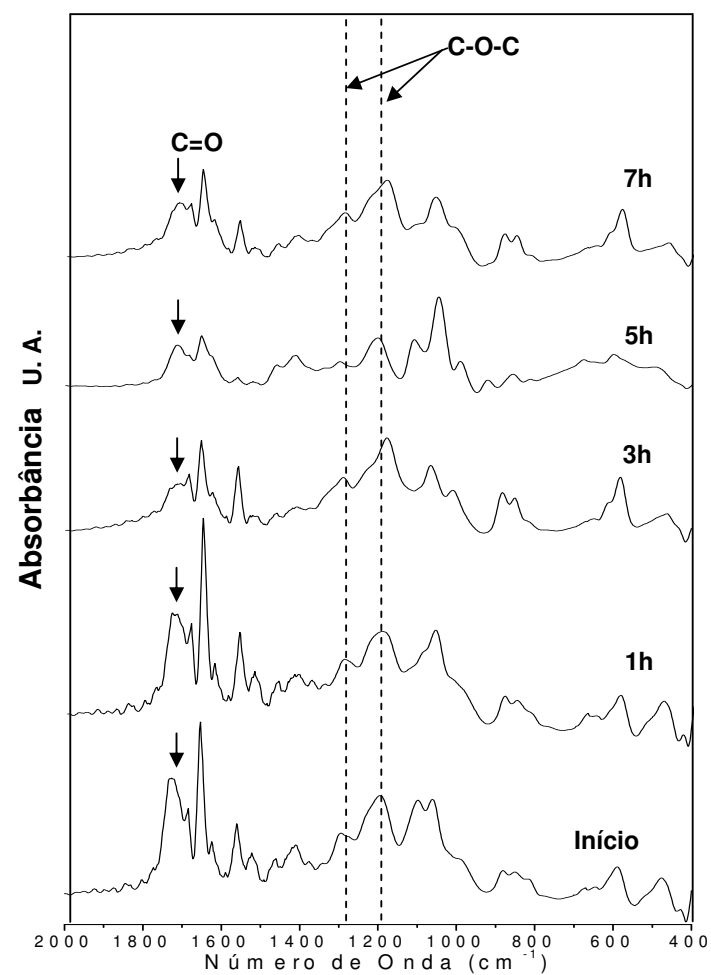


Figura 33. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 20% de ácido sulfúrico 5 mol/L.

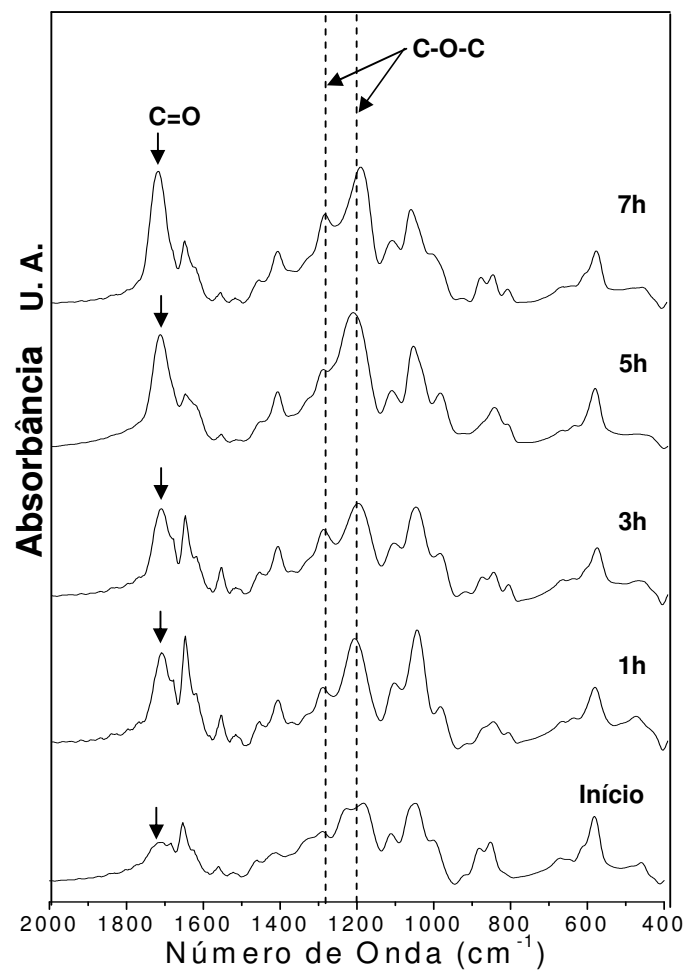


Figura 34. Cinética reacional glicerina p.a/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 40% de ácido sulfúrico 5 mol/L.

5.4.3 ABSORBÂNCIA RELATIVA

As Figuras 35 e 36 apresentam as absorvâncias relativas dos sistemas realizados a 60°C e a 70°C. Os valores de absorvância relativa foram encontrados através da razão entre a banda 1203 cm⁻¹ de C-O-C e a banda localizada na região de 995-985 cm⁻¹ de =CH₂.

A) Sistemas com glicerina p.a realizados a 60°C

Analisando a Figura 35, observa-se que na reação de glicerina p.a e ácido acrílico, realizada a temperatura de 60°C, os melhores valores de absorvância relativa estão entre 3 a 5 horas reacionais, indicando serem estes os melhores resultados para a esterificação. A absorvância do sistema glicerina p.a/ácido acrílico/10% H₂SO₄ p.a tem valores crescentes mesmo após 5 horas reacionais. Além disso, após este intervalo de tempo o sistema apresenta um aumento de viscosidade acentuada, característico de polimerização.

O sistema glicerina p.a/ácido acrílico/10% H₂SO₄ (5 mol/L) à 60°C apresentou absorvâncias relativas muito baixas, provavelmente devido a presença de água de solução no sistema, que pode ter aumentado a hidrólise (reação inversa à esterificação). Os sistemas glicerina/ácido acrílico/20% H₂SO₄ 5 mol/L e sistemas glicerina/ácido acrílico/40% H₂SO₄ 5 mol/L realizados a 60°C possuem absorvâncias relativas bem próximas. A absorvância obtida com 5 horas de reação do sistema com 20% de H₂SO₄ (5 mol/L) é um pouco maior do que a observada para o sistema com 40% de H₂SO₄ (5 mol/L).

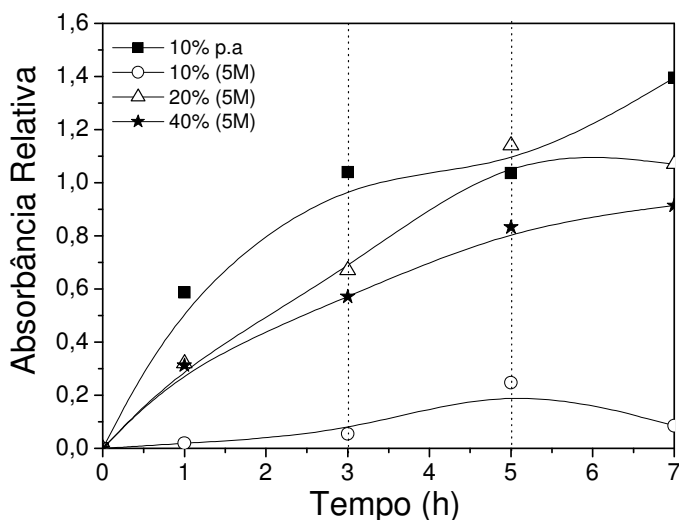


Figura 35. Absorbância relativa dos sistemas glicerina p.a/Ac. acrílico a 60 °C.

B) Sistemas com glicerina p.a realizados a 70 °C

As absorbâncias relativas para os sistemas realizados a 70 °C são mostradas na Figura 36. Observa-se que o sistema a 70 °C também apresentam valores intensos de absorbância relativa entre 3 e 5 horas de reação. Os sistemas glicerina p.a/ácido acrílico/10% H_2SO_4 p.a e glicerina p.a/ácido acrílico/10% H_2SO_4 5 mol/L possuem os melhores valores de absorbância neste intervalo de tempo.

O sistema com 10% de H_2SO_4 p.a a 70 °C (Figura 36), assim como o sistema 10% de H_2SO_4 p.a realizado a 60 °C (Figura 35), também apresenta crescimento de absorbância após 5 horas reacionais, aumento da viscosidade.

A curva de absorbância relativa do sistema com 20% de H_2SO_4 5 mol/L na temperatura de 70 °C não apresentou bom comportamento. Isso já era esperado, uma vez que o crescimento da banda de C=O de éster não foi observada nos espectros de Infravermelho (Figura 33) em nenhum dos intervalos de tempo.

O sistema com 40% de H_2SO_4 (5 mol/L) apresenta valores de absorbância relativas mais baixos do que os observados pelos sistemas com 10% H_2SO_4 p.a e 10% H_2SO_4 (5 mol/L), indicando que esta concentração de

catalisador e temperatura de 70 °C não são condições propícias.

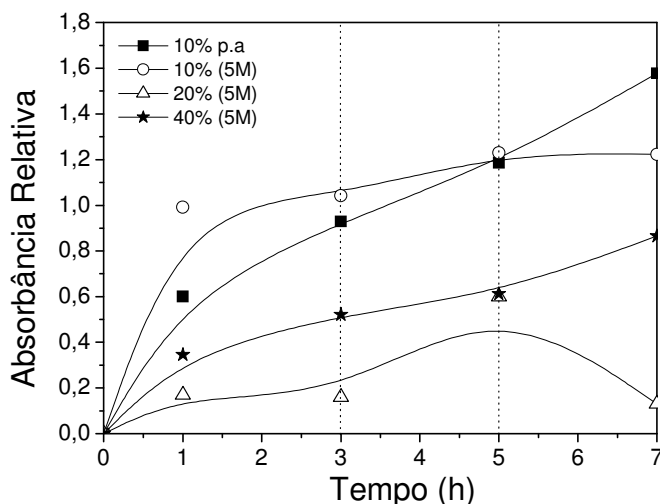


Figura 36. Absorbância relativa dos sistemas glicerina p.a/Ac. acrílico a 70 °C.

5.4.4 RENDIMENTO

A Tabela 20 apresenta os valores em percentagem obtidos para glicerina livre pelo método volumétrico do ácido periódico na mistura reacional no início e após 3 horas. Os rendimentos dos ésteres foram obtidos pela subtração dos valores de glicerina livre no início da reação e após 3 horas.

Observa-se na Tabela 21 baixos valores do rendimento. Estes baixos valores de rendimento podem ser devido à presença de umidade dos reagentes iniciais, a qual desencadeia a reação de hidrólise e à baixa temperatura usada na reação, pelo fato de o ácido acrílico polimerizar facilmente a temperaturas superiores a 70 °C. Outro motivo é o fato de a ligação dupla do ácido acrílico estar em ressonância, o que diminui a força do ácido e conseqüentemente induz menores rendimentos.

Tabela 20. Valores em percentagem do teor de glicerina livre de pureza analítica na mistura reacional

Tipo de Glicerina	Início (GL.%)	3 h 60°C (GL.%)	3 h 70°C (GL.%)
p.a	33,9	11,7	9,2

A Tabela 21 apresenta os valores dos ésteres das gliceras p.a usando 10% de ácido sulfúrico p.a nas temperaturas de 60 e 70°C

Tabela 21. Rendimentos dos ésteres de glicerina p.a obtidos a 60 e a 70°C

Tipo de Glicerina	Rendimento do Éster (60°C)	Rendimento do Éster (70°C)
p.a	22,2	24,7

Observa-se que os rendimentos para os ésteres obtidos a 70°C são relativamente maiores do que os observados a 60°C. No entanto, o aumento da temperatura induz a homopolimerização do ácido acrílico, ocorrendo algumas vezes geleificação que dificulta a análise.

5.4.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foram usadas no monitoramento da reação de esterificação para os sistemas glicerina/ácido acrílico com 10% de H_2SO_4 p.a nas temperaturas de 60 e 70°C com 5 horas de reação (Figuras 37 e 38).

Os espectros das Figuras 37 e 38 apresentam sinais característicos de $-\text{CH}_2-\text{O}$ em 63 ppm, referentes ao carbono primário da glicerina que não reagiu, $-\text{CH}-\text{O}$ em 72 ppm referente ao carbono secundário ligado a OH do composto formado ou da glicerina livre, $\text{C}=\text{C}$ em 133 e 128 ppm de carbono vinílico do composto formado ou do ácido acrílico que não reagiu, $\text{C}=\text{O}$ em 176 ppm do ácido acrílico livre e $\text{C}=\text{O}$ em 170 ppm do éster formado (Tanodekaew, 2004; Dijk-Wolthuis, 1997). A presença de sinais de carbono primário ligado a OH em

63 ppm, proveniente da glicerina, e C=O em 176 ppm, proveniente do ácido acrílico, mostra que a reação não foi completa.

A Tabela 22 apresenta os sinais característicos de RMN-¹³C envolvidos na síntese do éster.

Tabela 22. Principais sinais característicos

Sinal em ppm*	Grupo Funcional	Origem
63	-CH ₂ -O	Glicerina
72	-(-CH)-O	Glicerina
134	CH ₂ =	Ácido Acrílico
128	-CH=	Ácido Acrílico
176	-COOH	Ácido Acrílico
170**	-COO-R	Éster

*Dados retirados de espectros de reagentes de pureza analítica, ** Dado retirado dos ésteres com 5 h reacionais.

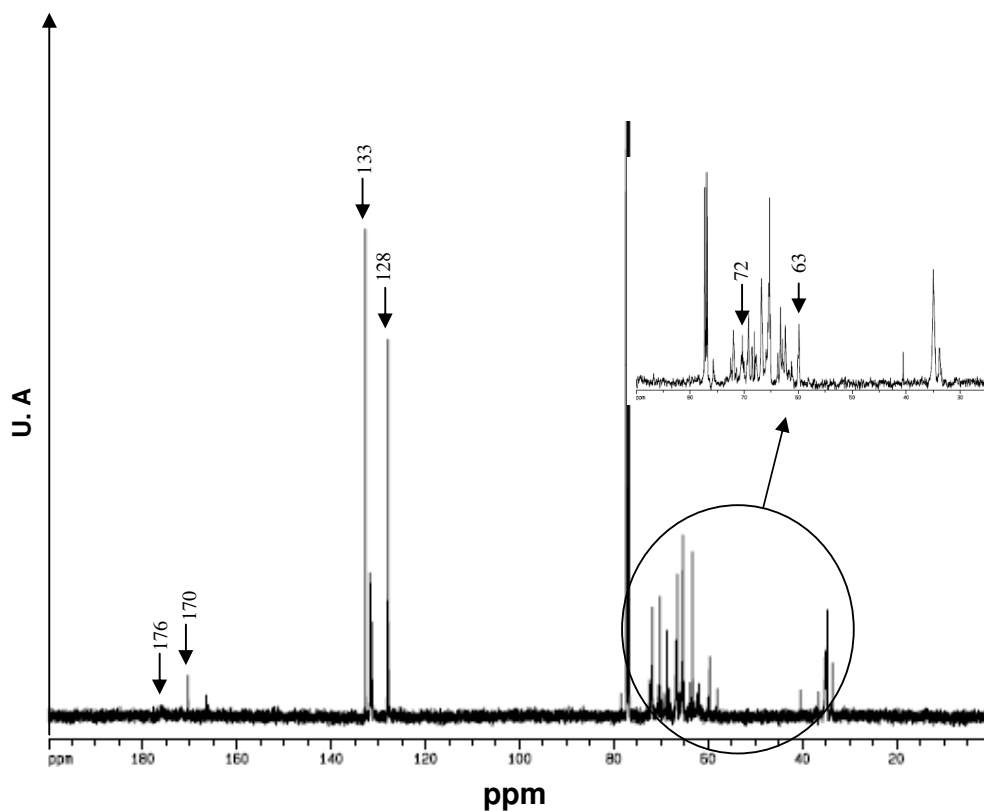


Figura 37. Espectro de RMN-¹³C do éster sintetizado a 60°C com 5 h.

