



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS E
PROCESSOS CATALÍTICOS A PARTIR DE BIOMASSA**

TESE DE DOUTORADO

GUILHERME BANDEIRA CANDIDO MARTINS

Mestre em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS E PROCESSOS
CATALÍTICOS A PARTIR DE BIOMASSA**

*Tese de Doutorado, na área de
concentração de Físico-Química,
apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Química.*

GUILHERME BANDEIRA CANDIDO MARTINS

Mestre em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - DF

2016

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Guilherme Bandeira Candido Martins**, matrícula nº **12/0091194**, intitulada ***“Desenvolvimento e Caracterização de Produtos e Processos Catalíticos a partir de Biomassa”***, apresentada no (a) Auditório do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 1 de março de 2016.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Andressa Regina Vasques Mendonça
Membro Titular (IQ / UnB)

Profª Drª Nádia Skorupa Parachin
Membro Titular (IB / UnB)

Professora Drª Vanda Maria de Oliveira
Membro Titular (UCB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 1 de março de 2016.

*Dedico este trabalho ao meu filho Colin,
que com sua candura e gentil existência,
me motiva para seguir em frente.*

Agradecimento

Agradeço primeiramente ao meu filho Colin, que apesar de não dispor de muitos momentos em presença, ainda assim é o meu maior motivador. Para ele que é a criança mais bonita, gentil e afetuosa, dedico este, e todos os meus trabalhos, esperando sempre o melhor para ele, que merece somente o que há de melhor.

Agradeço minha mãe pela criação e paciência que dispõe até hoje.

Agradeço a Renata que me ajudou, apoiou e deu suporte como minha companheira durante este período. Agradeço também pela sua participação fundamental neste trabalho.

Agradeço principalmente meu Professor Orientador Paulo Suarez, pelo seu aprendizado e por sua amizade, que foram alicerces fundamentais para estruturar minha história acadêmica, e que foi um divisor de águas, mostrando um novo mundo.

Agradeço em especial aos meus amigos e colegas que participaram deste trabalho com suas valiosas contribuições pessoais e profissionais, sendo eles: Mateus, Marcelão, Ellen e o Prof. Adriano. Agradeço também ao Vinicius, Prof. Fábio, Jefão, Sara, Hélvia, David, Eduardo, Miyagui, Peru, Bia, Gleicio, Anderson, Yuri, Bethânia, Prof. Juliano, Fernandinho, Marina, Franc, Thayana e tantos outros colegas de laboratório que também participaram do período de doutorado e que sempre me ajudaram de um jeito ou de outro no laboratório.

Agradeço aos membros da banca examinadora de qualificação e da tese por suas preciosas contribuições a este trabalho.

Agradeço a tantas outras pessoas que participam ou participaram, que vão e que vem, e que de um modo ou de outro fornecem experiências as quais nos torna o que somos, de um modo ou de outro sempre fazendo parte das conquistas obtidas.

Agradeço por último ao IQ/UnB e ao CNPQ, pela bolsa de estudos concedida.

Resumo

Neste trabalho diferentes tipos de biomassa foram modificadas quimicamente e caracterizadas visando à obtenção de produtos com aplicação comercial e processos industriais. Óleo de soja foi submetido a processos térmicos na presença e ausência de catalisador a base de Ni (II) para obtenção de um biopolímero e um bioóleo. O biopolímero foi tratado com agentes oxidantes e básicos, gerando um novo biopolímero que emulsiona com água, aumentando sua viscosidade, sem perder seu caráter apolar, tornando-o mais adequado para o uso como veículo para tintas. Este novo biopolímero foi denominado Biopolímero Iônico. A celulose modificada quimicamente por oxidação transformando os grupos álcoois em carboxilatos foi trocada ionicamente por metais cataliticamente ativos (Pd, Ni, Sn e Cu) e utilizada como suporte catalítico em reações de acoplamento, mostrando um desempenho superior que os respectivos acetatos metálicos para as reações testadas, assim como em reações de obtenção de biodiesel e hidrogenação de biodiesel, apresentando ótimos resultados de rendimento e reciclo. Foi realizada também a impregnação de uma matriz celulósica com o Reagente de Schiff, as quais foram utilizadas como uma fita indicadora de formaldeído em diversos produtos comerciais e no ar. Foi observado que a fita indicadora estabilizou o Reagente de Schiff e foi capaz de identificar formaldeído nas amostras comerciais em concentrações de até 00,1 % (v/v) sem sofrer com interferentes das amostras; também foi observado que a fita é capaz de detectar 1ppm de formol no ar.

Palavras chave: Celulose, Óleos Vegetais, Veículos para tintas e Catálise.

Abstract

In the present work, different types of biomass were chemically modified and characterized, aiming the acquisition of new commercial products and industrial processes. Soybean oil was submitted to thermal process in presence and absence of Ni (II) catalyst for the formation of the respective biopolymer and bio-oil. The obtained biopolymer was treated with oxidant and basic compounds, creating a new biopolymer which emulsify with water rising its viscosity without lose its non-polar character, which make it more fitting to be used as ink vehicles. The new biopolymer obtained was called as Ionic Biopolymer. Modification of cellulose was carried out by transforming its alcohol groups into carboxylate groups. Carboxyl Cellulose was ionically changed by catalytic active metal (Pd, Ni, Sn and Cu), and used as catalytic support in organic coupling reactions, showing better results than the respective metal acetates, and also applied in biodiesel formation and biodiesel hydrogenation reactions, giving great results of yields. Also a cellulosic matrix was impregnated with Schiff Reagent, and was used as indicator paper of formaldehyde in various commercial products and in the air. It was observed that the indicator paper was capable to identify formaldehyde in all the tested commercial samples detecting concentrations of 00,1 % (v/v) and higher, without suffer interference from another compounds presents in the samples; also the indicator paper can detect 1 ppm or more of formaldehyde in the air.

Keywords: Cellulose, Vegetable Oils, Ink vehicles, Catalysis.

Sumário

Lista de acrônimos.....	xiii
Lista de figuras.....	xv
Lista de tabelas.....	xxiii
Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica.....	1
1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos gerais.....	9
1.3 – Objetivos específicos.....	10
1.3.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento térmico de Óleos Graxos Vegetais.....	10
1.3.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva.....	11
1.3.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O.....	12
1.3.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais.....	13
1.4 – Revisão Bibliográfica.....	14
1.4.1 – Óleos vegetais e suas características e composições.....	14
1.4.2 – Processos térmicos aplicados em óleos vegetais.....	17
1.4.3 – Biodiesel e seus processos de obtenção.....	26
1.4.4 – Biodiesel e suas propriedades físico-químicas.....	29
1.4.5 – Celulose.....	30

1.4.6 – Aplicações e modificações da celulose.....	31
1.4.7 – Adsorventes e Suportes.....	33
1.4.8 – Reações de acoplamento.....	36
1.4.9 – Formol e suas formas de detecção.....	38
1.4.10 – Mecanismo de ação do Reagente de Schiff.....	40
Capítulo 2: Materiais e Métodos.....	51
2.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais.....	52
2.1.1 – Reagentes.....	52
2.1.2 – Sistema reacional.....	52
2.1.3 – Balanço de massa.....	54
2.1.4 – Modificação dos materiais.....	54
2.1.5 – Teste de solubilidade.....	55
2.1.6 – Viscosidade.....	55
2.1.7 – Índice de acidez.....	56
2.1.8 – Poder calorífico.....	57
2.1.9 – Análise Termogravimétrica (TG).....	57
2.1.10 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF).....	58
2.1.11 – Análise de Cromatografia de permeação em gel (CPG).....	58
2.1.12 – Confeção e formulação de tintas.....	59
2.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva.....	60
2.2.1 – Reagentes.....	60

2.2.2 – Reação de oxidação da celulose microcristalina	60
2.2.3 – Acidificação da celulose carboxilada e determinação dos sítios oxidados.....	61
2.2.4 – Preparação dos complexos Metal/Celulose caboxilada.....	62
2.2.5 – Reação de transesterificação do óleo de soja.....	63
2.2.6 – Reação de hidrólise do óleo de soja.....	63
2.2.7 – Reação de esterificação do óleo de soja.....	63
2.2.8 – Reação de hidrogenação do biodiesel de soja.....	63
2.2.9 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF).....	64
2.2.10 – Análise Termogravimétrica (TG).....	64
2.2.11 – Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	64
2.2.12 – Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	65
2.2.13 – Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	65
2.2.14 – Análise de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Induzido (EA-PAI).....	66
2.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O.....	66
2.3.1 – Reagentes.....	66
2.3.2 – Reação de oxidação da celulose microcristalina.....	66
2.3.3 – Preparação dos complexos Metal/Celulose caboxilada.....	67
2.3.4 – Reações de acoplamento.....	67
2.3.5 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF).....	69
2.3.6 – Análise de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Induzido (EA-PAI).....	69

2.3.7 – Análise de Termogravimetria (TG).....	69
2.3.8 – Análise de Cromatografia Gasosa (CG).....	70
2.3.9 – Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	70
2.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais.....	71
2.4.1 – Materiais e reagentes.....	71
2.4.2 – Síntese do Reagente de Schiff e sua impregnação na celulose.....	71
2.4.3 – Ensaio de detecção de formol utilizando a celulose impregnada.....	72
2.4.4 – Utilização de um aplicativo de celular para identificação de formol mediante o uso das fitas impregnadas.....	73
Capítulo 3: Resultados e Discussões.....	74
3.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais.....	75
3.1.1 – Balanço de Massa.....	75
3.1.2 – Análises e discussão das amostras G1.....	76
3.1.2.1 – Modificação do polímero.....	76
3.1.2.2 – Análises físico-químicas.....	79
3.1.2.3 – Análises Espectroscópicas.....	86
3.1.3 – Análises e discussão das amostras G2.....	90
3.1.3.1 – Análises físico-químicas.....	90
3.1.3.2 – Análises espectroscópicas.....	91
3.1.4 – Confeção e formulação das tintas.....	95
3.1.4.1 – Formulação das tintas.....	95

3.1.4.2 – Aplicação das tintas.....	100
3.1.5 – Análise do bioóleo.....	102
3.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva.....	104
3.2.1 – Caracterização dos catalisadores.....	104
3.2.2 – Obtenção do biodiesel.....	109
3.2.3 – Hidrogenação do biodiesel.....	110
3.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O.....	115
3.3.1 – Caracterização dos catalisadores.....	115
3.3.2 – Ensaio catalítico.....	118
3.3.2.1 – Reações de acoplamento C-C utilizando Pd.....	118
3.3.2.2 – Reações de acoplamento C-C utilizando Ni.....	125
3.3.2.3 – Reações de acoplamento C-O e C-N utilizando Cu.....	127
3.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais.....	131
3.4.1 – Análise de formol utilizando o Reagente de Schiff na matriz celulósica.....	131
3.4.1.1 – Análise de produtos comerciais utilizando a fita impregnada.....	131
3.4.1.2 – Análise de produtos lácteos comerciais utilizando a fita impregnada.....	133
3.4.1.3 – Análise de formol no ar utilizando a fita impregnada.....	140

3.4.2 – Aplicação do programa de celular nas análises de detecção de formol.....	141
Capítulo 4: Considerações Finais e Perspectivas.....	143
4.1 – Considerações finais.....	144
4.1.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais.....	144
4.1.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva.....	145
4.1.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O.....	146
4.1.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais.....	147
4.2 – Conclusões gerais.....	147
4.3 – Perspectivas.....	148
Bibliografia.....	149

Lista de acrônimos

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOCS – *American Oil Chemists' Society*
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BO – Bioóleo
- BP – Biopolímero
- BPD – Biopolímero desidratado
- BPM – Biopolímero modificado
- CC – Carboxilato de Celulose
- CDT – Centro de Desenvolvimento Tecnológico
- CG – Cromatografia Gasosa
- CG-DIC – Cromatografia Gasosa acoplada a Detector com Ionização em Chama
- CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
- CM – Celulose Microcristalina
- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CPG – Cromatografia de Permeação em Gel
- DMF – Dimetilformamida
- EA-PAI – Emissão Atômica por Plasma Acoplado Induzido
- EDX – Energia Dispersiva de Raios X
- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
- IARC – International Agency for Research on Cancer
- IV-TF – Infravermelho de Transformada de Fourier
- LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis
- LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- MCC – Complexo Metal-Celulose Carboxilada
- MMT – *Milion Metric Ton* (Milhões de toneladas)

OAc – Acetato

OG – Óleo e gordura

OR – Óleo residual

OV – Óleo vegetal

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RvQ – Revista Virtual de Química

TEMPO – N-Oxil-2,2,6,6,-Dimetilpiperidina

TG – Termogravimetria

TOM – Teoria dos Orbitais Moleculares

UnB – Universidade de Brasília

Lista de figuras

- Figura 1** – Gráfico da produção mundial dos principais óleos vegetais em milhões de toneladas cúbicas (MMT) no período de 2009 – 2014.....5
- Figura 2** – Gráfico do estoque final mundial dos principais óleos vegetais em milhões de toneladas cúbicas (MMT) no período de 2009 – 2014.....5
- Figura 3** – Produção mundial de óleo de soja por países. Onde os valores são expressos em milhões de toneladas e K é utilizado para representar 10^36
- Figura 4** – Gráfico da produção anual de óleo de soja em milhões de toneladas cúbicas no Brasil.....6
- Figura 5** – Exemplos de fosfatídeos: fosfato de diacilglicerídeos (A); lecitina (B); cefalina (C) e fosfoetilerina (D).....14
- Figura 6** – Condensação de ácidos graxos com o glicerol para a formação de um triacilglicerídeo.....15
- Figura 7** – Exemplos de glicerídeos presentes em OGs: (A) triacilglicerídeo, (B) diacilglicerídeo e (C) monoacilglicerídeo.....16
- Figura 8** – Exemplos de ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras.....16
- Figura 9** – Exemplos de triacilglicerídeos encontrados em óleos e gorduras.....18
- Figura 10** – Reação de hidrólise de um óleo, onde: (A) triacilglicerídeo, (B) diacilglicerídeo, (C) monoacilglicerídeo, (D) ácidos graxos livres e (E) glicerol.....19
- Figura 11** – Mecanismo de oxidação das cadeias graxas de óleos durante a fritura.....19
- Figura 12** – Representação da isomerização e conjugação das ligações duplas presentes em cadeias graxas insaturadas.....20

Figura 13 – Mecanismo de polimerização térmica a partir de reações de Diels-Alder, onde: (A) etapa de isomerização das ligações duplas e (B) Reação de Diels-Alder entre duas cadeias graxas.....	21
Figura 14 – Principais produtos obtidos a partir do craqueamento térmico de óleos e gorduras.....	23
Figura 15 – Mecanismo da transferência de hidrogênio- γ onde: (A) triacilglicerídeo, (B) forma enólica da triacetina (C) forma ceto da triacetina e (D) alcenos terminais.....	24
Figura 16 – Mecanismo de eliminação de hidrogênio- β , onde: (A) triacilglicerídeo, (B) ácidos graxos, (C) acroleína e (D) ceteno.....	25
Figura 17 – Reações do craqueamento secundário, onde: (A) ácido graxo, (B) alceno, (C) dióxido de carbono, (D) alceno terminal, (E) monóxido de carbono e (F) água.....	25
Figura 18 – Reação de transesterificação entre um triacilglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador alcalino para a obtenção do biodiesel e seu subproduto, o glicerol.....	27
Figura 19 – Possíveis rotas de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras brutos.....	28
Figura 20 – Estrutura polimérica da celulose.....	31
Figura 21 – Mecanismo clássico da literatura sobre a reação de Suzuki.....	37
Figura 22 – Disco de cores.....	43
Figura 23 – Exemplos de moléculas com sistemas conjugados.....	44
Figura 24 – Estrutura da <i>p</i> -rosanilina. 1) estado cristalino; 2) solução aquosa em meio ácido.....	44
Figura 25 – Estruturas do reagente de Schiff, em que na estrutura 1 se encontra o reagente monoprotonado e na estrutura 2 o reagente diprotonado.....	45

Figura 26 – Mecanismo da formação de cromóforos a partir do Reagente de Schiff:(1)Configurações do Reagentes de Schiff; (2)Formação dos intermediários carbinolamina; (3) Formação dos intermediários imina;(4)Formação dos intermediários aminosulfônico; (5) Formação do sistema conjugado.....	47
Figura 27 – Deslocamento batocrômico, provocado pela presença dos grupos aminosulfônicos, no caso da <i>p</i> -rosanilina.....	49
Figura 28 – Reação paralela de adição da sulfito em aldeídos.....	49
Figura 29 – Esquema do sistema de bancada de tratamento térmico utilizado, baseado em um balão de vidro de 5 bocas.....	53
Figura 30 – Montagem utilizada no processo de tratamento térmico.....	54
Figura 31 – Modificação na estrutura da celulose por meio da oxidação dos seus álcoois primários para grupos carboxilatos.....	61
Figura 32 – Exemplificação dos MCCs obtidos a partir do tratamento da NaCC com acetatos metálicos.....	62
Figura 33 – Esquema geral para as reações de acoplamento de Suzuki utilizando PdCC como catalisador.....	68
Figura 34 – Esquema geral para as reações de acoplamento utilizando NiCC como catalisador.....	68
Figura 35 – Esquema geral para as reações de acoplamento C-O utilizando CuCC como catalisador.....	68
Figura 36 – Biopolímeros obtidos a partir das reações SC 8h (A.) e NI 8h (B.).....	77
Figura 37 – Biopolímeros modificados após o tratamento com água sanitária na proporção de 1:1 (v/v). Acima estão os biopolímeros modificados nas reações SC 4 h	

(A), SC 6 h (B) e SC 8 h (C); abaixo estão os biopolímeros modificados das reações catalisadas NI 4h (D), NI 6 h (E) e NI 8 h (F).....	79
Figura 38 – Curva termogravimétrica da decomposição térmica dos BPs.....	82
Figura 39 – Curva termogravimétrica da decomposição térmica dos BPMs.....	83
Figura 40 – Espectros de infravermelho das reações de 4 h.....	88
Figura 41 – Espectro de infravermelho das reações de 6 h.....	88
Figura 42 – Espectro de infravermelho das reações de 8 h.....	88
Figura 43 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de H ₂ O ₂ 10 %(m/m).....	92
Figura 44 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de NaOCl 10 %(m/m).....	92
Figura 45 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de CaCO ₃ 10 %(m/m).....	92
Figura 46 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de Na ₂ CO ₃ 10 %(m/m).....	93
Figura 47 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de NaOH 10 %(m/m).....	93
Figura 48 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de KOH 10 %(m/m).....	93
Figura 49 – Ilustração das tintas obtidas a partir do BP e BPM pigmentados. À esquerda: pigmento azul cobalto (A), BP + pigmento azul cobalto (B) e BPM + pigmento azul cobalto (C); à direita: pigmento verde cádmio (D), BP + pigmento verde cádmio (E) e BPM + pigmento verde cádmio (F).....	99
Figura 50 – Ilustração das tintas obtidas a partir do BP e BPM com corantes. BPM e tintas obtidas mediante o uso do mesmo BPM (sem catalisador 8 h) utilizando anilinas	

como corantes, onde: BPM sem aditivos (A) ; BPM + anilina amarela (B); e BPM + anilina azul (C).....99

Figura 51 – Confeção da gravura em etapas: (I) entalhe de uma prancha de mogno; (II) formação de filme homogêneo de tinta sobre rolo de borracha em uma superfície plana; (III) transferência da tinta do rolo de borracha para formação de filme de tinta no alto relevo da prancha de mogno; (IV) impressão do desenho em papel exercendo pressão com um rolo de borracha; e (V) retirada da gravura.....100

Figura 52 – Capa da Revista Virtual de Química Volume 5 nº1, ilustrada com a obra de arte “A Transformação”, feita com tintas obtidas a partir de BP de óleo usado de fritura.....101

Figura 53 – Obras obtidas a partir do BPM de óleo de fritura: “Ascensão” (esq.); “A renovação” (centro); “A transformação” (dir.); e “A jornada” (acima).....102

Figura 54 – Exposição das obras de xilogravura confeccionadas a partir de tintas derivadas de BP e BPM advindos de óleo de fritura, realizada no CDT – UnB.....102

Figura 55 – Espectros de IV-TF do material de celulose de partida com os a celulose obtida da reação de oxidação (NaCC) e com o material obtido acidificado (HCC).....105

Figura 56 – Espectros de IV-TF do precursor NaCC e dos materiais MCC obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).....107

Figura 57 – Valores da proporção Na/M na superfície dos materiais MCC sintetizados contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).....108

Figura 58 – Curvas termogravimétricas do material de partida NaCC e dos MCCs obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).....109

Figura 59 – Rendimento de biodiesel em função da temperatura nas reações de transesterificação de óleo de soja refinado utilizando o SnCC como catalisador.....	110
Figura 60 – Efeito da pressão de gás H ₂ no rendimento de hidrogenação de biodiesel de soja utilizando o PdCC como catalisador.....	111
Figura 61 – Experimento de reciclo da reação de hidrogenação do biodiesel de soja sob pressão de H ₂ de 10 bar utilizando o PdCC como catalisador.....	113
Figura 62 – Experimento de reciclo da reação de hidrogenação do biodiesel de soja sob pressão de H ₂ de 10 bar utilizando o NiCC como catalisador.....	114
Figura 63 – Espectros de IV-TF do precursor NaCC e dos materiais MCC obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).....	116
Figura 64 – Valores da proporção Na/M na superfície dos materiais MCC sintetizados contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).....	117
Figura 65 – Curvas termogravimétricas do material de partida NaCC e dos MCCs obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).....	118
Figura 66 – Mecanismo proposto na literatura para o acoplamento de Suzuki adaptado à reação utilizada, e a formação de sais a partir de subprodutos deste mecanismo.....	121
Figura 67 – Mecanismo proposto para a reação de homoacoplamento dos ácidos borônicos aplicado nas reações realizadas.....	125
Figura 68 – Mecanismo para a reação de acoplamento de heteroátomos utilizando centro metálico de cobre.....	130
Figura 69 – Ciclo catalítico proposto para a eterificação dos álcoois na presença de um centro metálico de cobre.....	131
Figura 70 – Cores das substâncias puras e cores formadas da mistura de cromóforos e da diferença de concentrações dos mesmos, onde: (a) <i>p</i> -rosanilina; (b) uma mistura de <i>p</i> -rosanilina e seu análogo aminosulfonado; (c) o análogo aminossulfonado; e (d)	

análogo aminossulfonado em maior concentração. Note que a cor de **b** corresponde a mistura de **a** e **c**.....132

Figura 71 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções água/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.....134

Figura 72 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções detergente/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.....134

Figura 73 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções xampú/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.....134

Figura 74 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções condicionador/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.....135

Figura 75 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções condicionador/formol, com adição de água, em diferentes concentrações de formol em %v/v.....135

Figura 76 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.....135

Figura 77 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções água/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Acima fitas indicadoras com 1 dia de confecção, abaixo fitas indicadoras com 4 meses de confecção.....136

Figura 78 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite integral/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.....137

Figura 79 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite desnatado/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.....138

Figura 80 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite achocolatado/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.....139

Figura 81 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções bebida láctea de frutas/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.....140

Figura 82 – Fita utilizada para detecção de formol no ar, na ausência de formol (esq.) e na presença de formol (dir.) após três dias de teste.....141

Figura 83 – Laudos gerados pela análise do aplicativo H2CO de amostras de leite submetidas à fita indicadora de formol, onde, na esquerda encontra-se um laudo positivo para a presença de formol em uma amostra de leite contaminada e à direita encontra-se um laudo negativo para a presença de formol em uma amostra de leite.....142

Lista de tabelas

Tabela 1 – Os doze princípios da química verde.....	3
Tabela 2 – Média dos preços de produtos comerciais baseados em OV.....	8
Tabela 3 – Composição de alguns óleos e gorduras e seus respectivos valores de índice de iodo e classificação de secatividade.....	17
Tabela 4 – Balanço de massa das reações de polimerização.....	76
Tabela 5 – Balanço de massa da modificação do polímero com água sanitária.....	78
Tabela 6 – Valores de densidade dos biopolímeros.....	80
Tabela 7 – Valores de viscosidade dos biopolímeros.....	81
Tabela 8 – Índice de acidez dos biopolímeros obtidos.....	82
Tabela 9 – Resultados da massa molecular dos BP obtidos através da análise de CPG.....	85
Tabela 10 – Valores de absorbância das principais bandas das análises de IV-TF dos biomateriais trabalhados.....	89
Tabela 11 – Viscosidades de BPs tratados com 10 % de agentes modificantes.....	90
Tabela 12 – Valores de absorbância das principais bandas das análises de IV-TF do BM NI 8H tratado com diferentes agentes modificantes.....	94
Tabela 13 – Formulação das tintas a partir dos biopolímeros e biopolímeros modificados como veículos.....	97
Tabela 14 – Valores do poder calorífico dos bio-óleos.....	103
Tabela 15 – Poder Calorífico de alguns combustíveis.....	104

Tabela 16 – Composição molecular das cadeias de biodiesel e rendimento, após as reações de hidrogenação do biodiesel de soja, utilizando PdCC como catalisador, sob diferentes pressões.....	112
Tabela 17 – Valores da variação dos parâmetros nas reações de acoplamento de Suzuki catalisadas pelo PdCC.....	120
Tabela 18 – Variação do substrato nas reações de Suzuki com o catalisador de PdCC.....	122
Tabela 19 – Reações de reciclo utilizando o catalisador de PdCC.....	123
Tabela 20 – Resultado das reações de acoplamento de Suzuki utilizando níquel como catalisador.....	126
Tabela 21 – Reações de acoplamento de um haleto de arila com um hetero átomo na presença do CuCC.....	129

Capítulo 1: Introdução, Objetivos Gerais e Revisão Bibliográfica

1.1 – Introdução

Atualmente, é inegável o impacto que o ser humano causa ao meio ambiente em função do seu consumismo. Com o crescimento populacional e o estímulo que, há décadas, vem sendo dado para a aquisição de bens de consumo, parece inviável convencer a população hoje a diminuir o consumo. Manter ou estimular o aumento do consumo, aliado a uma postura mais positiva para com o meio ambiente, é um desafio que muitas profissões encontram.

