



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química



Síntese e Avaliação da Atividade de Catalisadores Obtidos a partir de Ácido Ricinoleico na Produção de Poliéster de Óleo de Mamona (*Ricinus communis*) e Ácido Tereftálico

Eduardo Ulisses Xavier Peres

Brasília, 08 Maio de 2008



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química



Síntese e Avaliação da Atividade de Catalisadores Obtidos a partir de Ácido Ricinoleico na Produção de Poliéster de Óleo de Mamona (*Ricinus communis*) e Ácido Tereftálico

Eduardo Ulisses Xavier Peres
Licenciado em Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Trabalho realizado na Universidade de Brasília, dentro do programa de Pós-Graduação em Química como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Físico-Química.

Brasília, 08 Maio de 2008

“O homem erudito é um descobridor de fatos,
que já existem – mas o homem bom é um criador de valores,
que não existiam, e que ele faz existir.”

Albert Einstein

AGRADEÇO

– A Universidade de Brasília e seus funcionários por ter disponibilizado tempo e equipamentos para análise dos materiais produzidos;

– Ao curso de Pós-Graduação do Instituto de Química, pelo ensino e oportunidade.

Meu obrigado especial:

– Ao professor Paulo Suarez, por toda orientação, esforço, dedicação e paciência, sempre estando presente em suas explicações e amizade;

– ao amigo Melquizedeque, que ajudou com o auxílio na obtenção de reagentes para realização das reações;

– ao amigo Guilherme, pela paciência e elucidação de técnicas proveitosas para realizações das reações;

– aos amigos Vianney e Jefferson pelo seu imenso esforço em contribuir a todo o momento na aquisição de qualquer equipamento e também nas discussões proveitosas;

– ao amigo Eric, que gentilmente forneceu uma cópia de sua dissertação para auxílio da elaboração do meu trabalho;

– às amigas, Flávia, Gabriella e Juliana que não mediram esforços para ajudar e socorrer sempre que solicitadas;

– a todos dos laboratórios LMC e Lapren que contribuíram de alguma forma;

– aos amigos, Cristiano Botan, Jorge Motta, Diogo Miranda, André Alex, Frederico Mecnas e Saulo amigos de todas as horas que me motivaram, ajudaram e sempre apoiaram nos momentos difíceis;

– ao Dr. Alexandre Umpierre da UFRGS que foi bem prestativo na minha ida ao Instituto de Química da mesma instituição, orientando em análises fundamentais do material preparado, contribuindo assim para essa dissertação.

– a minha família, principalmente ao meu avô e minha esposa, pela presença e conduta moral que eu sempre tentei me espelhar, pela valiosa ajuda e conforto diante das dificuldades.

– Ao Procad que viabilizou minha ida ao Instituto de Química da UFRGS.

RESUMO

Diferentes complexos metálicos $\text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$ têm sido produzidos a partir do ligante ricenoleato. A atividade catalítica desses complexos foram testadas na poliesterificação direta do ácido tereftálico (TFA) e óleo de mamona (*Ricinus communis*), usando a quantidade estequiométrica de 3:2.3, respectivamente, numa temperatura acima de 260 °C em atmosfera inerte. Todas as reações foram mantidas sob as mesmas condições reacionais e comparado a ordem de atividade catalítica desses complexos. Observou-se que todos os complexos bivalentes possuem atividade catalítica para o processo e foi possível estabelecer uma ordem de atividade: $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

Os novos materiais poliméricos obtidos não apresentaram uma grande homogeneidade nas suas cadeias, como indicado pela alta polidispersidade. Essa polidispersidade variou entre 5,49 para polímeros obtidos na presença do complexo de níquel até 12,42 para aqueles formados com o complexo de cobalto. Por outro lado, as cadeias apresentaram alto peso molecular ponderal, sendo o menor valor ($M_w = 13449$) verificado para o polímero obtido com o complexo de níquel e o de maior para o polímero que produzido com o complexo de cobalto ($M_w = 36446$). Outra evidência é que os polímeros apresentam apenas uma transição vítrea, entre -70 °C e -40 °C, indicando uma estrutura amorfa.

ABSTRACT

Different metallic complexes, $\text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, have been produced using ricinoleate as ligand. The catalytic activity of these complexes were tested in the direct polyesterification of the terephthalic acid (TFA) and castor oil (*Ricinus communis*), using the stoichiometric ratio of 3:2.3, respectively, at 260 °C under inert atmosphere. All the reactions were carried out under the same reaction conditions in order to direct compare the catalytic activities of the complexes. It was observed that all the catalysts were active, being possible to establish the following activity order: $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

The new polymeric materials didn't show an homogeneity in their chains, as indicated by their high polydispersity. Indeed, the polydispersity value varied from 5.49 for the polymer produced in the presence of the nickel complex to 12.42 for those prepared with the cobalt compound. On the other hand, the chains presented high molecular weight, being the lower value ($M_w = 13449$) observed for the polymer prepared in the presence of the nickel complex and the highest ($M_w = 36446$) verified for the material obtained with the cobalt compound. It was also observed only a vitreous transition for all the materials, between -70 °C and -40 °C, suggesting an amorphous structure.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS | |
| LISTA DE TABELAS | |
| LISTA DE QUADROS | |
| LISTA DE ANEXOS | |
| RESUMO | |
| ABSTRACT | |
| 1 INTRODUÇÃO | 01 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 2.1 Polímeros | 02 |
| 2.2 Policondensação e Poliesterificação | 05 |
| 2.3 Óleo de mamona | 08 |
| 2.4 Catalisadores | 12 |
| 3 OBJETIVOS | 16 |
| 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 17 |
| 4.1 Síntese dos complexos metálicos | |
| 4.1.1 Síntese do Ácido ricinoléico $C_{17}H_{34}(OH)COOH$. | 18 |
| 4.1.2 Síntese do ricinoleato de estanho II, $Sn[C_{17}H_{34}(OH)COO]_2$ | 18 |
| 4.1.3 Síntese do ricinoleato de ferro II, $Fe[C_{17}H_{34}(OH)COO]_2$ | 19 |
| 4.1.4 Síntese do ricinoleato de Níquel II, $Ni[C_{17}H_{34}(OH)COO]_2$ | 20 |
| 4.1.5 Síntese do ricinoleato de Cobalto II, $Co[C_{17}H_{34}(OH)COO]_2$ | 21 |
| 4.2 Síntese do material polimérico (reações de Poliesterificação) | |
| 4.2.1 Descrição do processo | 21 |
| 4.2.2 Análise e acompanhamento da reação e do produto final | 24 |
| 4.2.3 Índice de acidez em resinas e intermediários | 24 |
| 4.2.4 Análise do produto final por espectroscopia no infravermelho (IR) | 25 |
| 4.2.5 Análise do produto final por calorimetria de varredura | 25 |

| | |
|--|----|
| diferencial (DSC) | |
| 4.2.6 Análise do produto final por ressonância magnética nuclear (H^1 -RMN) | 25 |
| 4.2.7 Análise do produto final por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) | 26 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | |
| 5.1 Introdução | 27 |
| 5.2 Índice de acidez | 27 |
| 5.3 Espectros de Infravermelho | 32 |
| 5.4 Espectros de RMN | 33 |
| 5.5 Análise de DSC | 33 |
| 5.6 Análise de SEC | 34 |
| 6 CONCLUSÃO | 36 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 37 |

LISTAS DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Classificação de polímeros quanto as diversas formas. | 3 |
| Tabela 2 – Composição do óleo de mamona e especificações. | 9 |
| Tabela 3 – Viscosidade cinemática de óleos vegetais semelhante ao método ASTM D447 | 10 |
| Tabela 4 – Reações/modificações que o óleo de mamona pode sofrer. | 11 |
| Tabela 5 – Solventes e reagentes utilizados na síntese dos complexos metálicos. | 17 |
| Tabela 6 – Vibrações de absorção na região espectral do IV do Ácido Ricinoléico. | 18 |
| Tabela 7 – Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Sn II. | 19 |
| Tabela 8 – Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Fe II. | 20 |
| Tabela 9 – Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Ni II. | 20 |
| Tabela 10 – Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Co II | 21 |
| Tabela 11 – Cálculo da quantidade de monômeros | 23 |
| Tabela 12 – Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,1%. | 28 |
| Tabela 13 – Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,3%. | 29 |
| Tabela 14 – Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,2%. | 31 |
| Tabela 15 – Deslocamentos químicos dos materiais produzidos. | 33 |
| Tabela 16 – Análise térmica da transição vítrea (T_g) dos materiais produzidos. | 34 |
| Tabela 17 – Massas ponderais, aritméticas e polidispersidade dos materiais formados. | 35 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Reação de policondensação entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida e água. | 4 |
| Figura 2 – Representação esquemática de reações de polimerização: (1) em etapas; (2) em cadeia. | 5 |
| Figura 3 – Reação de transesterificação um diéster (dimetiltereftalato) e outro um diálcool (etilenoglicol) usada alternativamente na síntese do PET. | 7 |
| Figura 4 – Reação de poliesterificação direta, envolvendo um diálcool (etilenoglicol) e um diácido (ácido tereftálico). | 7 |
| Figura 5 – Representação estrutural do ácido ricinoléico. | 10 |
| Figura 6 – Mecanismo básico de esterificação direta catalisada por ácido. | 12 |
| Figura 7 – Composto de estanho de boa atividade tanto para esterificação quanto para a transesterificação (X =Cl, NCS; Y = Cl, OH, NCS). | 13 |
| Figura 8 – Reação de esterificação catalisada por óxido de dimetil estanho. O óxido de estanho em geral polimeriza e está representado de forma de forma simplificada. | 14 |
| Figura 9 – Equipamento para poliesterificação. | 22 |
| Figura 10 – Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,1%. | 28 |
| Figura 11 – Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,3%. | 30 |
| Figura 12 – Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,2%. | 31 |
| Figura 13 – Espectros de IV do Polímero (A), do Óleo de Mamona (B) e do Ácido tereftálico (C). | 32 |

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 – Espectros de ^1H -RMN do óleo de mamona e dos polímeros utilizados.

Anexo 2 – Curvas de distribuição de peso molecular (GPC) dos produtos formados na reação.

Anexo 3 – Termogramas das análises de DSC.

Anexo 4 – Espectros de IV dos produtos formados e dos complexos metálicos.

1 INTRODUÇÃO

Conforme aumenta a população mundial, a demanda por materiais acompanha esse crescimento. Um dos materiais mais importantes atualmente são os polímeros. Esses podem se sintetizados basicamente de duas formas: por adição e condensação. Os polímeros de condensação onde, por exemplo, temos os poliésteres são largamente empregados na indústria, na preparação de filmes, fibras, garrafas para líquidos, e espumas. Os processos catalíticos usados na produção de poliésteres, seja por esterificação direta ou por transesterificação, são ainda pouco entendidos em seus aspectos mecanísticos, e a pesquisa atual se concentra em evitar a catálise de reações paralelas e indesejadas na produção dos mesmos^[1]. Novos processos catalíticos na formação de poliésteres, que abrangem novos compostos organometálicos e combinações de catalisadores, têm sido estudados com o intuito de evitar a formação de grupos indesejados e de encontrar um equilíbrio entre as reações de expansão e de extensão de cadeia.