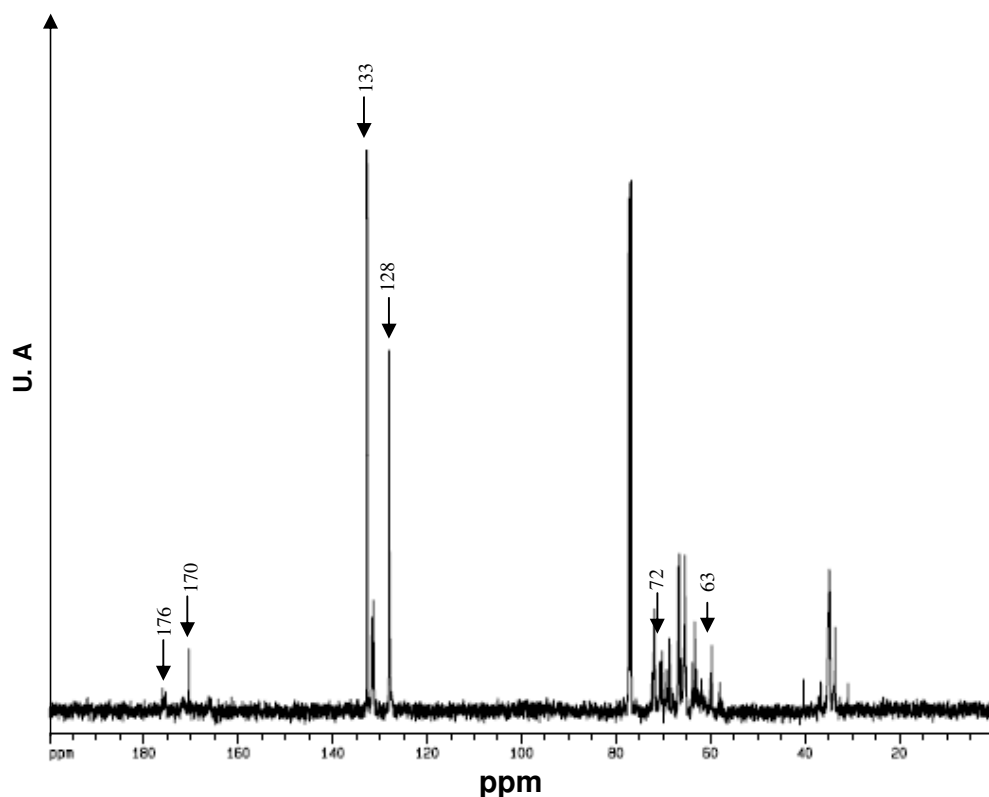


Figura 38. Espectro de RMN-¹³C do éster sintetizado a 70 °C com 5 h.

5.5 Sínteses dos Hidrogéis com Glicerina de Pureza Analítica

Foram sintetizados hidrogéis com ésteres obtidos com glicerina de grau p.a. e ácido acrílico com tempo de esterificação de 3 horas usando as proporções apresentadas na Tabela 8, com objetivo de estudar o comportamento da glicerina derivada do biodiesel nestes géis. Os hidrogéis foram sintetizados à temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio.

5.5.1 CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGEIS

Os hidrogéis sintetizados apresentam-se como materiais rígidos e quebradiços. Após lavagem com água para a retirada de monômeros residuais e secagem em estufa, eles apresentam-se em forma de grânulos rígidos. Ao intumescerem, eles apresentam aspecto gelatinoso, com pouca absorção de água, como pode ser verificado pelos resultados da cinética de intumescimento. A Figura 39 apresenta o hidrogel do éster sintetizado a 60°C de glicerina p.a/ácido acrílico.



Figura 39. Hidrogel do éster de glicerina p.a/ácido acrílico: A) Seco; B) Intumescido.

5.5.2 Cinética de absorção de água

A Figura 40 (A-B) apresenta os dados do estudo cinético da absorção de água com os hidrogéis obtidos de ésteres de glicerina/ácido acrílico com 10% de H_2SO_4 p.a, nas temperaturas de reação de 60 e 70°C e 0,1 mol% de iniciador persulfato de potássio (KPS) e N,N'-metilenobisacrilamida (MBA). Observa-se que os géis possuem absorção máxima de água em torno de 15 vezes e atingem o equilíbrio com tempo máximo de 4 min. Os géis sintetizados apresentam grande quantidade de reticulador, tornando a estrutura quebradiça e com pouca capacidade de absorção.

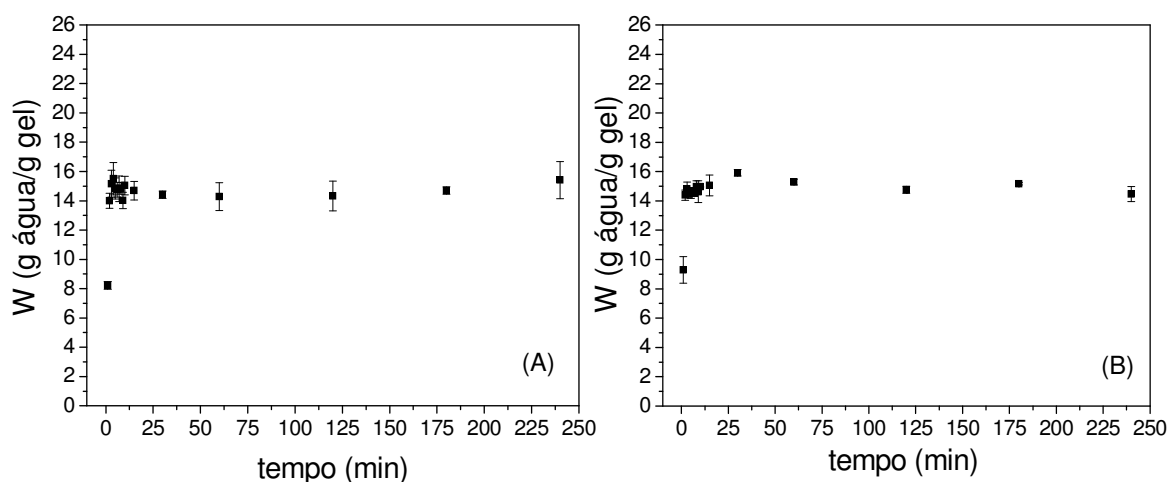


Figura 40. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,1 mol% e MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Para observar a influência da ação do reticulador no grau de absorção de água pelos géis formados com os ésteres, glicerina p.a/ácido acrílico com 10% H_2SO_4 p.a obtidos a 60 e 70°C, a quantidade de reticulante (MBA) foi reduzida pela metade (0,05 mol%) e os gráficos da cinética de intumescimento são apresentados na Figura 41 (A-B). Observa-se que a redução de 50% do reticulador possibilita a absorção de 1,5 vezes mais água para o gel formado a 60°C (Figura 40-A). A redução de 50% do reticulante para o gel formado com o éster glicerina/ácido acrílico com 10% de H_2SO_4 p.a realizado a 70°C (Figura 40-B), não alterou a absorção de água, provavelmente devido ao nível de reticulação já existente no éster provocado pela temperatura. Os géis sintetizados com 0,05 mol% de MBA mantiveram a rápida absorção. Em torno de 5 minutos eles já alcançaram o máximo de W.

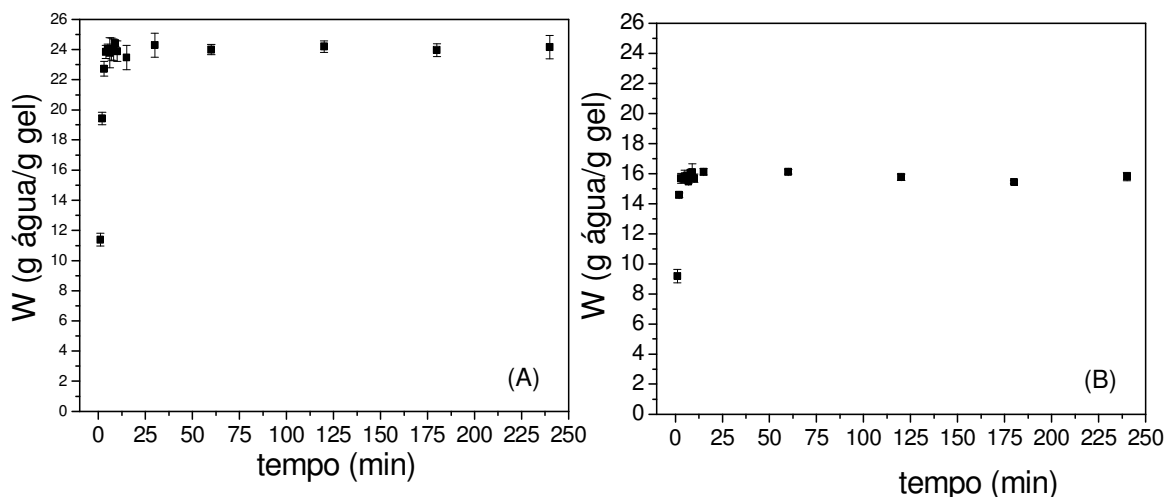


Figura 41. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,05 mol % de MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Continuando o estudo do efeito da reticulação sobre a capacidade de absorção de água nos géis dos ésteres com glicerina de pureza analítica, hidrogéis foram sintetizados na ausência de N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), porém usando quantidade de persulfato de potássio (KPS) variando de 0,1 mol % a 0,075 mol % (Figura 42 A-B e Figura 43 A-B).

Os géis formados sem MBA e 0,1 mol % de KPS (Figura 42 A-B) apresentaram grau de absorção de água menor que os observados para os géis formados com 0,05 mol % de MBA (Figura 41 A-B). O gel formado com o éster sintetizado a 70°C apresentou intumescimento ainda menor que o observado para o gel com o mesmo éster usando 0,05 mol % de MBA (Figura 41-B) confirmando a ação do aumento da reticulação devido a temperatura durante a síntese deste éster e conseqüentemente diminuição da absorção de água pelo gel.

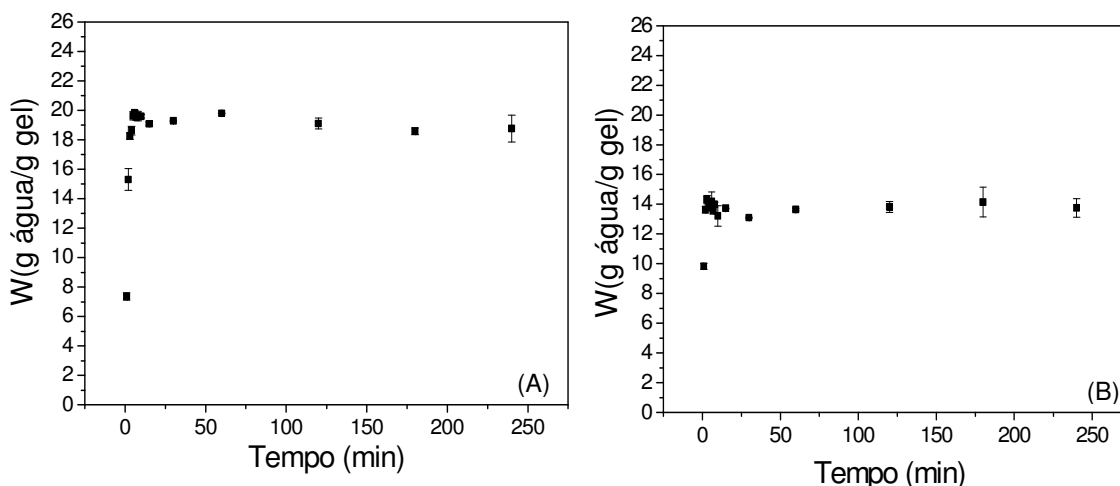


Figura 42. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS sem MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

A Figura 43 A-B mostra as cinéticas de absorção de água para os géis formados com ésteres de glicerina/ácido acrílico com 10% H_2SO_4 p.a obtidos a 60 e 70°C na ausência de MBA e 0,075 mol % de iniciador KPS.

Comparando as Figuras 41 A-B com a 43 A-B observa-se que os géis formados sem MBA mesmo com redução de iniciador de 0,1 mol % para 0,075 mol % não tiveram seu grau de absorção de água melhorado. Quando se compara as cinéticas de intumescimentos dos géis sem MBA e 0,1 mol % e 0,075 mol % de KPS realizados com ésteres de glicerina p.a/ácido acrílico/ H_2SO_4 /60°C (Figuras 42 A e 43 A) observa-se que o gel com menos iniciador(KPS) tem sua capacidade de absorver água melhorada em relação ao gel com maior quantidade de reticulador.

A cinética de intumescimento para o gel formado com o éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% H_2SO_4 p.a obtidos a 70°C na ausência de MBA e com 0,075 mol % de KPS (Figura 43 B) mostra valores de intumescimento ainda menores que os géis com 0,05 mol % de MBS (Figura 41 B) e 0,1 mol % de KPS e sem MBA (Figura 42 B) utilizando o mesmo éster.

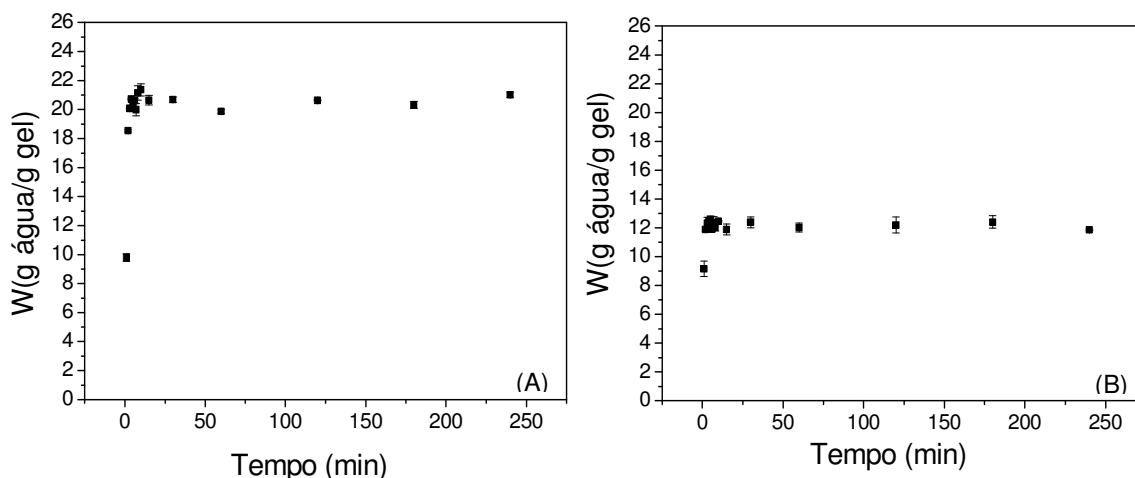


Figura 43. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,075 mol % de KPS sem MBA e os ésteres glicerina p.a/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Analisando as Figuras 40 a 43 pode-se observar que o gel de melhor absorção foi o formado com o éster glicerina p.a/ácido acrílico/10% H_2SO_4 p.a obtidos a 60°C e 0,05 mol % MBA (Figura 40 A).