Uma das formas mais disseminadas para remediar esse impacto é o desenvolvimento de processos sustentáveis. Visando este panorama, na área da química, foi debatido, em meados dos anos 1980 e 1990, os conceitos de química sustentável, química verde, química limpa, química ambiental, entre outros termos do gênero. Entretanto, foi a partir da metade da década de 1990 que este apelo ambiental ganhou força na área de química, principalmente pela quantidade de trabalhos publicados na área.¹ Houve então a fundamentação da Química Verde, a qual visa que os processos de química sejam sustentáveis, eficientes e que causem pouco ou nenhum impacto ambiental. Para tal, foram enunciados 12 princípios que caracterizam a “Química Verde”, os quais podem ser vistos na **Tabela 1**.^{2,3} Dentre estes doze princípios, pode-se ressaltar alguns em especial, como por exemplo, o uso de materiais reciclados, inserção da catálise em processos, e o desenvolvimento de compostos facilmente biodegradáveis, os quais, principalmente, podem ser aplicados diretamente para o uso de biomassa em processos químicos sustentáveis.

O uso de biomassa em substituição aos derivados do petróleo tem sido apontado como uma alternativa interessante, por ser uma fonte de insumos renovável e biodegradável. Além disso, o uso de produtos agroindustriais também é tido como impulso de desenvolvimento econômico e social, visto que envolve mais mão de obra que a indústria do petróleo, visto que qualquer país pode produzir insumos de biomassa e os insumos de petróleo são restritos apenas a alguns países.

Tabela 1 – Os doze princípios da química verde.^{2,3}

	Princípios	Descrição
1	<i>Prevenção</i>	Prevenir a formação de subprodutos nos processos químicos
2	<i>Economia de átomos</i>	Aperfeiçoar reações aumentando a incorporação de átomos do processo no produto final
3	<i>Sínteses com compostos de menor toxicidade</i>	Substituir nos processos substâncias tóxicas por outras menos tóxicas
4	<i>Desenvolvimento de compostos seguros</i>	Gerar novos produtos menos tóxicos para substituir produtos similares no mercado
5	<i>Diminuição de solventes e auxiliares</i>	Diminuir o uso de solventes e coadjuvantes em processos químicos
6	<i>Eficiência energética</i>	Reduzir as condições de pressão e temperatura de processos químicos
7	<i>Uso de substâncias Recicladas</i>	Reutilização de produtos e subprodutos de um processo
8	<i>Redução de derivativos</i>	Diminuir ou evitar o uso de derivatização em processos químicos evitando etapas e subprodutos
9	<i>Catálise</i>	Utilizar catalisadores em processos para otimizar as condições do mesmo
10	<i>Desenvolvimento de compostos para degradação</i>	Geração de produtos biodegradáveis a fim de diminuir impactos ambientais
11	<i>Análise em tempo Real</i>	Monitorar processos em tempo real para evitar a formação de subprodutos
12	<i>Química segura para a prevenção de acidentes</i>	Uso de substâncias seguras nos processos químicos evitando acidentes

Outro aspecto dos processos sustentáveis é a utilização de resíduos, sejam industriais ou domésticos, os quais, ao invés de serem descartados indevidamente, contaminando o meio ambiente, podem ser destinados para outros processos, inclusive agregando valor a este tipo de matéria prima e gerando novas fontes de insumo e renda. Outra forma de gerar

sustentabilidade é obter estratégias e produtos para remover resíduos do meio ambiente.

Dentre a biomassa, pode-se citar os óleos graxos, advindos principalmente de fontes vegetais, assim como a celulose, que é um biopolímero encontrado vastamente na composição da estrutura de vegetais. Estes produtos já são utilizados de forma direta, assim como são utilizados de forma tecnológica. No último caso, é necessário realizar modificações na estrutura dos produtos naturais, fornecendo novas propriedades e conseqüentemente novas aplicações. Portanto, além de explorar a biomassa, modifica-la por meio de processos químicos é adequado para gerar novos produtos de valor agregado com uma aplicação específica no mercado de consumo, principalmente se tratando dos dois exemplos de biomassa citados, óleos vegetais e celulose.

Óleos vegetais (OVs) são amplamente produzidos e consumidos no mundo, principalmente no setor alimentício. Entretanto, devido ao aumento da produção de oleaginosas em função dos avanços tecnológicos do setor, observa-se um aumento significativo na produção dessas. Este aumento possibilita uma destinação não alimentícia para essa matéria prima. Deste modo, esse quantitativo pode ser destinado para aplicações tecnológicas, principalmente como produtos que possam substituir produtos derivados de petróleo. Na **Figura 1**, pode-se observar a produção mundial de óleos vegetais e na **Figura 2**, pode-se observar o quanto é mantido em estoque anualmente dos óleos vegetais.⁴ Nos gráficos apresentados nessas figuras é possível observar o aumento da produção anual para as mais importantes oleaginosas, assim como uma reserva anual em torno de 8 % da produção total. Também é possível observar que os lipídeos mais produzidos são as gorduras de palma (obtido da polpa do dendê) e o óleo de soja. A gordura de palma, ou azeite de dendê, é muito valorizada no setor alimentício, principalmente aplicado em frituras e na fabricação de massas e pães. O óleo soja é menos visado no setor alimentício, se comparado com o azeite de dendê, devido à sua baixa estabilidade química. Entretanto o óleo de soja é mais barato e disponível, sendo amplamente utilizado, principalmente para aplicações tecnológicas.

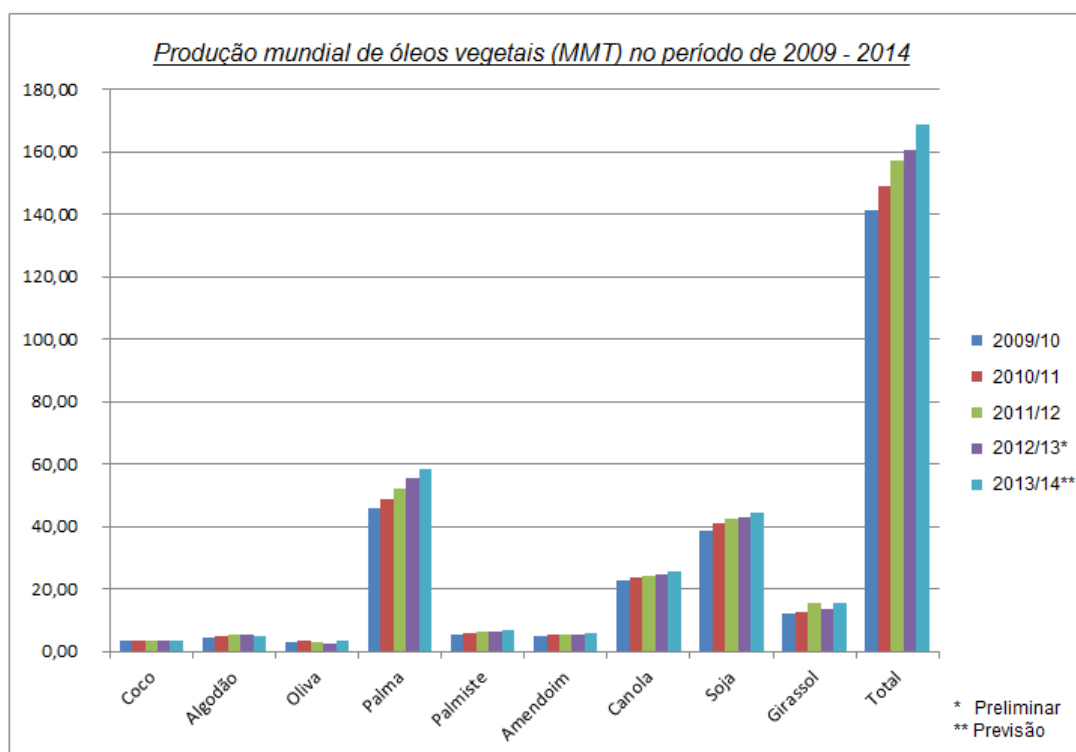


Figura 1 – Gráfico da produção mundial dos principais óleos vegetais em milhões de toneladas cúbicas (MMT) no período de 2009 – 2014.⁴

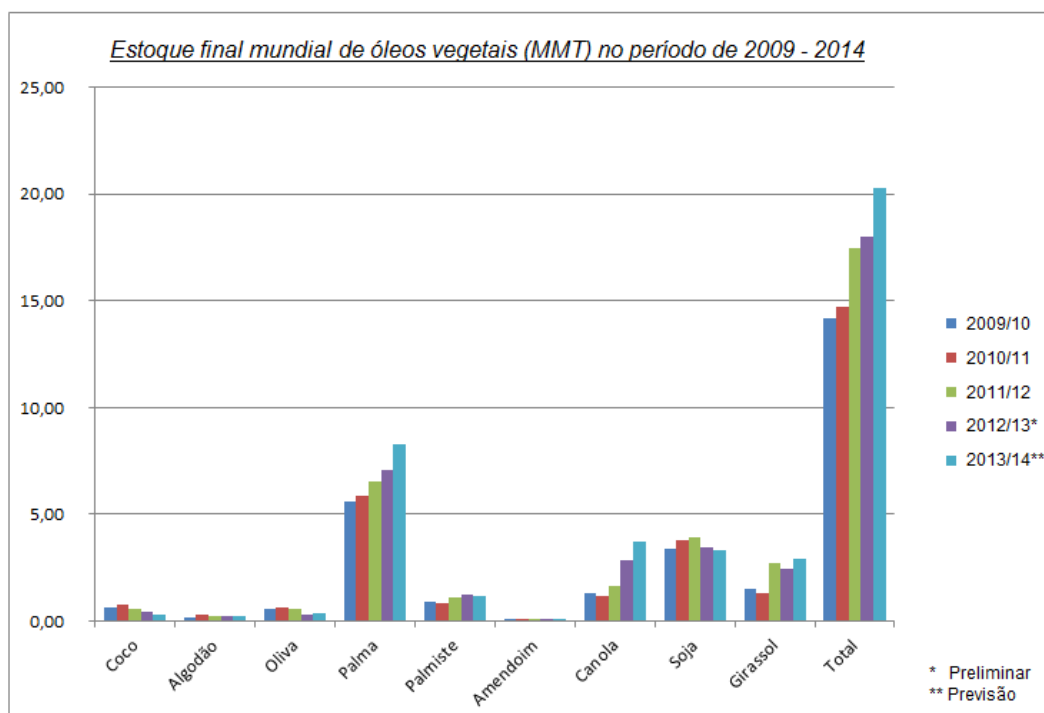


Figura 2 – Gráfico do estoque final mundial dos principais óleos vegetais em milhões de toneladas cúbicas (MMT) no período de 2009 – 2014.⁴

Entre as oleaginosas, que são frutos ou sementes que produzam óleos ou gorduras de composição graxa, a soja é a mais produzida no Brasil, colocando o país entre os maiores produtores mundiais, como pode ser observado na **Figura 3**. O óleo de soja é o mais amplamente utilizado para fins tecnológicos em função do seu relativo baixo custo e maior disponibilidade, sendo inclusive a principal matriz utilizada para a produção do biodiesel brasileiro.⁵ A produção de soja no Brasil cresceu consideravelmente, quando comparada com as décadas passadas, com produção na escala de 7100 MMT de óleo de soja no ano de 2013, como pode ser observado na **Figura 4**.



Figura 3 – Produção mundial de óleo de soja por países, onde os valores são expressos em milhões de toneladas e K é utilizado para representar 10^3 .

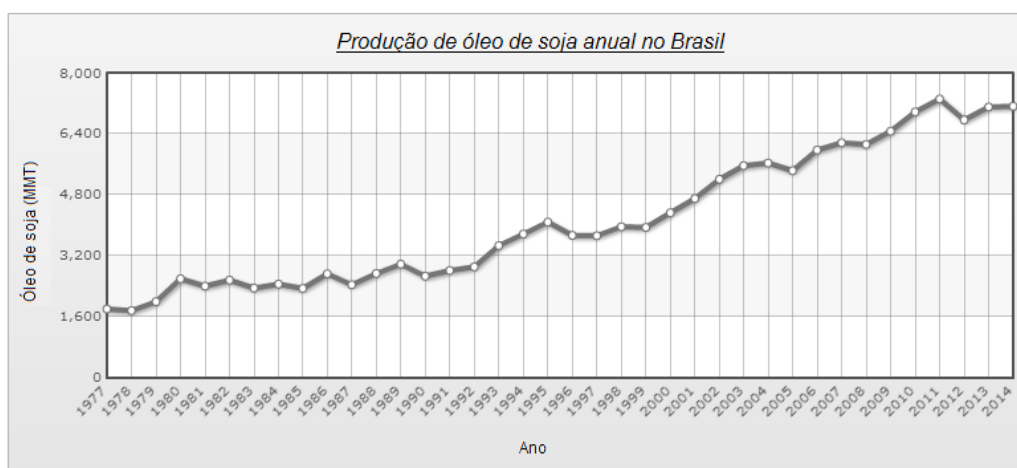


Figura 4 – Gráfico da produção anual de óleo de soja em milhões de toneladas cúbicas no Brasil.⁶

A aplicação dos óleos e gorduras (OGs) demonstrou ser muito vantajosa em diversas áreas e acompanham o desenvolvimento tecnológico da humanidade. Este perfil se deve a uma variada gama de compostos químicos com as mais diversas propriedades presentes nos OGs. É importante destacar que cada fonte produz um material com perfil químico singular.

A principal aplicação de OGs é para a área alimentícia, principalmente para processos de fritura. Entretanto, a fritura gera um óleo residual (OR) que possui modificações de sua composição original e é usualmente descartado ao final dos processos de fritura. Isto gera um grande problema social, econômico e ambiental que envolve diretamente ORs provenientes do preparo de alimentos. Após ser utilizado para fritura, o óleo fica impróprio para consumo alimentício e, geralmente, é descartado incorretamente no sistema de esgoto sanitário, causando o entupimento de canos, dificultando e onerando o processo das unidades de tratamento de efluentes urbanos. Porém, o maior prejuízo é o ambiental, uma vez que, após ser descartado pelo ralo, o óleo atinge os sistemas hídricos naturais contaminando a água. A estimativa é de que 1 L de óleo contamine até 25.000 L de água. Como, aproximadamente, um terço da produção de óleos, algo em torno de 2,5 bilhões de litros somente no caso da soja, é destinado para o consumo alimentício, estima-se que metade deste valor esteja disponível para a reciclagem, passível de ser ou não descartado incorretamente, podendo causar grandes prejuízos ambientais.⁷

Entretanto, há outros produtos que podem ser obtidos a partir de OV. Quando se trata dos OV mais comuns (ex: soja, girassol e milho), pode-se obter diversos produtos que encontram uso no dia-a-dia, como por exemplo, sabões em barra, margarinas, chocolates, produtos cosméticos e principalmente o biodiesel. Após a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) pelo Governo Federal em 2004, foi implementado o uso de biodiesel como combustível para automóveis na matriz energética brasileira.⁸

O Biodiesel possui grande importância como biocombustível atualmente, sendo um substituto parcial do diesel de petróleo. Sua importância no Brasil é notável em função de sua grande produção, que atingiu a quantidade

aproximada, de 3,4 bilhões de litros, com expectativa de crescimento da produção para o ano seguinte.⁹ Não apenas no Brasil, a importância do biodiesel se estende internacionalmente, em países como os Estados Unidos e Alemanha, que também lançaram programas de larga escala de produção de biodiesel.¹⁰

É notável também que, OV's mais comuns, podem ser destinados para a confecção de tintas de impressão, mercado em que a soja está presente nos EUA. Considerando os preços de mercado dos produtos, a transformação de OV's em veículos para tintas de impressão gera o produto de maior valor agregado, conforme os dados apresentados na **Tabela 2**. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias no processo de transformação de OV's para veículos de tinta de impressão possui importância estratégica e ambiental, na questão de ser um substituto para um produto derivado de petróleo, possuindo forte apelo econômico.

Tabela 2 – Média dos preços de produtos comerciais baseados em OV's.*

Produto	Preço (R\$)	Quantidade
Óleo de soja	2,78	1 L
Sabão em barra	5,00	1 Kg
Biodiesel**	2,50	1 L
Margarina	7,00	1Kg
Tinta a óleo	225,00	1 L
Verniz	22,22	1 L
Tinta de impressão	30,00	1 Kg

*Pesquisa realizada em sites de busca de preço

** Valor máximo de referência médio dos leilões da ANP

A celulose é o biopolímero natural mais abundante na Terra, onde este está presente em um 1/3 da composição de plantas, 1/2 da composição de madeiras e 9/10 da composição da fibra de algodão.¹¹ O Brasil é um dos maiores produtores de celulose, sendo que desde 2012, ele mantém a posição de 4º maior produtor de celulose do mundo. Em 2012, a produção mundial de celulose foi da ordem de 204 MMT e o Brasil produziu, no mesmo período, 14 MMT, em sua maioria destinadas para a produção de papel e papelão.¹²

Para aplicações diversas da celulose, sua estrutura química é modificada, fornecendo propriedades a estas que permitem sua aplicação em diversos setores, tais como alimentício, têxtil, de bens de consumo e farmacêutico. Entretanto, há outras aplicações da celulose modificada e não modificada, tais como suporte ou adsorventes de metais ou corantes. Quando a celulose é relacionada desta forma com metais ou corantes, esta pode ser aplicada de forma tecnológica, como por exemplo, suporte de metais para reações catalíticas ou suporte de corantes para detecção de substâncias químicas ou de forma ambiental, de modo a remover os metais ou outras substâncias de locais em que estes são contaminantes.

1.2 – Objetivos gerais

Modificar derivados da biomassa, dentre elas OV e celulose. Visa-se a partir dos OVs, desenvolver e caracterizar biopolímeros com aplicações em formulações de tintas, assim como modificar este produto utilizando uma nova um novo método proposto e caracterizar o material aplicado, assim como aplica-lo na formulação de tintas de impressão. É objetivado também, a partir da celulose microcristalina, oxidá-la seletivamente por meio de um processo catalítico já descrito e aplicá-la como suporte de metais com atividade catalítica, aplicando os materiais em reações de interesse comercial, tais como obtenção e modificação de biodiesel e reações de acoplamento. Em outro aspecto do trabalho, visa-se utilizar as propriedades adsorventes da celulose microcristalina para adsorver moléculas indicadoras de aldeídos, e aplicar o material indicador na análise de produtos comerciais que podem conter formol

em sua composição. Em todas as etapas do trabalho, objetiva-se gerar produtos e processos sustentáveis, de acordo com os princípios da “Química Verde”.

1.3 – Objetivos específicos

1.3.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais

O objetivo deste estudo é obter, a partir da modificação de biopolímeros de soja, um novo biopolímero por meio do uso de substâncias oxidantes, redutoras, ácidas e básicas. Posteriormente analisar as propriedades químicas e físico-químicas após o tratamento do biopolímero com os agentes escolhidos. É visado utilizar o novo material como veículo para tintas e observar seu desempenho. Para atingir estes objetivos, o trabalho de modificação de biopolímeros se divide em duas partes:

- a) A primeira parte corresponde à avaliação de um agente modificador, no caso a água sanitária, que mostrou ser bem ativa, em diferentes biopolímeros obtidos em diferentes condições reacionais. Neste caso visa-se avaliar as propriedades destes materiais modificados. Para este primeiro grupo de análises foi dada a denominação de **G1**.
- b) A segunda parte corresponde à avaliação de diferentes agentes modificadores em um biopolímero obtido a partir do mesmo procedimento (reação catalisada de 8h). Neste caso, visa-se avaliar como os agentes modificantes atuam no biopolímero, fazendo análises específicas para observar as mudanças. Este segundo grupo de análises foi dada a denominação de **G2**.

As principais etapas do trabalho são:

- Sintetizar o biopolímero a partir de óleo de soja refinado por rotas conhecidas.
- Avaliar a influência de um agente modificante em diferentes biopolímeros.

- Caracterizar os produtos obtidos por meio das técnicas de titulação, viscosidade, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia líquida.
- Caracterizar os subprodutos da reação por meio de sua capacidade calorífica.
- Avaliar a reatividade de diferentes agentes (oxidantes/redutores/ácidos/básicos) modificantes nos biopolímeros.
- Preparar uma tinta utilizando o biopolímero e o biopolímero modificado como veículo e comparar ambas.
- Confeccionar xilogravuras a partir dos materiais obtidos.

1.3.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva

O objetivo deste trabalho é promover a oxidação controlada da Celulose Microcristalina (CM) comercial por meio de um método já descrito utilizando um método de oxidação catalítica. Após a modificação da celulose é tencionado sua aplicação como ligante/suporte de íons metálicos com atividade catalítica, sendo estes o Pd (II), Ni (II) e o Sn (II). Após o ancoramento dos metais visa-se aplicar os materiais catalíticos obtidos para promover reações de hidrólise, esterificação e transesterificação de óleo de soja refinado visando a aquisição de um processo diverso para a obtenção de biodiesel. É também objetivado o uso destes catalisadores para promover a hidrogenação parcial do biodiesel de soja, visando um incremento na sua estabilidade oxidativa.

As principais etapas do trabalho são:

- Realizar a oxidação da celulose microcristalina para obter grupos carboxilato na estrutura celulósica.

- Obter complexos metálicos com os íons Pd (II), Ni (II) e o Sn (II), separadamente, utilizando a celulose modificada como ligante/suporte.
- Caracterizar os materiais obtidos a partir da matriz celulósica por meio das técnicas de titulação, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, energia de dispersão de raios X e espectroscopia de emissão atômica.
- Aplicar os catalisadores obtidos a base de estanho (Sn) em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação de óleo de soja refinado.
- Aplicar os catalisadores obtidos a base de níquel (Ni) e paládio (Pd), separadamente, em reações de hidrogenação de biodiesel de soja.
- Caracterizar a composição e rendimentos dos produtos obtidos a partir da modificação dos materiais graxos por meio das técnicas de cromatografia líquida e ressonância magnética nuclear, respectivamente.

1.3.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O

O objetivo deste trabalho é promover a oxidação controlada CM comercial por meio de um método já descrito utilizando um método de oxidação catalítica. Após a modificação da celulose, esta será aplicada como ligante/suporte de íons metálicos com atividade catalítica, sendo estes o Pd (II), Ni (II) e o Cu (II). Após a ancoragem dos metais visa-se aplicar os materiais catalíticos obtidos em reações de Suzuki acoplamento catalítico, assim como realizar também reações de acoplamento visando a formação de ligações C-N e C-O.

As principais etapas do trabalho são:

- Realizar a oxidação da celulose microcristalina para obter grupos carboxilato na estrutura celulósica.

- Obter complexos metálicos com os íons Pd (II), Ni (II) e o Cu (II), separadamente, utilizando a celulose modificada como ligante/suporte.
- Caracterizar os materiais obtidos a partir da matriz celulósica por meio das técnicas de titulação, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, energia de dispersão de raios X e emissão atômica.
- Aplicar os catalisadores obtidos a base de níquel (Ni) e paládio (Pd), separadamente, em reações de acoplamento de Suzuki em substratos simples para avaliar a atividade catalítica dos materiais.
- Aplicar os catalisadores obtidos a base de cobre (Cu) em reações de acoplamento em substratos simples visando descrever a atividade do material para formar ligações C-N e C-O.
- Caracterizar os rendimentos dos produtos obtidos a partir das reações de acoplamento por meio da técnica de cromatografia gasosa.

1.3.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais

O objetivo deste trabalho é utilizar a celulose na forma de papel, como um suporte/adsorvente do Reagente de Schiff, visando sua estabilização. É objetivado posteriormente aplicar o papel impregnado pelo reagente para identificar a presença de formol, de forma colorimétrica, em produtos cotidianos e no ar, focando sua aplicação em produtos lácteos. Pretende-se também associar o uso do papel detector com um programa de celular para auxiliar na interpretação dos resultados.

As principais etapas do trabalho são:

- Impregnar o Reagente de Schiff, em papel de filtro comum, e observar sua estabilidade.

- Avaliar a capacidade do papel impregnado com Reagente de Schiff de detectar formol em solução aquosa e em produtos comerciais, tais como detergente, xampu, condicionador, leite integral, leite desnatado, bebida láctea de frutas e bebida láctea de chocolate.
- Avaliar um aplicativo de celular destinado a auxiliar na interpretação de dados das análises colorimétricas utilizando a fita impregnada.
- Avaliar a capacidade do papel impregnado com Reagente de Schiff de detectar formol no ar.

1.4 – Revisão Bibliográfica

1.4.1 – Óleos vegetais e suas características e composições

Nos OGs, os principais componentes são ácidos graxos, seja na sua forma livre ou como ésteres de glicerol. No entanto, quando *in natura*, além de materiais graxos, é encontrada uma diversidade de compostos químicos que, muitas vezes, conferem cor, odor e sabor característico do óleo ou da gordura, entre eles podem ser citados os fosfolipídeos (**Figura 5**), carotenos, aldeídos, cetonas e terpenos. No processo de refino, as concentrações destes compostos são reduzidas através de processos de degomagem, neutralização, desodorização e clarificação para atingir o grau alimentício.¹³

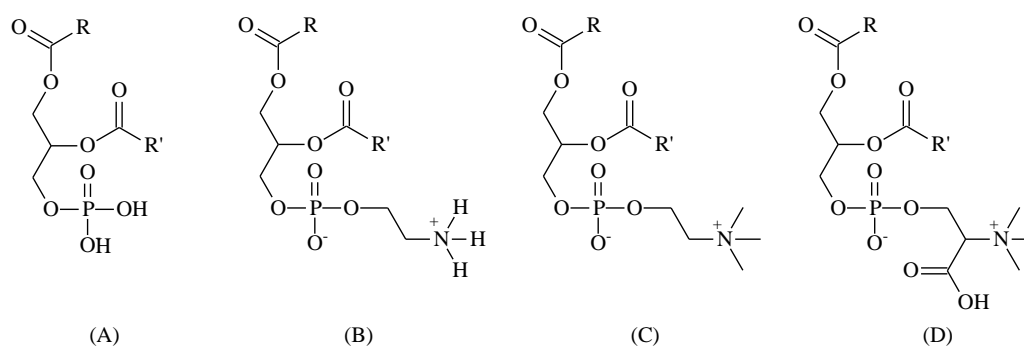


Figura 5 – Exemplos de fosfatídeos: fosfato de diacilglicerídeos (A); lecitina (B); cefalina (C) e fosfoetilserina (D).