Dentre os polímeros de condensação produzidos em maior quantidade, destacam-se os poliésteres e as poliuretanas, devido principalmente a sua grande versatilidade e facilidade de produção. Cabe destacar que a produção mundial destes dois polímeros corresponde a dezenas de milhões de toneladas anuais^[2].

Polímeros de condensação destacam-se entre os materiais poliméricos mais utilizados pelo homem. Além de vários dos polímeros de ocorrência natural (ex. proteínas) corresponderem a polímeros de condensação, os polímeros desta classe estão entre os primeiros obtidos por via sintética, como exemplo os obtidos a partir do formaldeído, como o baquelite.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma alternativa de produção de materiais poliméricos a partir de uma fonte renovável (óleo de mamona), possibilitando a diminuição da dependência da fonte mais utilizada atualmente, que são fontes não-renováveis (petróleo e seus derivados). Avanços envolvidos nesta área de produção permitem aos países com grandes plantações de oleaginosas adquirirem certa dependência da flutuação de valores da matéria-prima esgotável nos mercados internacionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

O estudo de polímeros já é uma área bastante desenvolvida na ciência dos materiais, levando em consideração o pouco tempo de estudo (aproximadamente 150 anos) desses objetos. Existem relatos de que os primeiros polímeros sintéticos foram produzidos para substituírem ou imitarem polímeros naturais^[3], já que a procura por esses objetos aumentou substancialmente por apresentarem propriedades muitas vezes superiores aos encontrados na natureza.

Boa parte da área de vestuário, materiais domésticos, brinquedos, tintas entre outros, são produzidos a partir de polímeros sintéticos que apresentam propriedades mecânicas ideais para esses usos. Mas afinal, o que são polímeros?

Segundo Lucas et.al “Polímero é uma macromolécula, de alto peso molecular, onde este alto peso molecular origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia. O prefixo *poli* significa muitos e o sufixo *mero* significa partes.”^[4]. Embora polímero e macromoléculas (moléculas de grande peso molecular que não possuem uma parte que se repete “mero”) sejam conceitos diferentes, eles são usados de modo indistinto pelas pessoas que estudam polímeros.

O estudo desses materiais requer que saibamos de alguns conceitos relacionados a esse estudo, tais como: **monômero**, **mero**, **oligômero**, **polimerização e grau de polimerização**. O termo *monômero* refere-se a(s) substância(s) química(s) que irá(ão) reagir(em) para a formação do polímero^[4]; *mero* representa a parte que se repete na estrutura do polímero que foi formado^[4], o termo *mero* também pode ser chamado de unidade repetitiva. O termo *Oligômero* é atribuído a um polímero de baixo peso molecular^[4], contendo aproximadamente 10 unidades repetitivas. *Polimerização* refere-se à reação pela qual os monômeros combinam-se para formar o polímero e *grau de polimerização* é o número de meros da cadeia polimérica.

Os termos citados são fundamentais para um bom entendimento no estudo de materiais poliméricos, pois as classificações usadas em muitos

artigos levam em consideração esses termos. Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, a análise vai desde a sua obtenção até o seu preparo. Essas classificações consideram propriedades mecânicas, estereoquímica dos grupos funcionais, fusibilidade, solubilidade entre outros. A tabela 1 abaixo ilustra os vários tipos de classificação que podem ser feitas para os polímeros.

Tabela 1. Classificação de polímeros quanto as diversas formas^[5].

| Classificação dos polímeros | |
|--|--|
| Critério | Classe do polímero |
| Origem do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético |
| Número de monômeros | <ul style="list-style-type: none"> • Homopolímeros • Copolímeros |
| Método de preparação do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição • Polímero de condensação • Modificação de outro polímero |
| Estrutura química da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Poli-hidrocarboneto • Poliamida • Poliéster Etc |
| Encadeamento da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Seqüência cabeça-cauda • Seqüência cabeça-cabeça |
| Configuração dos átomos na cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Seqüência <i>cis</i> • Seqüência <i>trans</i> |
| Taticidade da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Isotático • Sindiotático • Atático |
| Fusibilidade e\ou solubilidade | <ul style="list-style-type: none"> • Termorrígido • Termoplástico |
| Comportamento mecânico do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra |

Com o desenvolvimento da ciência dos polímeros, duas classificações que se relacionam com o método de preparação dos mesmos têm sido usadas. A primeira, elaborada por W. H. Carothers divide os polímeros em *polímeros de adição* e *polímero de condensação*, a outra, segundo J. P. Flory, divide os polímeros em *polímeros de etapa* e *polímeros de cadeia*^[5]. Os termos condensação e etapa são usados, normalmente, como sinônimos, assim como, os termos adição e cadeia.

Para Carothers os polímeros de condensação eram aqueles polímeros formados a partir de monômeros polifuncionais, por meio de várias reações químicas com a eliminação de algumas moléculas pequenas. Por exemplo, a reação de diaminas e diácidos formando poliamidas e eliminando água (Figura 1).

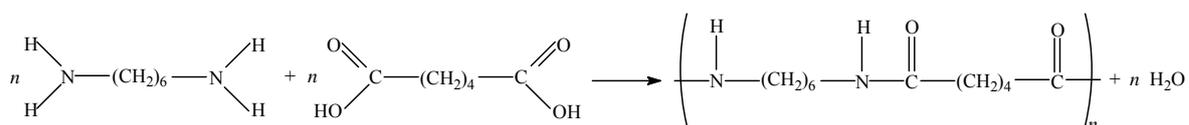


Figura 1. Reação de policondensação entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida e água.

Com o estudo de novos processos de polimerização e obtenção de novos materiais, a classificação original de Carothers tornou-se inadequada para certos casos. Por exemplo, as poliuretanas, que são formados pela reação de dióis com isocianatos, sem a eliminação de qualquer molécula pequena^[4,5]. Para evitar a classificação incorreta das poliuretanas e de outros polímeros, a classificação atual considera a estrutura química dos grupos presentes na cadeia polimérica. Assim sendo, polímeros de condensação têm sido definidos como aqueles cujas unidades repetitivas estão ligadas entre si por unidades funcionais que se repetem, por exemplo, éster, amida, uretano, éter.

Em resumo, um polímero é classificado como um polímero de condensação se:

- Sua síntese envolve eliminação de moléculas pequenas, ou
- O polímero contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica, não como grupos pendentos.

Já os polímeros de adição ou cadeia, são materiais sintetizados a partir de um ou mais monômeros por uma reação onde, vários destes monômeros, são conectados entre si formando uma macromolécula.

Os estudos de polímeros demonstram que, na polimerização de adição, a reação ocorre quase que imediatamente; já na polimerização por condensação, o tamanho das moléculas aumenta numa velocidade baixa (Figura 2).

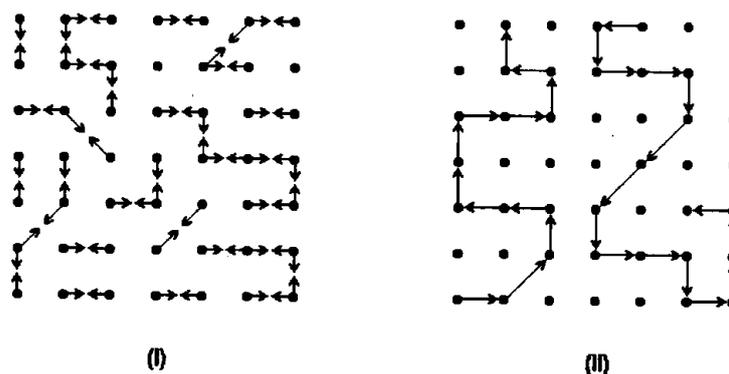


Figura 2. Representação esquemática de reações de polimerização: (I) em etapas; (II) em cadeia.

Devido à baixa velocidade da reação de polimerização por condensação, busca-se a utilização de catalisadores que favoreçam a formação destas macromoléculas com um menor tempo possível para utilização em processos industriais de baixo custo.

2.2 Policondensação e Poliesterificação

A reação de poliesterificação direta é um tipo de reação de policondensação, na qual ocorre a reação entre uma substância que contém o grupo carboxila (ácido carboxílico) e outra que contém um grupo hidroxila (álcool), formando macromoléculas com a função éster se repetindo através da cadeia e liberando moléculas de água. Nesse tipo de processo a funcionalidade das substâncias deve ser igual ou maiores que dois, para que haja propagação da cadeia polimérica. Em outras palavras, a reação deve ocorrer entre um ácido dicarboxílico e um diálcool, de forma que as moléculas possam se unir formando estruturas com grande massa molar.

Há muitos anos uma das principais aplicações industriais dos poliésteres consiste no uso do polietileno tereftalato (PET) em embalagens, filmes, fibras para roupas, fibras industriais, resinas moldadas, isolantes elétricos, revestimentos em pó e adesivos. Porém, outras aplicações especializadas de poliésteres representam o segmento de maior crescimento na indústria^[6]: Poliésteres aromáticos são usados para aplicações que necessitem um alto desempenho, devido as suas cadeias poliméricas serem relativamente rígidas,

resultando em polímeros mais resistentes mesmo a altas temperaturas^[6]; poliésteres alifáticos de baixo peso molecular são usados como intermediários em acabamentos automotivos.

Na indústria de tintas utilizam-se poliésteres em revestimentos que, quando obtidos a partir de copolímeros com ácido tereftálico (TFA), possuem excelente flexibilidade, adesão e resistência ao impacto. Ambas, com ou sem ácido tereftálico (TFA), também oferecem melhor estabilidade na armazenagem, facilidade no preparo, manuseio e ótimo desempenho físico^[7].

Atualmente a síntese de poliésteres a partir de óleos vegetais para os diversos usos, inclusive para revestimentos vem aumentando, isso por causa do apelo de que a matéria-prima fundamental (petróleo) para a produção deste material está sofrendo uma valorização a cada dia que se passa e que os polímeros oriundos a partir deste não são biodegradáveis^[8].

Levando em consideração esses fatos citados anteriormente, como também: a conscientização ecológica, sua contribuição para o desenvolvimento sustentável, o constante aumento do consumo de petróleo e acrescentando a isso a vantagem de que os óleos vegetais são fontes renováveis, possuem a característica de potencial sintético natural e uma expectativa de produção de resíduos com baixa toxicidade, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas para a produção de novos poliésteres biodegradáveis, tais como revestimentos, adesivos, tintas, resinas, elastômeros, entre outros^[3, 7, 8, 9, 10].