Géis sintetizados sem MBA com redução das quantidades de iniciador tiveram a capacidade de absorver água diminuída mesmo que para o gel formado com 0,075 mol % de KPS quando comparados com o gel do éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% H_2SO_4 obtidos a 60°C e 0,05 mol % MBA (Figura 41 A).

A redução da absorção é ainda mais drástica para os géis formados com 0,1 e 0,075 mol% de KPS e ésteres sintetizados a 70°C.

A Tabela 23 apresenta o tempo e o intumescimento máximo ($W_{máx}$) para os géis sintetizados com ésteres de glicerina p.a.

Tabela 23. Tempo e $W_{\text{máx}}$ para os géis de ésteres de glicerina p.a.

Temperatura de esterificação (°C)	Concentração dos reagentes [MBA]/[KPS]/[TEMED]	Tempo p/a $W_{\text{máx}}$ (min)	$W_{\text{máx}}$. g H ₂ O/g Gel
60	0,1/0,1/0,1	4	14,8
	0,05/0,1/0,1	5	24,0
	Ausência /0,1/0,1	6	19,8
	Ausência/0,075/0,075	4	20,7
70	0,1/0,1/0,1	3	14,7
	0,05/0,1/0,1	6	15,8
	Ausência /0,1/0,1	3	14,1
	Ausência/0,075/0,075	5	12,6

5.5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS GÉIS

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho para os géis sintetizados com os ésteres de glicerina p.a. nas temperaturas de 60 e 70°C. Observa-se a presença das bandas em 1726 cm⁻¹ de C=O 1203 cm⁻¹ e 1298 cm⁻¹ de C-O-C (---) características do éster glicerina/ácido acrílico e as bandas em 1661 cm⁻¹ de C=C (↓) e 1548 cm⁻¹ de NH (●) que são referentes à MBA e ao TEMED.

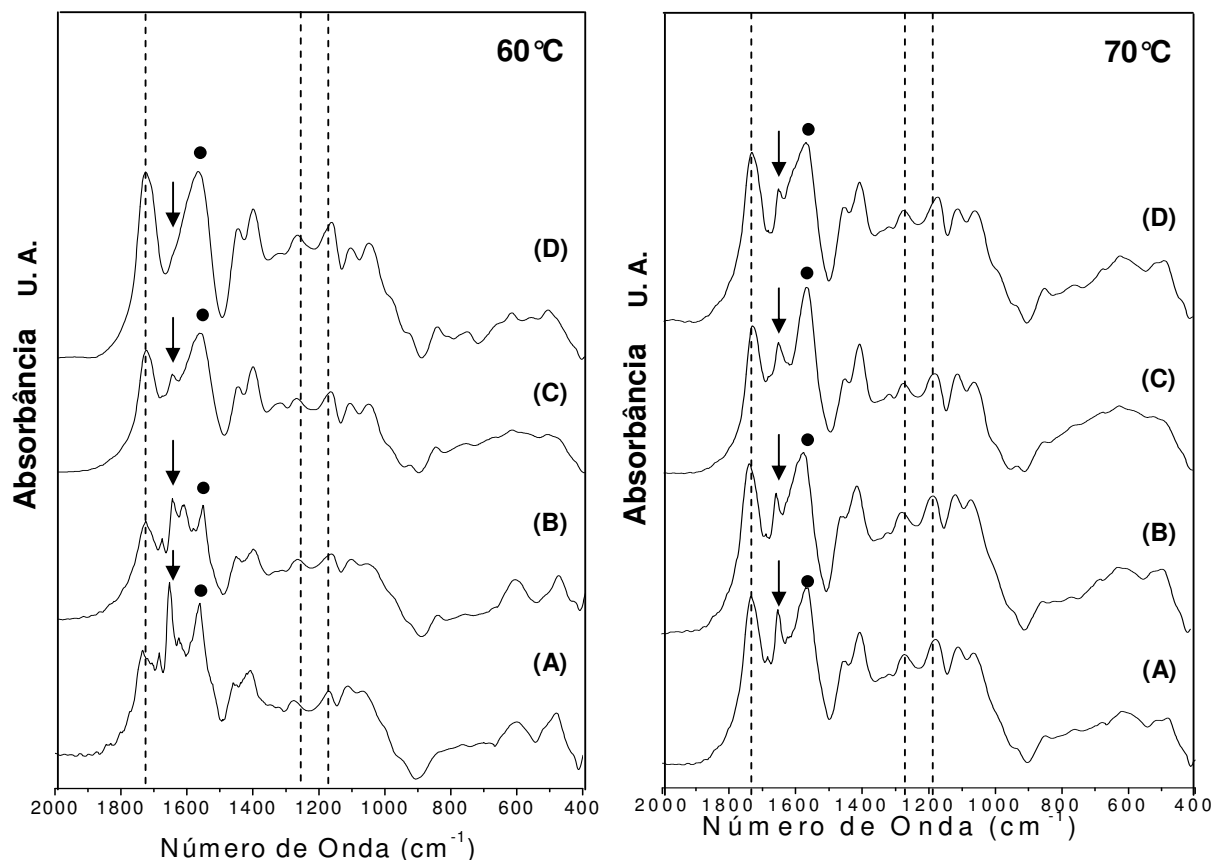


Figura 44. Espectros de infravermelho para os géis sintetizados com ésteres de glicerina p.a e ácido acrílico nas temperaturas de 60°C e 70°C. A) 0,1 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1 mol % de TEMED; B) 0,05 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1 mol % de TEMED; C) 0,1 mol % de KPS e 0,1 mol % de TEMED; D) 0,075 mol % de KPS e 0,075 mol % de TEMED.

5.6 Reação de Esterificação com Glicerina Derivada do Biodiesel

5.6.1 REOLOGIA

As Figuras 45 e 46 mostram o comportamento da viscosidade dos sistemas realizados com glicerina do biodiesel com o tempo de reação para a taxa de cisalhamento de 200 s⁻¹.

Na Figura 45 estão os resultados de viscosidade obtidos para os sistemas glicerina do biodiesel/ácido acrílico na presença de 10% de H_2SO_4 , a $60^\circ C$. Observa-se que o sistema com a glicerina loira (Figura 45-A) apresenta viscosidade inicial maior que o sistema com a glicerina destilada (Figura 45-B) e bidestilada (Figura 45-C). Analisando os valores obtidos de viscosidades para os sistemas a $60^\circ C$ verifica-se um aumento da viscosidade após o intervalo de 4 horas, indicando possíveis polimerizações das moléculas envolvidas no processo após este intervalo de tempo.

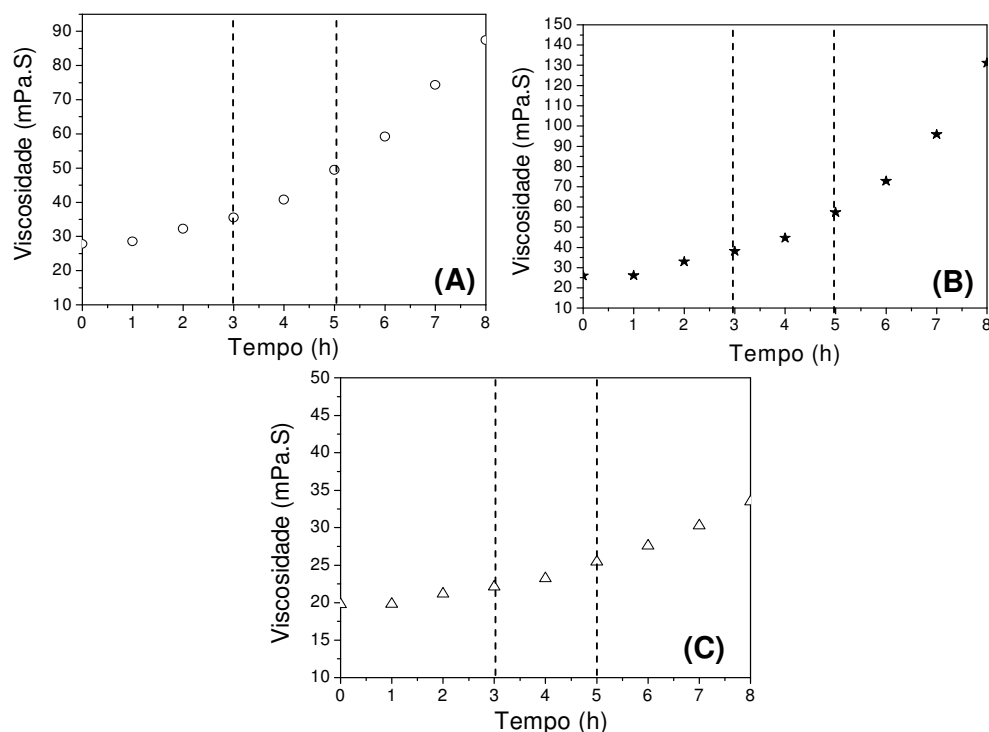


Figura 45. Gráficos de viscosidade *versus* tempo de reação dos sistemas glicerina do biodiesel e ácido acrílico realizados com 10% de H_2SO_4 e temperatura de $60^\circ C$. A) loira, B) destilada, C) bidestilada.

A Figura 46 apresenta o comportamento da viscosidade com o aumento de tempo de reação dos sistemas realizados a $70^\circ C$. Observa-se que este sistema apresentou valores de viscosidade maiores do que o do sistema realizado a $60^\circ C$. O sistema com glicerina loira (Figura 46-A) polimerizou com três horas reacionais e apresentou viscosidade máxima com 2 horas. O sistema com

glicerina destilada (Figura 46-A) com três horas reacionais apresenta viscosidade maior que 53 mPa.S, valor 10 vezes maior que o encontrado com 5 horas para o mesmo sistema a 70°C com glicerina p.a (Figura 23-B) indicando ser este o tempo adequado para se interromper a reação sem que haja homopolimerização do ácido acrílico. Observa-se ainda que para o sistema a 70°C o aumento da viscosidade ocorre após 5 horas reacionais, enquanto que para o sistema realizado a 60°C este aumento é verificado após 4 horas.

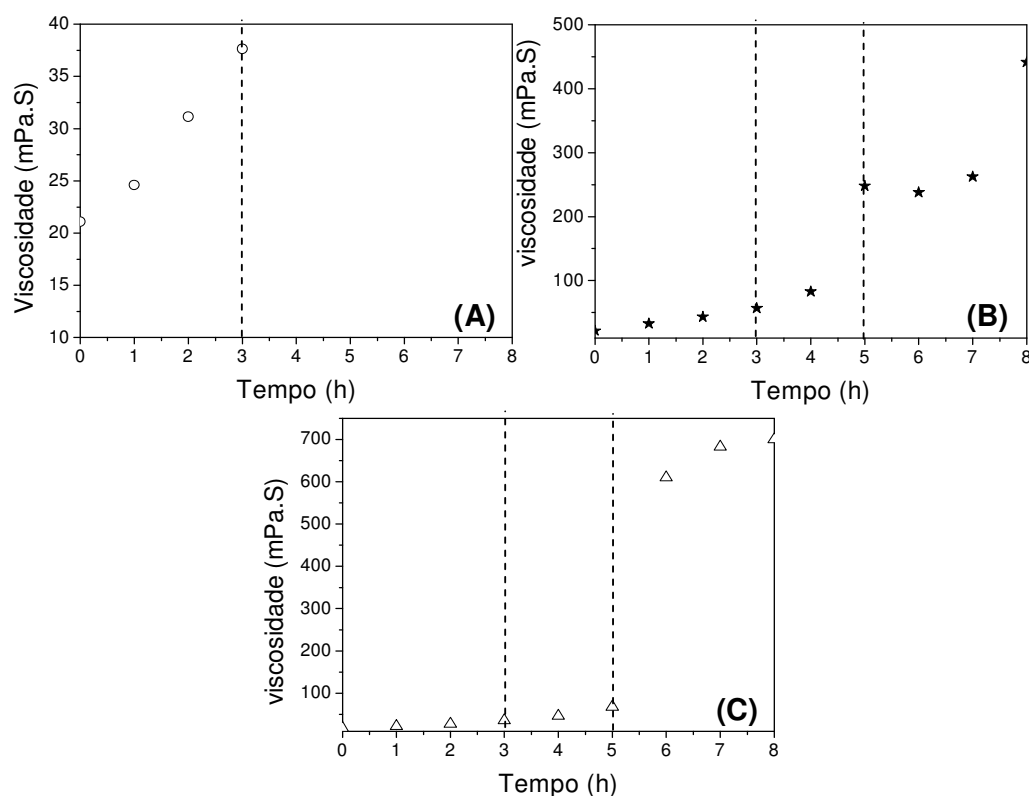


Figura 46. Gráficos de viscosidade *versus* tempo de reação dos sistemas glicerina do biodiesel e ácido acrílico realizados com 10% de H₂SO₄ e temperatura de 70°C. A) loira, B) destilada, C) bidestilada.

5.6.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Nas Figuras de 47 a 49 estão representados os espectros de

infravermelho da mistura reacional durante a esterificação entre as glicerinas loira, destilada e bidestilada e ácido acrílico na presença de 10% de H_2SO_4 p.a a 60°C nos intervalos de 0, 1, 3, 5 e 7 horas consecutivas. As correções das absorbâncias foram realizadas levando em consideração a banda de referência $=\text{CH}_2$ ($995\text{-}985\text{ cm}^{-1}$).

O aparecimento das bandas em 1203 e 1298 cm^{-1} referente a C-O-C evidencia a esterificação. Verifica-se também para o sistema com glicerinas derivadas do biodiesel o crescimento da banda de C=O (1726 cm^{-1}) com o passar do tempo da reação.

Analisando os espectros relativos à esterificação com a glicerina loira (Figura 47), verifica-se que a banda de C=O tem uma maior intensidade no intervalo de 5 horas reacionais. No entanto, após 3 horas de reação o sistema tem sua viscosidade bastante aumentada, tornando-se instável e apresentando pontos de polimerização.

Observa-se que as bandas de C-O-C (1203 e 1298 cm^{-1}), para a reação de esterificação com glicerina loira e bidestilada a temperatura de 60°C (Figuras 47 e 49), são mais bem definidas que as observadas para a reação com glicerina destilada (Figura 48).