Como mencionado anteriormente, grande parte dos óleos e gorduras é baseada em derivados de ácidos carboxílicos e glicerol através de ligações éster, conhecidos como triacilglicerídeos (**Figura 6**), sendo esta classe de compostos que define sua reatividade química. Entretanto, estes triacilglicerídeos podem sofrer hidrólise formando diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos (**Figura 7**) e ácidos carboxílicos livres. Os ácidos carboxílicos, livres ou condensados nos gliceróis, são os principais responsáveis por atribuir as propriedades físico-químicas aos OGs (**Figura 8**). A variação destes compostos define o ponto de fusão destas matérias primas, conceito o qual está atrelado à definição de OGs, em que óleo é líquido à temperatura ambiente e gordura é sólido ou pastoso à temperatura ambiente. Comumente, sua composição varia de 12 a 22 carbonos com a presença de até 3 ligações duplas em sua estrutura ou, em casos menos comuns, apresentando número maior ou menor de carbonos ou grupos funcionais na cadeia graxa. As ligações duplas são normalmente encontradas na configuração *cis* (*Z*) e não conjugadas. Entretanto, podem se conjugar e mudar a configuração para *trans* (*E*) dependendo da forma de extração, do tempo e forma de armazenamento.¹³

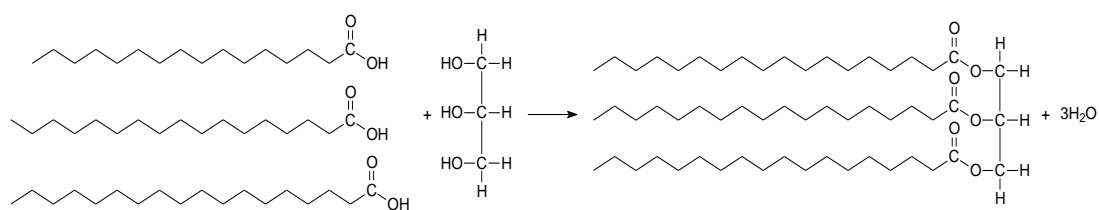


Figura 6 – Condensação de ácidos graxos com o glicerol para a formação de um triacilglicerídeo.

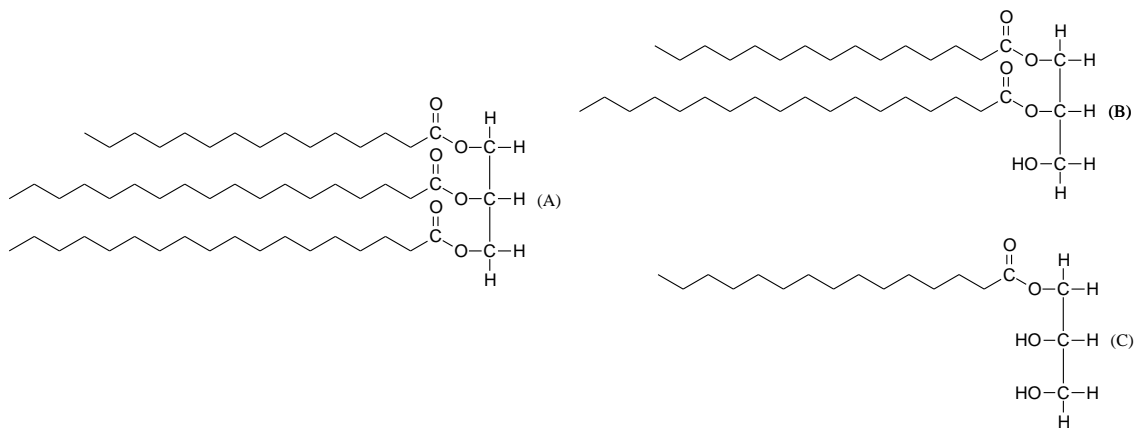


Figura 7 – Exemplos de glicérides presentes em OGs: (A) triacilglicérido, (B) diacilglicérido e (C) monoacilglicérido.

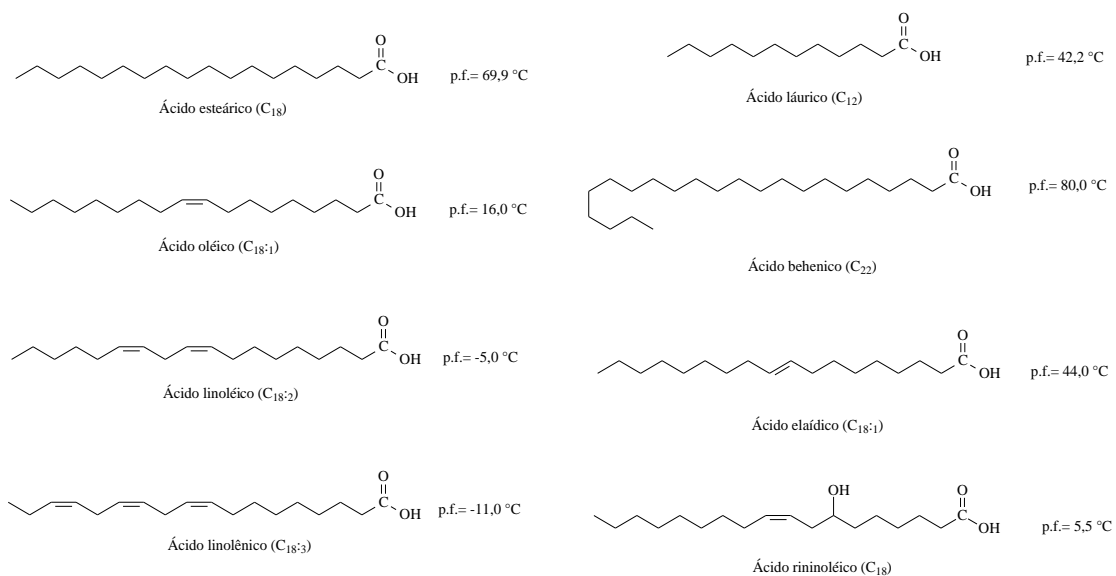


Figura 8 – Exemplos de ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras.

Uma forma de se medir e classificar os óleos de acordo com a presença das ligações duplas na cadeia é o índice de iodo. Com valores superiores a 150, os óleos são classificados como secativos, entre 100-150 são classificados como semi-secativos e abaixo de 100 como não secativos.^{14,15} Geralmente, são atribuídas faixas do índice de iodo para cada OGs devido a variações na composição de ligações duplas presentes nos fragmentos de ácidos graxos (**Tabela 3**). Estas variações estão relacionadas com fatores agrônômicos, diferentes variedades cultivadas e fatores edafoclimáticos.

Devido às grandes concentrações de ligações duplas, o óleo de linhaça possui uma alta reatividade para o processo de polimerização térmica. Entretanto o alto custo de produção e armazenamento do material impossibilita a aplicação deste óleo como fonte de matéria prima.^{16,17} Devido a estes fatores, são utilizados os óleos semi-secativos nos processos industriais.¹⁸ Dentre as opções disponíveis, o óleo refinado de soja se destaca por seu baixo preço, ampla oferta de mercado e propriedades químicas vantajosas. Os óleos de girassol, milho, canola e amendoim, são outras opções disponíveis com ampla oferta de mercado e características químicas atrativas.

Tabela 3 – Composição de alguns óleos e gorduras e seus respectivos valores de índice de iodo e classificação de secatividade.¹⁵

Óleo	Ácidos Carboxílicos				Secatividade	
	Linolênico	Linoléico	Oléico	Estearíco	Índice de iodo	Classificação
Linhaça	52-54	17-17,3	20-20	1-3	170-203	Secativo
Soja	4-11	44-62	19-30	1,4-5,5	120-141	Semi-Secativo
Girassol	<3	55-75	14-35	1-10	110-143	Semi-Secativo
Uva	<1,0	58-78	28-12	3-6	130-138	Semi-Secativo
Milho	<2	34-62	24-42	0,5-4	107-135	Semi-Secativo
Canola	5-13	15-30	53-70	0,8-3	110-126	Semi-Secativo
Gergelim	<1,0	35-50	35-50	3,5-6	104-120	Semi-Secativo
Algodão	0,1-2,1	33,0-59,0	13-44	1-4	99-119	Semi-Secativo
Arroz	<1,0	29-42	40-50	1-3	99-108	Semi-Secativo
Amendoim	<0,3	13,45	35-72	1,3-6,5	80-106	Semi-Secativo
Oliva	<0,5	3,5-20	56-85	0,5-5	75-90	Não-Secativo
Palma	<0,5	6,5-15	36-47	3,5-6,5	50-60	Não-Secativo
Palmiste	<1,0	1-3,5	12-19	1,3-3	14-21	Não-Secativo
Coco	<0,5	1-2,5	5-10	2-4	6-11	Não-Secativo

1.4.2 – Processos térmicos aplicados em óleos vegetais

Uma das finalidades mais comuns de OGs é a fritura. Estes são utilizados em frituras devido ao seu elevado ponto de ebulição, não decompondo de forma expressiva mesmo a altas temperaturas enquanto transfere calor para os alimentos (**Figura 9**). A temperatura de fritura não deve

exceder 180 °C, de acordo com os parâmetros de qualidade da ANVISA.¹⁹ Esta temperatura é inferior ao ponto de ebulição de OGs, o qual é bem superior à 200 °C. Entretanto o óleo sofre modificações químicas em sua composição, devido à exposição a altas temperaturas e a presença de agentes externos, como oxigênio, água e luz, modificações estas que são conhecidas como estresse térmico.

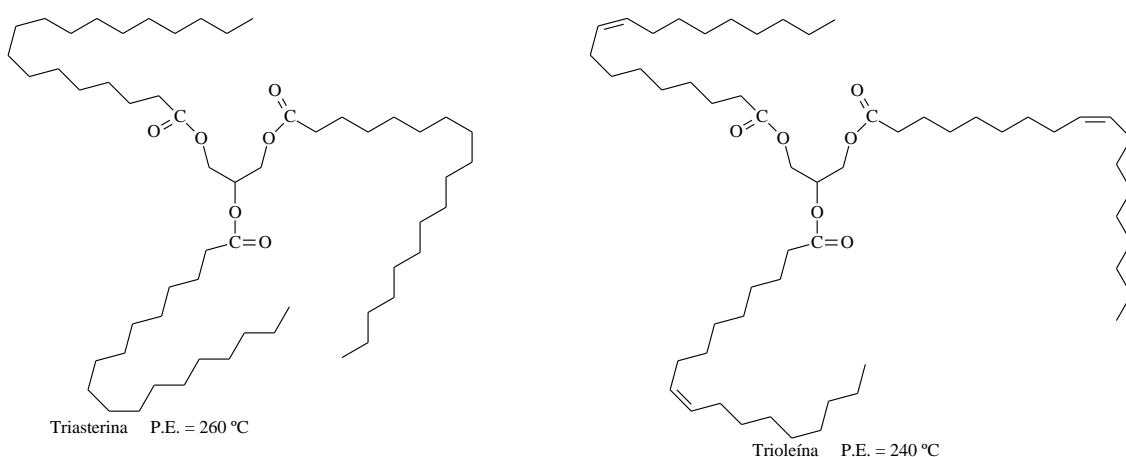


Figura 9 – Exemplos de triacilglicerídeos encontrados em óleos e gorduras.

Durante o estresse térmico, ocorrem diversas reações, como a hidrólise, ocasionada pela água liberada dos alimentos, aumentando a acidez do óleo de fritura e formando compostos tensoativos, como pode ser observada na **Figura 10**.²⁰ Também ocorrem reações de oxidação das cadeias graxas, as quais são promovidas pela presença de oxigênio e luz. A oxidação ocorre pela abstração de um hidrogênio acelerada pela temperatura, formando um radical na mesma. A abstração de hidrogênios alílicos é mais propensa a acontecer, porém os hidrogênios bis-alílicos são mais propensos ainda, devido à maior estabilização que os orbitais π fornecem ao radical gerado. Logo, óleos com o maior teor de ácidos graxos poli-insaturados estão mais propensos ao estresse térmico. O radical formado reage prontamente com o oxigênio do ar, de modo a oxidar as cadeias graxas formando subprodutos. A reação se propaga até que duas moléculas contendo um radical reajam entre si, como ilustrado na **Figura 11**.²¹ Durante este processo ocorre a formação de peróxidos (-OOH), estes são compostos instáveis e reagem prontamente ou se decompõem gerando outros

compostos oxigenados, como por exemplo álcoois (-OH), aldeídos (-CHO), ácidos carboxílicos (-COOH), hidrocarbonetos entre outros.

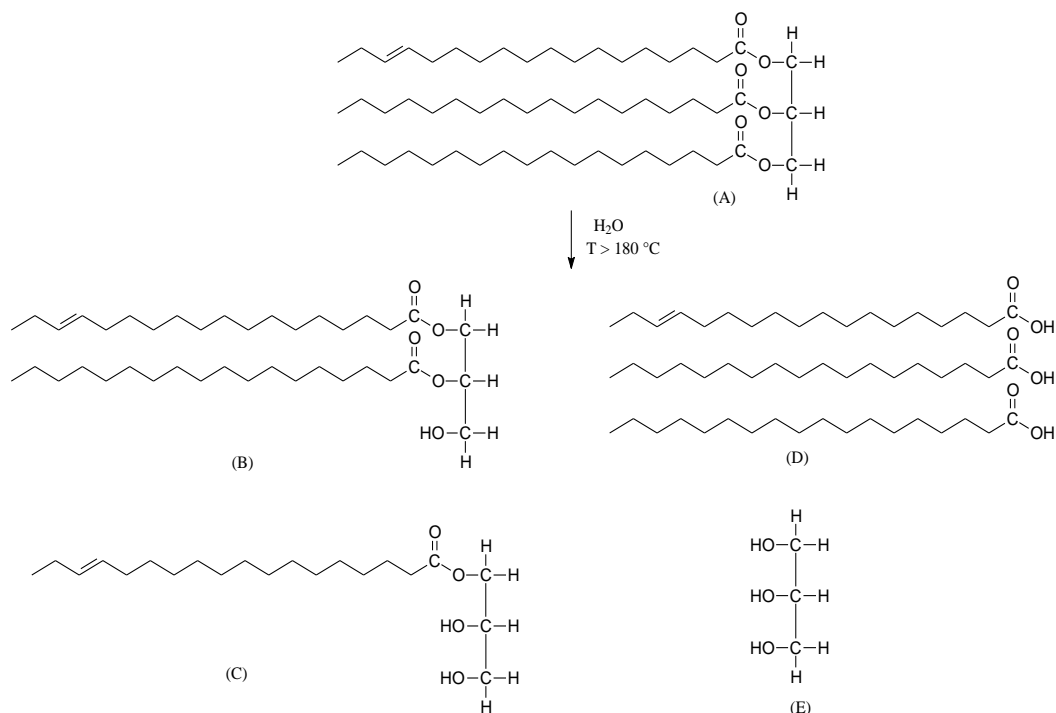


Figura 10 – Reação de hidrólise de um óleo, onde: (A) triacilglicerídeo, (B) diacilglicerídeo, (C) monoacilglicerídeo, (D) ácidos graxos livres e (E) glicerol.

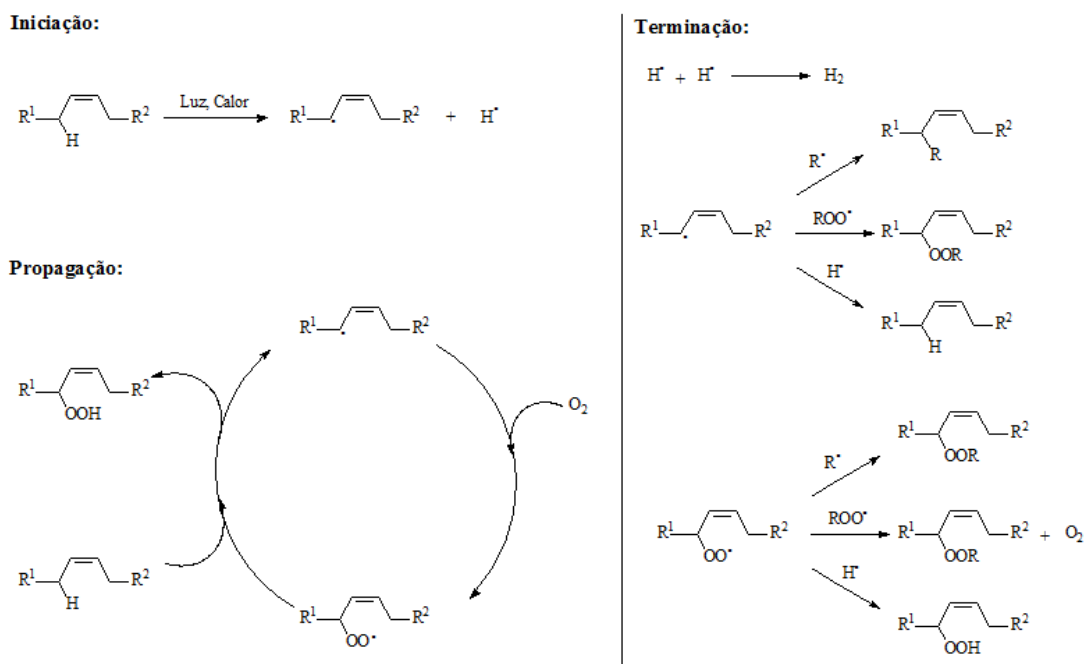


Figura 11 – Mecanismo de oxidação das cadeias graxas de óleos durante a fritura.

Entretanto, a fritura é um caso específico em que o óleo submetido ao aquecimento está em um ambiente não controlado. Quando se faz o aquecimento do óleo em atmosfera inerte, é possível observar seu comportamento e identificar os principais fenômenos que ocorrem com o óleo, os quais são isomerização, polimerização e craqueamento.

Durante a abstração de hidrogênios alílicos ou bis-alílicos para formação de um radical na cadeia, pode ocorrer a deslocalização do radical ao longo do sistema π de ligação dupla, alterando a posição da ligação dupla de modo a aproximá-la de outra dupla ligação, conjugando o sistema (**Figura 12**). Essa alteração ocorre devido ao menor estado de energia adquirida através da conjugação, de modo que a energia do sistema é menor quando comparada com as ligações duplas não conjugadas. Neste processo de conjugação, ocorre a mudança da configuração das ligações duplas, passando do isômero *cis* para o isômero *trans*, o qual é termodinamicamente mais estável.²² A reação de isomerização das ligações duplas presentes em óleos é favorecida à temperatura de 220 °C.²³

No caso da abstração de um hidrogênio bis-alílico, o sistema π conjugado passa a absorver luz abaixo do violeta e até o azul, de modo que é possível observar a cor complementar não absorvida, sendo no caso as cores amarelo e laranja.²⁴ Portanto, devido à conjugação que ocorre quando há o aumento de temperatura, observa-se um escurecimento do óleo. A presença de gás oxigênio acelera essas reações devido à formação de peróxidos nas cadeias.

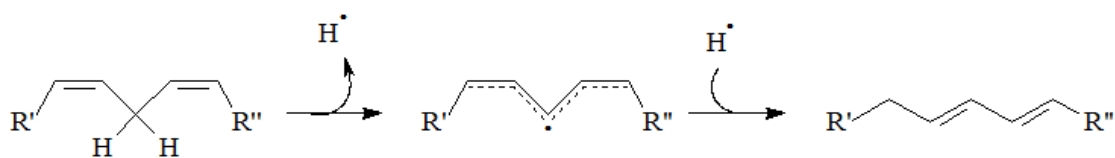


Figura 12 – Representação da isomerização e conjugação das ligações duplas presentes em cadeias graxas insaturadas.

Com o aumento da temperatura, os radicais formados pelas abstrações dos hidrogênios nas cadeias começam a ficar instáveis, aumentando sua reatividade, de modo que, nessas condições, não acontece apenas o fenômeno de conjugação. Na ausência de oxigênio, os radicais reagem entre si, unindo as cadeias de triglicerídeos e aumentando a massa molecular do óleo. Neste ponto, acontece a polimerização térmica do óleo, que é favorecida à temperaturas em torno de 300 °C.²³

A polimerização térmica de óleos, termo amplamente utilizado na oleoquímica que se refere à reação de aumento de massa molecular dos triacilglicerídeos por meio de reações cruzadas durante o aquecimento do óleo à altas temperatura, pode ser promovida por vários fatores, principalmente pelas reações radiculares advindas da abstração dos hidrogênios assim como o ataque eletrofílico dos orbitais π de uma ligação dupla em outra, promovidas por um nucleófilo. Outro possível mecanismo é relacionado ao aumento da massa molecular promovido por reações de Diels Alder,^{25,26} apesar de que há vertentes que não aceitam este mecanismo.^{27,28}

Neste mecanismo, é necessário que ocorra primeiramente conjugação das ligações duplas e que estas estejam na configuração *trans*, posteriormente um alceno proveniente de uma cadeia graxa alinha-se aos dienos conjugados e se procede a reação de cicloadição de Diels Alder, como se pode observar na **Figura 13**.

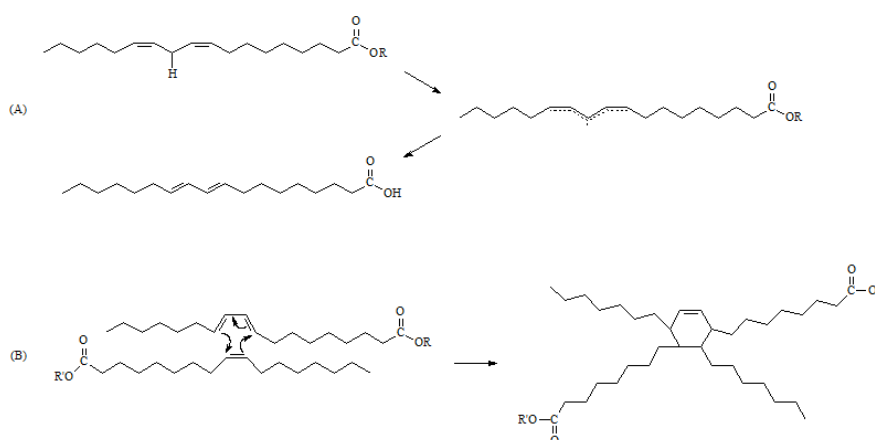


Figura 13 – Mecanismo de polimerização térmica a partir de reações de Diels-Alder, onde: (A) etapa de isomerização das ligações duplas e (B) Reação de Diels-Alder entre duas cadeias graxas.

A reatividade dos óleos para o processo de polimerização térmica está relacionada com a presença de insaturações nas cadeias carbônicas. Dentre as principais características estão: (a) a quantidade de insaturações; (b) isomeria *cis/trans*, (c) conjugação de ligações duplas; e (d) a presença de ligações duplas conjugadas. Assim, os óleos que possuem em sua composição elevada concentração de ácido oléico (C18:1[n9-*cis*]), linolênico (C18:3[n9,12,15-*cis,cis,cis*]) e linoléico (C18:2[n9,12-*cis,cis*]) tornam-se opções viáveis quimicamente como fonte de matéria prima para o processo de polimerização térmica.

Foi observado recentemente que a presença de ácidos graxos leva a um incremento da polimerização de triacilglicerídeos, de forma que sua decomposição contribui para o aumento da viscosidade do polímero obtido. O uso de íons metálicos no processo de polimerização, tais como o níquel e ferro, contribuem para o aumento da viscosidade durante o processo de polimerização térmica de triacilglicerídeos, sendo esta característica atribuída à formação e decomposição de grupos ácido carboxílico durante o processo.²⁹

Com o aumento da temperatura em torno de 350 °C e acima, na ausência de oxigênio, não ocorre a combustão dos hidrocarbonetos, porém a energia térmica é suficiente para romper as ligações C-C, de modo que a massa molecular dos triglicerídeos começa a diminuir, neste ponto ocorre o fenômeno de craqueamento térmico.²³ Neste processo basicamente ocorre reações de quebra das ligações das moléculas por meio da energia térmica, formação de radicais que geram quebra e reformação de moléculas e reações pericíclicas, como por exemplo, reações do tipo Diels-Alder, além de diversas reações paralelas entre grupos mais reativos. Com o craqueamento térmico de óleos e gorduras pode-se obter várias faixas de cadeias carbônicas, como por exemplo, gases (C1 – C4), solventes (C5 – C12) e biocombustíveis (C12 – C18).³⁰

Durante o processo de craqueamento, ocorre também a formação de anéis aromáticos, os quais se condensam gerando coque. O produto obtido a partir do craqueamento varia com a natureza da matéria prima utilizada, o tempo de reação, a temperatura empregada e a utilização de catalisadores.

Entre os produtos formados durante o craqueamento podem-se citar principalmente: ácidos carboxílicos, compostos oxigenados, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, monóxido de carbono e água, como ilustrado na **Figura 14**.