Muitos óleos vegetais têm sido utilizados para a síntese de novos materiais poliméricos. Entre eles temos: o óleo de semente de mamona (*ricinum communis*), que é comumente utilizado para síntese de poliuretanos^[9, 11]; óleo de semente de Nahar (*Mesua férrea sp*), muito utilizado para a síntese de resinas poliéster^[8, 9]; óleo de sementes de feijão africano (*Parkia filicoidea*), usado em resinas alquídicas modificadas^[12]; óleo de castanha de caju (*Anarcadium occidentale*), utilizado para a produção de oligômeros^[13]; óleo de semente de soja (*Fabaceae glycene*), fornecido para a síntese de resinas acrílicas^[14]; etc. É válido destacar que alguns destes materiais sofrem reações que são ou que passam por processos de poliesterificação.

Todos esses materiais poliméricos estão encontrando mercado consumidor, pois estão substituindo uma fonte esgotável por outra renovável.

Outro fator que favorece essa substituição é a possibilidade destes materiais serem biodegradáveis e possuírem propriedades mecânicas semelhantes aos materiais já existentes.

O processo de polimerização por esterificação, ou poliesterificação como já citado, envolve a produção de polímeros com o grupo éster repetindo várias vezes na cadeia principal. Basicamente existem dois tipos de reações possíveis: a primeira sendo a transesterificação, ou seja, a formação de um novo éster a partir de outro, onde normalmente um dos compostos de partida é um diéster e o outro um diálcool, ocorrendo a liberação de um novo álcool de cadeia curta e a formação de um novo grupo éster a partir da união dos dois monômeros (Figura 3).

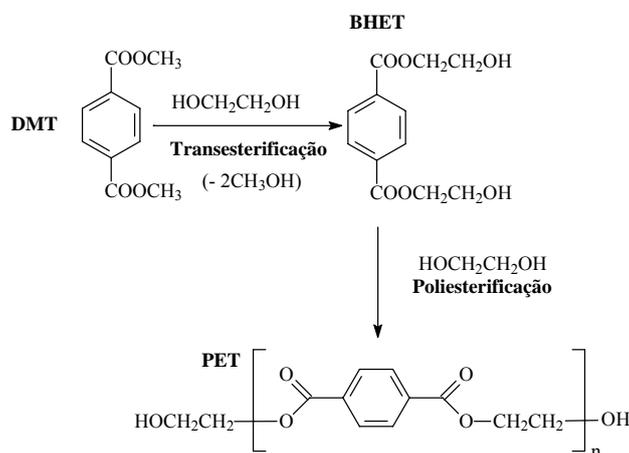


Figura 3. Reação de transesterificação entre um diéster (dimetiltereftalato) e um diálcool (etilenoglicol) usada alternativamente na síntese do PET.

A outra rota envolve a esterificação direta de um grupo álcool e um ácido carboxílico, sendo que nesse caso os compostos de partida são normalmente um diálcool e um diácido carboxílico (Figura 4).

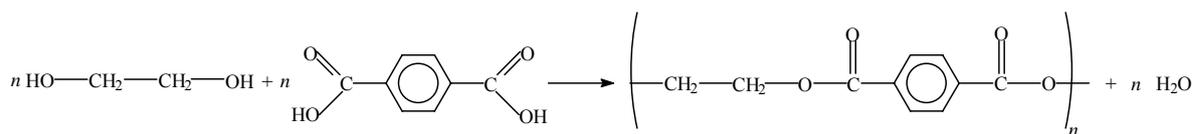


Figura 4. Reação de poliesterificação direta, envolvendo um diálcool (etilenoglicol) e um diácido (ácido tereftálico).

Para as reações de policondensação, em específico de poliesterificação, normalmente usam-se catalisadores para dinamizar o processo, já que a reação de condensação possui velocidade baixa.

2.3 O óleo de mamona

A mamona é um arbusto herbáceo da família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonóideae*, tribo *Acalyphaeae*, subtribo *Ricinae* e gênero *Ricinus*, do qual existe apenas a espécie *communis*^[15]. O seu cultivo é diversificado, a planta cresce em solos agrestes, principalmente em países tropicais e subtropicais. Seu plantio não requer um investimento de alto custo e a planta suporta variações nas condições de água e temperatura, um dos grandes motivos pelo qual o governo brasileiro subsidia seu plantio por famílias carentes das áreas agrestes do país.

De acordo com dados publicados pelo IBGE^[16], a produção de mamona, em 2005, ultrapassou 166 mil toneladas. Embora na década de noventa do século passado houvesse diminuições na sua produção^[17], é perceptível o grande contingente produzido pelo país quando se trata desta oleaginosa, tanto em produção de bagas, óleo bruto ou processado.

Embora não se saiba de onde a mamona é originária, existem relatos que ela já era empregada antigamente como combustível para iluminação em candeeiros e como lubrificantes em peças de madeira e metálica. No Egito antigo, por volta de 4000 a.C, segundo registram alguns historiadores foram encontrados em túmulos suas sementes^[15].

Existem diferentes variedades de sementes de mamona, mas na média elas contêm por volta de 46-55% de óleo em massa^[17]. A semente é constituída de 75% de amêndoa e 25% de casca, em termos médios. Sua composição química muda de acordo com a variedade e região de cultivo^[19]. O óleo é o mais importante constituinte da semente, não apenas por ser um recurso de ocorrência natural, mas também por ser barato e ambientalmente correto. Dentre todas as fontes de óleos vegetais, a mamona está despontando como a mais importante oleaginosa cultivável. O mais importante constituinte do óleo de mamona é o ácido ricinoleico, cuja fórmula é:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico), sendo também o que se encontra em maior quantidade.

A tabela 2 apresenta a composição química e especificações do óleo de mamona fornecido pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária)^[18].

Tabela 2 Composição do óleo de mamona e especificações.

| Ácidos graxos | % |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Ricinoleico | 89,5 |
| Linoléico | 4,2 |
| Oléico | 3,0 |
| Palmítico | 1,0 |
| Esteárico | 1,0 |
| 9,10-Di-hidroxi-esteárico | 0,7 |
| Eicosanóico | 0,3 |
| Linolênico | 0,3 |
| Propriedades | Especificações |
| Claridade | Limpo |
| Valor de hidroxila | 160-168 |
| Perda ao fogo, % máxima | 0,3 |
| Valor de saponificação | 176-184 |
| Gravidade específica (25/25 °C) | 0,957-0,961 |
| Índice de refração (25 °C) | 1,4470-1,4780 |

As propriedades físicas e químicas do óleo de mamona, como de outros óleos vegetais variam com o método de extração. Esses métodos podem ser a prensagem a frio e a extração por solventes^[20]. O primeiro método gera óleos de baixos valores ácidos e um desprezível grau de saponificação.

A química do óleo de mamona está centrada na alta quantidade de ácido ricinoleico. Esse ácido apresenta a fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, possuindo uma insaturação no carbono 9 e um grupo hidroxila no carbono 12, como ilustrado na figura 5. Essas características são raras entre os óleos vegetais, sendo o

óleo de mamona único. Entre outros constituintes ácidos presentes no óleo de mamona, observa-se aproximadamente 90% de ácido ricinoleico.

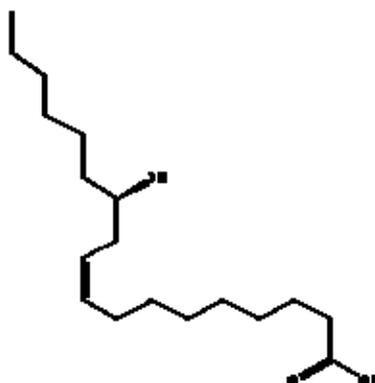


Figura 5. Representação estrutural do ácido ricinoleico.

Esse ácido atua fortemente nas propriedades físicas e químicas, contribuindo para as propriedades finais do óleo. A presença do grupo hidroxila no carbono 12 e carboxila no carbono 1 na cadeia do ácido ricinoleico provoca fortes interações do tipo ligação de hidrogênio, tanto entre moléculas que estão interagindo entre si (ligações intermoleculares) quanto em uma única molécula (ligação intramolecular).

E válido destacar que a sua cadeia carbônica relativamente longa, vista na figura 5, possibilita existir tal interação quando se observada a permissividade estérica dessa interação. Conclui-se que, as forças intramoleculares e inter-moleculares nesse óleo são bem mais intensas em relação a outros óleos vegetais, conferindo ao óleo de mamona densidade e viscosidade mais elevadas, como pode ser conferido na Tabela 3^[19].

Tabela 3. Viscosidade cinemática de óleos vegetais semelhante ao método ASTM D447^[19].

| Tipo de Óleo | Viscosidade (cSt) |
|--------------|-------------------|
| Mamona | 285,0 |
| Dendê | 43,0 |
| Babaçu | 36,5 |
| Pinhão-Manso | 31,5 |
| Buriti | 35,0 |
| Pequi | 40,0 |
| Soja | 36,8 |
| Amendoim | 41,1 |

Com relação ao óleo, evidencia a presença de grupos funcionais tais como hidroxila, o grupo éster e a presença de duplas ligações que fazem do óleo um material que pode sofrer muitas reações e modificações. A tabela 4 cita as possíveis reações e modificações que podem ser feitas no óleo de mamona e os tipos de produtos resultantes.

As reações que o ácido pode sofrer estão relacionadas aos três pontos da funcionalidade da molécula, são eles: (1) o grupo carboxila, o qual pode prover reações de esterificação; (2) a insaturação, que pode ser alterada por hidrogenação, epoxidação ou vulcanização; e (3) o grupo hidroxila, que pode ser acetilado ou alcoxilado, ou que ainda pode ser removido por desidratação para aumento da insaturação do composto resultando num óleo “secativo”^[17].

Tabela 4. Reações/modificações que o óleo de mamona pode sofrer^[17].

| | Reação | Reagentes | Produtos |
|---------------|--------------------------------|--|-----------------------|
| Éster | Hidrólise | Ácido ou enzima | Ácidos graxos, |
| | Esterificação | Monoálcoois | Ésteres |
| | Alcoólise | Glicerol, glicóis | Mono- e diglicerídeos |
| | Saponificação | Álcalis, álcalis e | Sabões |
| | Redução | Na redutor | Álcoois |
| | Amidação | Alquil aminas | Sais de amina, amida |
| Dupla ligação | Oxidação/ polimerização | Aquecimento, oxigênio | Óleos polimerizados |
| | Hidrogenação | Hidrogênio | Hidroxiestereatos |
| | Epoxidação | Peróxido de hidrogênio | Óleos epoxidados |
| | Halogenação | Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ | Óleos halogenados |
| | Sulfonação | H ₂ SO ₄ | Óleos sulfonados |
| Hidroxila | Desidratação/hidrólise | Catalisador e | Óleo desidratado |
| | Destilação | | Ac. Octadecadienóico |
| | Fusão cáustica | NaOH | Ac. sebácico e |
| | Pirólise | Aquecimento intenso | Ácido undecilênico |
| | Halogenação | PCI ₅ , POCl ₃ | Óleos halogenados |
| | Alcoxilação | Óxido de etileno, | Óleos alcoxilados |
| | Esterificação | Anidridos maleico, | Ésteres alquil |
| | Reação com uretana | Isocianatos | Polímeros de uretana |
| Sulfonação | H ₂ SO ₄ | Óleos sulfonados | |

2.4 Catalisadores

As Catálises são fundamentais para dinamizar os processos de policondensação, em específico de poliesterificação. Embora possam ocorrer reações auto-catalisadas, onde uma das moléculas de ácido presente na substância atua fornecendo íons H^+ , estas condições possuem uma velocidade lenta, fazendo-se necessário a presença de substâncias catalíticas. Uma característica importante na catálise de poliésteres é a aparente simplicidade dos mecanismos catalíticos. Os primeiros processos catalíticos envolveram mecanismos utilizando ácidos de Bönsted-Lowry, sendo que o mecanismo de uma reação de esterificação direta catalisada por ácido de Bönsted-Lowry pode ser representada pela Figura 6.