Analisando os espectros do sistema realizado com glicerina destilada (Figura 48) observa-se a ausência da banda C=O até 3 horas reacionais. Esta banda só passa a ser observada com 5 e 7 horas de reação, juntamente com um pequeno crescimento das bandas de C-O-C (1203 e 1298 cm^{-1}). A reação de esterificação para este sistema não teve bom desempenho.

A Figura 49 apresenta os espectros do estudo cinético para a reação de esterificação realizada com glicerina bidestilada. Verifica-se que a reação de esterificação para este sistema tem um bom desempenho. No entanto observa-se que a banda referente a C=O no intervalo de 3 horas reacionais é menos intensa que a observada para o sistema com glicerina loira. Além disso, o uso de glicerina bidestilada pode encarecer o processo final da síntese do gel.

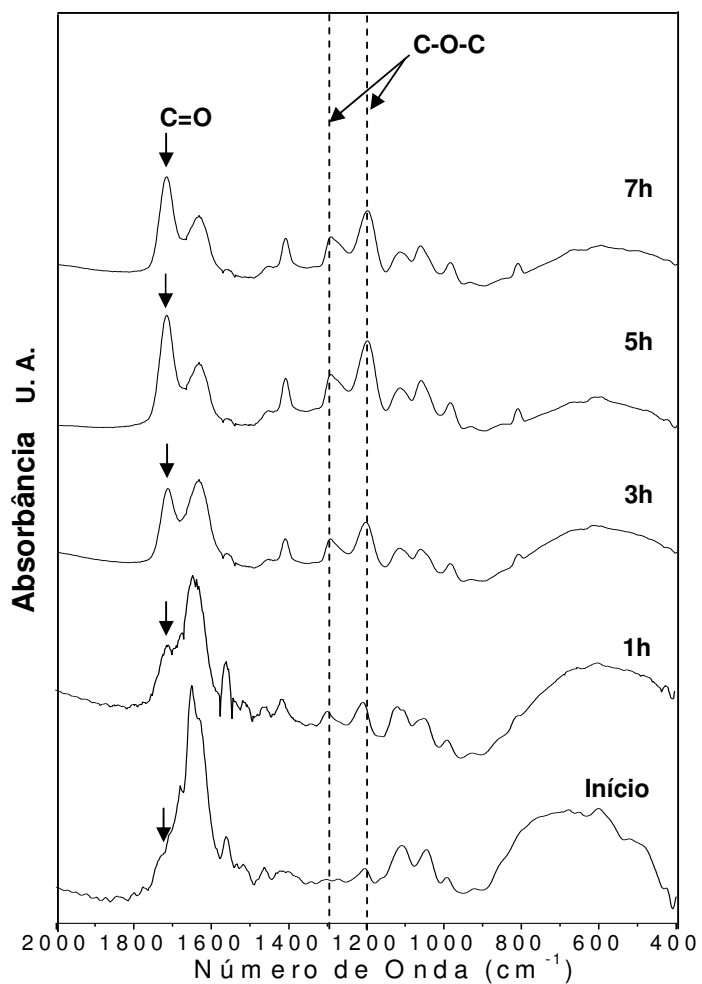


Figura 47. Cinética reacional glicerina loira/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de H₂SO₄ p.a.

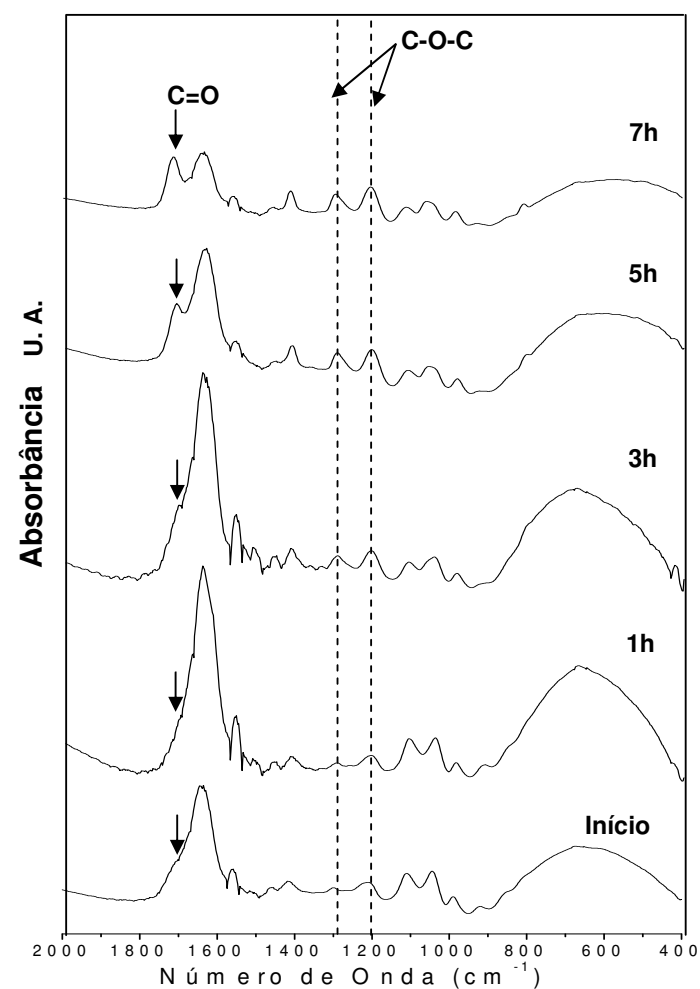


Figura 48. Cinética reacional glicerina destilada/ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de H₂SO₄ p.a.

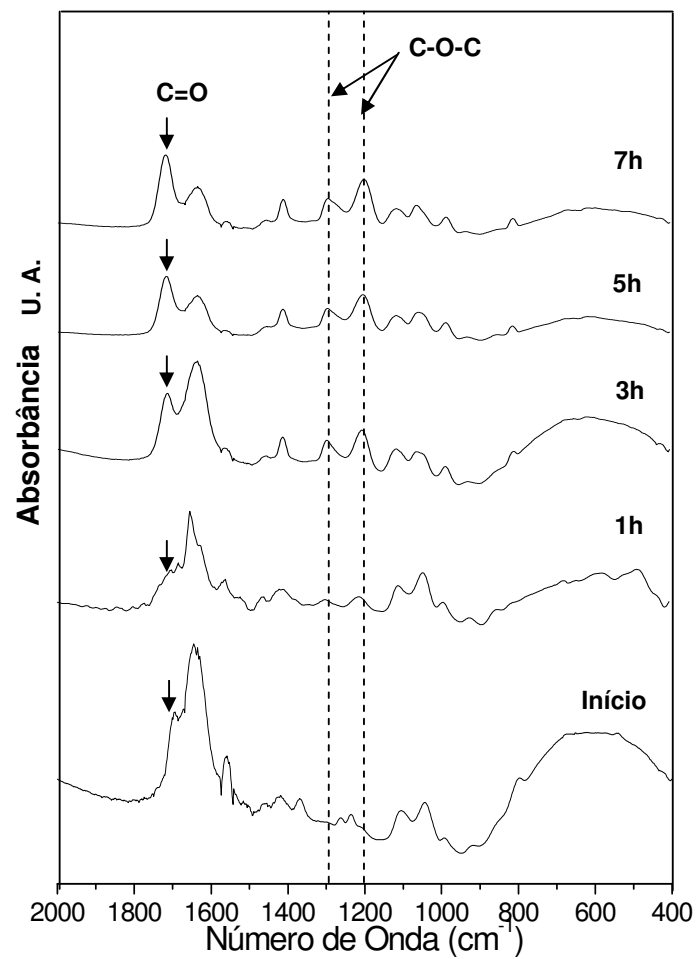


Figura 49. Cinética reacional glicerina bidestilada /ácido acrílico 1:2 a 60°C com 10% de H₂SO₄ p.a.

Os sistemas glicerina do biodiesel e ácido acrílico realizados a 70°C e 10% de H₂SO₄ p.a são apresentados nas Figuras 50-52. O crescimento das bandas de C-O-C em 1203 e 1298 cm⁻¹ e o aparecimento seguido de crescimento da banda de C=O indica que a esterificação também foi efetiva para todos os sistemas realizados a 70°C. As absorvâncias foram também ajustadas para este sistema utilizando a banda de =CH₂ (995-985 cm⁻¹).

No sistema glicerina loira/ácido acrílico/70°C com 10% de H₂SO₄ p.a (Figura 50) ocorreu polimerização após três horas reacionais provavelmente devido à própria esterificação e a polimerização do ácido acrílico. O espectro para este sistema no intervalo de 3 horas reacionais apresenta bandas de C-O-C bem intensa e banda de C=O bem definida. Se for comparada a intensidade do espectro de 3 horas reacionais com os espectros de intervalo equivalente dos sistemas com glicerina destilada e bidestilada (Figuras 51 e 52) observa-se que o sistema de glicerina loira (Figura 50) apresenta maiores intensidades das bandas indicativas de esterificação. Desta forma, este sistema é um bom candidato para ser usados no hidrogel.

A Figura 51 apresenta o estudo cinético para o sistema com glicerina destilada na temperatura de 70°C. Verifica-se que com 3 horas de reação, o sistema já tem boas intensidades das bandas referentes a ésteres. Observa-se que o aumento da temperatura de 60°C para 70°C para o sistema realizado com glicerina destilada favorece a reação de esterificação.

Os espectros do estudo cinético para o sistema reacional da glicerina bidestilada realizada a 70°C está apresentado na Figura 52. As intensidades das bandas referentes a éster são bem evidenciadas nos intervalos entre 3 e 5 horas de reação.

Os comportamentos das intensidades relativas serão mais bem observados nas Figuras 53 e 54.

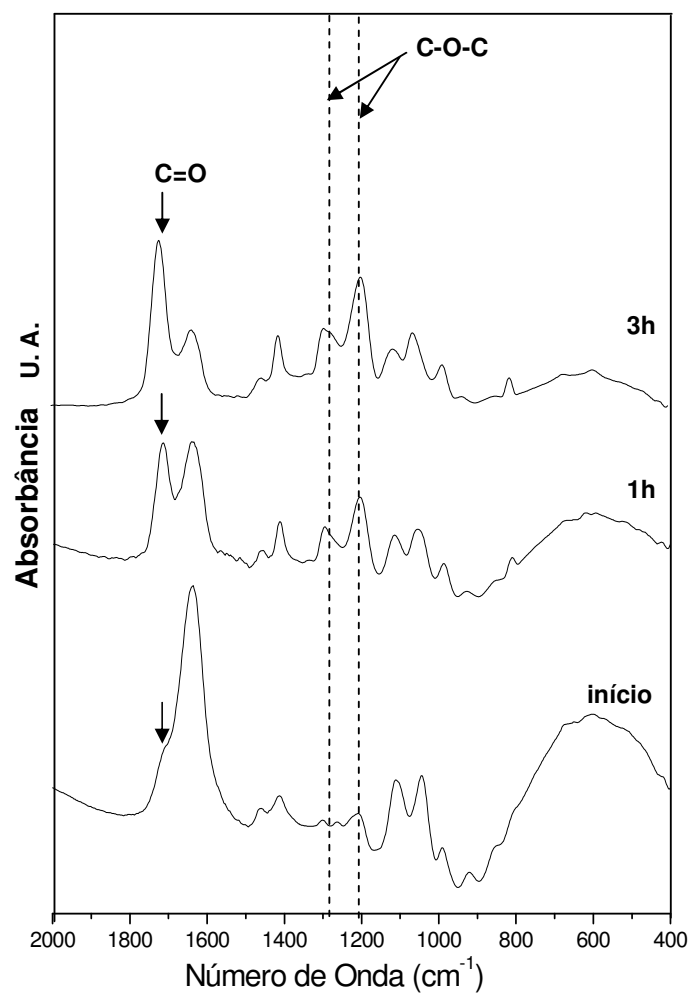


Figura 50. Cinética reacional glicerina loira/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H_2SO_4 p.a.

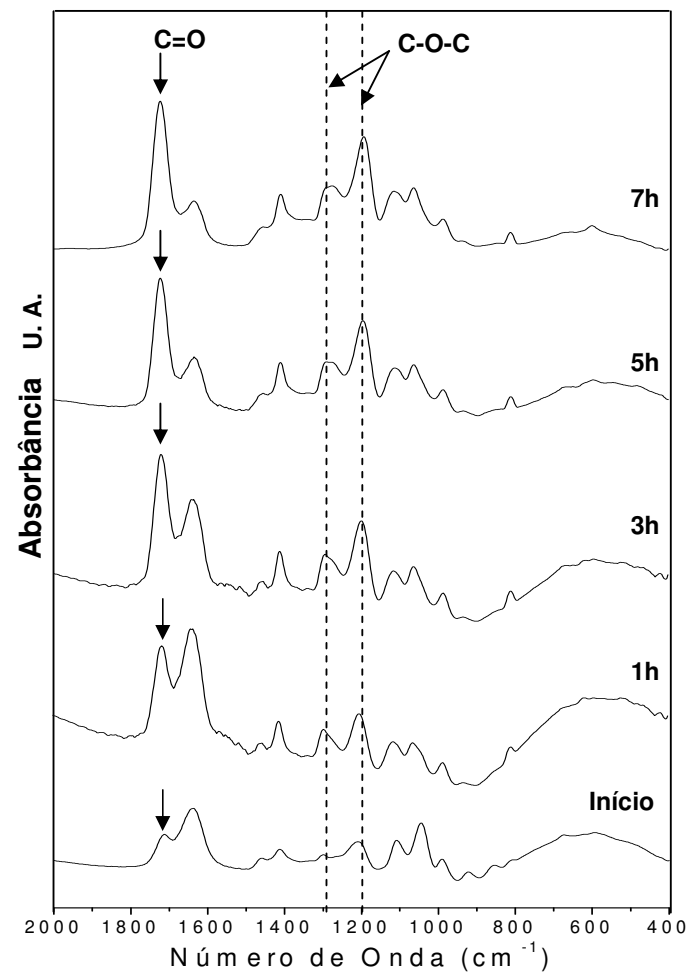


Figura 51. Cinética reacional glicerina destilada/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H_2SO_4 p.a.