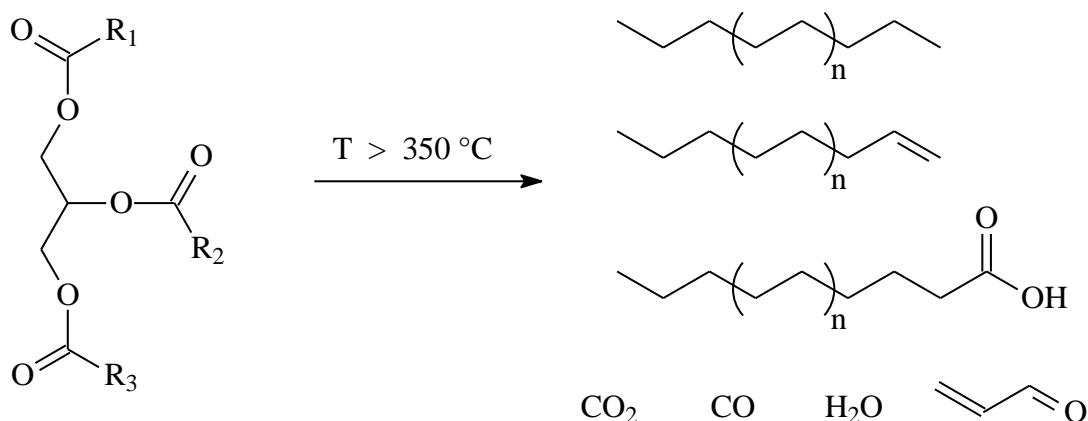


Figura 14 – Principais produtos obtidos a partir do craqueamento térmico de óleos e gorduras.

A química dos óleos e gorduras se baseia principalmente nos triacilglicerídeos, de modo que os mecanismos propostos giram em torno da quebra destas moléculas. Os estudos mais recentes acerca do assunto concordam que o craqueamento térmico de óleos e gorduras se divide em duas etapas distintas e consecutivas, mas que ocorrem simultaneamente durante o processo enquanto houver as moléculas precursoras. A primeira etapa consiste na quebra dos acilglicerídeos, na qual as cadeias dos ácidos graxos se despreendem da molécula de glicerina na forma de ácido graxo ou hidrocarbonetos. Nesta etapa também se observa a formação de compostos oxigenados de baixa massa molecular referente à decomposição da glicerina. Para a primeira etapa, dois mecanismos são descritos na literatura, a transferência de hidrogênio- γ da cadeia do ácido graxo e a eliminação de hidrogênio- β do fragmento glicerina. Ambas consistem na separação da glicerina dos ácidos graxos e suas respectivas alterações.^{23,31}

No mecanismo da transferência de hidrogênio- γ , o qual pode ser observado na **Figura 15**, é liberado um alceno terminal, referente ao respectivo ácido graxo, da base glicerídica deixando em seu lugar um acetato. No caso de um

triacilglicerídeo, formam-se três alcenos terminais e uma molécula de triacetina. Este mecanismo ocorre em função da formação de um estado de transição estável de seis membros gerado pelo ataque nucleofílico das carboxilas nos hidrogênios- γ das cadeias graxas. Controvérsias sobre este mecanismo emergem da não detecção por cromatografia da molécula de triacetina, fato que é justificado pela extrema reatividade da molécula nas condições de craqueamento.

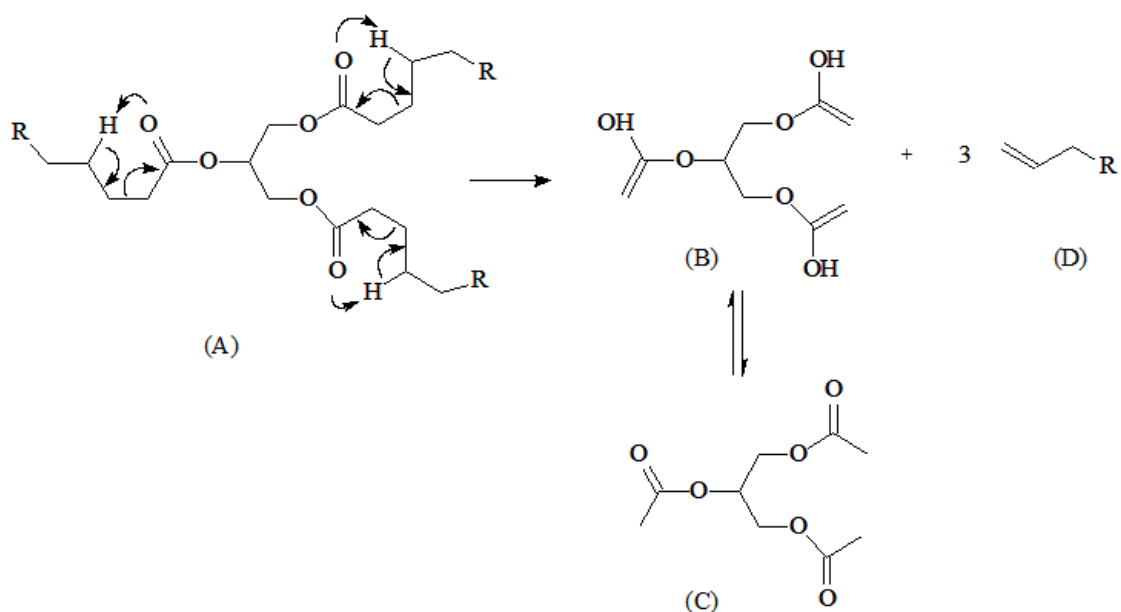


Figura 15 – Mecanismo da transferência de hidrogênio- γ onde: (A) triacilglicerídeo, (B) forma enólica da triacetina (C) forma ceto da triacetina e (D) alcenos terminais.

No mecanismo da eliminação de hidrogênio- β , o hidrogênio- β em relação ao éster, por ser mais ácido, reage com a carboxila do éster formando um estado de transição cíclico de seis membros, seguido por rearranjos e cisões, explicitados na **Figura 16**. É então formado, a partir dos ácidos graxos do triacilglicerídeo, duas moléculas de ácidos graxos livres, uma molécula de ceteno, e a partir da estrutura glicerídica é formado uma molécula de acroleína.

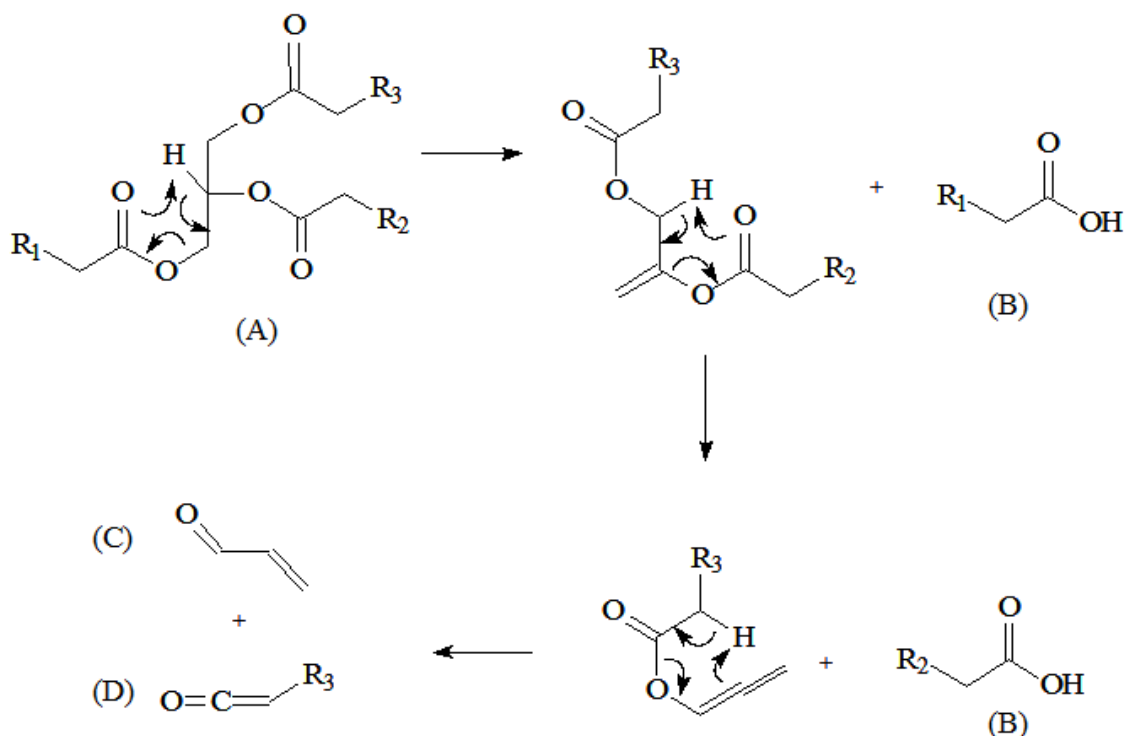


Figura 16 – Mecanismo de eliminação de hidrogênio- β , onde: (A) triacilglicerídeo, (B) ácidos graxos, (C) acroleína e (D) ceteno.

A segunda etapa do processo de craqueamento é referente à decomposição dos ácidos graxos livres, os quais sofrem um processo de desoxigenação, o qual acontece por duas vias distintas. O primeiro mecanismo é a descarboxilação, no qual é formado gás carbônico e um hidrocarboneto com terminação saturada, e o segundo mecanismo é a descarbonilação, no qual é formado monóxido de carbono, água e um hidrocarboneto com uma insaturação terminal, reações que podem ser observadas na **Figura 17**.

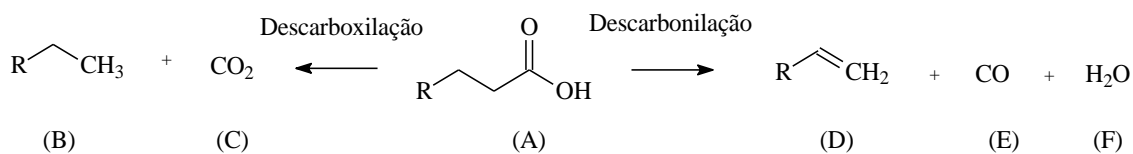


Figura 17 – Reações do craqueamento secundário, onde: (A) ácido graxo, (B) alcano, (C) dióxido de carbono, (D) alceno terminal, (E) monóxido de carbono e (F) água.

Além da decomposição dos acilglicerídeos e dos ácidos graxos, diversas outras reações paralelas ocorrem durante o processo de craqueamento, entre elas pode-se citar a decomposição da acroleína e dos cetenos presentes, assim como reações de desidrogenação, alquilação, isomerização, aromatização e polimerização, entre outras.^{30,32} Estas reações, principalmente a polimerização, ocorrem em função da formação de radicais nas moléculas, que levam à cisão e a reformulação de cadeias durante o processo. A formação de radicais nas moléculas é facilitada na presença de ligações duplas, inclusive quando estas estão conjugadas. Este fato é devido à estabilização dos radicais pelo efeito de ressonância das ligações duplas conjugadas. Outro tipo de reação importante que ocorre durante o craqueamento, é as reações pericíclicas, como por exemplo, as reações de Diels-Alder, as quais justificam a presença de aromáticos e hidrocarbonetos cíclicos. É importante ressaltar que as reações térmicas são concomitantes, porém a taxa de cada reação depende da temperatura utilizada.

1.4.3 – Biodiesel e seus processos de obtenção

O biodiesel é um biocombustível derivado de óleos e gorduras animais e vegetais que possui o intuito de ser utilizado, na forma de blendas, com o diesel de petróleo para motores de combustão a diesel de veículos. A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira se deu em meados de 2005 com o PNPB, sendo sua utilização facultativa. Em 2008 foi decretada a obrigatoriedade do uso da blenda B2 (2 % biodiesel ; 98 % diesel) no diesel comercializado em postos de combustíveis. Em 2010 entrou em vigência o uso do B5 (5 % biodiesel ; 95 % diesel). Recentemente, em novembro de 2014 foi estabelecido o uso obrigatório do B7 (7 % biodiesel ; 93 % diesel), gerando um aumento na demanda e produção do biodiesel no Brasil.³³

O biodiesel é definido como uma mistura de monoalquil esterés derivados de ácidos graxos. O biodiesel é obtido industrialmente pela transesterificação, ou alcólise, de óleos ou gorduras animais ou vegetais utilizando catalisadores fortemente alcalinos, tais como hidróxidos ou alcóxidos

de sódio ou potássio, na presença de álcoois de cadeia curta, como o metanol e o etanol (preferencialmente metanol). Durante a reação de síntese do biodiesel por meio de transesterificação, é formado como subproduto o glicerol.^{34,35} O esquema reacional da transesterificação pode ser observado na **Figura 18**. Como a reação ocorre em meio alcalino, este subproduto é sujeito a um tratamento ácido para corrigir o pH e remoção de eventuais ácidos graxos formados no processo. O resultado é a formação de uma mistura de 80 % de glicerol com impurezas relativas à água, álcoois e sais dissolvidos, que, devido ao tratamento ácido, que confere uma cor amarelada, caracteriza este subproduto, de modo que ele é conhecido como “glicerina loira”.³⁶

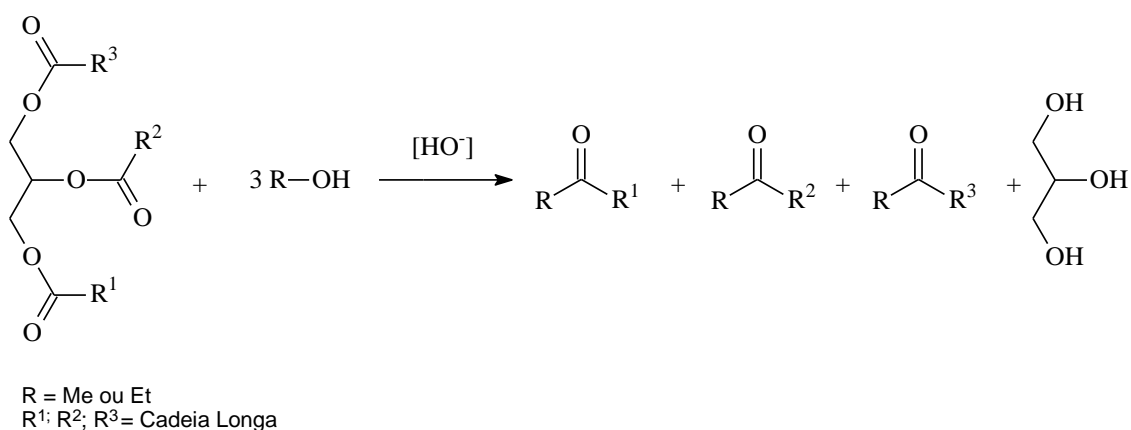


Figura 18 – Reação de transesterificação entre um triacilglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador alcalino para a obtenção do biodiesel e seu subproduto, o glicerol.

Entretanto, atualmente a produção industrial de biodiesel é dispendiosa, principalmente por ser baseada na catalise homogênea alcalina, que requer OGs refinados para realizar a transesterificação (**Figura 19**, passos I e II). Durante o processo de refino de OGs, uma das etapas é a neutralização, em que o OG é submetido a um tratamento alcalino para remoção dos ácidos graxos livres para diminuir a acidez do óleo principalmente. Caso fosse utilizado um óleo bruto, contendo ácidos graxos livres, no processo de transesterificação alcalina básica, o resultado seria o consumo do catalisador alcalino para a formação de sabão, levando à formação de uma emulsão com o óleo resultando na perda da reação. Logo o custo do refinamento da matéria prima reflete no custo de produção de biodiesel. Para resolver este impasse,

várias propostas foram apresentadas, sendo uma delas um processo baseado em catálise homogênea utilizando catalisadores ácidos de Lewis e/ou Bronsted, como por exemplo, íons metálicos.^{31,37} O uso da catálise ácida, não apenas torna possível o uso de OGs brutos, assim como permite novas rotas alternativas para a obtenção deste biocombustível. As diversas rotas propostas estão representadas na **Figura 19**. Ácidos graxos livres presentes nos OGs podem ser previamente esterificados, sendo aplicada posteriormente a reação de transesterificação dos triacilglicerídeos para completar a reação, reação esta que pode ser feita em duas etapas (**Figura 19**, passos **III** e **IV**) ou em uma etapa (**Figura 19**, passo **VII**). Outra rota possível para a obtenção de biodiesel a partir de OGs brutos é a hidrólise dos triacilglicerídeos, seguida pela esterificação dos ácidos graxos obtidos (**Figura 19**, passos **V** e **VI**). É importante salientar que o uso de catalisadores ácidos, especialmente baseando-se nos processos de hidro-esterificação, geram produtos mais limpos, demandando menos custos com a purificação do produto final. É importante ressaltar também que o uso de catálise ácida homogênea, baseado em ácidos minerais, não é atrativo, em função da corrosão que estes compostos podem trazer aos reatores, de modo que, estes catalisadores, demandam reatores feitos com materiais especiais, o que elevaria o custo da produção.

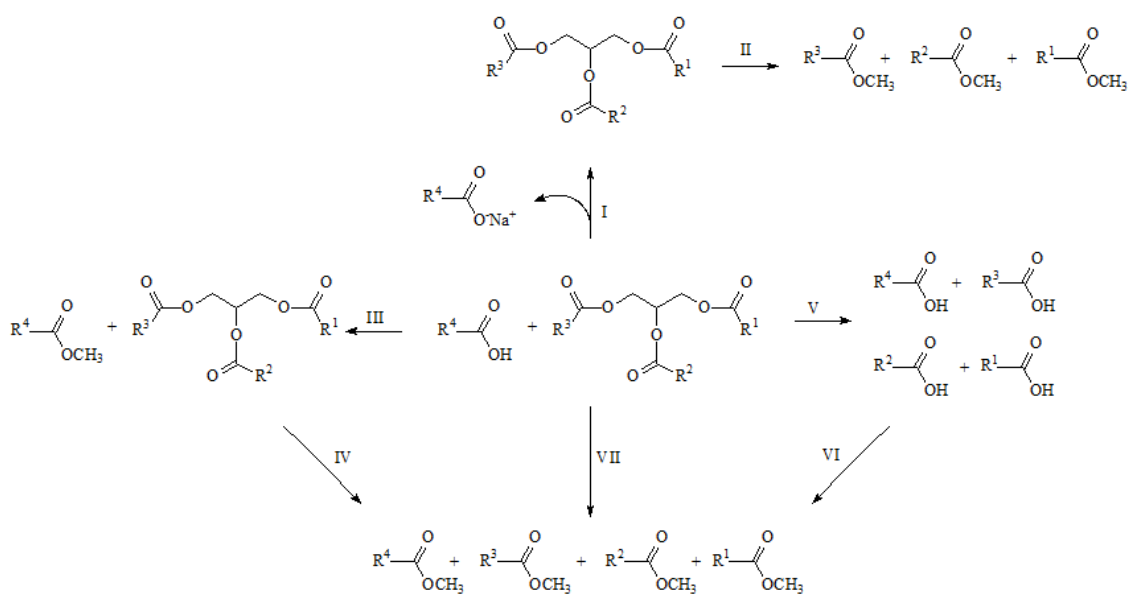


Figura 19 – Possíveis rotas de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras brutos.

1.4.4 – Biodiesel e suas propriedades físico-químicas

O biodiesel é utilizado como biocombustível junto ao óleo diesel em função da sua similaridade química. O óleo diesel é uma faixa de destilação do petróleo, que possui distribuição média de 15 a 18 carbonos nas cadeias de hidrocarbonetos. Os motores a diesel não utilizam ignição para iniciar a combustão, ao contrário dos motores a gasolina, eles forçam o combustível a entrar em ignição somente pelo uso de pressão. Logo para motores a diesel, é preferido que o combustível possua fácil combustão, para tal ele deve possuir cadeia alifática não ramificada. Portanto o diesel comercial é baseado em cadeias alifáticas com o mínimo possível de ramificações. O biodiesel assemelha-se em termos, ao diesel, tendo em vista que a abundância predominante das cadeias de ácidos graxos que compõem os OGs comerciais é de 16 e 18 carbonos. A esterificação do grupo ácido carboxílico dos ácidos graxos, diminui drasticamente a reatividade e perfil físico-químico do material, fazendo com que o biodiesel fique próximo a uma cadeia hidrocarbônica semelhante às presentes no óleo diesel.

Há uma série de propriedades físico-químicas que são especificadas, de acordo com a Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP),³⁸ para que um dado biodiesel possa ser utilizado como combustível. Apesar da similaridade entre o diesel e o biodiesel, suas propriedades físico-químicas devem ser próximas para garantir a fluidez do combustível no motor. Dentre estas propriedades pode-se citar a viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, número de cetano, índice de acidez, corrosão ao cobre, ponto de entupimento de filtro a frio, entre outras. Entretanto, uma característica analisada de suma importância para este estudo é a estabilidade à oxidação.

A análise de estabilidade à oxidação é relativa à presença de ligações duplas na cadeia alquílica do biodiesel. Foi apresentado anteriormente que duplas ligações estão sujeitas a processos oxidativos, levando a uma alteração química na molécula e, portanto, alterando suas propriedades físico-químicas, o que tiraria o produto de especificação. De fato, a oxidação no biodiesel altera

suas propriedades físico-químicas, comprometendo sua validade e sua performance no motor.³⁹ A estabilidade à oxidação é importante quando se trata de óleos semi-secativos, como por exemplo a soja, que possui mais de 50 % de sua composição média de ácidos graxos linoleico (com duas insaturações presentes).⁴⁰ Como no Brasil e nos Estados Unidos, o óleo de soja é o mais utilizado como matéria prima na indústria de biodiesel, se faz necessário o uso de aditivos com o biodiesel para fazer com que haja um ajuste nos valores de estabilidade à oxidação. Recentemente foi observado que o uso do biodiesel parcialmente hidrogenado dispensa o uso de aditivos, se adequando às especificações. É importante notar que a hidrogenação total não é desejada, uma vez que a diminuição de ligações duplas nas cadeias leva a um aumento do ponto de fusão do material, o que poderia comprometer, principalmente, o parâmetro de ponto de entupimento de filtro a frio.⁴¹

1.4.5 – Celulose

A celulose é um polissacarídeo natural, o qual é composto pelo monômero D-glicose e possui a fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, como pode ser vista na **Figura 20**. A celulose é um polímero rígido, na natureza frequentemente esta associada à macromolécula lignina, a qual é removida por meio de tratamento com solução cáustica ou enxofre. A estrutura da celulose é formada pela condensação de moléculas de D-glicose por meio da ligação β -1,4-glicosídica. A massa molecular deste biopolímero é variável, e sua fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, pode possuir um n mínimo igual a 200 unidades, usualmente compreendido na faixa de 300 a 700 unidades, podendo em alguns casos beirar 7000 unidades. Este biomaterial apresenta estrutura linear e fibrosa, que estabelece uma rede intra- e inter-molecular de ligações de hidrogênio. Como resultado, a celulose é insolúvel em água.⁴² Apesar de ser constituída por uma estrutura de açúcares, a celulose não é digerida pelo ser humano, não sendo uma fonte de alimento, apenas para ruminantes.

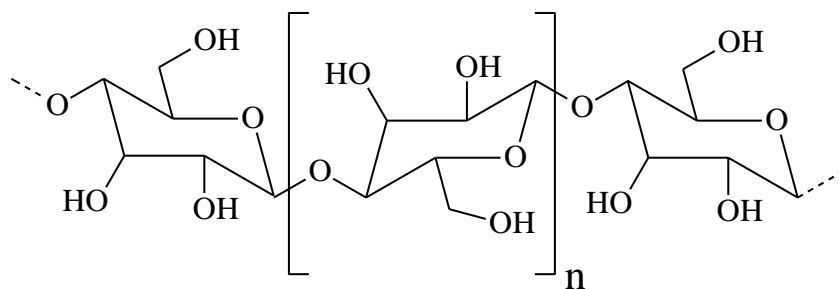


Figura 20 – Estrutura polimérica da celulose.