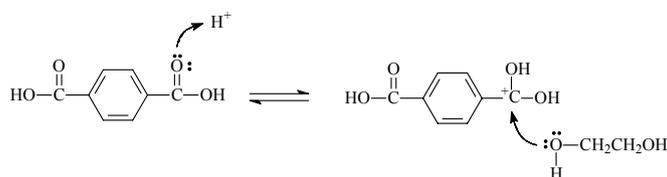


Figura 6. Mecanismo básico de esterificação direta catalisada por ácido.

Percebe-se, pelo mecanismo proposto, para catalisador de Bönsted-Lowry, que o efeito do íon H^+ é simplesmente ativar (tornar suscetível ao ataque nucleofílico) à carbonila do ácido, favorecendo o ataque do álcool. A reação é favorecida em temperaturas elevadas, maiores que $100^{\circ}C$, o que é feito industrialmente. Sabe-se também que não utilizando um catalisador ácido, uma segunda molécula do ácido carboxílico da reação em questão atua como catalisador^[21]. Além de ácidos de Bönsted-Lowry outras espécies químicas atuam como catalisadores para a reação citada, como por exemplos os complexos de metais de transição. Esses catalisadores possuem a características de serem ácido de Lewis, podendo ser utilizados para a poliesterificação entre um diácido e um diálcool, por tornarem a carbonila do ácido suscetível ao ataque do álcool. Assim, compostos de grande parte dos metais apresentam atividade catalítica por fornecer sítios ácidos de Lewis. Vários íons metálicos têm sido relatados como eficientes catalisadores para reação de esterificação, como zinco (II), cádmio (II), titânio (IV), estanho (II), chumbo (II) e cobalto (II). Nondek L. e Málek J. através de seus estudos foram

capazes de ordenar a atividade catalítica destes íons metálicos^[22]. Concluíram que a atividade catalítica dos íons metálicos, para a reação do ácido isoftálico com etileno glicol, decresce na ordem $\text{Sn}^{2+} > \text{Ti}^{4+} > > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$. Os compostos de estanho apresentam uma boa atividade na esterificação direta, incluindo óxidos e oxalatos de estanho II e compostos organometálicos de estanho IV, por exemplo os óxidos de dialquilestanho IV e carboxilatos. Alguns oligômeros, especialmente distanoxanos exibem alta atividade catalítica nas reações de esterificação e transesterificação^[23]. A Figura 7 mostra um catalisador de estanho com atividade tanto para esterificação quanto para transesterificação.

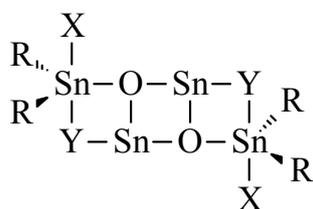


Figura 7. Composto de estanho de boa atividade tanto para esterificação quanto para a transesterificação (X = Cl, NCS; Y = Cl, OH, NCS).

A figura 8 mostra o mecanismo proposto para a esterificação direta usando óxido de dimetil estanho como catalisador. Normalmente o óxido de dimetil estanho é um oligômero, mas pode ser representado de forma simplificada pelo monômero hipotético Me_2SnO , sendo que este complexo atua como ácido de Lewis. O ciclo reacional inicia-se pelo ataque nucleofílico do grupo hidroxila do álcool à espécie cataliticamente ativa formando um complexo de quatro membros contendo os grupos hidróxido e alcóxido. A esterificação desse composto com o ácido carboxílico gera um intermediário com liberação de água. O ataque nucleofílico no grupo carbonila pelo ligante alcóxido produz estér e Me_2SnO para completar o ciclo.

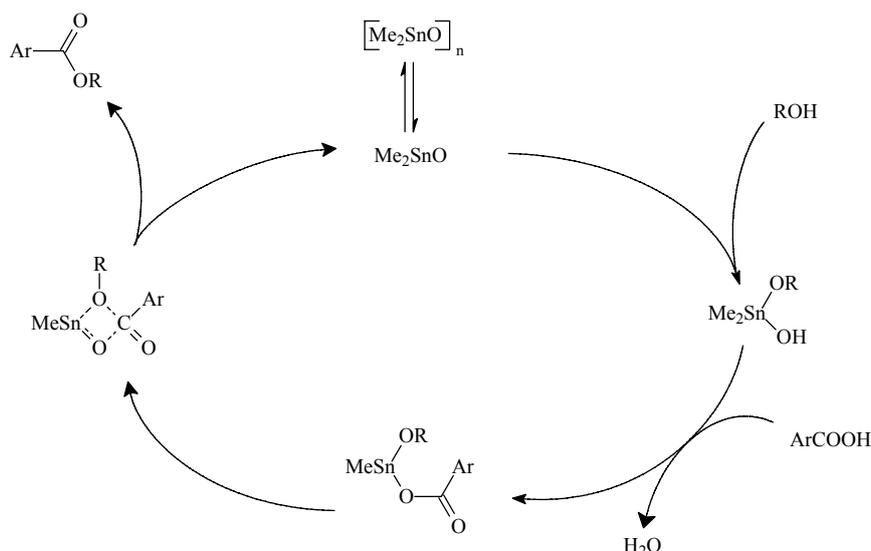


Figura 8. Reação de esterificação catalisada por óxido de dimetil estanho. O óxido de estanho em geral polimeriza e está representado de forma simplificada.

Segundo Málek e Habib^[24], os sais metálicos divalentes usualmente utilizados como catalisadores para a transesterificação têm pouca atividade na esterificação de um ácido dicarboxílico com um álcool.

Atualmente, complexos metálicos de estanho divalentes estão sendo sintetizados e utilizados como catalisadores para as mais diversas reações de poliesterificação. Segundo Suarez e Einloft^[25,26], o desempenho catalítico dos complexos de estanho divalentes para a poliesterificação direta de ácido tereftálico, neopentilglicol e trimetilolpropano, pode ser comparado com os utilizados industrialmente.

Existem também complexos de antimônio que, segundo Parkin et.al.^[27], são largamente utilizados como catalisadores para a síntese de PET. O composto mais comum utilizado é o trióxido de antimônio, Sb_2O_3 , cuja função sugerida é coordenar o grupo carbonila do éster do bis(hidroxietil)tereftalato (BHET), e por meio disso, promover o ataque nucleofílico do grupo hidroxila de uma outra molécula. Porém, esse composto de antimônio possui a desvantagem da formação de outros produtos, tal como acetaldeído e também decomposições catalíticas que concede características indesejáveis para o polímero formado.

Uma nova geração de catalisadores que possuem seletividade e/ou alta eficiência com relação à quantidade de reagentes utilizados está sendo testada

tendo como diferencial a não geração de rejeitos para o meio ambiente. Segundo Yamamoto et.al.^[28], sais de háfnio (IV) e zircônio (IV) apresentam atividades catalíticas para a esterificação direta de uma mistura equimolar de ácidos carboxílicos e álcoois, apresentando alto rendimento se comparados aos sais de Ti (IV) e Sn (IV) que são substâncias catalíticas bem conhecidas.

Além dessas vantagens, sais de háfnio (IV) e zircônio (IV) são hidroliticamente mais estáveis e menos caros que os alcóxidos correspondentes, além de serem considerados “catalisadores verdes”. Essa classificação se baseia na alta atividade catalítica, eficiência atômica, baixa toxicidade, baixo custo e fácil manuseio.

Uma posterior fronteira da química de catalisadores para poliesterificação baseia-se em complexos que possuem a capacidade de realizar esse processo em condições moderadas (baixas temperaturas e curto espaço de tempo), diferente do que ocorre, em geral, na produção comercial, a qual utiliza temperaturas entre 200 – 250°C sob pressão reduzida. Takasu et.al.^[29] relataram em seu trabalho que a policondensação sob condições moderadas é muito importante para o ponto de vista ambiental. Levando isso em consideração, eles observaram que complexos de lantanídeos podem ser utilizados como catalisadores para poliesterificação direta. Alguns atrativos para o uso desses compostos seriam: a baixa sensibilidade a compostos próticos, pois é citado na literatura que triflatos de terras raras catalisam algumas reações em equilíbrio em água por causa da alta constante de equilíbrio com a água e baixa constante de hidrólise^[30]. Outra vantagem seria que eles podem ser recuperados após a reação estar completa e são apropriados para planejamento molecular em “Química verde dos Polímeros”^[31].

3. OBJETIVOS

O trabalho a ser apresentado tem como objetivos principais:

- sintetizar complexos metálicos, a partir de fontes renováveis e com baixa toxicidade, que possuam atividade catalítica para reações de poliesterificação;
- avaliar o desempenho desses catalisadores para a reação de poliesterificação do óleo de mamona com ácido tereftálico;
- produzir poliésteres a partir da reação entre óleo de mamona e ácido tereftálico;
- Caracterizar o polímero produzido na reação citada e avaliar a sua aplicabilidade e compatibilidade econômica com materiais poliméricos já existentes.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Síntese dos complexos metálicos

Todos os complexos metálicos foram sintetizados no Laboratório de Processamento de Recursos Naturais – LAPREN – UnB. A tabela 5 a seguir apresenta a listagem dos reagentes utilizados na síntese dos complexos metálicos. Os solventes e reagentes líquidos não sofreram nenhuma forma de tratamento. Os compostos sólidos utilizados também não sofreram nenhum tratamento, como purificação, secagem, etc. Foram utilizados com recebidos no laboratório.