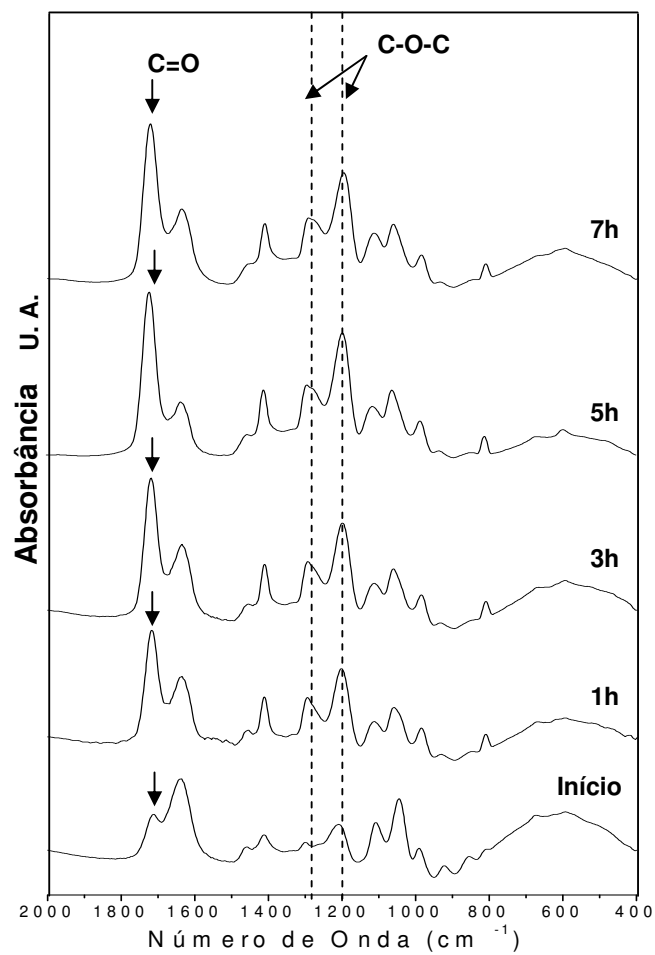


Figura 52. Cinética reacional glicerina Bidestilada/ácido acrílico 1:2 a 70°C com 10% de H₂SO₄ p.a.

5.6.3 ABSORBÂNCIA RELATIVA

As absorvâncias relativas para os sistemas glicerina do biodiesel/ácido acrílico na presença de 10% de H_2SO_4 p.a e temperaturas de 60 e 70°C são apresentadas nas Figuras 53 e 54. As absorvâncias foram obtidas usando a banda de C-O-C em 1203 cm^{-1} e a banda de referência =C-H em $995\text{-}985\text{ cm}^{-1}$.

A) Sistemas com glicerina do biodiesel realizados a 60°C

Os valores obtidos para os sistemas com glicerina loira e bidestilada realizados a 60°C mostram que o intervalo de tempo onde a reação de esterificação é mais acentuada entre 3 e 5 horas (Figura 53).

Como já observado nos espectros das Figuras 47 a 49 a reação de esterificação para o sistema com glicerina bidestilada no intervalo de 3 a 5 horas tem bandas de C-O-C mais acentuadas do que as obtidas na reação com glicerina loira. O sistema com glicerina destilada (Figura 53) tem seu tempo máximo de esterificação com 5 horas, tempo em que a banda de C=O é identificada.

As absorvâncias relativas obtidas para os sistemas na temperatura de 60°C confirmam o comportamento já apresentados pelos espectros no estudo cinético.

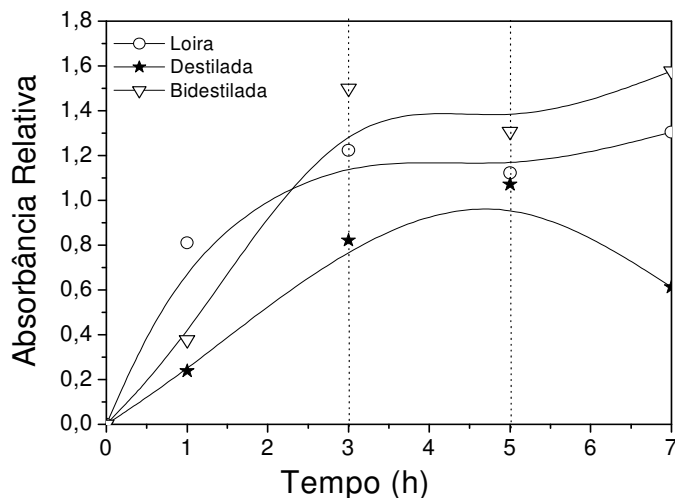


Figura 53. Absorvância relativa dos sistemas realizados com glicerina do biodiesel/ácido acrílico com 10% de H_2SO_4 p.a e temperatura de 60°C.

B) Sistemas com glicerina do biodiesel realizados a 70°C

A absorbância relativa para os sistemas com glicerina loira (Figura 54) realizados a 70°C parece ter o máximo de esterificação com 3 horas de reação. Os sistemas realizados com glicerina destilada e bidestilada (Figura 54) para a mesma temperatura possuem seus máximos entre 3 e 5 horas reacionais. Observa-se que com 5 horas reacionais o sistema de glicerina destilada possui a mesma intensidade de absorbância que o sistema com glicerina bidestilada. O sistema com glicerina destilada a 70°C, apesar de ter um melhor comportamento do que o observado para o sistema com glicerina destilada a 60°C, apresenta uma diminuição da absorbância com 5 horas reacionais.

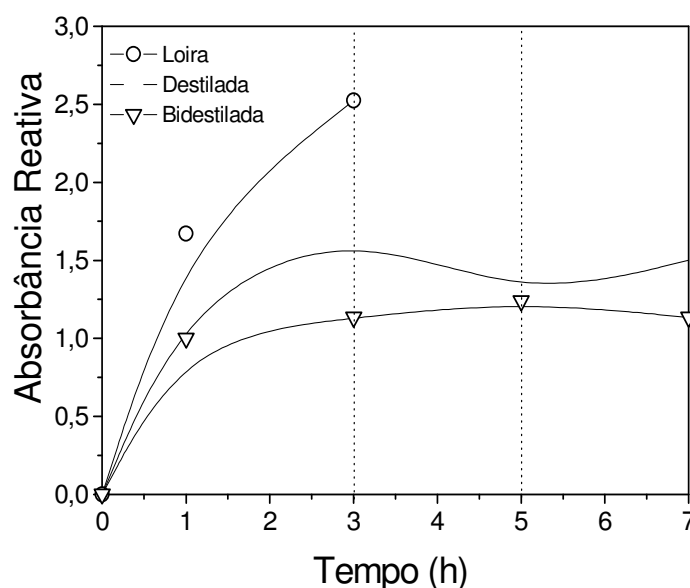


Figura 54. Absorbância relativa dos sistemas realizados com glicerina do biodiesel/ácido acrílico com 10% de H_2SO_4 p.a e temperatura de 70°C.

5.6.4 RENDIMENTO

O rendimento também foi calculado para os ésteres de glicerina derivada do biodiesel. A Tabela 24 apresenta os valores em percentagem do teor de glicerina livre derivada do biodiesel. Observa-se que na temperatura de 70°C ocorre polimerização para os sistemas de glicerina destilada e bidestilada

não sendo possível obter os valores de glicerina livre no intervalo de 3 horas reacional. Esta polimerização não foi observada nos estudos cinéticos, no entanto é possível que haja polimerização aleatória nos sistemas devido à instabilidade do ácido acrílico nesta temperatura.

Tabela 24. Valores em percentagem do teor de glicerina livre derivada do biodiesel na mistura reacional.

Tipo de Glicerina	Início (GL.%)	3 h 60°C (GL.%)	3 h 70°C (GL.%)
Destilada	33,9	14,7	<i>Polimerizou</i>
Bidestilada	32,0	15,0	<i>Polimerizou</i>
Loira	28,9	13,5	13,0

Os rendimentos para os ésteres de glicerina derivada do biodiesel são apresentados na Tabela 25. Observa-se um rendimento ainda menor que o observado para os ésteres de glicerina p.a (Tabela 21). Esta diminuição era esperada já que as glicerinas derivadas do biodiesel têm cerca de 6% a 12% de água e a presença de água induz a hidrólise, como já mencionado anteriormente.

Tabela 25. Rendimentos dos ésteres de glicerina derivada do biodiesel obtidos a 60 e a 70°C

Tipo de Glicerina	Rendimento do Éster (60°C)	Rendimento do Éster (70°C)
Destilada	19,2	-
Bidestilada	17,0	-
Loira	15,4	15,9

5.7 Sínteses dos Hidrogéis com Glicerina Derivada do Biodiesel

Para a síntese de hidrogéis com glicerina derivada do biodiesel foi usada a glicerina pré-tratada e de baixo custo denominada de glicerina loira. Foram sintetizados hidrogéis com ésteres de glicerina loira derivada do biodiesel de mamona e ácido acrílico com tempo de esterificação de 3 horas usando as proporções de 0,05 mol% de MBA e 0,1 mol% de KPS; 0,1 mol% de KPS e 0,075 mol% de KPS sem MBA, com objetivo de estudar o comportamento da glicerina derivada do biodiesel nestes géis.

5.7.1 CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGÉIS

Os hidrogéis sintetizados com ésteres de glicerina loira também apresentam-se em forma de gel, rígido e quebradiço logo após a síntese. Após lavagem com água para a retirada de monômeros residual e secagem em estufa, os hidrogéis apresentam-se em forma de grânulos rígidos. Ao intumescerem, eles apresentam aspecto gelatinoso, com pouca absorção de água igualmente observado para os géis de ésteres de glicerina de pureza analítica. A Figura 55 apresenta o hidrogel do éster sintetizado a 60°C de glicerina loira/ácido acrílico.



Figura 55. Hidrogel do éster de glicerina loira/ácido acrílicos: A) Seco; B) Intumescido.

5.7.2 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

As cinéticas de intumescimento para hidrogéis formados estão apresentadas nas Figuras 56 a 58. A Figura 56 A-B mostra os gráficos de intumescimento para os géis formados com 0,1 mol % de KPS e 0,05 mol % de MBA. Comparando o gel do éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C (Figura 41 A; pág. 76) com o gel do éster de glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C (Figura 56 A) observa-se a redução de absorção de água, já para o gel formado com o éster de glicerina loira a 70°C (Figura 56 B) verifica-se um aumento do intumescimento em reação ao gel formado com glicerina p.a (Figura 41 B; pág. 76) nas mesmas condições.

Diante do apresentado pode-se dizer que o uso do éster de glicerina loira realizado na temperatura de 60°C (Figura 56 A) não modifica acentuadamente a capacidade de absorção de água do gel para esta condição de síntese nem interfere no grau de reticulação. No entanto o uso de glicerina loira na síntese do éster realizado a 70°C (Figura 56 B) parece ter interferido moderadamente na estrutura do éster formado, possibilitando um pequeno aumento na absorção de água no gel em relação ao gel formado com o éster de glicerina p.a, provavelmente devido a uma menor reticulação da mistura reacional.

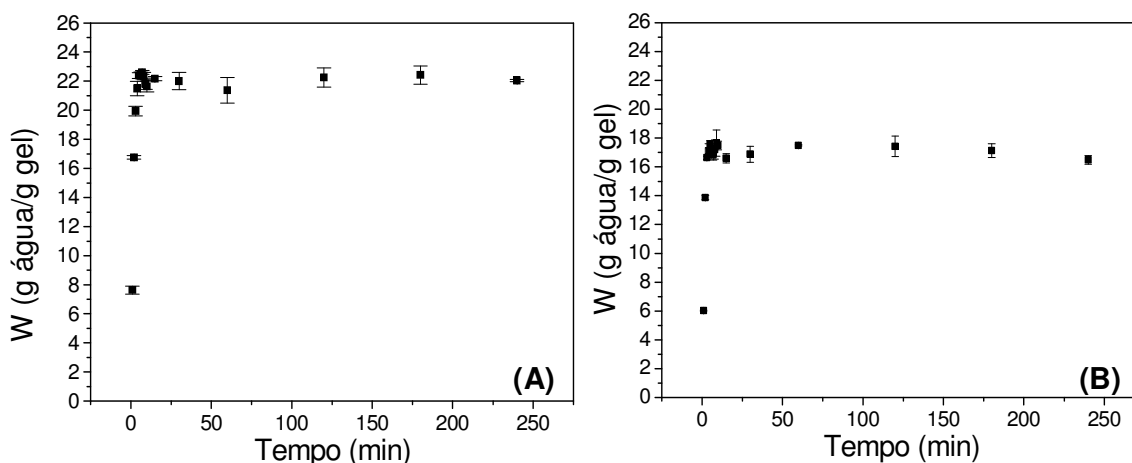


Figura 56. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, 0,05 mol % de MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Os gráficos da Figura 57 (A-B) mostram a absorção de água pelos géis formados com ésteres de glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a, e 0,1 mol % de iniciador KPS, na ausência de MBA. Observa-se que a absorção máxima de água para o gel do éster glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C é similar à absorção máxima do gel sintetizado com éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C, 0,05 mol % de MBA e 0,1 mol % de KPS (Figura 41 A; pág. 76) indicando que a ausência de MBA no gel de glicerina loira melhora o desempenho do gel.

Comparando os géis dos ésteres de glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C na presença (Figura 56 A) e na ausência de MBA (Figura 57 A) observa-se que o gel com 0,1 mol % e sem MBA (Figura 57 A) tem a absorção melhorada.

A redução do reticulador MBA para o gel sintetizado com o éster glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/70°C diminuiu o grau de absorção de água para este gel (Figura 57 B), indicando que a reticulação deste é bastante intensa.

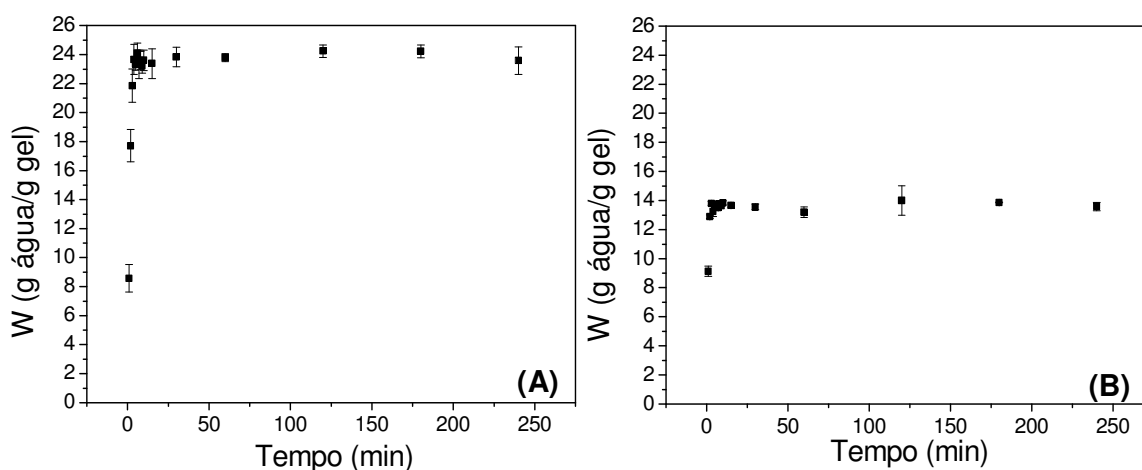


Figura 57. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,1 mol % de KPS, sem MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Os géis com éster de glicerina loira formados com 0,075 mol % de KPS na ausência de MBA estão apresentados na Figura 58 A-B. O uso de menor quantidade de iniciador na formação do gel do éster glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C (Figura 58 A) diminuiu a capacidade de absorção de água em torno de 1,4 vezes em relação ao gel de glicerina loira formado com 0,1 mol % de KPS sem MBA (Figura 57 A) e 1,2 vezes em relação ao gel de glicerina loira formado com 0,1 mol % de KPS e 0,05 mol % de MBA (Figura 56 A). O gel glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/60°C e 0,075 mol % de KPS (Figura 58 A) também apresentou valores de intumescimento menores que os observados para os hidrogéis com glicerina p.a.