A celulose pode ser purificada, obtendo-se a Celulose Microcristalina (CM). Para obter a CM primeiramente se pega a polpa de madeira purificada e realiza um tratamento com um ácido mineral diluído em meio aquoso, para promover a hidrólise das cadeias poliméricas da celulose. Durante o tratamento a região amorfa da celulose é hidrolisada e é removida na forma de sacarídeos e oligossacarídeos por lavagem com água, diminuindo o grau de polimerização da celulose. Neste ponto do tratamento o que sobra é uma estrutura em sua forma cristalina, a qual se mantém cristalina em função das interações intramoleculares de ligação de hidrogênio promovidos pelas hidroxilas da estrutura da CM. Quando os cristais de CM se agregam estes formam partículas com alta porosidade, as quais podem atuar como adsorventes, inclusive de água.⁴³

Uma das aplicações da CM é como excipientes em fármacos, ou mesmo utilizado em produtos alimentícios ou cosméticos para estabilizar emulsões, impedir a formação de cristais de gelo, modificador de textura e viscosidade, agente de geleificação entre outras funções.⁴³ Outra aplicação da CM é como direcionador para obtenção de compostos com alta cristalinidade, como por exemplo, o CuO e MnO₂, ambos sintetizados utilizando micro-ondas.^{44,45}

1.4.6 – Aplicações e modificações da celulose

Os primeiros polímeros a serem utilizados de forma industrial pelo homem foram feitos com base em polímeros naturais, principalmente a

celulose. Um dos primeiros produtos obtidos a partir da modificação é o nitrato de celulose, ou nitrocelulose, o qual é obtido pela nitração dos grupos hidroxila por meio da reação com ácido nítrico e ácido sulfúrico.⁴⁶ Este composto era utilizado na forma de um filme fotossensível que era utilizado para fazer as projeções de cinema antigamente, ou utilizado em câmeras fotográficas manuais. Porém, seu uso foi descontinuado na década de 1950, em função da instabilidade deste composto, o qual sob condições não controladas incendiava facilmente, sendo responsável por diversas salas de cinemas incendiadas.⁴⁷

Outro produto, obtido da celulose, a partir da formação de xantatos utilizando o dissulfeto de carbono em meio básico.⁴⁸ Com este produto, que é utilizado até hoje, obtém-se a “seda artificial”, que na forma extrusada fornece as fibras “Rayons”, utilizada como tecido, e na forma de filme é comercializada como papel celofane.⁴⁹

Outro produto marcante obtido a partir da celulose é o acetato de celulose, que é obtido a partir da reação da celulose com ácido sulfúrico e anidrido acético.⁵⁰ Este material era utilizado para fazer as peças de LEGO®, o qual foi substituído posteriormente por um terpolímero denominado ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno), em função do seu custo ser menor.⁵¹ Os filtros de cigarro atualmente são feitos de acetato de celulose. A partir de outras moléculas semelhantes é possível fazer a esterificação da celulose com diversas moléculas, como por exemplo, os ftalatos e butiratos acetatos de celulose, os quais são utilizados como polímeros para envolver os fármacos e auxiliar na sua administração controlada quando estes são ingeridos.^{52,53}

Uma das possíveis modificações da celulose é a sua oxidação, a qual pode ser promovida por diversos agentes oxidantes tais como oxocloro, oxonitro compostos e permanganatos, entre outros, entretanto o processo não é seletivo, gerando produtos de despolimerização, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outros. Outros processos foram estabelecidos por meio da oxidação utilizando dióxido de nitrogênio, gerando um produto que é utilizado na indústria médica como um bioabsorvente antihemorrágico.^{54,55}

Um dos desafios na oxidação da celulose é a seletividade do processo. Para isto foi utilizado o reagente TEMPO (N-Oxil-2,2,6,6,-Dimetilpiperidina), o qual é um oxidante seletivo e catalítico, ativado por substâncias co-oxidantes, tais como oxocloro compostos.⁵⁶ A oxidação da celulose utilizando o reagente TEMPO mostrou ser eficaz, podendo ser realizada em meio aquoso e gerando seletividade para a oxidação dos álcoois primários da celulose para carboxilatos.⁵⁷

Outra forma de oxidação mais brusca da celulose é utilizando periodatos (IO_4^-). Os periodatos oxidam a celulose de forma a clivar ligações C-C formando di aldeídos na estrutura da celulose, em que a reação pode ser realizada em diversas condições.⁵⁸ Os aldeídos obtidos por meio da oxidação utilizando periodatos são transformados em outros grupos funcionais, como por exemplo a sulfonatos,⁵⁹ ou oxidação para carboxilatos.⁶⁰

1.4.7 – Adsorventes e Suportes

A adsorção é um processo de separação o qual não modifica nem altera as propriedades dos materiais adsorvidos. Seu principal objetivo é remover algumas substâncias dissolvida ou dispersa em uma fase fluída utilizando um material heterogêneo capaz de interagir com a substância. A substância pode ser adsorvida por vários métodos, no caso da adsorção física a substância fica retida na estrutura do sólido. No caso de adsorção química, além de ficar retida na substância heterogênea, esta matriz realiza interações químicas com a substância ou mesmo ligações químicas de diversas naturezas, como por exemplo, iônicas, ou covalentes, mantendo a substância em sua estrutura, separando-a do meio fluído.

Vários fatores podem interferir no processo de adsorção. As características físicas do material são os fatores mais importantes para caracterizar a adsorção do mesmo, principalmente no caso de adsorção física. Dentre estas características pode-se citar a área superficial, porosidade, a forma e a distribuição de poros, assim como se há a presença de grupos

funcionais na superfície ou no interior dos poros. A natureza do adsorbato (substância adsorvida) também influencia, de modo que se esta possui maior afinidade ao adsorvente maior será sua adsorção. O pH influencia na reatividade das espécies, sendo crucial para determinar a adsorvência de materiais em certas condições. Quanto maior a concentração do adsorbato maior será a taxa de adsorvência. O aumento da temperatura tende a ser prejudicial ao processo de adsorção, principalmente nos casos de adsorção física.

Os metais são compostos que estão presentes no meio ambiente, e participam do metabolismo de plantas e animais, sendo sua presença indispensável para o meio ambiente. Entretanto alguns dos metais, considerados como metais traços, em que sua abundância no meio ambiente corresponde a aproximadamente 0,1 %, e mesmo em pequenas concentrações são considerados tóxicos. As atividades industriais e principalmente os resíduos liberados da mesma fazem com que a concentração destes metais aumente no meio ambiente, o que fatalmente será absorvido pelos seres vivos, seja por ingestão, contato ou inalação, de modo a causar contaminações. Dentre estes metais mais tóxicos pode-se citar o Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e Zn,⁶¹ e os quais os mais tóxicos podem ser considerados o As, Pb, Cd, e Hg.⁶²

A forma de intoxicação por metais pesados se dá em função da interferência destes nas rotas metabólicas dos organismos, seja pela formação de ligações permanentes em enzimas e proteínas, substituindo íons originais ou acumulando no organismo. Essa alteração no metabolismo e na constituição biológica leva a diversos efeitos colaterais, tais como doenças gastrointestinais, osteoporose, paralisia, vômitos, convulsões, fraqueza, alterações na pele, pneumonia, diminuição cognitiva e motora entre outras podendo até atuar de forma mais danosa como, por exemplo, neurotóxica, mutagênica e carcinogênica. Portanto a remoção de metais tóxicos do meio ambiente é crucial para a saúde humana, animal, vegetal e de forma ampla, ambiental.⁶³

Um dos principais adsorventes utilizados é o carvão ativado. Este é muito utilizado para a remoção de corantes e gases, devido à sua estrutura microporosa. As resinas de troca iônica são mais utilizadas para remover substâncias com carga, como por exemplo, íons metálicos, pelo mecanismo de troca iônica.

Os bioadsorventes, ou adsorventes advindos de fonte biológica também são utilizados, ganhando grande destaque atualmente em função do apelo ambiental que estes geram. Uma das aplicações da biomassa como adsorvente é para remoção de metais pesados do meio aquoso.

Um trabalho utilizando casca de frutas cítricas sem modificações e protonadas para absorção de íons de Cd(II), verificando que os materiais protonados possuíam maior capacidade de adsorção, entretanto a valores baixos de pH havia competição entre os íons metálicos e os prótons livres.⁶⁴ Casca de banana foi utilizada como adsorvente para remover cátions metálicos de Cr(IV)⁶⁵ e de Cd(II),⁶⁶ de águas residuais de indústrias, obtendo uma boa performance como adsorvente e observando que em ambos os casos a adsorção é dependente do pH do meio. Outro estudo também utilizando casca de banana para adsorção de Pb²⁺ e Cd²⁺, mostrou que ela tem um grande potencial para absorção destes metais do meio aquoso, tendo preferência a adsorver íons de Cd (II).⁶⁷ Cascas de laranja trocadas iônica com íons K⁺ e Mg²⁺ foram utilizadas para adsorver íons Cu²⁺, sendo observado as cascas potássicas possuíam melhor capacidade de adsorção, que a pH baixos a adsorção de íons Cu²⁺ diminui e o tempo ótimo de contato para maior valor de adsorção corresponde à 20 min.⁶⁸

A celulose também é utilizada como bioadsorvente de metais pesados em meio aquoso. Em um trabalho, celulose e bagaço de cana de açúcar foram utilizados como adsorventes. Primeiramente estes foram submetidos ao tratamento de merceirização, e posteriormente os grupos hidroxilas dos materiais foram modificados com anidrido succínico e trietilenotetramina, e os materiais foram empregados para adsorção dos íons metálicos Pb (II) Cr (IV) Cd (II) e Cu (II) em meio aquoso. Foi observado que os materiais modificados foram mais eficientes no processo de adsorção dos íons metálicos.⁶⁹ Cascas

de banana, melancia e bagaço de cana de açúcar foram utilizados para remover cobre de soluções aquosas, apenas desidratando as matérias primas, as quais se mostraram eficientes para a remoção de cobre do meio aquoso, sendo que o bagaço de cana de açúcar mostrou o melhor resultado frente aos outros materiais testados.

1.4.8 – Reações de acoplamento

Reações de acoplamento cruzado são caracterizadas pela formação de ligações C-C entre dois substituintes distintos. É um tipo de reação muito valorizada pela indústria farmacêutica, principalmente para a síntese de fármacos. Atualmente as reações de acoplamento cruzado são realizadas utilizando catálise homogênea baseada em centros metálicos ativos, os quais fornecem altos rendimentos e menos subprodutos, além de garantir a enantioseletividade do processo em alguns casos.

Um caso específico das reações de acoplamento cruzado é a Reação de Suzuki. Esta reação envolve o acoplamento cruzado entre duas moléculas, sendo que uma delas contém o grupo ácido borônico ($-B(OH)_2$) e a outra contém um grupo halogeneto ($-X$). Para aumentar a reatividade dos sistemas usualmente são utilizados arilas ligadas a estes grupos funcionais. Como centro metálico usualmente é utilizado o Pd, apesar de Outros centros metálicos também são ativos para esta reação, como por exemplo, o Ni.^{70,71} Esta é uma reação que necessita além do catalisador metálico uma base de Lewis, presente e pode ser realizada em meio aquoso.⁷²

Há discussão na literatura se o início da reação se dá por meio do Pd^{2+} ou pelo Pd^0 , entretanto o mecanismo aceito parte do Pd^0 , em razão de não ter sido identificados compostos intermediários contendo Pd^{4+} . Entretanto, há estudos que apontam que o Pd^{4+} pode ser formado em reações de acoplamento cruzado, principalmente na presença de substâncias oxidantes.⁷³ De acordo com o mecanismo na **Figura 21**, na Etapa I ocorre a redução do Pd, e na etapa II ocorre a adição oxidativa do haleto de arila, a qual consiste na

inserção do haleto no centro metálico envolvendo a remoção formal de dois elétrons do centro metálicos, os quais realizam ligações covalentes com os grupos haleto e arila separadamente, oxidando o centro metálico. Esta inserção ocorre mais rápida que a inserção do ácido aril borônico, em função da maior eletronegatividade do haleto de arila. Posteriormente, na etapa III, ocorre uma reação de transmetalção, onde o ácido aril borônico realiza uma troca de ligantes na esfera de coordenação do centro metálico e realizando a inserção do seu grupo arila como substituinte do tipo X na esfera de coordenação do Pd. No final do ciclo catalítico na etapa IV ocorre a formação de ligação C-C entre os grupos arilas, formando o produto de acoplamento cruzado, por meio da eliminação redutiva, em que ocorre a reforma das ligações no centro metálico, e os substituintes saem da esfera de coordenação e dois elétrons retornam ao metal, reduzindo-o.^{72,74,75}

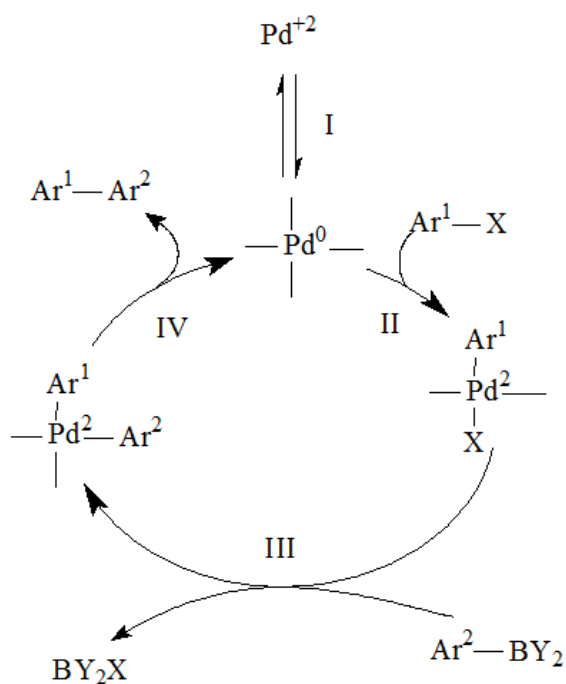


Figura 21 – Mecanismo clássico da literatura sobre a reação de Suzuki.

Na reação de acoplamento de Suzuki ocorre como subproduto a formação do homoacoplamento entre as arilas dos ácidos aril borônicos. Porém, na presença de haleto de arila, a entrada do ácido aril borônico na esfera de coordenação é cineticamente desfavorável, em função da maior

eletronegatividade do haleto de arila, o que favorece sua adição oxidativa no centro metálico.

Para a realização de reações de Suzuki usualmente podem ser utilizados catalisadores simples, como por exemplo, o acetato de paládio (II), fornecendo ótimos rendimentos de acoplamento cruzado.⁷⁶ Para melhorar a performance da reação também é possível adicionar ligantes à reação para coordenar com o centro metálico, melhorando suas propriedades catalíticas.⁷⁷

Reações de acoplamento entre heteroátomos também são possíveis, como por exemplo, as formações de ligações C-N ou C-O promovidas por um centro metálico. Geralmente para estas reações é utilizado o centro metálico de Cu, na presença de ligantes, como por exemplo, a 1,10 – fenantrolina.⁷⁸

A celulose já foi aplicada em sistemas catalíticos como suporte de metais. Esta foi utilizada em reações de acoplamento de Heck e Sonogashira como suporte de Pd⁰ depositado em sua superfície, o qual forneceu bons rendimentos.⁷⁹ Em outro trabalho, a celulose foi utilizada como suporte de nanopartículas de Pd⁰, para reações de acoplamento de Suzuki, o qual mostrou ser bastante ativo para reações, sendo reutilizado por até cinco vezes.⁸⁰ Em outro trabalho, foi empregado a celulose modificada com o ligante difenilfosfonite para complexar com Pd⁰, também gerando bons resultados catalíticos e possibilitando seis ciclos do catalisador.⁸¹ Compósitos de alumina e celulose com a superfície modificada para ancorar centros metálicos de Pd também foram empregados em reações de Suzuki, gerando bons rendimentos e até cinco ciclos de reutilização.⁸²

1.4.9 – Formol e suas formas de detecção

O formaldeído (ou formol) é uma molécula simples, a qual pode ser obtida a partir da destilação a seco de madeiras, ou por meio de reações catalíticas envolvendo a reforma de gás de síntese na presença de óxidos metálicos.⁸³ Sua aplicação é muito variada em produtos industriais, sendo utilizado em diversos tipos de estabelecimentos em rotinas diárias. Sua

aplicação principal é como conservante e bactericida, utilizado principalmente em produtos cosméticos e alimentícios. O uso de formol em produtos como conservante possui um baixo custo, e este é eficiente, o que levou a sua diversidade de aplicações. Porém, o formol é um composto extremamente agressivo, reativo e tóxico, principalmente para a saúde humana. Exposições a concentrações de 1 ppm de formol no ar é suficiente para causar irritação, concentrações superiores podem causar irritação, dor de cabeça, náusea e problemas respiratórios, além de danos severos no corpo humano.⁸⁴ Recentemente a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (International Agency for Research on Cancer - IARC), soltou uma nota assumindo que o formol é um agente carcinogênico em potencial,⁸⁵ entretanto, há controvérsia no fato do formol causar câncer,⁸⁶ porém há consentimento de que o formol é agressivo para a saúde humana. Outros estudos indicam que a exposição constante ao formol pode prejudicar o sistema hormonal e reprodutivo.⁸⁷ A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proibiu a comercialização e restringiu o uso de formol em produtos cosméticos e de limpeza. O formol também é restrito em outros países, como por exemplo, Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha, Japão, entre outros.

A variedade de produtos que podem conter formol é vasta, podendo ser citados: produtos cosméticos, produtos de cuidado pessoal,^{88,89} leite,⁹⁰ cerveja,⁹¹ fumaça de cigarro,⁹² roupas, madeira compensada e produtos de acabamento.⁹³ Alguns destes produtos podem liberar formol no ar, podendo ocasionar uma concentração nociva deste, ocasionando problemas de exposição para as pessoas. Lugares que estão sujeitos à presença de formol no ar são, por exemplo, boates, salões de beleza, hospitais, casas recém-construídas, áreas de construção, armazéns e laboratórios. Caso os estabelecimentos não possuam uma ventilação adequada, a concentração de formol tende sempre a aumentar, sendo perigosa tamanha exposição.

Diversas técnicas foram descritas para a detecção de formaldeído em diversos tipos de amostras. Algumas das técnicas empregadas são, cromatografia líquida, espectrofotometria, fluorescência e eletroquimioluminescência.⁹⁴⁻⁹⁷ Estas técnicas são de grande precisão para

detecção de formol, entretanto são técnicas muito caras e complicadas de serem aplicadas em campo, sendo pouco práticas para um uso diário.

Outros métodos foram reportados na literatura como técnicas portáteis para análise de formol. Entre eles, foi relatado um dispositivo eletrônico para detectar formol no ar,⁹⁸ e também um material indicador nanoporoso que pode ser utilizado como um indicador visual ou acoplado à um dispositivo eletrônico para fornecer valores de concentração.⁹⁹ Ambas as técnicas possuem o mesmo princípio de detecção colorimétrica utilizando um aduto colorido na presença de formol capturado no ar. Outro trabalho utilizou o mesmo princípio, impregnando uma matriz de vidro com o Reagente de Schiff, um conhecido reagente para detecção de aldeídos utilizado em análises orgânicas qualitativas.¹⁰⁰ Recentemente foi reportada a estabilização do Reagente de Schiff em matrizes sólidas de celulose, a qual pode ser utilizada para detecção de formol em produtos comerciais.¹⁰¹

1.4.10 – Mecanismo de ação do Reagente de Schiff

Para gerar cores, compostos orgânicos precisam absorver energia luminosa, para tal é necessário compreender os conceitos de deslocalização e conjugação, como já apresentado em outro trabalho.¹⁰² Quando uma ligação π é formada, ou seja, uma ligação dupla ou tripla é formada entre dois átomos, de acordo com a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), dois orbitais p paralelos formam um orbital molecular ligante π e outro orbital molecular antiligante π^* . É importante ressaltar que o orbital π é o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), logo seus elétrons são os mais disponíveis na molécula.¹⁰³ A medida que uma molécula possui mais orbitais π conjugados na molécula, os orbitais π moleculares pareiam-se em termos energéticos, adquirindo a mesma energia. Neste caso, os elétrons dos orbitais π , adquirem liberdade para se movimentar ao longo do sistema π conjugado, em função da mesma energia dos orbitais, em que é impossível afirmar que os elétrons

permaneçam fixados em um só orbital, de modo que, neste caso, pode-se considerar que os elétrons estão deslocalizados.

A conjugação de um sistema π ocorre quando há uma ligação simples entre duas insaturações. Não há limite de insaturações em um sistema conjugado. As insaturações são apenas constituídas por átomos de carbono, de modo que, podem ser baseadas em heteroátomos, como por exemplo, ligações do tipo C=O ou C=N. Carbocátions, também podem participar de sistemas conjugados, pois possuem configuração do tipo sp^2 , em que o orbital p vazio se encontra vertical ao plano, semelhante aos orbitais π . Íons metálicos que possuam orbitais disponíveis também podem participar de sistemas conjugados. Deste modo, nos dois últimos casos citados, ambos contribuem com seus orbitais vazios paralelos aos orbitais verticais π , para participarem do sistema conjugado, deslocalizando os elétrons no sistema.

A incidência de luz em uma molécula possibilita a ocorrência de duas transições eletrônicas: (1) a promoção de elétrons do orbital ligante (HOMO) para orbitais antiligantes (LUMO) sendo esta as transições $\pi \rightarrow \pi^*$; (2) e a promoção dos elétrons não ligantes para os orbitais antiligantes, sendo estas as transições $n \rightarrow \pi^*$. Quanto maior o número de insaturações conjugadas em um sistema, menor é a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes. Logo, quanto maior o número de ligações insaturações conjugadas, menor será a energia necessária para que os elétrons neste sistema sejam excitados. De forma resumida, quando a absorção de fótons ocorre, as transições HOMO-LUMO são geradas, de modo que quanto maior o número de conjugações no sistema, menor será a diferença de energia de transição dos orbitais HOMO-LUMO. Como consequência de menor quantidades de energia para excitar os elétrons, ondas com menores frequência são utilizadas para promover estas transições eletrônicas.^{104,105} A energia de uma onda eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda; logo, quanto mais conjugado for o sistema, menor será a energia necessária para excitá-lo, então ele absorverá comprimentos de onda maiores. Logo, sistemas contendo várias insaturações conjugadas, tendem a absorver próximo

ao vermelho, ao passo que sistemas com poucas insaturações conjugadas, tendem a absorver na região do violeta, ou mesmo, na região do ultravioleta.

Denomina-se, os sistemas conjugados capazes de absorver energia na faixa do visível como cromóforos. Quando um grupo funcional, que possa doar ou atrair densidade eletrônica, está próximo a um sistema conjugado, este influencia no comprimento de onda absorvido pelo sistema conjugado. Estes grupos, que alteram o comprimento de onda absorvido pelo sistema conjugado, são denominados auxocromos. Os grupos auxocromos podem deslocar o comprimento de onda absorvido para um valor maior (deslocamento batocrômico), ou para um valor menor (deslocamento hipsocrômico), podendo também afetar a intensidade de absorção dos comprimentos de onda, de modo a aumentá-la (efeito hiperocrômico) ou diminuí-la (efeito hipocrômico).¹⁰⁵

É importante ressaltar que, para um composto fornecer cor verde, por exemplo, primeiramente ele deve absorver o comprimento de onda de cor vermelha, em seguida será refletida a cor complementar, que no caso é a cor verde. Para entender de forma simples como se baseia este princípio de formação de cores, é necessário consultar o disco de cores, presente na **Figura 22**. Quando uma substância absorve uma determinada cor, a cor observada será a cor complementar a esta, em outras palavras, a cor diametralmente oposta a ela no disco de cores, tal qual o exemplo verde-vermelho citado acima. O caroteno, por exemplo, fornece a cor laranja às cenouras absorvendo os comprimentos de onda azul, mas que também é encontrado em diversas outras plantas e animais, assim como no açúcar mascavo, possui um sistema com onze duplas ligações conjugadas. Um pigmento, que necessita de um íon metálico em sua estrutura é a clorofila, comumente encontra em plantas que tem a função de colher energia da luz solar. As plantas são verdes em função da clorofila principalmente, em que, seu íon de magnésio central, conjugado com o anel porfirínico ao seu redor, forma um sistema conjugado que absorve comprimentos de onda vermelhos. A estratégia das plantas de absorver o comprimento de onda vermelho, adquirindo cor verde, é notável, tendo em vista que o sol, dentre os comprimentos de onda do espectro visível, emite mais comprimentos de onda da faixa do vermelho em quantidade, sendo esta proporção mantida na

atmosfera do nosso planeta.¹⁰⁶ Outro exemplo interessante que ilustra a formação de cores em compostos orgânicos, é a molécula, extensamente conhecida na química, conhecida como fenolftaleína. Quando a fenolftaleína se encontra em meio super ácido, sua estrutura química adquire uma conformação que estabiliza um carbocátion. Esse carbocátion conjuga as insaturações ao seu redor de forma a absorver comprimentos de onda próximo ao azul, resultando em uma cor alaranjada, cor esta pouco comum quando relacionada a esta molécula que é conhecida por sua cor magenta característica quando em meio básico, situação esta que não possui carbocátion em sua estrutura.¹⁰⁷ Outra molécula que absorve luz, porém luz ultravioleta (não fazendo parte do disco de cores) é a acroleína, um gás liberado durante a queima de OGs, a qual conjuga suas ligações C=C com a C=O. As estruturas dos exemplos citados podem ser observadas na **Figura 23**.

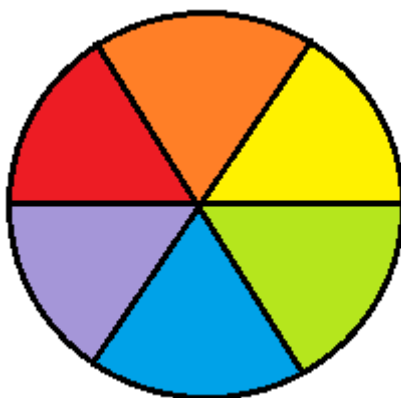


Figura 22 – Disco de cores.

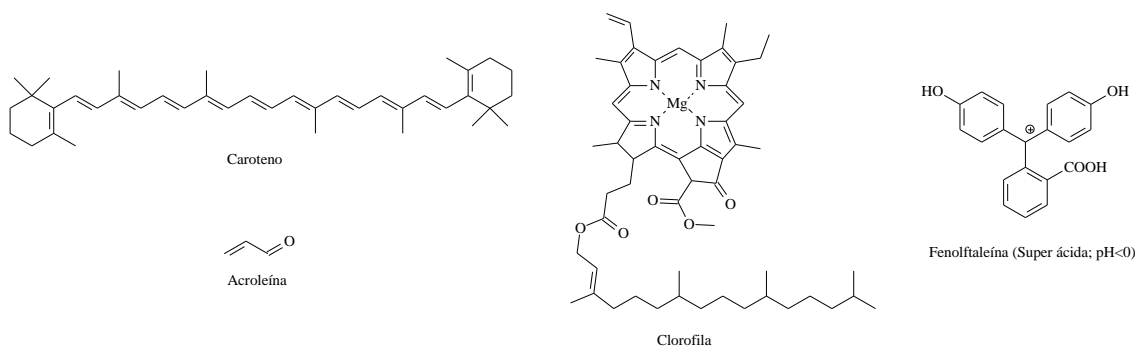


Figura 23 – Exemplos de moléculas com sistemas conjugados.