Tabela 5 – Solventes e reagentes utilizados na síntese dos complexos metálicos.

| Produto | Origem | Pureza e/ou observações | Massa molar (g/mol) |
|--|------------------|---------------------------------|---------------------|
| Óleo de mamona, $C_{57}H_{104}O_9$ | Celtic | Densidade a 25°C 0,960-0,967 | 932 |
| Hidróxido de sódio, NaOH | Vetec | 98% de pureza | 40,00 |
| Hidróxido de Potássio, KOH | Vetec | 85% de pureza | 56,11 |
| Cloreto de estanho (II), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ | Vetec | 98% de pureza | 225,63 |
| Cloreto de níquel (II), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | BDH chemicals | 97% de pureza | 237,71 |
| Cloreto de cobalto (II), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | Vetec | 98% de pureza | 237,93 |
| Cloreto de ferro (II), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ | Merk | 99% de pureza | 198,81 |
| Ácido clorídrico, HCl | Vetec | Dosagem 36,5– 38% | 36,46 |

4.1.1 Síntese do Ácido ricinoleico $C_{17}H_{34}(OH)COOH$.

O ácido ricinoleico, que foi utilizado para síntese dos complexos metálicos, foi preparado a partir da saponificação do óleo de mamona com hidróxido de sódio ou potássio na proporção estequiométrica de 1:3, respectivamente, e sendo posteriormente acidificado com ácido clorídrico concentrado. Após a acidificação formaram-se duas fases, uma do ácido ricinoleico e outra com glicerina e água. A parte com glicerina e água foi retirada por meio de um funil de decantação. Na parte que restou foi adicionado dicloro etano para separação de algum resíduo de água ou glicerina que tenha ficado na fase com ácido ricinoleico. Novamente utilizou-se o funil de decantação e separaram-se as fases. A fase com ácido ricinoleico foi levado a um roto-evaporador e retirado o dicloro etano. O material produzido foi caracterizado posteriormente por espectroscopia de infravermelho.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO ÁCIDO RICINOLEICO:

Tabela 6. Vibrações de absorção na região espectral do IV do Ácido Ricinoleico.

| Tipo de deformação | Absorção | Tipo de ligação avaliada |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Deformação axial | 3407.38 cm^{-1} | ($\nu O-H$) |
| Deformação axial assimétrica | 1711.27 cm^{-1} | ($\nu C=O$) |
| Deformação axial | 3009.34 cm^{-1} | ($\nu =C-H$) |

4.1.2 Síntese do ricinoleato de estanho (II), $Sn[C_{17}H_{34}(OH)COO]_2$.

Colocou-se 2,98g (0,01 mol) de ácido ricinoleico em um béquer de 50 mL com 25 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,0125 mol) de hidróxido de sódio ou potássio, deixando em aquecimento em banho-maria por aproximadamente 3 horas. Esse procedimento foi realizado para neutralização do ácido ricinoleico, produzindo um sal do mesmo. Em seguida mediu-se o pH, através de um pHmetro, da solução resultante. Se o pH não estivesse próximo de sete era adicionados solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou potássio para correção desta solução até pH próximo de sete. A partir desse material adicionou-se 20 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,01 mol) de cloreto de

estanho II dihidratado deixando reagir por aproximadamente 2 horas. O material produzido era insolúvel em água. Filtrou-se o sobrenadante e lavou-o com água para retirar os íons que poderiam atrapalhar o cálculo do rendimento. Após esse procedimento retornou o material para aquecimento até completa evaporação da água e calculou-se o rendimento da reação. O rendimento obtido foi de 65,10% de $\text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO COMPLEXO:

Tabela 7. Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Sn (II)

| Tipo de deformação | Absorção | Tipo de ligação avaliada |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Deformação axial | 3397.06 cm^{-1} | ($\nu\text{O-H}$) |
| Deformação axial assimétrica | $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ | ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$) |
| Deformação axial | 3009.85 cm^{-1} | ($\nu\text{=C-H}$) |

4.1.3 Síntese do ricinoleato de ferro (II), $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

Colocou-se 2,98g (0,01 mol) de ácido ricinoleico em um béquer de 50 mL com 25 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,0125 mol) de hidróxido de sódio ou potássio, deixando em aquecimento em banho-maria por aproximadamente 3 horas. Esse procedimento foi realizado para neutralização do ácido ricinoleico, produzindo um sal do mesmo. Em seguida mediu-se o pH, através de um pHmetro, da solução resultante. Se o pH não estivesse próximo de sete era adicionados solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou potássio para correção desta solução até pH próximo de sete. A partir desse material adicionou-se 20 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,01 mol) de cloreto de ferro II dihidratado deixando reagir por aproximadamente 2 horas. O material produzido era insolúvel em água. Filtrou-se o sobrenadante e lavou-o com água para retirar os íons que poderiam atrapalhar o cálculo do rendimento. Após esse procedimento retornou o material para aquecimento até completa evaporação da água e calculou-se o rendimento da reação. O rendimento obtido foi de 47,43% de $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO COMPLEXO:

Tabela 8. Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Fe (II)

| Tipo de deformação | Absorção | Tipo de ligação avaliada |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Deformação axial | 3448.57 cm ⁻¹ | (νO–H) |
| Deformação axial assimétrica | 1560.51 cm ⁻¹ | (νC≡O) |
| Deformação axial | 3010.45 cm ⁻¹ | (ν=C–H) |

4.1.4 Síntese do ricinoleato de Níquel (II), Ni[C₁₇H₃₄(OH)COO]₂.

Colocou-se 2,98g (0,01 mol) de ácido ricinoleico em um béquer de 50 mL com 25 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ (0,0125 mol) de hidróxido de sódio ou potássio, deixando em aquecimento em banho-maria por aproximadamente 3 horas. Esse procedimento foi realizado para neutralização do ácido ricinoleico, produzindo um sal do mesmo. Em seguida mediu-se o pH, através de um pHmetro, da solução resultante. Se o pH não estivesse próximo de sete era adicionados solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou potássio para correção desta solução até pH próximo de sete. A partir desse material adicionou-se 20 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ (0,01 mol) de cloreto de níquel II dihidratado deixando reagir por aproximadamente 2 horas. O material produzido era insolúvel em água. Filtrou-se o sobrenadante e lavou-o com água para retirar os íons que poderiam atrapalhar o cálculo do rendimento. Após esse procedimento retornou o material para aquecimento até completa evaporação da água e calculou-se o rendimento da reação. O rendimento obtido foi de 55,85% de Ni[C₁₇H₃₄(OH)COO]₂.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO COMPLEXO:

Tabela 9. Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Ni (II)

| Tipo de deformação | Absorção | Tipo de ligação avaliada |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Deformação axial | 3448.57 cm ⁻¹ | (νO–H) |
| Deformação axial assimétrica | 1561.13 cm ⁻¹ | (νC≡O) |
| Deformação axial | 3009.42 cm ⁻¹ | (ν=C–H) |

4.1.5 Síntese do ricinoleato de Cobalto (II), $\text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

Colocou-se 2,98g (0,01 mol) de ácido ricinoleico em um béquer de 50 mL com 25 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,0125 mol) de hidróxido de sódio ou potássio, deixando em aquecimento em banho-maria por aproximadamente 3 horas. Esse procedimento foi realizado para neutralização do ácido ricinoleico, produzindo um sal do mesmo. Em seguida mediu-se o pH, através de um pHmetro, da solução resultante. Se o pH não estivesse próximo de sete era adicionados solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ou potássio para correção desta solução até pH próximo de sete. A partir desse material adicionou-se 20 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (0,01 mol) de cloreto de cobalto II dihidratado deixando reagir por aproximadamente 2 horas. O material produzido era insolúvel em água. Filtrou-se o sobrenadante e lavou-o com água para retirar os íons que poderiam atrapalhar o cálculo do rendimento. Após esse procedimento retornou o material para aquecimento até completa evaporação da água e calculou-se o rendimento da reação. O rendimento obtido foi de 40,43% de $\text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO COMPLEXO:

Tabela 10. Vibrações de absorção na região espectral do IV do complexo de Co (II)

| Tipo de deformação | Absorção | Tipo de ligação avaliada |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Deformação axial | 3417.63 cm^{-1} | ($\nu\text{O-H}$) |
| Deformação axial assimétrica | 1563.12 cm^{-1} | ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$) |
| Deformação axial | 3009.41 cm^{-1} | ($\nu=\text{C-H}$) |

4.2 Síntese do material polimérico (reação de poliesterificação)

4.2.1 Descrição do processo

Todas as reações para a poliesterificação em massa foram realizadas em um reator de bancada. Na figura 9 é mostrada a montagem^[33] utilizada nas reações de poliesterificação, no qual se assemelha muito a que foi descrito

conforme Eastman. A mesma consistiu de: 1. Manta de aquecimento do modelo Fisatom, 110-220 V, 480 W modelo 202; 2. Balão de 1 L de fundo redondo com 5 bocas; 3. Haste agitadora metálica; 4. Programador automático de temperatura; 5. Fluxo de nitrogênio (White Martins); 6. Agitador mecânico (Fisatom); 7. Condensador parcial (bolas) e 8. Termopar (Fisatom).

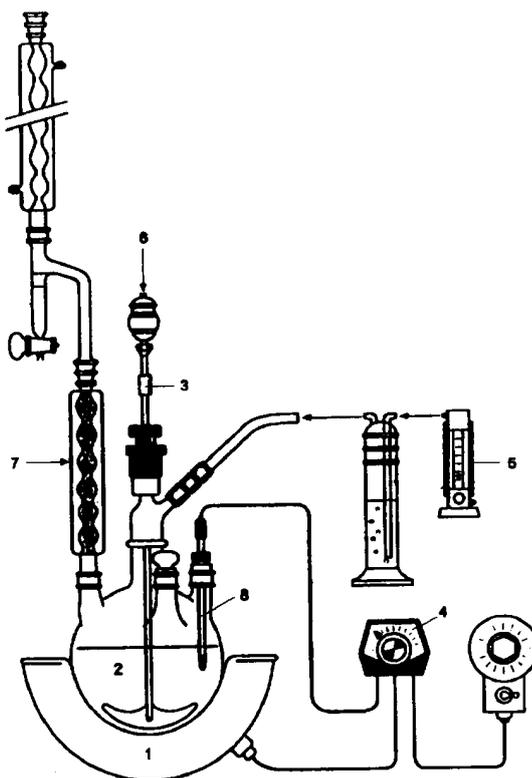


Figura 9. Equipamento para poliesterificação

Descrição do processo:

O sistema reacional era constituído de um balão de vidro de 1 L e 5 bocas, equipado com uma haste agitadora e coluna de refluxo para remover a água e outros materiais voláteis eram removidos do recipiente. Uma boca para o fluxo de nitrogênio que era acionado quando fosse necessária a retirada de material para análise, pois toda reação foi realizada em atmosfera inerte. Outra boca era utilizada para medir e controlar a temperatura por um termostato e a última tinha como função ser utilizada para a retirada constante de amostra a ser analisada.

O reator foi aquecido através de uma manta de aquecimento, e sua temperatura foi controlada pelo termostato que estava conectado através de uma das bocas do balão.

Os monômeros envolvidos nesta reação, ou seja, o óleo de mamona e o ácido tereftálico foram utilizados na proporção estequiométrica de 0,215:0,3, respectivamente. Essa proporção foi escolhida, de acordo com a relação de grupos carboxila no ácido com grupos hidroxilas no óleo, que se encontra na proporção 2:3, respectivamente. Adicionou-se uma quantidade maior de óleo de mamona, que possui os grupos hidroxilas, por que é comum o emprego de 20 a 30 vezes de excesso de álcool com relação ao ácido, porque o uso de menores quantidades conduz a um rendimento insatisfatório de éster^[32].