A formação do gel com o éster glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a/70°C, 0,075 mol % de KPS (Figura 58 B) parece ter melhorado a capacidade de absorção de água em torno de 1,25 vezes em relação ao gel formado com o mesmo éster usando 0,1 mol % de KPS (Figura 57 B). Este comportamento não era esperado, uma vez que os géis formados com glicerina p.a na mesma proporção tiveram sua absorção máxima reduzida drasticamente.

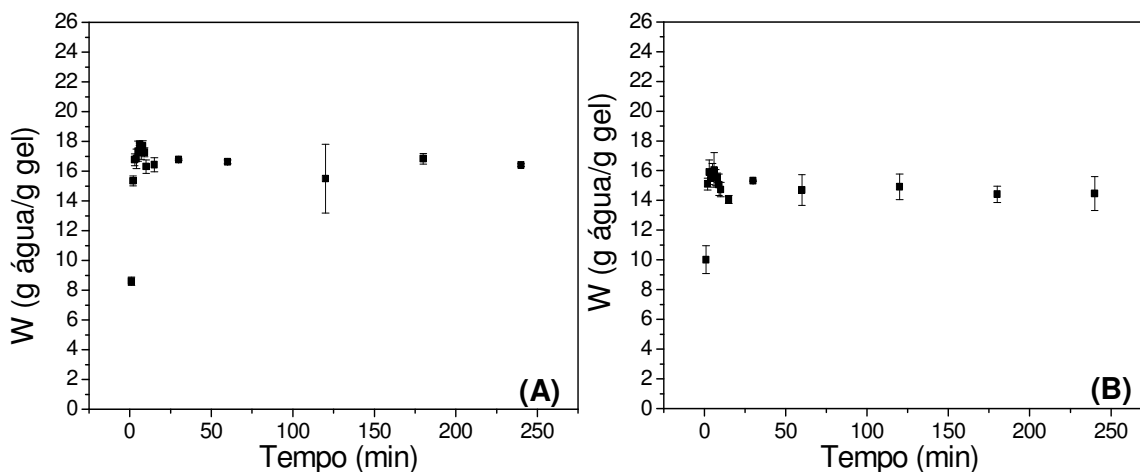


Figura 58. Cinética de intumescimento para o gel formado com 0,075 mol % de KPS, sem MBA e os ésteres glicerina loira/ácido acrílico obtidos a: A) 60°C e B) 70°C.

Os géis formados com o éster glicerina loira/ácido acrílico 10% H_2SO_4 p.a obtidos a 60°C apresentaram valores de absorção máxima de água pouco melhores que o observado para o gel formado com o éster glicerina p.a/ácido acrílico 10% de H_2SO_4 p.a obtidos a 60°C e 0,05 mol % MBA (Figura 41 A; pág 76) o qual obteve um bom desempenho de absorção em relação aos demais géis sintetizados com os ésteres de glicerina p.a.

A Tabela 26 apresenta o tempo e o intumescimento máximo ($W_{\text{máx.}}$) para os géis de ésteres de glicerina loira derivada do biodiesel.

Tabela 26. Tempo e $W_{\text{máx}}$ para os géis de ésteres de glicerina loira

Temperatura de esterificação ($^\circ\text{C}$)	Concentração dos reagentes [MBA]/[KPS]/[TEMED]	Temp. $W_{\text{máx.}}$ (min)	$W_{\text{máx.}}$ g H_2O /g Gel
60	0,05/0,1/0,1	5	22,4
	Ausência /0,1/0,1	5	23,4
	Ausência/0,075/0,15	4	16,8
70	0,05/0,1/0,1	5	17,6
	Ausência /0,1/0,1	3	13,8
	Ausência/0,075/0,15	3	16,0

5.7.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS GÉIS

A Figura 59 apresenta os espectros de infravermelho para os géis sintetizados com os ésteres de glicerina loira nas temperaturas de 60 e 70°C . Observa-se também a presença das bandas em 1726 cm^{-1} de $\text{C}=\text{O}$, 1203 cm^{-1} e 1298 cm^{-1} de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (---) características do éster glicerina loira/ácido acrílico. As bandas em 1661 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ ($\downarrow$) e 1548 cm^{-1} ($\bullet$) de NH são referentes à MBA e TEMED.

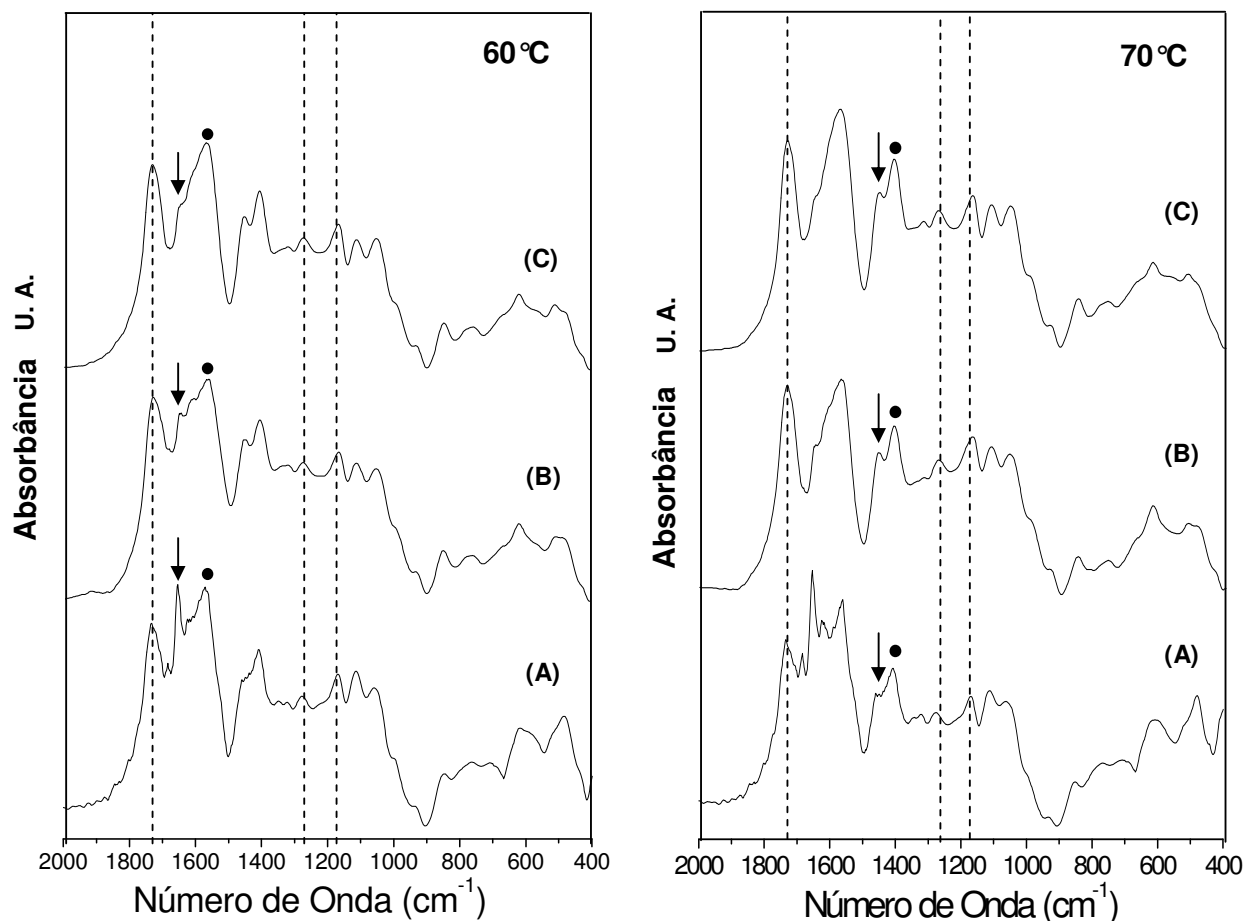


Figura 59. Espectros de infravermelho para os géis sintetizados com ésteres de glicerina loira e ácido acrílico nas temperaturas de 60°C e 70°C. A) 0,05 mol % de MBA, 0,1 mol % de KPS e 0,1mol % de TEMED; B) 0,1 mol % de KPS e 0,1mol% de TEMED; C) 0,075 mol % de KPS e 0,15 mol % de TEMED.

5.8 Estudo da Porosidade dos Hidrogéis a Base de Glicerina e Ácido Acrílico

A Figura 60 apresenta a medida da porosidade pelo método BJH para os hidrogéis do éster de glicerina p.a (0,05 mol% de MBA e 0,1 mol% de KPS) e do éster de glicerina loira (0,1 mol% de MBA e KPS), ambos sintetizados a 60°C. Estes hidrogéis apresentaram os melhores comportamentos de intumescimento.

Observa-se na Figura 60 que a maioria dos poros dos hidrogéis encontra-se na região de diâmetros entre 10 a 500 Å. Segundo a IUPC em 1994, poros com diâmetros entre 20 Å a 500 Å são do tipo mesoporos. Sendo desse tipo a maioria dos poros dos hidrogéis. Materiais mesoporosos são bastante promissores como adsorventes, suportes catalíticos e transportadores de drogas (Sayari, 1996; Taguchi, Schuth, 2005 e Hartmann, 2005). Os hidrogéis mesoporosos são adsorventes polares que podem absorver água ou outros líquidos através de interações com seus grupos hidrofílicos.

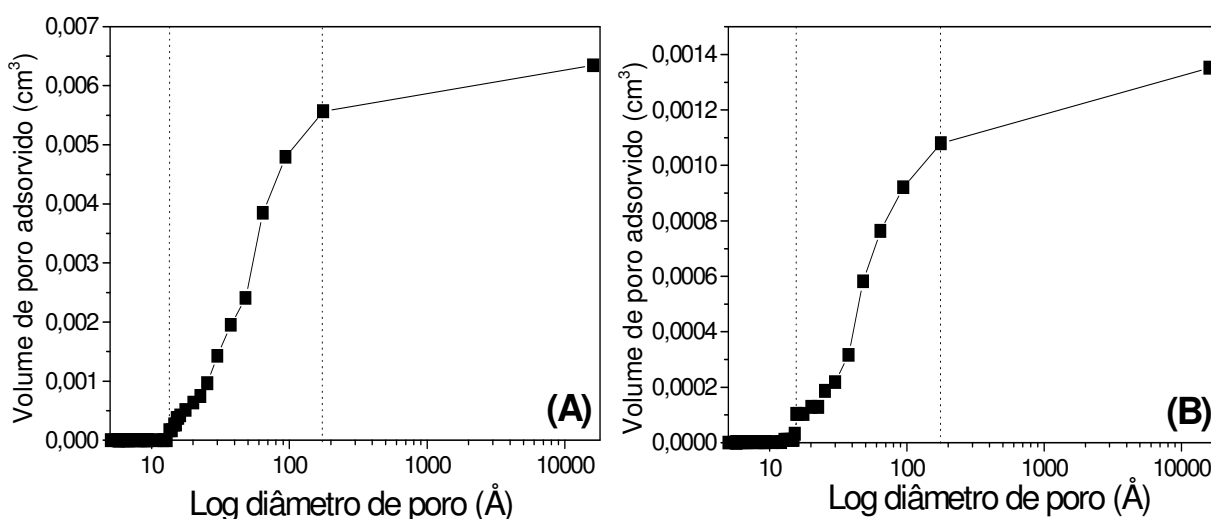


Figura 60. Distribuição de poros por tamanho pelo método BJH. A) Hidrogel do éster de glicerina p.a; B) Hidrogel do éster de glicerina loira.

Comparando os gráficos da Figura 60 (A-B), observa-se que o volume dos poros do hidrogel do éster de glicerina p.a (Figura 60-A) é 5 vezes maior do que os obtidos para o hidrogel do éster de glicerina loira (Figura 60-B). Isso explica o fato de o hidrogel do éster de glicerina p.a ter a melhor absorção de água entre os dois, pois as propriedades de absorção dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros, da natureza da superfície sólida e da reticulação entre as cadeias do gel.

É importante lembrar que estes hidrogéis são formados com ésteres catalisados com ácido sulfúrico e que, portanto foram neutralizados com

bicarbonato de sódio (base fraca) liberando para o meio sulfato de sódio, água e gás carbônico. A presença de partículas inorgânicas no interior dos poros afeta as propriedades de absorção do hidrogel (Freitas, Costa, 2002). Isto pode ser confirmado pela pequena área superficial dos poros nos hidrogéis (Tabela 27).

A medida da área superficial dos hidrogéis secos foi feita pelo método BET e confirma o resultado apresentado pelo método BJH, como pode ser observado na Tabela 27. Verifica-se que para o hidrogel do éster de glicerina loira a área é bem menor do a observada para o hidrogel do éster de glicerina p.a.

Tabela 27. Medidas da área superficial dos poros dos hidrogéis obtidos a partir dos ésteres com ácido acrílico, pelo método BET

Área superficial em m ² /g	
Glicerina p.a	Glicerina Loira
3,117	0,3794

5.9 Uso dos Hidrogéis para Desumidificar Biodiesel

A Tabela 28 apresenta os resultados de umidade em percentagem, calculada pelo método de Karl-Fischer, para as amostras de biodiesel seca, umedecida e desumidificada com os hidrogéis. Os hidrogéis utilizados neste experimento foram os que apresentaram melhores resultados de absorção de água, ou seja, hidrogéis do éster de glicerina p.a (0,05 mol% de MBA e 0,1 mol% de KPS) e do éster de glicerina loira (0,1 mol% de MBA e KPS) sintetizados na temperatura de 60 °C.

Observa-se na Tabela 28 que a retirada da umidade do biodiesel com o uso dos hidrogéis é bastante eficiente, pois se obtém redução da umidade.

Tabela 28. Valores em percentagem para amostras de biodiesel com seus respectivos intervalos de confiança de 99,7% de certeza

Teor de água nas amostras de biodiesel em %			
Seco	Úmido	Desumidificado com hidrogéis	
		Glicerina p.a	Glicerina Loira
0,06 ±0,04	0,23 ±0,13	0,09 ±0,02	0,07 ±0,00

Comparando os resultados de umidade final do biodiesel observa-se que o hidrogel do éster de glicerina loira retirou mais água do que o hidrogel do éster de glicerina p.a. Isso se deve ao fato de os poros do hidrogel do éster de glicerina loira serem menores do que os do hidrogel do éster de glicerina p.a, os quais dificultam a entrada das moléculas de biodiesel (ésteres metílicos de cadeia longa) permitindo apenas a entrada de moléculas de água. O fato do hidrogel de glicerina p.a ter volume de poros maior faz com que moléculas de biodiesel também entrem no interior dos poros, dificultando a interação dos grupos hidrofílicos do gel com as moléculas de água presentes. Este efeito é inverso quando o meio a ser absorvido é composto apenas de água como já observado nas cinéticas de intumescimento.