A molécula precursora do Reagente de Schiff pertencente à classe das fucsinas básicas, as quais são misturas de triarilmetanos, como já descritas em outro trabalho.¹⁰⁸ A *p*-rosanilina hidrocloreídica, pertencente a esta classe, em seu estado sólido é um pó cristalino de coloração verde-escura. Quando dissolvida em meio aquoso, a solução apresenta uma cor avermelhada intensa quando concentrada, porém quando diluída apresenta um tom levemente rosácea. A diferença nas cores pode entre o estado sólido e aquoso, pode ser observado mediante as diferenças em sua estrutura, como ilustrado na **Figura 24**. Quando dissolvida em meio aquoso e ácido, a *p*-rosanilina gera um carbocátion terciário central estabilizado pelo cloreto presente em sua formulação, o que faz com que os sistemas aromáticos ligados se conjuguem, gerando absorção no visível em torno de 539 nm e assim fornecendo o tom avermelhado à solução.¹⁰⁹

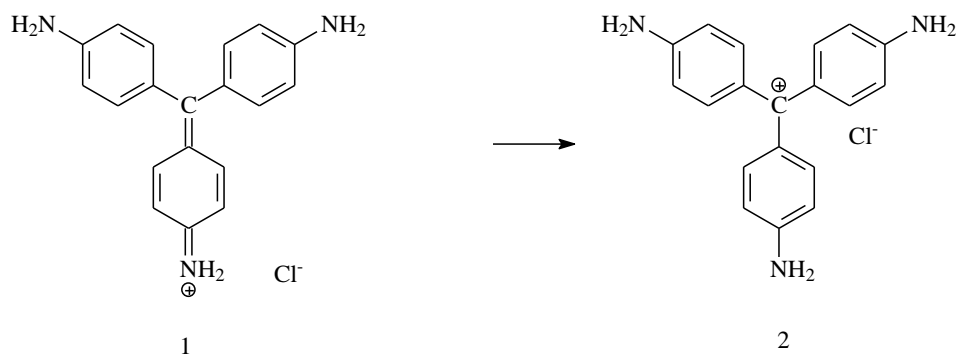


Figura 24 – Estrutura da *p*-rosanilina. 1) estado cristalino; 2) solução aquosa em meio ácido.

Para a formação do reagente de Schiff, a partir da *p*-rosanilina, esta reage com sulfito em meio ácido. Os prótons são capturados pelos grupos amina e o sulfito se liga ao carbono central, como ilustrado na **Figura 25**. A ligação efetiva do carbocátion central com o sulfito desconjuga o sistema, de modo que o reagente não absorve mais no visível, ficando incolor. A **Figura 25** ilustra também a formação de duas configurações do reagente, das quais a estrutura **1** possui apenas um grupo amina protonado, enquanto a estrutura **2** apresenta dois grupos amina protonados. É formado um equilíbrio que depende fortemente da acidez de meio.

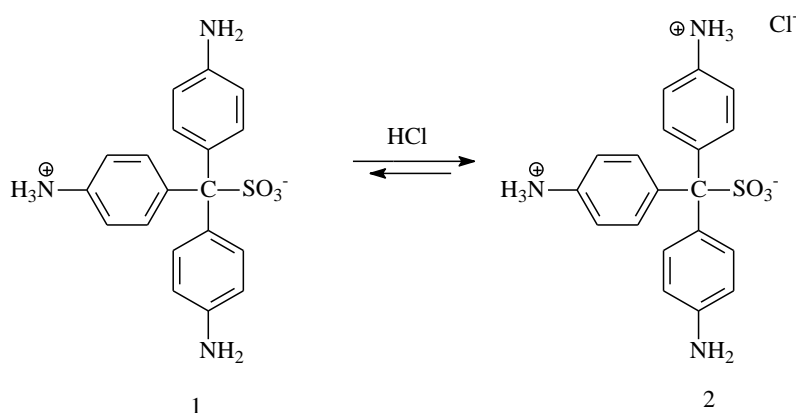


Figura 25 – Estruturas do reagente de Schiff, em que na estrutura 1 se encontra o reagente monoprotonado e na estrutura 2 o reagente diprotonado.

O estudo do mecanismo da formação dos cromóforos a partir do Reagente de Schiff já foi descrito na literatura.¹¹⁰ De acordo com o mecanismo já proposto (**Figura 26**), os grupos amina do Reagente de Schiff, que não estão protonados, atacam grupos aldeído presentes no meio, para formar intermediários carbinolamina. Quando formada, a carbinolamina prontamente se desidrata, perdendo uma molécula de água, de modo a gerar um novo intermediário baseado no grupo imina. O ácido sulfônico, presente na formulação do Reagente de Schiff, reage com o grupo imina formado, culminando em um grupo ácido aminosulfônico na estrutura da molécula. A formação do intermediário aminosulfônico tem como consequência a retirada de sulfito do meio, de modo a gerar um deslocamento no equilíbrio químico da solução. Esse deslocamento faz com que o sulfito ligado ao carbono central da molécula se desloque para a solução, fazendo com que este carbono se torne

um carbocátion. Uma vez formado o carbocátion central, o sistema da molécula se conjuga, gerando um sistema cromóforo que absorve no comprimentos da faixa visível. É importante ressaltar que, devido à presença dos grupos aminosulfônicos na molécula, o comprimento de onda absorvido pelo sistema cromóforo difere do comprimento de onda absorvido originalmente pela *p*-rosanilina. Outro ponto a ser levantado é o fato de haver duas espécies cromóforas, o qual já foi previsto em outro trabalho.¹¹¹ Foi observado que, quando o Reagente de Schiff era exposto a baixas concentrações de aldeído, formava-se um cromóforo na proporção 1:1 com o reagente, porém quando em excesso de aldeído, outro cromóforo era formado em proporção 2:1 entre o aldeído e o Reagente de Schiff.

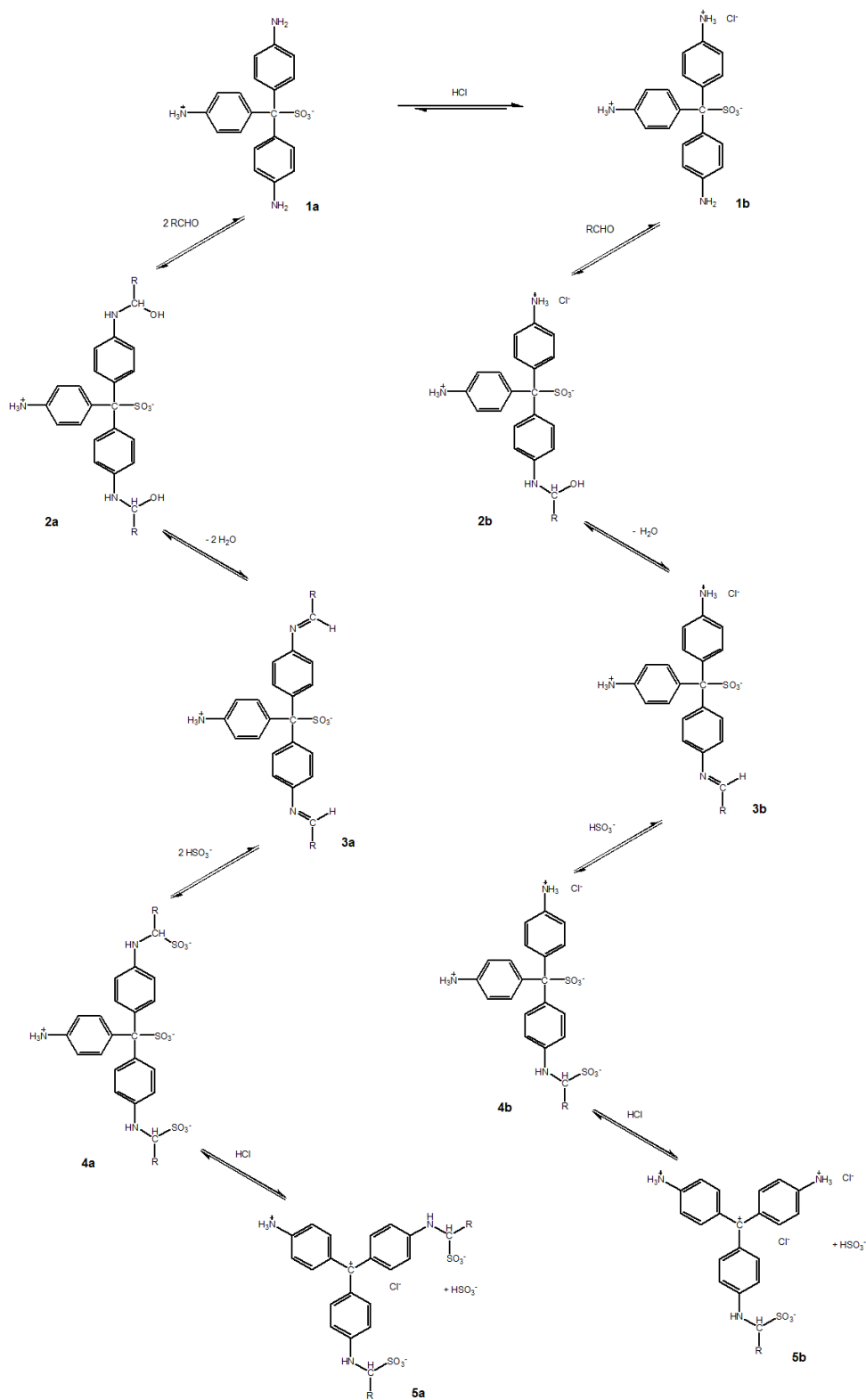


Figura 26 – Mecanismo da formação de cromóforos a partir do Reagente de Schiff:(1)Configurações do Reagentes de Schiff; (2)Formação dos intermediários carbinolamina; (3) Formação dos intermediários imina;(4)Formação dos intermediários aminossulfônico; (5) Formação do sistema conjugado (modificado da fonte).¹¹⁰

Como pode-se observar na **Figura 26**, o reagente oferece duas configurações estruturais possíveis, em que é possível ter uma ou duas aminas não protonadas. Entretanto, há um equilíbrio químico entre os dois produtos que podem ser formados. Ressalta-se que ambas as possíveis configurações iniciais da molécula formam adutos coloridos, porém, devido às diferenças estruturais, cada cromóforo formado absorve comprimentos de onda diferentes, resultando em uma faixa de absorção máxima em torno de 588 a 591 nm. A acidez do Reagente de Schiff deve ser controlada, em que o excesso de prótons prejudica a formação do cromóforo desejado, pois a protonação dos três grupos aminas presentes na estrutura impede a formação do intermediário carbinolamina. A falta ou excesso de sulfito também interfere na formação do aduto em função do equilíbrio químico que é demandado na última etapa do mecanismo.

A *p*-rosanilina absorve comprimentos de onda em torno de 539 nm, sendo este comprimento de onda correspondente à cor verde no espectro visível. Essa absorção faz com que seja observada a cor complementar, no caso, a cor vermelho-rosácea. Como supracitado, os grupos aminosulfônicos presentes no cromóforo obtido a partir do Reagente de Schiff interferem na faixa de absorção deslocando-a para absorver comprimentos de onda em torno de 591 nm, que corresponde à faixa do amarelo. Neste caso a cor observada é a azul-violácea. A diferença entre os cromóforos pode ser observada na **Figura 27**. Ressalta-se que a mistura de diferentes cromóforos geram diferentes cores, de modo que a concentração de cromóforos influencia diretamente na cor observada.

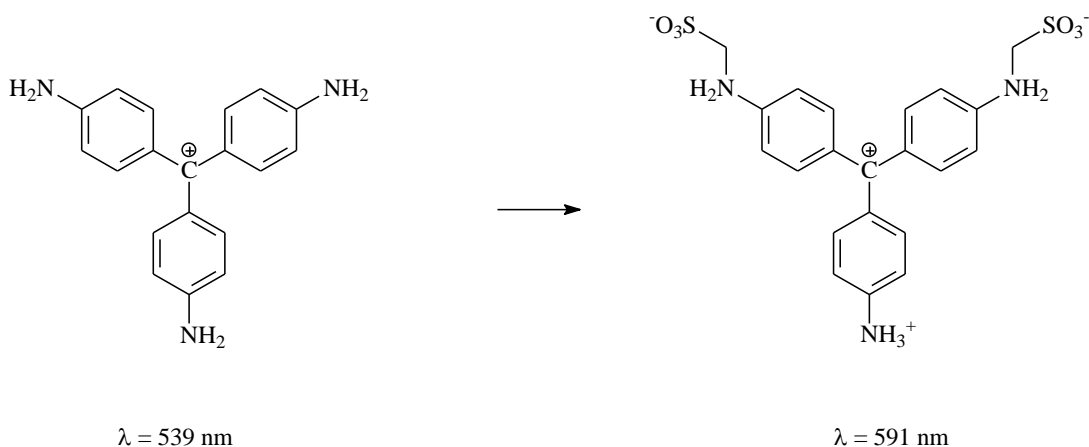


Figura 27 – Deslocamento batocrômico, provocado pela presença dos grupos aminosulfônicos, no caso da *p*-rosanilina.

Quando a formação do cromóforo a partir do Reagente de Schiff ocorre, a cor formada gradualmente desaparece. Esse fenômeno é explicado pela ocorrência de reações paralelas de adição de sulfito aos aldeídos. Foi observado que ocorre a adição de sulfito ao acetaldeído durante a formação do aduto de Schiff, conforme reação mostrada na **Figura 28**. Foi observado também que a reação de adição entre aldeídos e sulfitos é favorável termodinamicamente quando comparada com a formação do intermediário instável carbinolamina, em que a constante de equilíbrio da primeira reação, quando comparado com a outra reação, é superior na ordem de 10^6 vezes. Logo a formação da espécie cromófora a partir do Reagente de Schiff é o produto cinético, que é favorecido pela concentração inicial de amins presentes, já o produto de adição entre o aldeído e o sulfito é o produto termodinâmico da reação que se forma ao longo do tempo.¹¹⁰

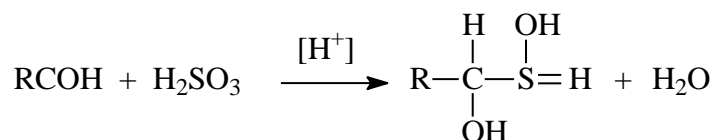


Figura 28 – Reação paralela de adição da sulfito em aldeídos.

Como característica principal do uso do Reagente de Schiff como indicador de aldeídos, pode-se citar que este é relativamente instável, devido à

perda constante de SO₂. A temperatura influencia muito no sistema, de modo que seu aumento favorece a diminuição da solubilidade de gases em solução. Um dos cuidados para evitar a perda de atividade Reagente de Schiff é mantê-lo resfriado. Recentemente foi observado que manter o Reagente de Schiff em recipiente fechado sem espaço vacante, conserva sua atividade. A adsorção do Reagente de Schiff em matrizes sólidas, já foi observada como uma promissora técnica para a estabilização do Reagente para posterior aplicação.^{101,108}

Capítulo 2: Materiais e Métodos

2.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais

2.1.1 – Reagentes

No estudo, foi utilizado no uso de óleo de soja refinado obtido de fontes comerciais, sendo o óleo utilizado como recebido. A água sanitária utilizada na primeira batelada de reações foi adquirida no comércio local, e foi utilizada sem prévio tratamento. Foram adquiridos os reagentes $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH , NaOH , Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaOCl 12%, H_2O_2 , NaOAc , HOAc , HCl e HOCCOOH (ácido oxálico) de fontes comerciais e utilizados como recebido, sem prévio tratamento.

Para tratar os materiais obtidos com os reagentes, primeiramente fez-se uma solução aquosa de cada um dos reagentes numa concentração de 10 % em razão de massa (m/m), tanto para os líquidos quanto para os sólidos.

2.1.2 – Sistema reacional

O sistema reacional utilizado foi montado em um sistema de vidrarias em bancada, semelhante a um sistema de destilação. O sistema proposto pode ser aquecido a altas temperaturas pelo auxílio da manta térmica e do controlador de temperatura, assim como permite o fluxo de gás inerte, no caso N_2 para remover oxigênio do sistema, o qual pode atuar como comburente a altas temperaturas, assim como auxiliar na remoção de voláteis formado ao longo do processo. Outro equipamento inserido na montagem é o agitador mecânico, que garante uma homogeneidade no meio reacional assim como auxilia na remoção de voláteis. A montagem do sistema pode ser observada mediante o esquema ilustrado na **Figura 29**.

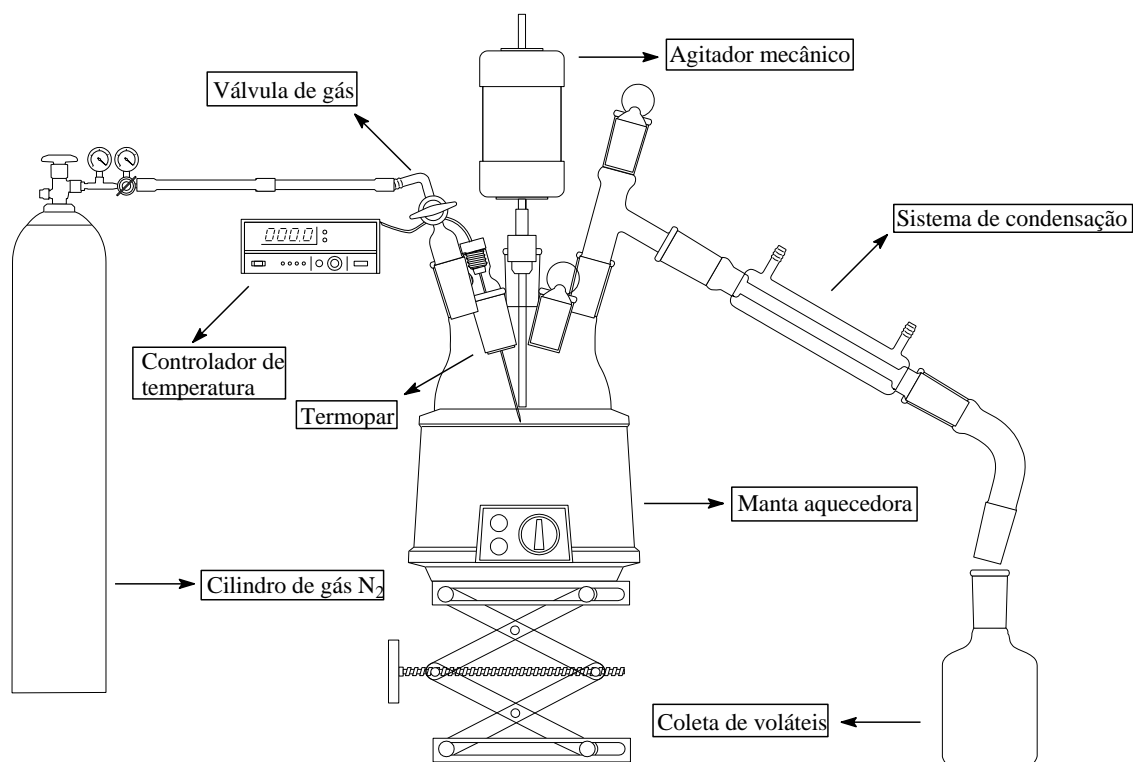


Figura 29 – Esquema do sistema de bancada de tratamento térmico utilizado, baseado em um balão de vidro de 5 bocas.

As reações foram executadas no sistema de vidraria supracitado, como pode ser observado na **Figura 30**. Foi utilizado um balão de 5 bocas angulares, o qual ficava acomodado em uma manta de aquecimento com a temperatura controlada por um termopar em contato com o meio reacional. Foi acoplado no balão um adaptador para a passagem de fluxo de gás, sendo utilizado N_2 com um fluxo de aproximadamente 8 L/min. Também foi acoplado ao balão reacional um agitador mecânico, mantendo uma rotação fixa de 200 rpm. Por ultimo foi acoplado um condensador com uma mangueira no seu final para borbulhar o destilado em 260 g de água destilada, diminuindo a perda de bioóleo na forma de gás. A temperatura utilizada foi de 315 °C, com os tempos reacionais de 4, 6 e 8 h. Foram utilizados 650 g de óleo de soja nas reações, e nas reações com catalisador foi utilizado 0,65 g de acetato de níquel. Para cada tempo reacional foi realizada uma reação catalisada e uma não catalisada.



Figura 30 – Montagem utilizada no processo de tratamento térmico.

2.1.3 – Balanço de massa

Ao final das reações foi realizado o balanço de massa observando a quantidade de massa de material obtida no balão e de bioóleo coletado na saída do condensador, permitindo, assim, calcular a quantidade de matéria não condensada (gases). Como é aceito pela literatura de oleoquímica, o material obtido será denominado primeiramente como biopolímero, apesar de, estruturalmente, não atender os pré-requisitos de um polímero por definição, em função de não possuir uma unidade fixa de repetição.

2.1.4 – Modificação dos materiais

Água sanitária comercial foi adicionada aos biopolímeros na proporção de 1:1 (v/v) para as amostras **G1**. Todos os biopolímeros obtidos (diferentes temperaturas e ausência/presença de catalisador) foram submetidos a este tratamento. A mistura entre os biopolímeros e a água sanitária foi realizada manualmente utilizando um bastão de vidro até formar uma fase homogênea e

em seguida a fase aquosa foi dispensada. Posteriormente, o biopolímero modificado foi aquecido em estufa a 150 °C para remover a água residual.

Para as amostras **G2**, foi apenas utilizado o biopolímero obtido em uma só condição (com catalisador, 8 h). O biopolímero foi tratado separadamente com soluções 10 % (m/m) dos reagentes: KOH, NaOH, Na₂CO₃, CaCO₃, NaOCl, H₂O₂, NaOAc, HOAc, HCl e ácido oxálico. Foi utilizada a proporção de 1:1 (v/v) entre o biopolímero e as soluções utilizadas. A mistura foi realizada manualmente utilizando um bastão de vidro até formar uma fase homogênea e em seguida, a fase aquosa não incorporada, foi dispensada. Posteriormente o biopolímero modificado foi aquecido em estufa por 150 °C para remover a água residual.

2.1.5 – Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado de forma qualitativa, e possui o intuito de observar as características dos materiais. O teste foi conduzido de maneira simples, apenas colocando uma pequena quantidade dos biopolímeros em um tubo de ensaio e posteriormente adicionando 3 mL de solventes. Os solventes utilizados foram: hexano, tolueno, diclorometano, etanol e água. Neste ensaio foram utilizadas apenas as amostras dos biopolímeros modificados **G1**.

2.1.6 – Viscosidade

Foi utilizado um reômetro com sonda de temperatura modelo GV-98965-48 da Cole-Parmer. As análises foram realizadas na temperatura de 26 °C utilizando a haste R2 com 5 rpm. Esta análise visa obter dados sobre a viscosidade dos biopolímeros G1. Para análise dos polímeros G2 foi utilizado o mesmo aparelho, à temperatura de 26 °C, utilizando uma haste R6 com 105 rpm. A densidade dos polímeros foi obtida em triplicada utilizando uma seringa hospitalar e pesando-a posteriormente. O valor obtido de densidade foi

utilizado junto com a viscosidade dinâmica fornecida pelo equipamento para obter a viscosidade cinemática.

2.1.7 – Índice de acidez

O índice de acidez é uma análise específica para verificar a acidez de materiais graxos. Quando se trata de OGs, a acidez advinda destes materiais pode vir tanto da hidrólise dos glicerídeos, formando ácidos graxos, os quais contribuem para o aumento da acidez, assim como processos oxidativos que podem ocorrer com os mesmos. Os derivados de OGs também podem ser analisados por este método. O índice de acidez é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Ela é realizada por um procedimento de titulação convencional, em meio aquoso utilizando fenolftaleína como indicador. Esta análise substitui a mensuração do pH, conceito que não pode ser aplicado em função deste ser restrito ao meio aquoso.

O índice de acidez foi obtido utilizando 25 mL de solução de *iso*-propanol:tolueno (1:1 ; v/v) como solvente, solução metanólica de 0,1 mol/L de KOH como titulante, indicador fenolftaleína, e 1 g de amostra, de acordo com método AOCS Cd3d63. A análise foi realizada em triplicata. Esta análise foi aplicada às amostras **G1**.

O valor do índice de Acidez é calculado por meio da **Equação 1** mostrada abaixo:

$$\text{Equação 1: } I.A. = (V_{KOH} \times C_{KOH} \times 56,1) \div m_{amostra}$$

Na qual, V_{KOH} é o volume de solução de KOH utilizada para titular a amostra, C_{KOH} é a concentração da solução de KOH utilizada, previamente padronizada por uma solução de biftalato de potássio. O valor 56,1

corresponde à massa molecular do KOH e m_{amostra} à massa do analíto. A unidade fornecida é a quantidade em miligrama de KOH por massa de amostra em grama (mg KOH/g).

2.1.8 – Poder calorífico

A análise de poder calorífico dos bioóleos obtidos a partir das reações de polimerização foi realizada para avaliar a eficácia destes subprodutos como possível combustível. O poder calorífico foi determinado utilizando um equipamento Parr Modelo 6725, com 30 psi de pressão de oxigênio, usando como referência uma pastilha de 0,2 g de ácido benzóico e 1,0 g de amostra. A metodologia foi realizada de acordo com a norma ASTM D240.

2.1.9 – Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica utilizada é uma automação dos processos gravimétricos analíticos, que objetiva analisar o perfil, assim como as temperaturas de decomposição de um material. Nesta análise, uma amostra previamente pesada é colocada em um recipiente o qual permanece sobre o prato de uma balança de precisão. Neste sistema, há uma balança de referência para analisar a diferença de massa, durante a decomposição. A análise é realizada sobre atmosfera controlada com aumento gradual da temperatura, sendo que esta registra continuamente parâmetros como tempo, temperatura e variação da massa, podendo assim descrever uma curva de decomposição térmica do material analisado.¹⁰⁴

A análise dos biopolímeros e dos biopolímeros modificados foi analisada por meio de um calorímetro diferencial modelo DTG-60 da Shimadzu. Foi utilizada uma razão de aquecimento de 10 °C/min de 40 a 400 °C. Durante a análise o sistema foi purgado com fluxo de N₂ numa taxa de 50 mL/min. A análise termogravimétrica objetiva a identificação do comportamento térmico

dos materiais quando submetidos a altas temperaturas com uma razão de aquecimento gradual. Esta análise foi aplicada às amostras **G1**.