O cálculo da quantidade de monômeros a serem adicionados ao reator é mostrado na tabela 11.

Tabela 11 – Cálculo da quantidade de monômeros

| Monômero | Massa Molar (g/mol) | Massa (g) | Nº de mols |
|----------------------------|---------------------|-----------|------------|
| Óleo de mamona | 932 | 200 | 0,215 |
| Ácido tereftálico | 166,13 | 50 | 0,30 |
| | | 250 | |
| Água formada (Polímero) | | - 10,8 | 0,6 |
| | | 239,2 | |

Nota: Quantidade teórica de água formada = 0,6 mol x 18 g/mol = 10,8 g

Em uma reação de poliesterificação típica, a seqüência seguida foi a seguinte:

- Colocou-se no balão a quantidade já citada de ácido tereftálico e óleo de mamona e deixou-se homogeneizar por 15 minutos.
- Posteriormente adicionou os complexos metálicos previamente pesados;
- ligou-se a agitação (500 rpm);
- aqueceu-se até 250 °C, aproximadamente;
- retirou-se uma amostra antes da adição do complexo metálico e posteriormente a cada duas horas, até que o índice de acidez estabilizasse ou zerasse;

- resfriou-se a 150 °C, aproximadamente;
- descarregou-se a massa reacional em um recipiente apropriado.

4.2.2 Análise e acompanhamento da reação e do produto final

Essa etapa do processo teve como finalidade obter informações sobre o andamento da síntese e aspectos do produto final. Para tal utilizou-se alguns equipamentos como: Pipeta de Pasteur, erlenmeyer de 50 mL e uma conexão onde borbulhava nitrogênio para que a atmosfera reacional fosse ausente de oxigênio.

Para retirada da amostra a ser analisada, primeiramente abria-se o fluxo de nitrogênio para não colocar o material da reação em contato com o ar. Retirava-se a conexão que tampava uma das bocas do balão. Coletava-se, com uma pipeta de Pasteur, uma quantidade suficiente da amostra para a análise a ser executada. A amostra coletada era adicionada em um erlenmeyer de 50 mL e pesada posteriormente, não ocorrendo nenhuma purificação.

4.2.3 Índice de acidez em resinas e intermediários^[34]

Todas as análises de índice de acidez foram determinadas por titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução de metanol com hidróxido de potássio 0,1 N padronizada, solução de fenolftaleína a 1% em metanol e uma chapa de aquecimento/agitação. Cada amostra foi analisada tomando alíquotas de aproximadamente 0,36 gramas do material. Posteriormente, já à temperatura ambiente, adicionou-se quantidade suficiente de dimetilformamida (DMF) para dissolução da amostra, segundo a norma ASTM D 465-9 (1996), para que se determinasse o índice de acidez da resina e de seus intermediários.

Fez-se a titulação sob agitação e aquecimento (para aumentar a solubilidade da resina sintetizada) sem fervura da solução até o ponto de viragem. Os volumes gastos de titulante para cada procedimento eram anotados e aplicados na Equação do cálculo do índice de acidez.

Equação para o cálculo do índice de acidez (IA):

$$IA = \{[V(\text{mL}) \times N \times MM] / m(\text{g})\}$$

Onde,

IA = índice de acidez;

V = volume de líquido titulante utilizado;

N = Normalidade do KOH;

MM = Massa molar do KOH

m = Massa de polímero pesada.

4.2.4 Análise do produto final por espectroscopia no infravermelho (IR)

Espectros vibracionais foram realizados em espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Equinox 55 da Bruker. Os espectros de FTIR-ATR (transformada de Fourier com reflexão total atenuada) foram coletados usando células de NaCl com detector de DTGS. Cada espectro foi obtido uma resolução de 4 cm^{-1} que foi medida em 32 scans.

4.2.5 Análise do produto final por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento TA Instruments DSC-2010. As análises foram realizadas no intervalo de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ como limite inferior e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ como limite superior com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ numa atmosfera inerte de Nitrogênio.

4.2.6 Análise do produto final por ressonância magnética nuclear (^1H -RMN e ^{13}C -RMN)

Os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN foram realizados em um espectrômetro Varian Mercury Plus M300, sendo que, todas as soluções foram diluídas em clorofórmio deuterado (CDCl_3).

4.2.7 Análise do produto final por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As curvas de distribuição de peso molecular foram obtidas a partir de análises realizadas em um equipamento Waters 410 Differential Refractometer, bomba Waters 510 com fluxo de 1 mL min^{-1} , tempo de duração em média de 45 minutos com temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, detector Waters Differential Refractometer, coluna Ultra Tyragel Linear Waters $7,8 \times 300\text{ mm}$ utilizando o solvente THF (Tetra hidrofurano).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Introdução

A seguir são descritos os resultados que foram obtidos através do estudo da reação entre óleo de mamona (*Ricinum communis*) e Ácido Tereftálico na presença e também na ausência de catalisadores de complexos metálicos com características de ácido de Lewis. A intenção desta reação visava a produção de poliésteres a partir de óleos vegetais como fonte alternativa para substituição de fontes não-renováveis como o petróleo. A determinação das atividades catalíticas dos complexos metálicos foram obtidas através das curvas do índice de acidez da mistura reacional.

5.2 – Índice de acidez

O índice de acidez é uma estimativa direta da quantidade de ácidos livres no produto obtido, expresso numericamente pela massa em miligramas de base que foi necessária para neutralizar a mistura obtida. Para realização do estudo que avaliaria a influência dos diferentes complexos metálicos na formação dos poliésteres, partiu-se de uma mistura reacional formada por óleo de mamona e ácido tereftálico na ausência desses complexos e posteriormente com a adição de 0,1%, 0,2% e 0,3% em massas dos complexos de Co II, Ni II, Sn II e Fe II. Em todos os casos da avaliação do índice de acidez a quantidade de matéria dos monômeros permaneceu constante.

Nas reações de esterificação na ausência de catalisadores de Bronsted-Lowry ou de Lewis, uma segunda molécula do ácido carboxílico atua como catalisador, porém as velocidades de reações dos processos autocatalíticos são muito baixas e conseqüentemente o tempo de reação para obter um baixo índice de acidez é muito longo. Então é melhor adicionar um catalisador efetivo, que em pequenas quantidades não afeta a qualidade dos produtos, mesmo se não for eliminado após a reação.

Nesta perspectiva, a utilização de complexos metálicos que atuam como ácido de Lewis é uma boa proposta para as reações de poliesterificação. Avaliando a tabela 12 e a figura 10 que compara os índices de acidez das reações sem e com catalisadores na concentração de 0,1%, percebe-se que a

presença dos complexos metálicos aumenta a velocidade da reação.

Tabela 12. Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,1%.

| Tempo (min) Versus I.A. | Reação sem catalisador | Reação com 0,1% de Ni II | Reação com 0,1% de Sn II | Reação com 0,1% de Co II | Reação com 0,1% de Fe II |
|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 |
| 15 | 236,35 | 238,07 | 238,63 | 240,32 | 141,86 |
| 120 | 230,76 | 204,44 | 214,59 | 175,18 | 124,02 |
| 240 | 218,71 | 164,38 | 210,64 | 159,23 | 111,46 |
| 360 | 171,21 | 136,66 | 187,29 | 125,84 | |
| 480 | 166,82 | 137,03 | 156,70 | 124,48 | |
| 600 | 147,11 | | 137,40 | | |
| 720 | 146,65 | | | | |
| 840 | 144,81 | | | | |

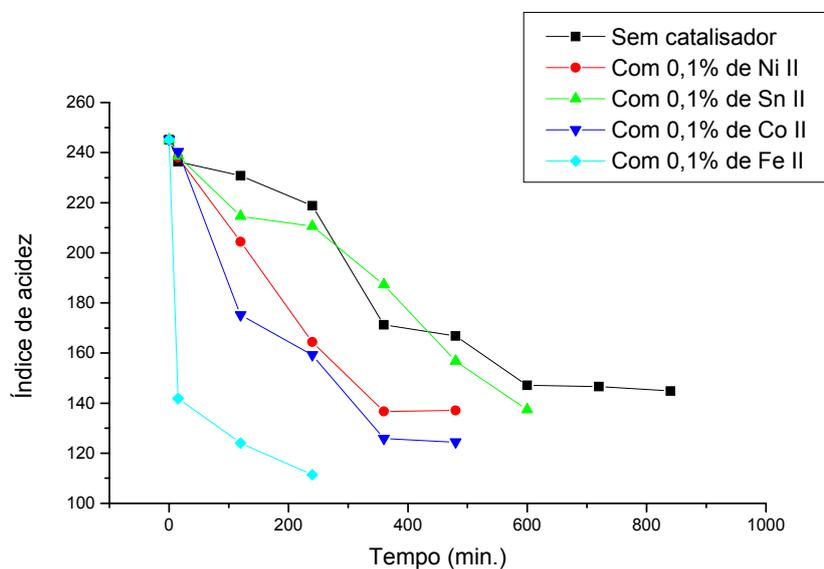


Figura 10. Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,1%.

A ordem de atividade obtida para os complexos bivalentes metálicos com ricinoleato nesta concentração não está em concordância com a ordem

observada para os complexos de estanho e cobalto, com diferentes ligantes para reações de poliesterificação.

Porém aumentando-se a concentração dos complexos bivalentes metálicos com ricinoleato, a reação observada começa a se comportar de forma parecida com as já citadas nas literaturas para as reações de poliesterificação. Para as reações com uma concentração de 0,3% de complexos bivalentes metálicos, as velocidades das reações com complexos de estanho e cobalto são muito próximas, percebe-se na tabela 13 e a figura 11 que a velocidade da reação com esta concentração de complexos metálicos é mais rápida e o índice de acidez é menor.

Tabela 13. Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,3%.

| Tempo (min) Versus I.A. | Reação sem catalisador | Reação com 0,3% de Ni II | Reação com 0,3% de Sn II | Reação com 0,3% de Co II | Reação com 0,3% de Fe II |
|--|---------------------------------------|---|---|---|---|
| 0 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 |
| 15 | 236,35 | 239,25 | 232,74 | 240,63 | 146,86 |
| 120 | 230,76 | 197,32 | 178,42 | 124,40 | 130,57 |
| 240 | 218,71 | 192,81 | 133,00 | 123,60 | 118,40 |
| 360 | 171,21 | 143,69 | 132,22 | | 117,96 |
| 480 | 166,82 | 142,83 | | | |
| 600 | 147,11 | | | | |
| 720 | 146,65 | | | | |
| 840 | 144,81 | | | | |

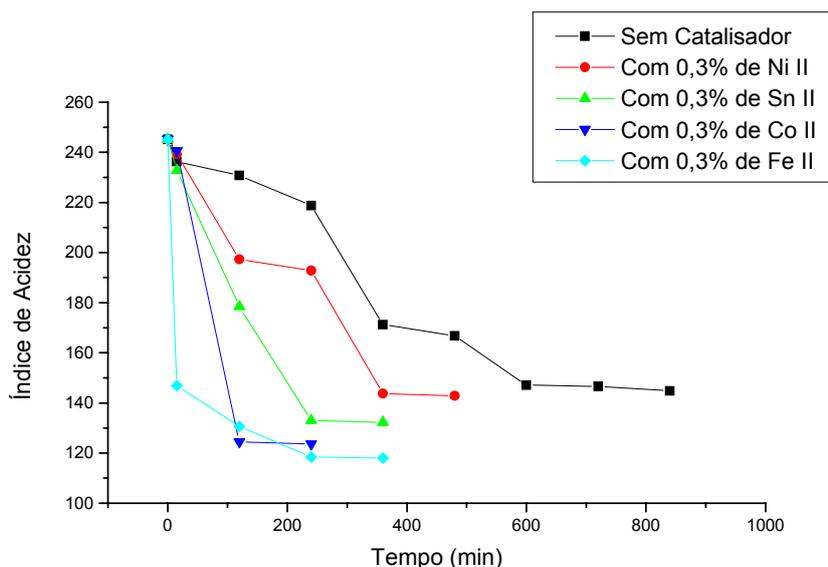


Figura 11. Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,3%.