Observa-se ainda que a umidade do biodiesel após uso do gel com glicerina loira esta 0,02% acima do limite exigido pela ANP que é de 0,05% (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução de 02/2010). No entanto, o processo de desumidificação com o hidrogel pode ser realizado em duas etapas sem que isso torne o processo de fabricação de biodiesel mais caro.

Deve-se ressaltar que a glicerina loira é de baixo custo e que o hidrogel pode ser lavado, seco e reutilizados muitas vezes tornando-se mais viável economicamente do que os desumidificadores de diesel já existentes no mercado. Além disso, o hidrogel de glicerina loira deixou o biodiesel com umidade mais aproximada da obtida para o biodiesel seco tradicionalmente (uso de vapor seco).

Capítulo VI

6 Considerações Finais

6.1 Caracterização das glicerinas derivadas do processo de purificação do biodiesel de mamona

A amostra de glicerina proveniente da transesterificação da produção de biodiesel foi caracterizada e quantificada pelo método A.O.C.S. (American Oil Chemists Society) e (NTBA-0104 e NTBA-0204). Ela corresponde a cerca de 70,6% do resíduo total do biodiesel.

6.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS GLICERINAS DERIVADAS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

- A análise termogravimétrica mostrou que o teor de água nas amostras de glicerina loira, destilada e p.a, são proporcionais ao grau de pureza. A amostra de glicerina bidestilada apresentou maior percentagem de água, certamente devido ao processo ter sido realizado em sistema aberto, possibilitando a absorção de umidade pela glicerina que é um pouco higroscópica.
- Os espectros de infravermelho apresentam bandas características da glicerina, mas esta técnica não possibilita a detecção de impurezas

contida na glicerina do biodiesel.

- A análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio mostrou sinais característicos para as amostras de glicerina. A acroleína não foi detectada na amostra de glicerina derivadas do biodiesel, uma vez que a acroleína é um dos produtos de degradação da glicerina aquecida a temperaturas superiores a 100°C. Sinais em torno de 3,3 e 4,6 ppm indicam a presença de impurezas na glicerina bidestilada adquirida nesta etapa de purificação.

6.2 Reação de esterificação glicerina/ácido 1:2 acrílico

A reação de esterificação foi efetiva para os sistemas realizados com glicerina p.a e com as glicerinas derivadas do biodiesel na presença de ácido sulfúrico.

6.2.1 ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS COM GLICERINA P.A

Os estudos cinéticos que apresentaram melhores resultados foram:

A) Sistemas realizados a 60 °C:

- Glicerina/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a e
- Glicerina/ácido acrílico/20% H_2SO_4 5 mol/L

B) Sistemas realizados a 70 °C:

- Glicerina/ácido acrílico/10% H_2SO_4 p.a e
- Glicerina/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 5 mol/L

6.2.2 ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS COM GLICERINA DERIVADA DO BIODIESEL

Os estudos cinéticos que apresentaram melhores resultados foram:

A) Sistemas realizados a 60 °C:

- Glicerina loira/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a
- Glicerina bidestilada/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a

B) Sistemas realizados a 70 °C:

- Glicerina loira/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a
- Glicerina Destilada/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a

6.3 Sínteses dos hidrogéis com ésteres de glicerina e ácido acrílico

6.3.1 HIDROGÉIS DO ÉSTER DE GLICERINA P.A

A) Sintetizados com ésteres realizados a 60 °C

- O tempo de absorção de água máxima nos géis é de 4 a 6 minutos;
- O hidrogel do éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% p.a de H₂SO₄/ 60°C com maior valor de intumescimento foi o sintetizado com 0,05 mol% de MBA, 0,1 mol% de KPS e 0,1 mol% de TEMED. O valor absorvido foi de 24 g de H₂O/g de hidrogel.
- A redução sucessiva de KPS e a ausência de MBA nos hidrogéis não melhoraram a absorção de água em relação ao gel 0,1 mol% de KPS e 0,05 mol % de MBA.

B) Sintetizados com ésteres realizados a 70°C.

- O tempo de absorção de água máxima nos géis é de 3 a 6 minutos;
- Hidrogéis de ésteres sintetizados a 70°C não tiveram boa absorção em relação aos géis sintetizados com ésteres a 60°C;
- O valor máximo de intumescimento para os hidrogéis do éster de glicerina p.a/ácido acrílico/10% p.a de H₂SO₄/70°C foi observado para o gel sintetizado com 0,05 mol% de MBA, 0,1 mol% de KPS e 0,1 mol% de TEMED, o qual obteve valor de absorção de 15,8 g H₂O/g de hidrogel.

6.3.2 HIDROGÉIS DO ÉSTER DE GLICERINA DERIVADA DO BODIESEL

A) Sintetizados com ésteres realizados a 60°C

- O tempo de absorção de água máxima nos hidrogéis é de 4 a 5 minutos;
- A melhor absorção foi encontrada para o hidrogel do éster de glicerina loira/ácido acrílico/10% de H₂SO₄ p.a sintetizado com 0,1 mol% de KPS, 0,1 mol% TEMED na ausência de MBA;
- O uso de glicerina loira não prejudica intensamente o desempenho de absorção de água pelo gel uma vez que a diferença de absorção entre os hidrogel do éster de glicerina p.a realizados a 60°C e o hidrogel realizados com o éster de glicerina loira é de 1,1 g de água/grama de hidrogel;

B) Sintetizados com ésteres realizados a 70°C

- O tempo de absorção de água máxima nos hidrogéis é de 3 a 5 minutos;
- Hidrogéis de ésteres sintetizados a 70°C não tiveram boa absorção em relação aos géis sintetizados com ésteres a 60°C;
- Hidrogéis de ésteres de glicerina loira sintetizados a 70°C tiveram a absorção levemente melhoradas em relação aos géis dos ésteres de

glicerina p.a na temperatura de 70°C;

- Os géis formados com 0,075 mol % de KPS não apresentaram mudanças significativas de absorção de água independente da temperatura dos ésteres (60°C e 70°C).

6.4 Estudo da Porosidade dos Hidrogéis a Base de Glicerina e Ácido Acrílico

- Apenas 2% dos poros estão na região abaixo de 20 Å que corresponde a microporos;
- 98% dos poros dos hidrogéis estudados pelo método BJH estão na região de 20 a 500 Å e, portanto são denominados de mesoporos;
- Os hidrogéis não possuem macroporos.
- O volume dos poros do hidrogel do éster de glicerina p.a é 5 vezes maior que os valores de volumes obtidos para o hidrogel do éster de glicerina loira.
- O menor volume encontrado para os poros do hidrogel do éster de glicerina loira justifica o fato do mesmo ter uma menor capacidade de absorver água.
- A presença de partículas inorgânicas (Na_2SO_4) no interior dos poros derivada do processo de neutralização do éster afeta as propriedades adsorptivas bem como a capacidade de absorção de água.

6.5 Uso dos Hidrogéis para Desumidificar Biodiesel

- Os hidrogéis reduziram o teor de umidade do biodiesel.
- O éster de glicerina loira teve um melhor desempenho na retirada de umidade do biodiesel devido aos tamanhos dos poros que impedem a passagem de ésteres de cadeia longa possibilitando uma interação melhor com a água do meio.
- O hidrogel do éster de glicerina loira deixou o biodiesel com 0,07% de umidade, ou seja, 0,02% acima do exigido pela ANP, porém este resultado de umidade pode ser melhorado repetindo o processo com o hidrogel.
- O uso de hidrogéis à base de glicerina loira pode baratear o processo final do biodiesel tanto por utilizar um subproduto em sua composição quanto pelo fato de o mesmo poder ser lavado, seco e reutilizado muitas vezes.

Capítulo VII

7 Conclusão

Ésteres de glicerina e ácido acrílico foram sintetizados e catalisados com ácido sulfúrico. Dentre as variáveis estudadas: tipo de glicerina, quantidade de ácido sulfúrico, temperatura e tempo, as melhores condições foram: Os ésteres de glicerina p.a/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a e glicerina loira/ácido acrílico/10% de H_2SO_4 p.a, temperatura de 60°C e tempo reacional de 3 horas. O rendimento da reação foi, no entanto, baixo. Os ésteres foram utilizados para a obtenção de hidrogéis reticulados com MBA. Esses hidrogéis apresentaram baixo intumescimento em água, não podendo ser denominados de superabsorventes.

Vislumbrando uma aplicação tecnológica viável para estes hidrogéis dentro do próprio contexto do processo de fabricação do biodiesel, eles foram testados na desumidificação do mesmo, uma vez que, este, durante o seu processo reacional (reação de transesterificação), produz moléculas de água as quais precisam ser removidas da fase éster (biodiesel) para ser adequadamente comercializado. Os hidrogéis reduziram sensivelmente o teor de umidade. A redução da umidade foi maior com o hidrogel preparado com éster à base de glicerina loira. Os valores de umidade obtidos foram próximos aos exigidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis – Resolução de 02/2010).

Outra vantagem do hidrogel é que o mesmo pode ser reutilizado várias vezes fazendo com que os custos com desumidificação fiquem ainda menores. Dessa forma, contribui-se para a viabilização do biodiesel, se for levado em conta que os hidrogéis utilizados como desumidificantes são sintetizados com um co-produto do biodiesel, a glicerina.

Capítulo VIII

8 Referências Bibliográficas

AAFAQI R., MOHAMED A. R., BHATIA S., *Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 1127, 2004.

AGARWAL G. P., *Advances in Biochemistry Engineering and Biotechnology*, **41**, 95, 1990.

AKALA E. O., KOPECKOVA P., KOPEAK J., *Biomaterials*, **19**, 1037, 1998.

ALI A. E., SHAWKY H. A., REHIMH. A. A. E., HEGAZY E.A., *European Polymer Journal*, **39**, 2337, 2003.

American Society for Testing & Materials, *ASTM Standard D 1744-92; Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent*, 1992.

PARK K. J., ANTONIO G. C., Análise em Materiais Biológicos, disponível em: http://paginas.agr.unicamp.br/ctea/manuais/analise_matbiologico.pdf. Acesso em 29 de agosto de 2008.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Portaria ANP 255, de 15 de setembro de 2003. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255> 2003. Acesso em: 19 de agosto de 2008.

- Anuário da Indústria Química Brasileira, *ABIQUM*, 2005.
- ARRUDA P. V., RODRIGUES R. C. L. B., FELIPE M. G. A., *Revista Analytica*, **26**, 56, 2007.
- Balanço Energético do Biodiesel, oleaginosas: Mamona e Pinhão Manso.
Disponível em: www.pinhãomanso.com.br. Acesso em 29 março. 2006.
- BAE Y. H., KIM S. W., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **11**, 109, 1993.
- BAJPAI A. K., GIRI A., *Reactive and Functional Polymers*, **53**, 125, 2002.
- BAJPAI A. K., GIRI A., *Carbohydrate Polymers*, **53**, 271, 2003.
- BAJPAI S.K., JOHNSON S., *Reactive & Functional Polymers*, **62**, 271, 2005.
- BALCÃO V. M., PAIVA A. L., MALCATA F. X., *Enzyme and Microbial Technology*, **18**, 392, 1996.
- BARRAULT J., JEROME F., POUILLLOUX Y., *Lipid Technology*, **17**, 131, 2005.
- BARRET E.P., JOYNER L. G., HALENDA P.P., *Journal of American Chemical Society*, **73**, 373, 1951
- BENAZZI T. L., *Estudo do Comportamento de Fases de Sistemas Contendo Glicerol e Óleo de Oliva em Propano na Presença de Surfactante* - Dissertação de Mestrado, 2005.
- BERGER J., REIST M., MAYER J. M, FELT O., GURN R., *Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **57**, 19, 2004.
- BERRIOS M., SILES J., MARTIN M. A., MARTIN A., *Fuel*, **86**, 2241, 2007.
- BEZERRA M. N., ALMEIDA M. P. N., SOUZA A. S., TÁVORA F. J. A., FEITOSA J. P. A., *Anais do congresso da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2007.
- BLANCO M., BENEYTO R., CASTILLO M., PORCEL M., *Analytica Chemical Acta*, **521**, 143, 2004.
- BOSSAERT W. D., VOS D. E., RHIJN W. M. V., BULLEN J., GROBET P. J., JACOBS P. A., *Journal of Catalysis*, **182**, 156, 1999.
- BUCHOLZ F.L., E PEPAS N. A., *Superabsorbent polymers science and technology. ACS Symposium*, **573**, 121, 1994.

- BURILLO G., BRIONES M., ADEM E., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 265**, 104, 2007.
- BRUNAUER S., EMEET P. H., TELLER E., *Journal of American Chemical Society*, **60**, 309, 1938.
- CARMINES E. L., GAWORSKI C. L., *Food and Chemical Toxicology*, **43**, 1521, 2005.
- CASTRO H. F., MENDES A. A, SANTOS J. C., *Química Nova*, **27**, 146, 2004.
- CHAMINAND J., DJAKOVITCH L., GALLEZOT P., MARION P., PINEL C., ROSI-ERB C., *Green Chemistry*, **6**, 359, 2004.
- CHATZOUDIS G.K., RIGAS F., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30**, 2465, 1999.
- CLAUDE S., *Workshop "By-products" - CTVO-NET: Chemical-technical utilization of vegetable oils*, 1999.
- CONDE P.A., *Desenvolvimento de Motor Ciclo Diesel Ambientado com Biodiesel de Óleo de Soja e Oliva* - Dissertação de mestrado, 2007.
- Cotação de Glicerina Loura, MF Rural, <http://www.mfrural.com.br>, Acesso em fevereiro de 2010.
- DELFORT B., DURAND I., JAECKER A., LACOME T., MONTAGENE X., PAILLE F., US pat. 2003/0163949 A1, 2003.
- DEVINE D. M., DEVERY S. M., LYONS J. G., GEEVE L. M., KENNEDY J. E., HIGGINBOTHAM C. L., *International Journal of Pharmaceutics*, **326**, 50, 2006.
- DIJK-WOLTHUIS W. N. E., KETTENES-VAN D. B. J. J., VAN D. K. H. A., HENNINK W. E, *Macromolecules*, **30**, 3411, 1997.
- DÍAZ I., MÁRQUEZ-ALVAREZ C., MOHINO F., PÉREZ-PARIENTE J., SASTRE E., *Journal of Catalysis*, **193**, 295, 2000.
- DÍAZ I., MÁRQUEZ-ALVAREZ C., MOHINO F., PÉREZ-PARIENTE J., SASTRE E., *Microporos, Mesoporos and Masterporos*, **44**, 295, 2001.