2.1.10 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

As análises de absorção na região infravermelho (FT-IR) foram realizadas no equipamento IR Prestige-21da Shimadzu, utilizando uma célula de ATR (Attenuated Total Reflectance) horizontal de 7 cm de comprimento, analisando a faixa de 600 a 4000 cm^{-1} . A técnica de infravermelho é ideal para identificar grupos funcionais presentes nos compostos. Esta análise foi aplicada às amostras **G1** e **G2**.

2.1.11 – Análise de Cromatografia de permeação em gel (CPG)

As análises de Cromatografia de Permeação em Gel (CPG) foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu LC-20A equipado com um detector de índice de refração (RID-10A) utilizando o solvente tetrahidrofurano como fase móvel. As análises foram realizadas à temperatura de 40 °C e com fluxo de solvente de 1 mL/min. Para proceder com a análise foi injetado, por meio do injetor automático, 100 μL de uma solução obtida a partir dos biopolímeros (foram analisados apenas amostras do grupo **G1**) a 1 % (m/m) diluído com o mesmo solvente da fase móvel. A fase estacionária utilizada consiste em três colunas (300 mm x 8 mm) em série(GPC-803, GPC-804 and GPC-805). O padrão utilizado para realizar os cálculos das massas molares médias e da massa molecular das amostras foi o poliestireno, que possui uma faixa entre 2.500 até 1.355.000 g/mol.

Dentre os resultados fornecidos pela análise, são a Massa Molecular Médio Numérico (M_n) que é definido de acordo com a **Equação 2**:

Equação 2:
$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Onde N_i representa o número de cadeias do polímero, M_i representa o massa molecular das cadeias e M_n representa um valor médio do massa molecular do polímero, que representa, sendo este de forma simples o valor que mais se assemelha ao conceito de massa molar.

O valor de Massa Molecular Médio Ponderal (M_w), também é fornecido, onde sua definição segue abaixo de acordo com a **Equação 3**:

Equação 3:
$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Onde M_w é uma distribuição que considera a proporção do tamanho das cadeias poliméricas, em que seu valor depende do quadrado dos pesos moleculares das cadeias, de modo que, quanto maior o tamanho das cadeias no polímero, maior será seu valor.

Finalmente é calculado o valor do Índice de Polidispersividade (Z), como mostrado na **Equação 4**:

Equação 4:
$$Z = \frac{M_w}{M_n}$$

Em que o valor de Z depende da razão dos valores M_w e M_n , conceituados anteriormente. Z indica a amplitude da distribuição de massa molecular do polímero, onde polímeros monodispersos (isto é, todas as moléculas possuem o mesmo massa molecular, ou com valores aproximados) possuem valores de Z entre 1,00 a 1,10 e polímeros polidispersos assumem valores superiores a 1,10.

2.1.12 – Confecção e formulação de tintas

O veículo para as tintas foi produzido utilizando um sistema reacional similar ao descrito no item **2.1.2**, porém foi utilizado como matéria prima o óleo residual de fritura. Para a obtenção dos biopolímeros modificados foi utilizada a mesma metodologia aplicada nas amostras **G1**, utilizando porém, o biopolímero

advindo de óleo residual de fritura. Biopolímeros advindos de óleo refinado ou de resíduo de fritura se mostraram muito similares, de modo que a variação de suas propriedades não foi significativa.^{113,114}

Para a confecção das tintas, foram utilizados os biopolímeros e os biopolímeros modificados separadamente como veículo e diferentes pigmentos, entre eles, principalmente dióxido de titânio (pigmento branco), negro de fumo, (pigmento preto) e azul ultramar (pigmento azul). Também foi utilizado CaCO_3 como carga neutra para dar o “ponto de tinta”, em outras palavras, encorpar a tinta, ou aumentar sua viscosidade.

2.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva

2.2.1 – Reagentes

O estudo foi realizado partindo da CM comercial da marca Merck e óleo de soja refinado comercial para realizar as reações. Os reagentes TEMPO, brometo de sódio, solução de hipoclorito de sódio (12 %), acetato de paládio (II), acetato de níquel (II) e o cloreto de estanho (II), além de outros reagentes inclusos no estudo, foram obtidos com grau analítico e utilizados como recebidos.

2.2.2 – Reação de oxidação da celulose microcristalina

A CM foi modificada por oxidação mediada pelo reagente TEMPO, na presença de um agente oxidante para converter os álcoois primários da estrutura da celulose em grupos carboxilatos, como se pode observar na **Figura 31**. O procedimento utilizado foi realizado conforme descrito na literatura: 1 g de celulose microcristalina foi colocado em uma solução aquosa de 100 mL contendo 0,016 g de TEMPO (0,1 mmol) e 0,1 g de NaBr (1 mmol).

A solução 12 % de NaOCl teve seu pH previamente ajustado para 10 por meio da adição de solução 0,1 M de HCl. A reação teve início com a adição de 2,86 mL da solução de NaOCl (5,0 mmol) à mistura. A reação foi mantida à temperatura ambiente com agitação por 3 h. O pH da reação foi mantido em 10 com adição de solução 0,5 M de NaOH. Ao final da reação a mesma foi resfriada e centrifugada. O sólido obtido foi lavado com água e seco sob pressão reduzida, de forma a obter no final o Carboxilato de Celulose de Sódio (NaCC).⁵⁷

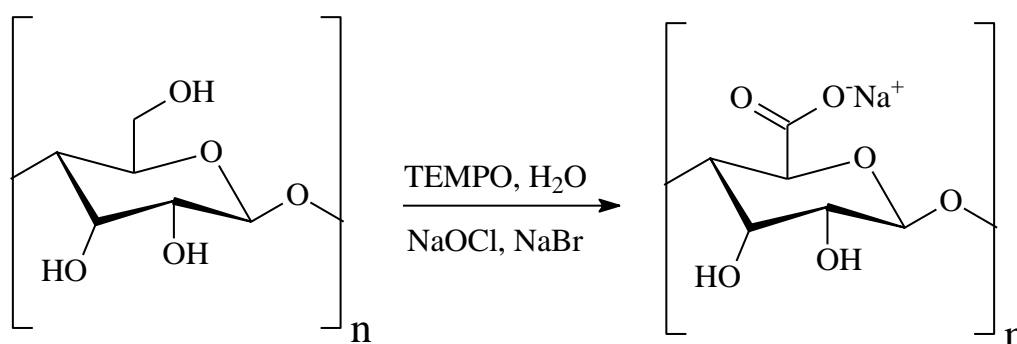


Figura 31 – Modificação na estrutura da celulose por meio da oxidação dos seus álcoois primários para grupos carboxilatos.

2.2.3 – Acidificação da celulose carboxilada e determinação dos sítios oxidados

Para avaliar a quantidade de sítios modificados pela oxidação mediante reagente TEMPO, o material obtido na etapa 2.2.2 foi acidificado para posteriormente ser titulado, para a determinação quantitativa dos sítios.

A acidificação foi realizada por meio da adição de 20 mL de solução 3 M de HCl preparada em água ultrapura (obtida de um sistema de purificação Mili-Q) em 1 g de amostra NaCC obtida anteriormente. A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante um período de 3 h. Posteriormente a mistura foi filtrada e lavada com a solução de HCl seguido por lavagem com água ultrapura e etanol p.a. O produto acidificado foi denominado como HCC.

2.2.4 – Preparação dos complexos Metal/Celulose carboxilada

Para aplicações catalíticas foram sintetizados complexos metálicos com a NaCC, obtendo os sais Metal-Celulose Carboxilada (MCC), utilizando como cátions metálicos as espécies Pd^{2+} , Ni^{2+} e Sn^{2+} , como pode ser observado na **Figura 32**. Os MCCs foram preparados utilizando os correspondentes acetatos metálicos, e no caso da síntese do complexo com estanho, foi utilizado o cloreto de estanho (II). A proporção da mistura foi feita na quantidade de 1 mmol de metal para 4 mmol de NaCC em uma mistura de metanol/acetonitrila (1:1). A mistura foi mantida sob agitação por 2 h à temperatura de 60 °C. Após esse período o solvente foi retirado por pressão reduzida. A partir do tratamento da NaCC com as espécies Pd^{2+} , Ni^{2+} e Sn^{2+} , foram obtidos os produtos, respectivamente denominados: PdCC, NiCC e SnCC.

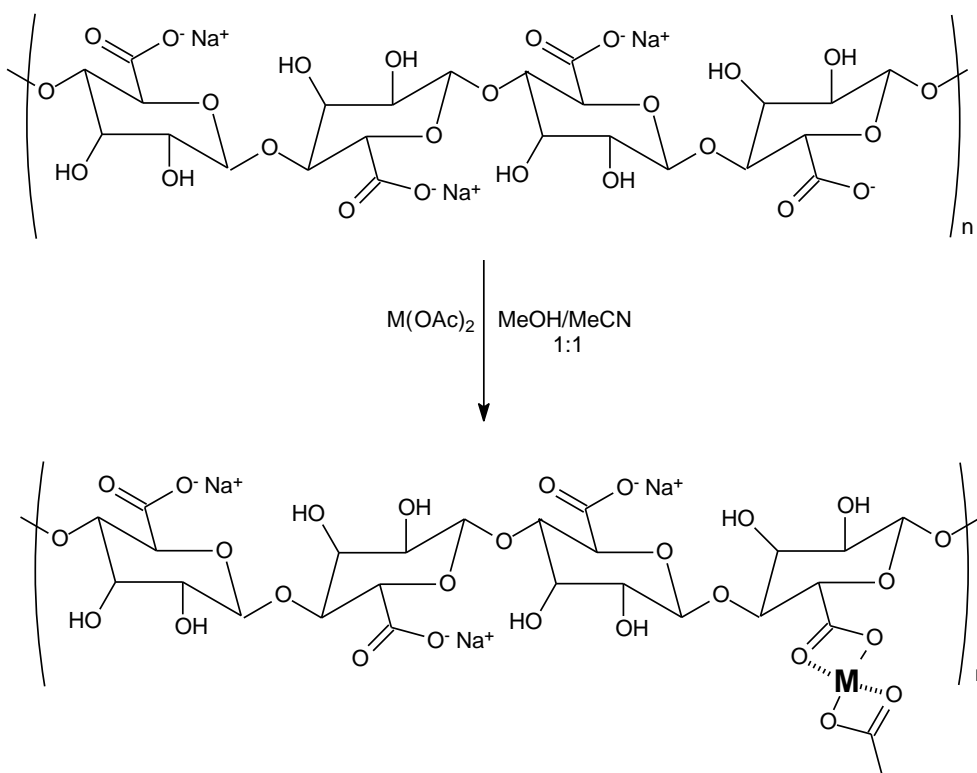


Figura 32 – Exemplificação dos MCCs obtidos a partir do tratamento da NaCC com acetatos metálicos.

2.2.5 – Reação de transesterificação do óleo de soja

Foram adicionados a um tubo Schlenk, 1 mL de óleo de soja, 1 mL de metanol e o 200 mg de SnCC. O tubo foi ambientado com gás argônio e selado. A reação procedeu em atmosfera inerte e sob agitação por 24 h. Ao final uma alíquota foi coletada para análise.

2.2.6 – Reação de hidrólise do óleo de soja

Foram adicionados a um reator Parr, 20 g de óleo de soja, 80 mL de água destilada e 200 mg de SnCC. A mistura foi colocada sob agitação mecânica de 500 rpm, na temperatura de 170 °C por 24 h. Ao final da reação uma alíquota foi coletada para análise.

2.2.7 – Reação de esterificação do óleo de soja

Foram adicionados a um reator Parr, 20 g de ácidos graxos de soja obtidos na etapa anterior, 60 mL de metanol e 200 mg de SnCC. A mistura foi colocada sob agitação mecânica de 500 rpm, na temperatura de 170 °C por 24 h. Ao final da reação uma alíquota foi coletada para análise.

2.2.8 – Reação de hidrogenação do biodiesel de soja

Foram realizados dois tipos ensaios na hidrogenação, utilizando separadamente o PdCC e o NiCC como catalisador. De forma geral, foram adicionados em um reator Parr, 10 g de biodiesel de soja, 10 mg de PdCC ou NiCC e 100 mL de acetato de etila. Ao final da adição dos reagentes, o reator foi pressurizado com gás H₂, e selado. A reação foi realizada sob agitação mecânica de 500 rpm, na temperatura de 80 °C por 6 h. O rendimento da reação foi determinado por HPLC de acordo com uma metodologia já descrita na literatura.¹¹⁵

2.2.9 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

A análise de IV-TF foi utilizada para caracterizar os materiais de partida e os materiais obtidos a base de celulose. Os espectros de infravermelho foram coletados em um equipamento Shimadzu IR PRESTIGE-21 acoplado a uma célula ATR (*Attenuated Total Reflectance*), realizando análise na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} . A amostra foi macerada e utilizada na forma de pó para realizar a análise.

2.2.10 – Análise Termogravimétrica (TG)

A TG foi utilizada para observar a estabilidade dos MCCs obtidos, para verificar a temperatura máxima a que estes podem ser utilizados em testes catalíticos principalmente.

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TG-60 da Shimadzu. Durante a análise o sistema foi purgado com fluxo de N_2 numa taxa de 50 mL min^{-1} . A massa inicial utilizada foi de aproximadamente 10 mg e a programação utilizada pelo equipamento foi de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C/min}$.

2.2.11 – Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de RMN ^1H foi utilizada para determinar o rendimento total nas reações de hidrogenação de biodiesel. Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Anasazi eft-60 MHz. Tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência para determinar os deslocamentos químicos no espectro.

2.2.12 – Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A análise de CLAE foi aplicada para a determinação da composição dos produtos derivados de óleo mediante metodologia já publicada.¹¹⁵ Foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida da Shimadzu com detector CTO-20A UV-VIS ($\lambda = 205$ nm), utilizando uma coluna Shim-pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4.6 mm). As amostras, para injeção, foram dissolvidas em uma mistura 2-propanol/hexano (5:4). Um gradiente binário de 21 min foi empregado da seguinte forma: uma mistura de 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol/hexano (5:4) do tempo 0 a 10 min; uma mistura 90 % de metanol e 10 % de 2-propanol/hexano (5:4) no tempo de 10 a 15 min; e 100 % de metanol nos últimos 6 min de análise.

A análise de CLAE também foi aplicada para a determinação da composição das cadeias graxas dos ésteres metílicos formados, visando analisar os rendimentos das reações de hidrogenação. No segundo método duas colunas foram utilizadas em série, como descrito acima. Foi utilizado fluxo de 1 mL/min de acetonitrila durante 34 min de corrida. Foram injetados 10 μ L das amostras, já diluídas em acetonitrila.

2.2.13 – Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A análise de EDX foi utilizada para avaliar o teor de metais na superfície dos MCCs sintetizados. A análise foi realizada em um equipamento EDX-720 da Shimadzu, sobre condições de vácuo, utilizando um colimador de 5 mm.

2.2.14 – Análise de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Induzido (EA-PAI)

A análise de EA-PAI foi aplicada nos MCCs sintetizados para verificar o teor de metais contido nos mesmos. A análise de emissão atômica para a determinação do teor de metais foi realizada em um instrumento iCAP 6000 series da Thermo Scientific. A curva para obtenção dos metais foi realizada utilizando um padrão externo comercial.

2.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O

2.3.1 – Reagentes

Os critérios e os reagentes utilizados para a modificação da celulose foram os mesmos descritos no tópico **2.2.1**. Para a síntese dos MCCs utilizados no estudo, foram utilizados os reagentes: acetato de paládio (II), acetato de níquel (II) e o acetato de cobre (II). Para as reações de acoplamento foram utilizados diversos reagentes de grau analítico, sem posteriores purificações. Todos solventes utilizados nas reações catalíticas, foram borbulhados com gás argônio, para retirar o gás oxigênio dissolvido e as substâncias higroscópicas como, por exemplo, o K_2CO_3 , foram submetidas à pressão reduzida para retirada de traços de água.

2.3.2 – Reação de oxidação da celulose microcristalina

A reação utilizada para a oxidação da CM foi idêntica ao método já descrito no tópico **2.2.2**, sem alterações.

2.3.3 – Preparação dos complexos Metal/Celulose carboxilada

Os complexos foram sintetizados de maneira idêntica ao método descrito no tópico 2.2.4. Neste estudo foram utilizados para obter os MCCs os cátions metálicos Pd²⁺, Ni⁺ e Cu²⁺, por meio do uso dos seus respectivos acetatos. Os produtos obtidos por meio da troca iônica foram denominados de acordo com os metais presentes em sua estrutura, sendo estes denominados por PdCC, NiCC e CuCC.

2.3.4 – Reações de acoplamento

Para realizar as reações de acoplamento de Suzuki, foi empregado o PdCC e o NiCC e seus respectivos acetatos como catalisadores. Para realizar as reações baseou-se em trabalhos da literatura para as reações de Pd e Ni.^{71,116} Como procedimento geral para essas reações foi utilizado tubos Schlenks selados contendo 3 mL de solvente, base (1,5 mmol) ácido borônico (0,7 mmol), haleto de arila (0,5 mmol) e catalisador (0,5 mol%). Nas reações envolvendo níquel foi utilizado, em alguns casos, ligantes. A reação foi realizada sob atmosfera de argônio e agitação sob temperaturas e tempos variáveis. A fase orgânica foi extraída com diclorometano e nesta foi adicionada o padrão interno de undecano para posterior quantificação por cromatografia. Os produtos foram identificados por CG-EM e a quantificação foi realizada por CG-DIC. O esquema geral para as reações utilizando Pd como catalisador podem ser observadas na **Figura 33** e o esquema geral para as reações utilizando Ni pode ser observado na **Figura 34**. Foi realizado o reciclo do catalisador de PdCC, para observar se este atua como suporte ou apenas ligante para o cátion de Pd.

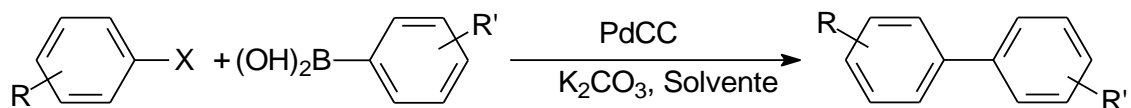


Figura 33 – Esquema geral para as reações de acoplamento de Suzuki utilizando PdCC como catalisador.

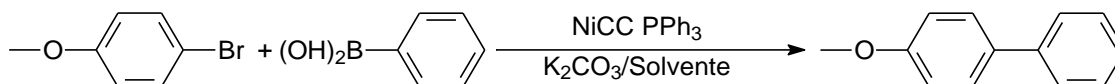


Figura 34 – Esquema geral para as reações de acoplamento utilizando NiCC como catalisador.

Para realizar as reações de acoplamento entre carbono e heteroátomos, foi empregado o CuCC e seu respectivo acetato como catalisador. As reações utilizando Cu foram baseadas em outros trabalhos.^{78,117} Como procedimento para essas reações foi utilizado tubos Schlenks selados contendo 1 mL de álcool, utilizado como reagente e solvente da reação. Ao solvente foi adicionado Cs₂CO₃ (2,0 mmol), haleto de arila (1,0 mmol), catalisador (1,0 mol% em relação ao metal) e em algumas reações foi utilizada fenantrolina (5,0 mol). A reação foi realizada sob atmosfera de argônio e agitação sob temperaturas e tempos variáveis. Uma alíquota da reação foi retirada e posteriormente foi adicionado o padrão interno de undecano para posterior quantificação por cromatografia. Os produtos foram identificados por CG-EM e a quantificação foi realizada por CG-DIC. O esquema geral para as reações utilizando Pd como catalisador podem ser observadas na **Figura 35**.

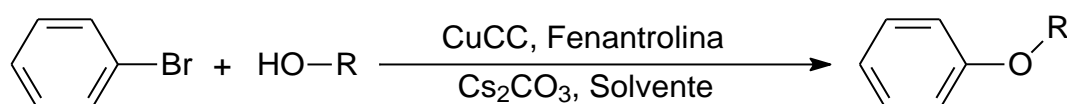


Figura 35 – Esquema geral para as reações de acoplamento C-O utilizando CuCC como catalisador.

2.3.5 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

A análise de IV-TF foi utilizada para caracterizar os materiais de partida e os materiais obtidos a base de celulose. Os espectros de infravermelho foram coletados em um equipamento Shimadzu IR PRESTIGE-21 acoplado a uma célula ATR (*Attenuated Total Reflectance*), realizando análise na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} . A amostra foi macerada e utilizada na forma de pó para realizar a análise.

2.3.6 – Análise de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Induzido (EA-PAI)

A análise de EA-PAI foi aplicada nos MCC sintetizados para verificar o teor de metais contido nos mesmos. A análise também foi utilizada para a verificação de lixiviação de metais dos MCC após os testes catalíticos. A análise de emissão atômica para a determinação do teor de metais foi realizada em um instrumento a iCAP 6000 series da Thermo Scientific. A curva para obtenção dos metais foi realizada por padrão externo comercial.

2.3.7 – Análise de Termogravimetria (TG)

A TG foi utilizada para observar a estabilidade dos MCCs obtidos, para verificar a temperatura máxima a que estes podem ser utilizados em testes catalíticos principalmente.

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TG-60 da Shimadzu. Durante a análise o sistema foi purgado com fluxo de N_2 numa taxa de 50 mL min^{-1} . A massa inicial utilizada foi de aproximadamente 10 mg e a programação utilizada pelo equipamento foi de 25 a 450 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C/min}$.

2.3.8 – Análise de Cromatografia Gasosa (CG)

A análise de Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC) foi aplicada às amostras do teste catalítico para verificar o rendimento das reações, juntamente com a análise de Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa (CG-EM), para identificar os compostos qualitativamente.

As análises de CG-DIC foram obtidas em um equipamento Shimadzu GC-2104, utilizando uma coluna capilar Rtx-1 (5 % PhMe silicone, 30 m x 0,25 mm, x 0,25 μ m). As condições utilizadas nas corridas foram de: T(injetor) = 250 °C; T(detector) = 250 °C; T(inicial) = 100 °C; tempo de espera = 1 min; taxa de aquecimento = 20 °C/min; T(final) = 250 °C, tempo de espera = 7 min; utilizando gás nitrogênio como gás de fluxo.

As análises de CG-EM foram obtidas em um equipamento Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, nas mesmas condições das análises do CG-DIC.

2.3.9 – Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A análise de EDX foi utilizada para avaliar o teor de metais na superfície dos MCCs sintetizados. A análise foi realizada em um equipamento EDX-720 da Shimadzu, sobre condições de vácuo, utilizando um colimador de 5 mm.

2.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais

2.4.1 – Materiais e reagentes

Para os testes de impregnação do reagente de Schiff na celulose foi utilizado papel filtro comum, *p*-rosanilina, metabissulfito de sódio, ácido clorídrico p.a. e formaldeído 37 %. Os reagentes utilizados não receberam tratamento prévio, sendo utilizados como adquiridos. Os produtos comerciais testados foram o leite, xampu, condicionador e detergente. Os produtos comerciais testados foram obtidos no comércio local e estavam isentos de formol.

2.4.2 – Síntese do Reagente de Schiff e sua impregnação na celulose

A síntese do reagente de Schiff foi baseada em outro trabalho,¹¹⁸ realizada com modificações. 0,2 g de *p*-rosanilina foram dissolvidas em 120 mL de água aquecida, deixada resfriar até a temperatura ambiente. Em sequência foi dissolvido 0,5 g de metabissulfito de sódio em 20 mL de água e esta solução foi adicionada à solução contendo a *p*-rosanilina. A mistura foi agitada e posteriormente foi adicionado 2 mL de ácido clorídrico na mistura, e seu volume foi completado para 200 mL. O frasco foi tampado e deixado em repouso por 24 h. A solução foi tratada com carvão ativado até a obtenção de uma solução incolor. O reagente foi armazenado em frascos âmbar e estes foram tampados de modo a não haver espaço vacante nos frascos, e então foram armazenados em um refrigerador.

Para impregnar o papel filtro com o reagente foi realizado o procedimento descrito a seguir. Primeiramente a folha de papel filtro foi cortada manualmente em pedaços de 2x2 cm². Uma placa de Petri foi preenchida com o reagente e com uma pinça foi mergulhado os quadrados de papel totalmente,

um por um. Depois de mergulhados estes foram deixados em repouso em uma superfície recoberta com filme de polietileno. Após a secagem dos papéis, os quais devem permanecer com a cor original, estes foram armazenados em um recipiente fechado e mantidos em um freezer.

2.4.3 – Ensaios de detecção de formol utilizando a celulose impregnada

Primeiramente foram preparados amostras padrões dos produtos comerciais, nos quais foi adicionada uma quantidade conhecida de formol. Também foram preparadas soluções aquosas de formol nas mesmas concentrações para ser utilizadas como referência. As soluções padrões de água e dos produtos comerciais foram feitas nas seguintes proporções: 0, 0,1, 0,5, 1,5 e 15 % (v/v). As amostras foram testadas por adição de uma gota na matriz celulósica impregnada, e em seguida pela a observação das cores formadas.

Em outro aspecto do estudo, amostras de bebidas lácteas foram submetidas ao teste de detecção de formol utilizando a matriz celulósica impregnada com o Reagente de Schiff. Foram analisadas amostras de leite integral, leite desnatado, leite achocolatado e bebida láctea de frutas, com amostras isentas de formol comparadas com amostras contaminadas na proporção de 0,01, 0,1 e 1 % de formol (v/v). Como referência, em todos os ensaios, uma extremidade da fita indicadora era tratada com a amostra isenta de formol, e na outra extremidade, a amostra contaminada era colocada.