Esta observação deve-se possivelmente pelo tamanho da cadeia carbônica com o grupo hidroxila. Málek e Habib através de dados experimentais concluíram que as velocidades das reações catalisadas por íons metálicos diminui com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do álcool e especialmente com suas ramificações^[24].

Com relação aos outros complexos bivalentes metálicos estudados (níquel e ferro), percebe-se que a atividade catalítica dos complexos de ferro é a maior de todos. Isso possivelmente se deve a sua alta acidez de Lewis tornando ele o melhor catalisador metálico para essa reação de poliesterificação. Já os resultados obtidos para os complexos de níquel, relacionam-se também a sua acidez de Lewis que deve ser a menor de todos.

Para as reações com complexos bivalentes metálicos na concentração de 0,2%, o comportamento do processo é bastante parecido com aquele na concentração de 0,3%. Sendo assim, conclui-se que a concentração ideal para a reação de poliesterificação do ácido tereftálico com óleo de mamona situa-se entre 0,2 a 0,3% destes. Isso pode ser percebido na tabela 14 e a figura 12.

Tabela 14. Relação entre tempo e índice de acidez (I.A.) para as reações sem e com complexos na concentração de 0,2%.

| Tempo (h) Versus I.A. | Reação sem catalisador | Reação com 0,2% de Ni II | Reação com 0,2% de Sn II | Reação com 0,2% de Co II | Reação com 0,2% de Fe II |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 | 245,22 |
| 15 | 236,35 | 231,73 | 235,35 | 237,23 | 148,06 |
| 120 | 230,76 | 176,55 | 186,60 | 130,85 | 132,49 |
| 240 | 218,71 | 158,45 | 160,52 | 132,66 | 119,44 |
| 360 | 171,21 | 143,85 | 128,26 | | 117,17 |
| 480 | 166,82 | 143,49 | 133,27 | | |
| 600 | 147,11 | | | | |
| 720 | 146,65 | | | | |
| 840 | 144,81 | | | | |

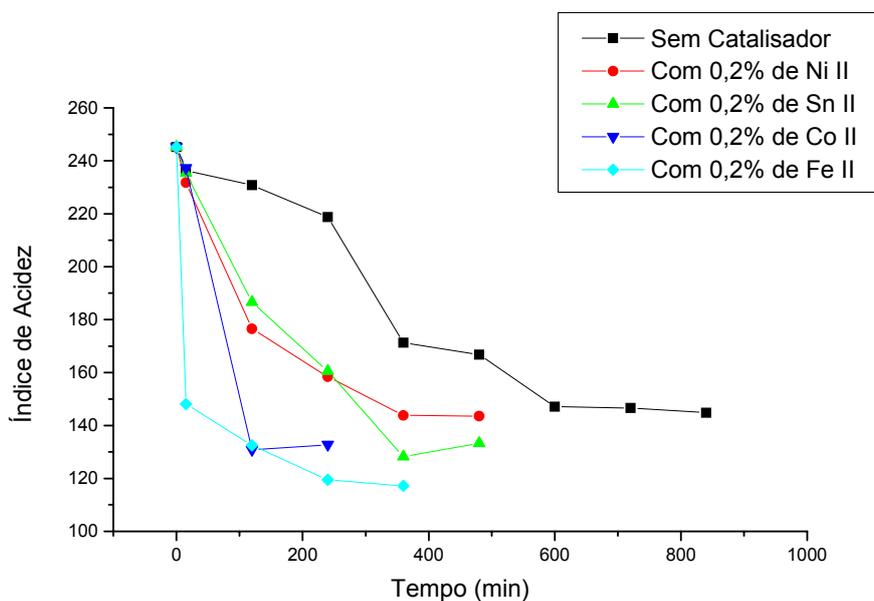


Figura 12. Gráfico do índice de acidez comparativo de reações sem e com complexos na concentração de 0,2%.

5.3 – Espectros de Infravermelho

Através da comparação dos espectros de infravermelho (IV) do óleo de mamona, do ácido tereftálico e do material produzido representados na Figura 13, percebe-se que a banda de deformação axial que evidencia a presença do grupo hidroxila (OH) realizando ligações de hidrogênio presente no óleo de mamona próximo de $3422,66\text{ cm}^{-1}$ não apareceu no espectro dos materiais produzidos. Outra evidencia importante observada foi o aparecimento de uma banda de deformação axial do grupo C–O próximo de 1266 cm^{-1} no material. Esta banda deve estar relacionada ao éster do ácido aromático formado, pois sabe-se que ésteres de ácidos aromáticos absorvem fortemente na região compreendida entre $1310 - 1250\text{ cm}^{-1}$ ^[34]. Outra banda de absorção característica de ésteres a ser percebida no material formado se encontra entre 1750 e 1735 cm^{-1} , característico de deformações axiais de grupos C=O.

Todas essas bandas foram observadas nos diversos materiais formados, com e sem catalisador, com os considerados os de melhores ou piores reações e todos os espectros podem ser apreciados no anexo.

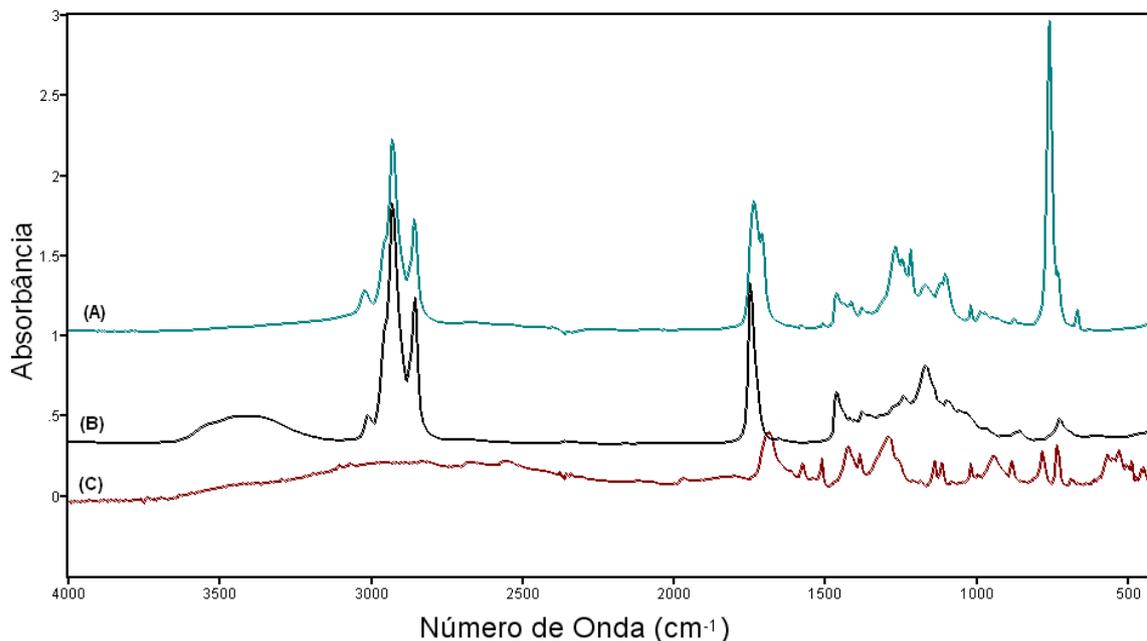


Figura 13. Espectros de IV do Polímero (A), do Óleo de Mamona (B) e do Ácido tereftálico (C).

5.4 – Espectros de RMN

Os deslocamentos químicos que foram obtidos através da análise de ^1H -RMN do material sintetizado, comparado aos monômeros utilizados percebeu-se alguns deslocamentos químicos que enfatizam a certeza de que o polímero foi formado. O primeiro deslocamento a ser analisado está localizado na região entre 8-9 δ , que é um deslocamento de campo baixo característico de hidrogênios de compostos aromáticos. Outro deslocamento químico importante está compreendido próximo de 2,4 δ , deslocamento esse que aparecem na maioria dos óleos vegetais^[8], está relacionado a hidrogênios de grupos CH_2 ligados a carbonos insaturados ($\text{C}=\text{C}$).

Tabela 15. Deslocamentos químicos dos materiais produzidos

| Material | Deslocamentos químicos |
|-------------------------------|---|
| Polímeros com e sem complexos | Grupos Aromáticos ArH (8,1 δ) |
| | Grupos $=\text{CH}-\text{CH}_2$ (2,4 δ) |
| | Grupos $=\text{CH}$ (5,33 a 5,4 δ) |

5.5 – Análise de DSC

A medida da temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais obtidos foi realizada cruzando as tangentes dos prolongamentos das inflexões dos gráficos.

Pela análise dos gráficos, observa-se que a mudança na linha de base ocorre abaixo de $-45,00\text{ }^\circ\text{C}$, essa mudança evidencia uma transição vítrea do material, que é uma transição de segunda ordem, isto é; a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina. Essa evidência é fundamental para caracterização de materiais poliméricos. Além disso, através das análises de DSC percebe-se que o material formado não apresenta comportamento de cristal líquido, pois possui apenas uma transição vítrea. Supomos então que o polímero apresente estrutura amorfa.