- DÍAZ I., MOHINO F., BLASCO T., SASTRE E., PÉREZ-PARIENTE J., *Microporos, Mesoporos and Masterporos*, **80**, 33, 2005.
- DÍAZ I., MOHINO F., PÉREZ-PARIENTE J., SASTRE E., *Application of Catalysis A: General*, **205**, 19, 2001.
- DÍAZ I., MOHINO F., PÉREZ-PARIENTE J., SASTRE E., *Application of Catalysis A: General*, **242**, 161, 2003.
- DON T., HUAN M., CHIU A., KUO K., CHIU W., CHIU L., *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 266, 2008.
- DORKOOSH F. A., BRUSSEE, VERHOEF J. C., BORCHARD G., TEHARONE M. R., JUNGINGER H. E., *Polymer*, **41**, 8213, 2000.
- DUPONT P., VEDRINE J. C., PAUMARD E., HECQUET G., LEFEBVRE F., *Applied Catalysis*, **129**, 217, 1995.
- EL-REHIM H. A. A., HEGAZY E. A., EL-MOHDY H. L. A., *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 1262, 2005.
- ESSAYEM N., MARTIN V., RIONDEL A., VÉDRINE J. C., *Applied Catalysis A: General*, **326**, 74, 2007.
- FACCIO C., *Estudo da Produção de Ésteres Etílicos a Partir da Alcoólise de Óleos Vegetais* - Dissertação de Mestrado, URI-Universidade Regional Integrada- Campus do Erechim, Rio Grande do Sul, 2004.
- FAIRBANKS M., *Revista Química e Derivados*, **487**, 2009.
- FELIZARDO, P. M. G. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura-Monografia, *Instituto Superior Técnico*, Lisboa 2003.
- FERRARI R. A, OLIVEIRA V. S, SCABIO A., *Química Nova*, **28**, 19, 2005.
- FLANNERY R. L., BUSSCHER W. J., *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, **13**, 103, 1982.
- FREEDMAN B., PRYDE E.H., MOUNTS T. L., *Journal American Oil Chemistry Society*, **61**, 1638,1984.
- FREDDMAN B., BUTTERFIELD R. O., PRYDE E. H., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **63**, 1598,1986.

- FREITAS, L. R., COSTA R. S., *Extração de Ouro-Princípio, Tecnologia e Meio Ambiente*, **cap. 4**, 97, ED. CETEM/MCT, 2002.
- FUKUDA H., KONDO A., NODA A., *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**, 405, 2001.
- GELOSA D., RAMAIOLI M., VALENTE G., MORBIDELLI M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 6536, 2003.
- GERIS R., SANTOS N. A. C., AMARAL B. A., MAIA I. S., CASTRO V. D., CARVALHO J. R. M., *Química Nova*, **30**, 1369, 2007.
- GHANDEHARI H., KOPECKOVA P., KOPEAK J., *Biomaterials*, **18**, 861, 1997.
- GHOSH P., DAS D., *European Polymer Journal*, **36**, 2505, 2000.
- GONÇALVES L. C. F., MICKE G. A., *Revista Analytica*, **30**, 82, 2007.
- GOTO S., TAGAWA T., YUSOFF A., *International Journal of Chemical Kinetics*, **23**, 17, 1991.
- GUILHERME M. R., *Desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes para uso eficiente de água* - Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2006.
- HAAG H., B., AMBROSE A., M., *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy*, **59**, 93, 1937.
- HANNA A., MA F., *Bioresource Technology*, **70**, 1, 1999.
- HARRIS C. D., *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed, ED. LTC , 2005.
- HARTMANN M., *Chemistry of Materials*, **17**, 4577, 2005.
- HEINZ G. O. B., WERNER B., GÜNTER D., EGON F., JÜRGEN F., MECHTHILD F., FRITHJOF G. K. G., REINER G., ROLAND M., KLAUS M., DIETRICH P., HERMANN S., KARL S., KLAUS S., ERIKA S., GÜNTER Z., *Organikum - Química Orgânica Experimental*, 2º ed, ED. Fundação Calouste Gulbenkian, 1997.
- HESTER A., *Industrial Bioprocess*, **22**, 3, 2000.
- HOFFMAN A. S., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **43**, 12, 2002.

- HOLANDA A., *Biodiesel e Inclusão Social, Cadernos de Altos Estudos da Câmara dos Deputados*, 2004.
- HOVEY A. G., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **27**, 481, 1950.
- HU C. W., HASHIMOTO M., OKUHARA T., MISONO M., *Journal of Catalysis*, **143**, 437, 1993.
- IUPAC, *Recommendations for the characterization of porous solids (technical reports)*, International Union of Pure and Applied Chemistry, **66**, 1739, 1994.
- JAEGER K-E., RANSACK S., KOCH H. B., FERRATO F., DIJKSTRA B. W., *FEMS Microbiologic Review*, **15**, 29, 1994.
- JAEGER K-E., REETZ M. T., *TIBTECH*, **16**, 396, 1998.
- JENKINS D. W., HUDSON S. M., *Chemical Reviews*, **101**, 3245, 2001.
- JERÔME F., POUILLLOUX Y., BARRAULT J., *ChemSusChem*, **1**, 586, 2008.
- JOHN W. G., DANIEL P. G., *Bioresource Technology*, **96**, 855, 2005.
- JOHNSON V., CARLSON A. J., JOHNSON A., *American Journal of Physiology*, **103**, 517, 1933.
- JUNGERMANN E., *Cosmetic Science and Technology Series*, **11**, 97, 1991.
- KAMPE P., GIEBELDER L., SNUELIS D., KUNERT J., DROCHNER A., HAASS F., ADAMS A. H., OTT J., ENDRES S., SHIMANKE G., BUHRMESTER T., MARTIN M., FUESS H., VOGEL H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2007.
- KENAWY E. R., *Reactive and Functional Polymer*, **36**, 33, 1998.
- KHARE A. R.; PEPPAS N. A., *Biomaterials*, **16**, 559, 1995.
- KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J., RAMOS L.P., *Manual de biodiesel*, Ed. Edigar Blücher, 2006.
- KUSDIANA D., SAKA S., *Bioresource Technology*, **91**, 289, 2004.
- LAURIDSEN J. B., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **53**, 400, 1976.

- LENTZ R. D., SHAINBERG I., SOJKA R. E., CARTER D. L., *Soil Science Society of American Journal*, **56**, 1926, 1992.
- LEE K. Y., YUK S. H., *Progress Polymer Science*, **32**, 669, 2007.
- LEE W., CHOI D., LEE Y., KIM D., PARK J., KOH W., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **129**, 841, 2008.
- LIMA A. P., *Síntese e Caracterização de Hidrogéis Compósitos Superabsorventes a Base de Poliacrilamida e Vermiculita* - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2008.
- LIU Y., LOTERO E., GOODWIN J. G. Jr., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245**, 132, 2006.
- LÓPES F. D., REVILLA J. L. G., MUNILLA M. H.; *Glicerol. In: Manual dos Derivados da Cana-de-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia*; ABIPTI, 397, 1999.
- LOSS R. S., REIS A. V., GUILHERME M. R., FAVARO S. L., MUNIZ E. C., RADOVANOVIC E., *Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 9378, 2006.
- LOTERO E., LIU Y., LOPEZ D. E., SUWANNAKARN K., BRUCE D. A., GOODWIN J. G. Jr., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 5353, 2005.
- Manual da Chemicals Inc. Karl Fischer Titration Basics. Disponível em: http://www.emdchemicals.com/analytics/literature/KF_Titration_Basics.pdf. Acesso em: 29 de agosto de 2008.
- MARCONATO J. C., S. FRANCHETTI M. M., *Química Nova na Escola*, **15**, 42, 2002.
- MASERA R. O; AGUILLÓN J.; GAMINO B., Estimación del recurso y prospectiva tecnologica de la biomasa como enegético renovable en México. Anexo 2 Disponível em: http://www.energia.gob.mx/work/resources/LocalContente/1808/19/A2_Biomasa. Acesso em 17 maio de 2006.

- MBARAKA I., RADU D. R., LIN V. S. Y., SHANKS B. H., *Journal of Catalysis*, **219**, 329, 2003.
- MBARAKA I., SHANKS B. H., *Journal of Catalysis*, **229**, 365, 2005.
- MEHER L. C, SAGAR D. V., NAIK S. N., *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **XX**, 2004.
- MORRETO E., FETT R., *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria*, ED. Varela Editora e Livraria Ltda., 1998.
- MORRISON R., BOYD R., *Química Orgânica*, ED. Fundação Calouste Gulbenkian, 7ª ed., 1973.
- MOTA C. J. A., SILVA C. X. A., GONÇALVES V. L. C., *Química Nova*, **32**, 639, 2009.
- NAKAMURA R., KOMURA K., SUGI Y., *Catalysis Communications*, **9**, 511, 2008.
- NIPPON S. K. K. Co., *Hydrocarbon Processing*, 123, 1979.
- NHO Y. C., LIM Y. M., LEE Y. M., *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, 237, 2004.
- NTBA 104 e NTBA 204. *Norma de determinação de glicerina e alcalinidade em amostra de biodiesel. Tecbio -Tecnologia Bioenergéticas Ltda.*, 2004.
- OLIVEIRA I. B., COSTA A. O., *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia - CBE*, **4**, 1772, 2002.
- OLIVEIRA I. P., SANTOS J.G., BELTRÃO N. E. M., NEVES B. P., ARAÚJO A. A., OLIVEIRA L. C., *Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos*, **1**, 104, 2005.
- OMIDIAN H., ROCCA G. J., PARK K., *Journal of Controlled Release*, **102**, 3, 2005.
- OMIDIAN H., ZAHURIAAN -MEHR M.J., *Polymer*, **43**, 269, 2002.
- OTERA J., *Estherification Methods, Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

- PARENTE E. J. S., *Biodiesel, Uma aventura tecnológica num país engraçado*, ED. UniGráfica, 2003
- PARENTE E. J. S. Jr., FIRMIANO L. R., MUNIZ L. O. M., *Pesquisa em Síntese de Biodiesel - Monografia*, Universidade Federal do Ceará, 2004.
- PARENTE M. M. V., FERNANDES F. P., RICARDO N. M. P. S., *Coletânea de trabalhos BITEC 2007 IEL/SEBRAE/CNPq*, 2007.
- PÉREZ-PARIENTE J., DÍAZ I., MOHINO F., SASTRE E., *Application of Catalysis A: General*, **254**, 173, 2003.
- PINTO A. C., GUARIEIRO L. L. N.; REZENDE M. J. C, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **16**, 1313, 2005.
- QIU Y., PARK K., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **53**, 321, 2001.
- QUESTE S., BAUDUIN P., TOURAUD D., KUNZ W., AUBRY J. M., *Green Chemistry*, **8**, 822, 2006.
- REDA S. Y., COSTA B., SOSSELA R., *Revista Analytica*, **34**, 2008.
- REHM H. J., REED H. J., *Biotechnology*, **6B**, 51, 1988.
- REZENDE S. M., SOARES B. G., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15**, 186, 2005.
- RICHTER A., BUND A., KELLER M., ARNDT K., *Sensors and Actuators B*, **99**, 579, 2004.
- ROKHADE A. P., PATIL S. A., AMINABHAVI T. M., *Carbohydrate Polymers*, **67**, 605, 2007.
- RUDZINSKI W. E., DAVE A. M., VAISHNAV U. H. , KUMBAR S. G., KULKARNI A. R., E AMINABHAVI T. M., *Designed Monomers and Polymers* ,**5**, 39, 2002.
- SAYARI A., *Chemistry of Materials*, **8**, 1840, 1996.
- SAKTHIVEL A., NAKAMURA R., SUGI Y., *The Journal of Supercritical Fluids*, **42**, 219, 2007.
- SANTO R. A. F., LÔBO I. P., CRUZ R. S., *Anais do congresso da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2007.

- SANTURIO J. M., SANTURIO D. F., POZZATTI P., MORAES C., FRANCHIN P. R., ALVES S. H., *Ciência Rural*, **37**, 2007.
- SCHUCHARDT U.; SERCHELI R.; VARGAS R. M.; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **9**, 199, 1998.
- SHEREVE R. N., BRINK J. A. Jr., *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª ed., ED. Guanabara Koogan, 448, 1997.
- SHEEHAN J., CAMOBRECO V., DUFFIELD J., GRABOSKI M., SHAPOURI H., *National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089*, 1998.
- SILVA D. A., *Hidrogéis e Copolímeros de Goma de Cajueiro e Poliacrilamida* - Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2006.
- SILVA R., OLIVEIRA M. G., *Polymer*, **48**, 4114, 2007.
- SILVERSTEIN, R.M.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos; 6ª edição. LTC editora, Rio de Janeiro, 2000.
- SIMÕES C. M. O., SPITZER V., *In: Farmacognosia da planta ao medicamento - Óleos Essenciais*, 2ª ed., ED. UFSC, 1999.
- SIRIPORN T., MALINEE P., SOMPORN S., BOONLOM T., THANAWIT P., RUJIPORN P., *Biomaterials*, **25**, 1453, 2004.
- SMITH H., *Journal of the American Chemical Society*, **61**, 154, 1939.
- STAPLES R., MISHNER A., WARDELL J., *Journal of Pharmaceutical Science*, **56**, 398, 1967.
- TAGUCHI A., SCHUTH F., *Microporous and Mesoporous Materials*, **77**, 1, 2005.
- TANODEKAEW S., PRASITSILP M., SWASDISON S., THAVORNYUTIKARN B., POTHSREE, PATEEPASEN R., *Biomaterials*, **25**, 1453, 2004.
- TOTI U. S., SOPPIMATH K. S. , MALLIKARJUNA N. N., AMINABHAVI T. M., *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 2245, 2004.
- ULLMANN, *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol*, **A12**, 447, 1992.
- United States Pharmacopoeia, (USP XXI)*, 465.
- VARGHESE S, ELISSEFF J H., *Adv Polymer Science*, **203**, 95, 2006.

- VIANNE R., BRAZ FILHO R., *Química Nova*, **19**, 400, 1996.
- VILAS D. A., VIDYAGAURI L., *Starch/Stärke*, **53**, 7, 2001.
- VOLLHARDT K. P. C., SCHORE N. E., *Química Orgânica: Estrutura e Função*, ED. Bookman, 2004.
- WANG B., GU Y., YANG L., SUO J., KENICHI O., *Catalysis Letter*, **96**, 71, 2004.
- WANG H., LI W., LU Y., WANG Z., *Journal Applied Polymer Society*, **65**, 1445, 1997.
- WANG A., ZHANG J.; CHEN H, *European Polymer Journal*, **41**, 2434, 2005.
- WANG Z. X., ZHUGE J., FANG H., PRIOR B. A., *Biotechnology Advances*, **19**, 201 2001.
- XIA Y. Q., GUO T. Y., ZHANG B. H, ZHANG B. L., *Biomacromolecules*, **6**, 2601, 2005.
- XIN C., ZHENG X., TOSHIO O., *Applied Catalysis A: General*, **180**, 161, 1999.
- YIN L., DING J. Y., FEI L., HE M., CUI F., TANG C., YIN C., *International Journal of Pharmaceutics*, 350, 220, 2008
- YIN Y., YANG Y., XU H., *European Polymer Journal*, **38**, 2305, 2002.
- YIN Y., JI X., DONG H., YING Y., ZHENG H., *Carbohydrate Polymers*, **71**, 682, 2008.
- YI J. Z., ZHANG L. M., *European Polymer Journal*, **43**, 3215, 2007
- YI J. Z.; ZHANG L. M., *Bioresource Technology*, **99**, 2182, 2008.
- ZHANG Y., DUBÉ M. A., MCLEAN D. D., KATES M., *Bioresource Technology*, **89**, 1, 2003.
- ZHANG J.; WANG A., *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 737, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)