Tabela 16. Análise térmica da transição vítrea (T_g) dos materiais produzidos.

| Material | T_g (°C) |
|----------------------------|------------------------------|
| Polímero sem catalisador | - 49,23 |
| Polímero com 0,1% de Co II | - 75,79 |
| Polímero com 0,2% de Co II | - 62,24 |
| Polímero com 0,3% de Co II | - 79,54 |

| | |
|----------------------------|---------|
| Polímero com 0,1% de Sn II | - 73,23 |
| Polímero com 0,2% de Sn II | - 57,47 |
| Polímero com 0,3% de Sn II | - 53,44 |

| | |
|----------------------------|---------|
| Polímero com 0,1% de Fe II | - 66,37 |
| Polímero com 0,2% de Fe II | - 66,37 |
| Polímero com 0,3% de Fe II | - 79,09 |

| | |
|----------------------------|---------|
| Polímero com 0,1% de Ni II | - 45,93 |
| Polímero com 0,2% de Ni II | - 63,34 |
| Polímero com 0,3% de Ni II | - 79,83 |

5.6 – Análise de SEC

A avaliação da distribuição dos pesos moleculares médios reforça o fato de que houve a formação de polímero e que foi mais de um tipo de polímero, pois as distribuições de pesos moleculares variaram muito para as várias concentrações utilizadas dos complexos bivalentes metálicos. O peso molecular ponderal (M_w) variou com a utilização do complexo metálico, dependendo do complexo utilizado o peso molecular ponderal (M_w) atingiu o máximo de 36466 e o mínimo de 3436. Esses dados podem ser evidenciados na Tabela 17. Já os pesos moleculares médios (M_n) variaram entre 2304 e 3012 que pode ser visualizado na mesma tabela.

Tabela 17. Massas ponderais, aritméticas e polidispersidade dos materiais formados.

| Material | M_n | M_w | Polidispersidade |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| Polímero sem catalisador | 2683 | 24336 | 9,07 |
| Polímero com 0,1% de Co II | 2935 | 36446 | 12,42 |
| Polímero com 0,2% de Co II | 2416 | 3436 | 1,42 |
| Polímero com 0,3% de Co II | 2050 | 33817 | 16,49 |

| | | | |
|----------------------------|------|-------|------|
| Polímero com 0,1% de Sn II | 2872 | 27013 | 9,4 |
| Polímero com 0,2% de Sn II | 3012 | 13776 | 4,57 |
| Polímero com 0,3% de Sn II | 3631 | 32500 | 8,95 |

| | | | |
|----------------------------|------|-------|-------|
| Polímero com 0,1% de Fe II | 2910 | 25752 | 8,84 |
| Polímero com 0,2% de Fe II | 2304 | 7201 | 3,12 |
| Polímero com 0,3% de Fe II | 2510 | 34150 | 13,60 |

| | | | |
|----------------------------|------|-------|-------|
| Polímero com 0,1% de Ni II | 2447 | 13449 | 5,49 |
| Polímero com 0,2% de Ni II | 2849 | 9179 | 3,22 |
| Polímero com 0,3% de Ni II | 2711 | 33683 | 12,43 |

Através desses dados coletados é possível afirmar que a seletividade dos catalisadores utilizados ou a formação de moléculas com massas molares próximas não se efetiva, pois há uma grande dispersão nos pesos das moléculas formadas. Logo pode se afirmar que existe uma grande heterogeneidade das cadeias poliméricas. Uma outra análise que pode ser feita, utiliza os valores de (T_g) e pesos moleculares ponderais médios (M_w), nessa relação percebe-se que com o aumento dos pesos moleculares médios a temperatura de transição vítrea fica menor, indicando que é necessário um maior desprendimento de energia do material para uma maior organização molecular em estruturas maiores.

6 CONCLUSÕES

A reação de poliesterificação em massa a partir dos monômeros óleo de mamona (*Ricinus communis*) e Ácido Tereftálico, nas condições reacionais propostas, demonstrou-se eficiente para o estudo e avaliação do desempenho dos diferentes complexos metálicos bivalentes utilizados. Conforme relatado existe a possibilidade de substituição de fontes não-renováveis (como o petróleo) por fontes renováveis (óleo de mamona) para a síntese de novos materiais poliméricos. Isso se relaciona à conscientização ecológica, desenvolvimento sustentável de um país, a produção de resíduos de baixa toxicidade entre outros, conceitos estes que estão relacionados a “Química verde”. A técnica em massa utilizada para o processo mostrou-se viável, tendo como um dos focos principais a vantagem da não utilização de solventes orgânicos. Os complexos metálicos bivalentes $\text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$ e $\text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$ possuem atividade catalítica para a poliesterificação do óleo de mamona (*Ricinus communis*) e Ácido Tereftálico, reduzindo o tempo de reação consideravelmente. Foi possível estabelecer uma ordem decrescente de atividade catalítica, sendo ela: $\text{Fe}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Co}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Sn}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2 > \text{Ni}[\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COO}]_2$. Para a reação estudada percebe-se que não existe uma grande homogeneidade nas cadeias poliméricas formadas conforme foi analisado pelas polidispersidades, mas existe um grande peso molecular ponderal do material formado. Percebe-se também que o material formado não possui comportamento de cristais líquidos, pois apresentam apenas uma transição vítrea, isso indica uma estrutura amorfa do material formado. Outra análise relaciona-se o estudo de DSC e SEC, percebeu-se que com o aumento do tamanho da cadeia polimérica a temperatura de transição vítrea fica menor, isso deve estar relacionado a organização molecular, onde ocorre a necessidade de desprender mais energia para que ocorra um menor movimentação das cadeias poliméricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YAMADA, T.; Effect of *Diantimony Trioxide* on Direct Esterification between *Terephthalic acid and Ethylene Glycol*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989. 37v, 1821-1835.
- [2] YANG, K.S., et.al.; *Solubility and Esterification Kinetics of Terephthalic Acid in Ethylene Glycol III. The Effects of Funcional Groups*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. 60v, 1033-1039.
- [3] MACHADO, C.T., et.al. *O Uso do Pentaeritritol na Fabricação de Resinas Alquílicas*. *Química Nova*. 1986, 9 (4): 292-306.
- [4] LUCAS, E.F., et.al.; *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro, E-paper, 2001.
- [5] MANO, Eloísa B.; MENDES, Luís M., *Introdução a Polímeros*. 2ª ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 2004.
- [6] PARSHALL, G.W., ITTEL, S. *Homogeneous Catalysis: The applications and Chemistry of Caralysis by Solube transition Metal complexes*. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1992.
- [7] DUTTA, N.; KARAK, N.; DOLUI, S.K.; *Stoving paint from Mesua ferrea L. seed oil based short oil polyester and MF resins blend*. *Prog. Org. Coat.* 2007, 58, 40-45.
- [8] DUTTA, N.; KARAK, N.; DOLUI, S.K.; *Synthesis and characterization of polyester resins based on Nahar seed oil*. *Prog. Org. Coat.* 2004, 49, 146-152.
- [9] SUAREZ, P.A.Z; MENEGHETTI, S.M.P., et. al.; *Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica*. *Quim.Nova*. 2007, 30, 667-676.
- [10] MEIER, M.A.R., METZGER, J.O., SCHUBERT, U.S.; *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1788-1802.
- [11] YEGANEH, H., MEHDIZADEH, M.R.; *Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol*. *Eur. Polym. J.* 2004.
- [12] AIGBODION, A.I., OKIEIMEN, F.E.; *An investigation of the utilization of African locustbean seed oil in the preparation of alkid resins*. *Ind. Crops Products*. 2001, 13, 29-34.
- [13] AIGBODION, A.I., MENON, A.R.R., et. al.; *Processability characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber modified with cashewnut shell liquid and cashewnut shell liquid-formaldehyde resin*. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 163-168.

- [14] MEIER, M.A.R., METZGER, J.O., SCHUBERT, U.S.; *Plant oil renewable resources as alternatives in polymer science*. Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 1788-1802.
- [15] FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. *Programa Energia. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Relatório final. Belo Horizonte, 1983. 1v.
- [16] Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – GCEA/IBGE, DPE, COAGRO, *Levantamento Sistemático de Produção Agrícola*. 2006 (www.ibge.gov.br).
- [17] OGUNNIYI, D.S. *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource Technology. 2005, 97, 1086-1091.
- [18] da COSTA, H.M; RAMOS, V.D.; ABRANTES, T.A.S., et al.; *Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2004, 14 (1): 46-50.
- [19] RIBEIRO, E.B. *Estudo da Desoxigenação do Produto de Craqueamento Catalítico do Óleo de Mamona (ricinus communis) na Presença de Diversos Catalisadores*. Universidade de Brasília, 2006. Páginas 9 e 10.
- [20] FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. *Programa Energia. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Relatório final. Belo Horizonte, 1983. 2v.
- [21] LEHTONEN, J., SALMI, T., et al.; *Kinetic Model for the Homogeneously Catalyzed Polyesterification of Dicarboxylic Acids with Diols*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. 35v, 11, 3951-3963.
- [22] NODEK, L., MÁLEC, J. *Esterification of Benzenecarboxylic Acids with Ethylene Glycol*, 11. Makromol. Chem., 1977. 178v, 2211-2221.
- [23] OTERA, J., DAN-OH, N., NOSAKI, H. *Novel template of Distannoxane Catalyst in Highly Efficient Transesterification and Esterification*. J. Org. Chem., 1991. 56V, 5307-5311.
- [24] HABIB, O.M.O., MÁLEK, J. *Esterification of Aromatic Carboxylic acids with Aliphatic Glycols*. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1976. 41v, 2724-2736.
- [25] SUAREZ, P.A.Z., EINLOFT, S., et al.; *Terephthalic acid, neopentyl glycol and trimethylolpropane polyesterification using versatile and highly efficient tin complexes as catalysts precursors*. Main Group M. Chem., 2001. 24V, Nr. 7. 435-437.
- [26] SUAREZ, P.A.Z., EINLOFT, S., et al.; *Synthesis and characterization of new bivalent tin chelate of 3-hydroxy-2-methyl-pyrone and its use as catalyst for polyesterification*. Polymer bulletin., 2000. 45V, 341-344.

- [27] PARKIN, G., TANSKI, J.M., et al.; *Antimony ethylene glycolate and catecholates compounds: Structural characterization of polyesterification catalysts*. Inorg. Chem., 2002. 41, 4051-4057.
- [28] YAMAMOTO, H., OHARA, S., et al.; *Direct ester condensation from a 1:1 mixture of carboxylic acids and alcohols catalyzed by hafnium(IV) or zirconium(IV) salts*. Tetrahedron, 2002. 58, 8179-8188.
- [29] TAKASU, A., OISHI, Y., et al.; *Synthesis of aliphatic polyesters by direct polyesterification of dicarboxylic acids with diols under mild conditions catalyzed by reusable rare-earth triflate*. Macromolecules, 2003. 36, 1772-1774.
- [30] OKADA, M., TOMIOKA, T., et al.; *A catalytic approach for cationic living polymerization: Sc(OTf)₃-catalyzed ring-opening polymerization of lactones*. Macromolecules, 2000. 33, 1497-1499.
- [31] KOBAYASHI, S.; UYAMA, H., KIMURA, S.; *Enzymatic polymerization*. Chem. Rev., 2001. 101, 3793-3818.
- [32] De OLIVEIRA, A.B.S. *Síntese e Avaliação da Atividade de Catalisadores na Obtenção de Poliésteres a partir do Ácido Tereftálico e Poliálcoois*. Porto Alegre, 2000. Página 42
- [33] EASTMAN Chemical Company, Publication M-1675, USA, 1994.
- [34] ASTM D 465-9 (1996)
- [35] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6^a ed. p. 91. Livros Técnicos e Científicos Editora. 2000.