Para testar a detecção de formol no ar utilizando a matriz celulósica impregnada com o Reagente de Schiff foram utilizadas caixas seladas contendo uma solução com quantidade de formol o suficiente para saturar o ar na concentração desejada. As caixas utilizadas são de polietileno de volume de 20 L, seladas com graxa de silicone. No topo da caixa foi mantida suspensa uma fita impregnada com o reagente. Dentro das caixas foi colocado um recipiente com uma solução de água/formol, com o mesmo volume, porém

quantidades diferentes de formol, o suficiente para evaporar e saturar o ar dentro da caixa. As concentrações utilizadas foram de 1, 5, 10, 25 e 100 ppm de formol no ar. Foi utilizada uma caixa de referência isenta de formol.

2.4.4 – Utilização de um aplicativo de celular para identificação de formol mediante o uso das fitas impregnadas

Um aplicativo de celular foi desenvolvido por uma empresa, por meio da demanda do grupo de trabalho. O aplicativo baseia-se e foi calibrado mediante o uso de imagens obtidas a partir de padrões gerados nos estudos. As imagens de calibração eram baseadas em imagens amostras de leite contaminadas com quantidades conhecidas de formol ou isentas de formol em contato com a fita indicadora de formol. As variações nas concentrações determinaram a sensibilidade de detecção do programa. O programa baseia nas cores dos pixels, que estão diretamente associados com a resposta colorimétrica da análise. Caso a amostra esteja contaminada com formol o programa indica a contaminação. O programa foi desenvolvido para uso associado ao teste, visando analisar amostras de bebidas lácteas.

Capítulo 3: Resultados e Discussão

3.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais

3.1.1 – Balanço de Massa

Ao todo foram realizadas seis reações utilizando os tempos de 4, 6 e 8 h, sendo, para cada tempo, uma na ausência e outra na presença de catalisador. Para facilitar a identificação das reações foi usada a seguinte nomenclatura: aquelas onde não foi empregado catalisador foram denominadas pelo prefixo SC (sem catalisador), seguido do tempo reacional; aquelas onde foi utilizado catalisador foram denominadas por NI (níquel), em função do catalisador utilizado, seguido do tempo reacional. Foi calculada a quantidade de bioóleo (BO) e biopolímeros (BP) obtidos ao final da reação, assim como a perda de massa na forma de gases e resíduos nas peças do sistema. A **Tabela 4** mostra os valores obtidos ao final das reações.

Através do balanço de massa, é possível observar que quanto maior o tempo reacional, menor é o rendimento do BP assim como é maior o rendimento de BO e a perda na forma de gases. Entretanto, é visível que quanto menor o tempo reacional empregado, mais fluído é o BP, o que pode ser comparado com sua viscosidade. Este efeito é mais acentuado na presença de catalisador, sendo sempre atingidos BP mais viscosos do que os obtidos na ausência de níquel para tempos iguais. Em resumo, os maiores tempos utilizados geraram polímeros menos fluídos, e o uso do catalisador de Ni^{2+} diminui mais ainda a fluidez. Entretanto, o aumento do tempo reacional e o uso de catalisadores diminuem o rendimento dos BPs, sendo verificada a formação para estas condições, de maior quantidade de BO.

Tabela 4 – Balanço de massa das reações de polimerização.

Reações*	Biopolímero (%)	Bio-óleo (%)	Perda (%)
SC 4h	93	3	4
SC 6h	86	8	6
SC 8h	84	4	12
NI 4h**	92	5	3
NI 6h**	76	15	9
NI 8h **	71	19	10

*SC = Reações sem catalisador; NI = Reações com catalisador.

**Foi utilizado como catalisador o Ni(OAc)₂.

3.1.2 – Análises e discussão das amostras G1

3.1.2.1 – Modificação do polímero

Primeiramente, pode-se observar a diferença visual entre os BPs ao final da reação. Os materiais obtidos utilizando o catalisador de Ni²⁺ ficaram com um aspecto escurecido, ao passo que os BPs obtidos na ausência de catalisador apenas aumentaram a tonalidade da cor inicial do óleo, ficando levemente alaranjados, processo típico ocorrido nas frituras. A diferença pode ser visualizada na **Figura 36**.



Figura 36 – Biopolímeros obtidos a partir das reações SC 8h (A.) e NI 8h (B.).

Como se tem como objetivo utilizar os materiais obtidos como veículo de tintas, é importante que, para formulações de tintas coloridas, o veículo não seja escuro. Para reduzir a cor dos materiais, utilizou-se a água sanitária comercial, que age como descolorante. Quando o BP é misturado com água sanitária, verifica-se a formação de um sistema bifásico, formando-se um coloide com parte da fase aquosa permanecendo no fundo, a qual é retirada. Pode-se afirmar que trata-se da formação de um sistema coloidal, em função da homogeneidade da fase formada, inclusive em função da coloração branca da mistura, em que as partículas dispersas promovem o espalhamento da luz ao longo do material, resultando na cor branca, sendo um efeito similar ao que se observa na maionese, que é categorizada como um coloide. É perceptível o aumento da viscosidade do BP durante o contato com a água sanitária, ficando cada vez mais difícil movimentar o bastão de vidro utilizado para homogeneizar a mistura. A massa de água incorporada no coloide varia de acordo com a forma de obtenção dos polímeros, como pode ser observado na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Balanço de massa da modificação do polímero com água sanitária.

Reação	m BP (g)	m a.s.* (g)	m final (g)	S.F.**
SC 4h	230	215	403	Não
SC 6h	200	200	400	Não
SC 8h	200	210	390	Sim
NI 4h	200	200	386	Não
NI 6h	200	202	309	Sim
NI 8h	200	200	333	Sim

*m a.s. = massa de água sanitária

**S.F. = separação de fases

Pode ser observado que quanto mais fluído o BP, maior é a quantidade da fase aquosa retida no coloide, sendo verificado para polímeros pouco viscosos a não separação visual das fases. O aspecto, assim como as propriedades reológicas, após o tratamento foram alterados significativamente. A diferença mais visível é a alteração na cor. As amostras são literalmente alvejadas, ficando esbranquiçadas. O fato das amostras, após o tratamento, adquirir cor branca, é relativo à formação de agregados moleculares, semelhantes a micelas, em que ocorre o espalhamento de luz através da amostra modificada, culminando na cor branca ao longo da mesma. Os BPs contendo níquel apresentam uma cor verde e mais escura, em razão de que a dissolução dos íons Ni^{2+} fornece uma coloração esverdeada aos BPs. A aparência dos biopolímeros modificados (BPMs) pode ser observada na **Figura 37**.



Figura 37 – Biopolímeros modificados após o tratamento com água sanitária na proporção de 1:1 (v/v). Acima estão os biopolímeros modificados das reações SC 4 h (A), SC 6 h (B) e SC 8 h (C); abaixo estão os biopolímeros modificados nas reações catalisadas NI 4 h (D), NI 6 h (E) e NI 8 h (F).

Após desidratação dos BPMs por meio de aquecimento, obtiveram-se os biopolímeros desidratados (BPDs), de modo a confirmar a hipótese de que o BPM consiste em um coloide, em função da possibilidade de separação de fases, em que a água permanece apenas dispersa na estrutura do BP. Ao final do aquecimento o polímero perdeu suas propriedades adquiridas após o tratamento com água sanitária, ficando semelhante ao seu estado inicial, porém mais claro.

3.1.2.2 – Análises físico-químicas

A partir das análises de solubilidade, foi observado que o BPM é totalmente solúvel nos solventes apolares, sendo eles o hexano, tolueno e diclorometano. É interessante notar que não foi observada a formação de duas fases, de modo que a água permanece emulsionada, provavelmente solvatada pelo polímero de forma similar a uma micela. Nos solventes polares utilizados,

o etanol e água, não houve solubilização do polímero ou saída da água do coloide, o qual permaneceu estável.

A densidade pode ser observada na **Tabela 6**, a qual foi utilizada para obter a viscosidade dos biopolímeros. Observa-se que, os BPs, possuem densidade levemente superior ao óleo de soja utilizado, já os BPM, incrementam um pouco mais a densidade dos materiais, ficando, entretanto, abaixo de 1 g/mL. Por meio dos valores de viscosidade, é possível observar que com aumento do tempo reacional, ocorre o aumento da densidade, porém, como visto no balanço de massa, em detrimento do rendimento. O emprego de catalisadores também contribui para o aumento da viscosidade dos polímeros. Quando estes são tratados com água sanitária, suas viscosidades são incrementadas mais ainda, como pode-se observar na **Tabela 7**. Como a viscosidade é uma característica essencial dos biopolímeros para sua aplicação em formulações de tintas, este incremento faz com que seja eliminada a necessidade de adicionar aditivos espessantes para a produção de uma tinta a partir de um BP.¹¹²

Tabela 6– Valores de densidade dos biopolímeros.

Tempo* (h)	Densidade (g/mL)			
	BP		BPM	
	SC	NI	SC	NI
4	0,92	0,94	0,96	0,96
6	0,93	0,94	0,97	0,98
8	0,94	0,94	0,96	0,97

* Tempo reacional dos biopolímeros

Obs: Densidade do óleo soja = 0,91 g/mL

Tabela 7 – Valores de viscosidade dos biopolímeros.

Tempo* (h)	Viscosidade (St)			
	BP		BPM	
	SC	NI	SC	NI
4	5	31	81	329
6	48	339	460	1.000
8	83	350	1.059	1.989

* Tempo reacional dos biopolímeros

Os valores dos índices de acidez dos BP podem ser observados na **Tabela 8**. Pode-se observar com os valores de acidez que, quando é utilizado catalisador nas reações de polimerização, o BP é muito mais ácido, provavelmente em função da atividade deste catalisador para hidrolisar os ésteres graxos. O aumento do tempo reacional também influencia na acidez, de modo que quanto maior o tempo reacional, maior é a formação de compostos ácidos. Após o tratamento com água sanitária e da desidratação, foi observado que os BPMs advindos das reações catalíticas possuem uma redução na sua acidez, provavelmente devido a neutralização, já que a água sanitária comercial possui seu pH modificado para valores acima de 7 usualmente com soda cáustica. Já para os BPMs obtidos sem o uso de catalisador, que possuem menor acidez, verificou-se pouca alteração da mesma durante o tratamento.

Tabela 8 – Índice de acidez dos biopolímeros obtidos.

Com catalisador									
	BP			BPM			BPD		
Tempo* (h)	4	6	8	4	6	8	4	6	8
I.A. (mgKOH/g)	24,33	28,34	45,21	5,75	12,20	20,77	14,43	22,12	35,99

Sem catalisador									
	BP			BPM			BPD		
Tempo* (h)	4	6	8	4	6	8	4	6	8
I.A. (mgKOH/g)	8,7	8,6	8,4	11,2	10,6	7,7	8,6	8,7	6,4

*Tempo de reação

O comportamento térmico dos BPs pode ser observado na **Figura 38**. Os BPs sofrem perdas de massa significativas após 250 °C. Já com os BPMs ocorre uma perda de massa significativa em torno de 80 °C e prossegue até 150 °C, de modo que evidencia a perda da água absorvida durante o tratamento com água sanitária, como pode ser observado na **Figura 39**. Esta perda de água corrobora que o material se trata de um coloide, sendo uma mistura, de modo que a água não se liga permanente à estrutura do BP, mas apenas faz interações químicas com a estrutura modificada do BP por meio da ação do hipoclorito.

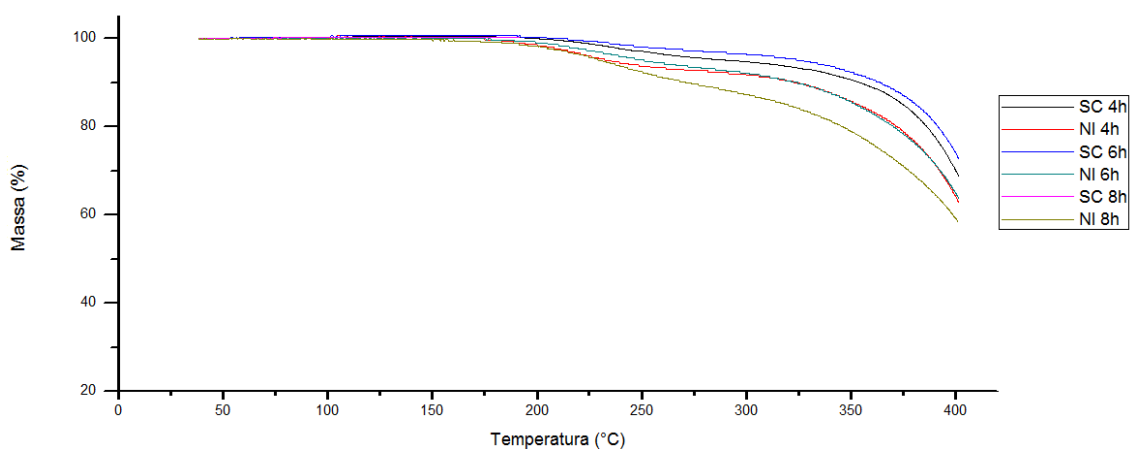


Figura 38 – Curva termogravimétrica da decomposição térmica dos BPs.

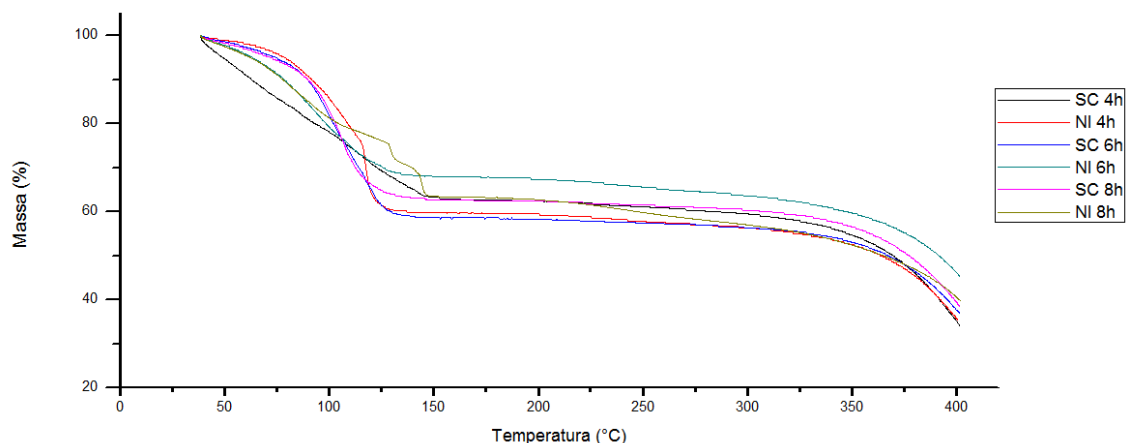


Figura 39 – Curva termogravimétrica da decomposição térmica dos BPMs.

De acordo com os dados físico-químicos, pode ser observado que as propriedades dos BPMs quando comparadas às dos BPs, são bem distintas. Os BPMs, além de possuir menor acidez, possuem maior viscosidade em função da sua composição emulsionada com água, entretanto, sem adquirir caráter polar significativo. Todavia, a estabilidade térmica destes polímeros é menor se comparada com o seu antecedente, de modo que este perde sua estrutura de coloide à temperaturas acima de 100 °C.

A análise de CPG mostra uma tendência quanto ao aumento do massa molecular dos BPs, como pode ser observado na **Tabela 9**. Nas reações sem catalisador, observa-se o aumento do massa molecular das cadeias dos BPs em função do aumento do tempo de reação. Entretanto, nas reações catalisadas, observa-se que o aumento de tempo de 4 h para 6 h incrementa os valores de massa molecular, entretanto o uso do tempo 8 h, diminui o valor de massa molecular, provavelmente devido à decomposição das cadeias promovidas pelo próprio catalisador. Neste caso, quando utilizado catalisadores, deve haver um limite de tempo, para não haver uma degradação do BP formado durante a reação. O maior valor de Mn obtido foi da reação SC 8h, contrastando com o maior valor de viscosidade obtido, que foi da reação NI 8h, em que depende-se que a viscosidade dos materiais não depende apenas do tamanho das cadeias polimerizadas, mas também dos grupos

funcionais presentes, em que o BP NI 8h possui maior acidez e conseqüentemente mais oxigênio em sua estrutura, o que contribui para sua alta viscosidade em função das interações mais fortes que estes os grupos polares oxigenados podem promover. Através dos dados de CPG, pode-se observar a diminuição do tamanho das cadeias do BP NI 8h, por meio do seu Mw, que está muito abaixo do BP NI 6h, indicando que ele possui menos cadeias de alta massa molecular em sua distribuição. Também observa-se que o aumento do tamanho das cadeias é crescente em função do tempo, quando observa-se os valores de Mw dos BPs SC. O BP que apresentou maior quantidade de cadeias de alta massa molecular foi o NI 6h, que apresentou o valor mais alto de Mw. A polidispersividade, ou seja variação do tamanho das cadeias dos BPs, pode ser analisada pela razão Mw/Mn. Observa-se que há polidispersividade nos BPs, já que estes possuem valores maiores que 1,10. As amostras SC 4h e NI 4h apresentaram valores baixos de polidispersividade, indicando que o tempo foi curto para a formação de cadeias mais longas. De acordo com os dados das reações sem catalisador, a polidispersividade dos BPs aumenta em função do tempo. As reações catalisadas indicam que também ocorre o aumento, com o aumento do tempo, entretanto, tempos excessivos de reação levam à quebra das cadeias, diminuindo os valores de polidispersividade. Considerando que moléculas de triacilglicerídeo possuam em média uma massa molar de 885 g/mol, observa-se que ocorre na polimerização, de forma aproximada, um *crosslink* de aproximadamente 6 a 12 cadeias de triacilglicerídeo. Entretanto é sabido que o triacilglicerídeo pode se decompor durante o processo, de modo que para fazer afirmações sobre a estrutura molecular do material formado é necessário mais estudos. De acordo com a literatura, valores de massa molecular acima de 5.000 g/mol são suficientes para fornecer propriedades típicas de polímeros, naturalmente, dependendo da natureza do material.¹¹⁹ Portanto é observável que, a princípio, todos os materiais obtidos se comportam como polímeros.

Tabela 9 – Resultados de massa molecular dos BP obtidos através da análise de CPG.

	SC 4h	SC 6h	SC 8h	NI 4h	NI 6h	NI 8h
Mn*	5.026	8.255	10.213	6.404	8.687	7.752
Mw**	7.405	19.665	35.952	11.974	63.673	30.676
Mw/Mn***	1,47	2,38	3,52	1,86	7,32	3,95

* Massa molecular médio numérico

** Massa molecular médio ponderal

*** Índice de polidispersividade

Obs: Valores expressos em g/mol

Apesar do enquadramento desses materiais no trabalho e na área de oleoquímica em geral ser como polímeros, não pode-se afirmar que eles são polímeros. Pode-se tratar eles como polímeros em função de suas propriedades físico-químicas, mas não em função da definição do termo. Não é possível definir uma unidade de repetição para estes materiais, o que não faz dele um polímero. Como observado anteriormente, eles são compostos por 6 a 12 moléculas de triacilglicerídeo, de modo que este produto de alta massa molecular gerado se trata de uma macromolécula. Então é importante que, a referencia ao processo de polimerização de óleos vegetais, seja tido como a formação de macromoléculas por meio do tratamento térmico.

3.1.2.3 – Análises Espectroscópicas

Por meio das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi possível identificar as modificações ocasionadas em função das condições reacionais e, principalmente, a modificação realizada pela água sanitária nos BPs. Os espectros das reações de 4, 6 e 8 h podem ser observados nas **Figuras 40, 41 e 42**, respectivamente. Quanto à reação que ocorre no aquecimento do óleo, pode-se observar que as duplas ligações presentes no óleo são consumidas, o que explica a demanda de óleos secativos ou semi secativos para este tipo de reação. Neste caso, observa-se que o estiramento em torno de 3008 cm^{-1} relativo à hidrogênios sp^2 , é mais intenso no óleo de soja. Entretanto este estiramento é reduzido após tratamento térmico, evidenciando o consumo de duplas ligações. Nos materiais modificados a região é ocultada pela presença de água. O estiramento em torno de 1740 cm^{-1} , corresponde à ligação C=O da carboxila do éster dos triacilglicerídeos, possui maior valor de absorbância no óleo de soja refinado. Nas reações não catalisadas, pode-se observar que este estiramento decresce com o aumento do tempo de reação, concomitante com o aumento na intensidade do estiramento em torno de 1710 cm^{-1} , o qual é relativo à ligação C=O da carboxila de ácido carboxílico. Nas reações catalisadas, esse fenômeno é incrementado, de modo que a presença de ácidos carboxílicos influencia na viscosidade e acidez dos polímeros obtidos a partir de reações catalíticas.

Pode-se observar que, quanto maior a viscosidade do material, maior é a intensidade da banda atribuída à ligação C=O de ácido carboxílico, e esta desaparece frente ao tratamento dispensado ao BP. Quanto à diferença entre os BP e os BPM, pode ser observada a diminuição da intensidade de bandas dos estiramentos em 1740 cm^{-1} e a formação de um estiramento em 1550 cm^{-1} , relativo à ligação C=O da carboxila de um carboxilato. Pode-se inferir então que o hipoclorito de sódio presente na água sanitária promove a hidrólise dos ésteres, transformando-os em ácidos carboxílicos e posteriormente em carboxilatos. O pH alcalino da água sanitária contribui para a formação de carboxilatos a partir dos ácidos graxos, que é sugerida pela redução observada

da intensidade do estiramento em 1710 cm^{-1} . Estas formações de carboxilatos fazem que se crie uma esfera de coordenação dentro do material a qual acomoda as moléculas de água, formando estruturas coloidais estáveis, e, por consequência, alterando as propriedades físico-químicas do mesmo, de modo que as interações de ligação de hidrogênio fazem com que a viscosidade do polímero aumente. Considerando as macromoléculas formadas, o aumento de viscosidade pode ser atribuído às interações de múltiplos sítios de carboxilatos ou outros grupos oxigenados, intra e intermoleculares com os contra-íons e seus conglomerados aquosos presentes na própria estrutura do material. As interações cruzadas dificultam o escoamento do material, levando à um enovelamento das macromoléculas, o que gera o incremento de viscosidade. A água pode ser evidenciada nas amostras de BPM por meio da banda larga que se encontra em 3400 cm^{-1} , ausente nas demais amostras, assim como o estiramento em 1640 cm^{-1} e o aumento de absorbância da região abaixo de 1000 cm^{-1} . As principais bandas de absorção e suas intensidades podem ser também observadas na **Tabela 10**.

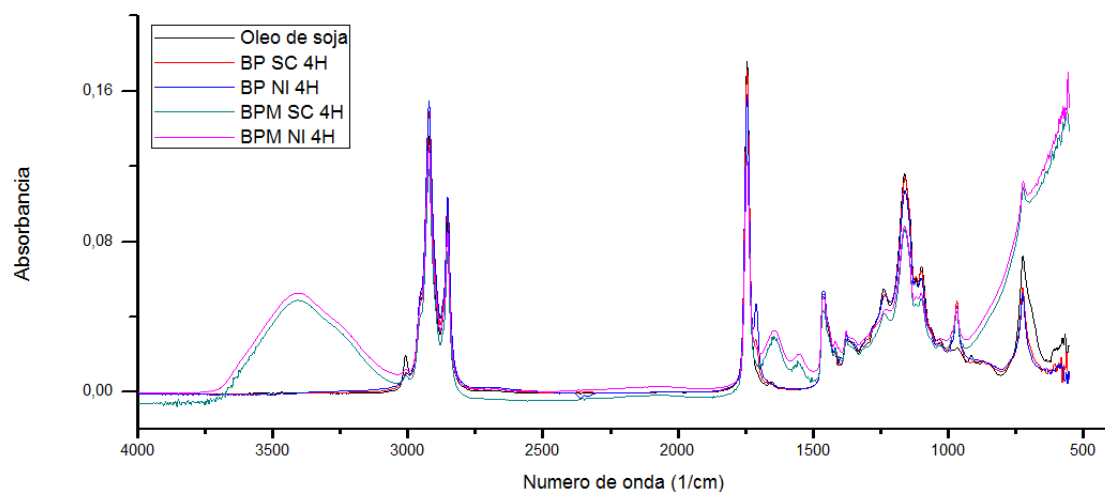


Figura 40 – Espectros de infravermelho das reações de 4 h.

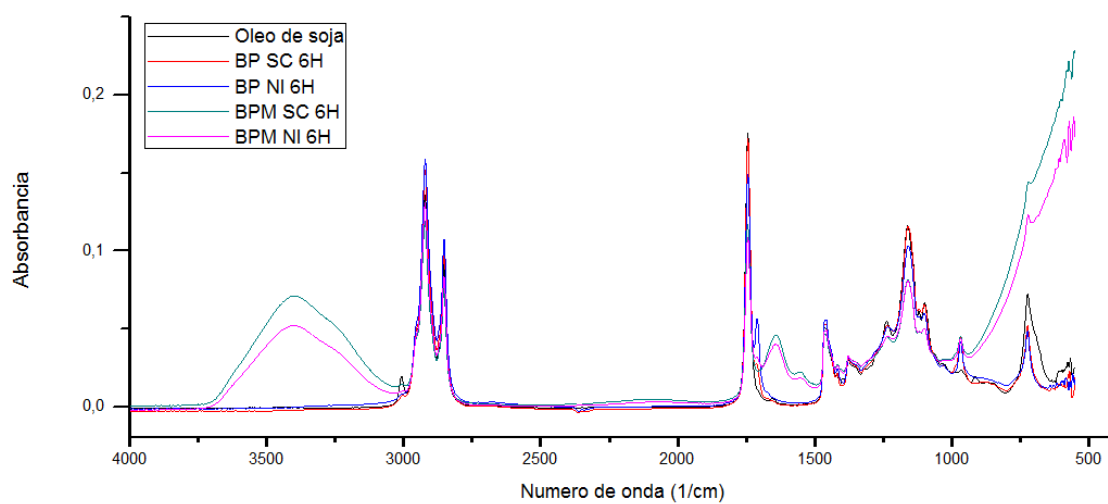


Figura 41 – Espectro de infravermelho das reações de 6 h.

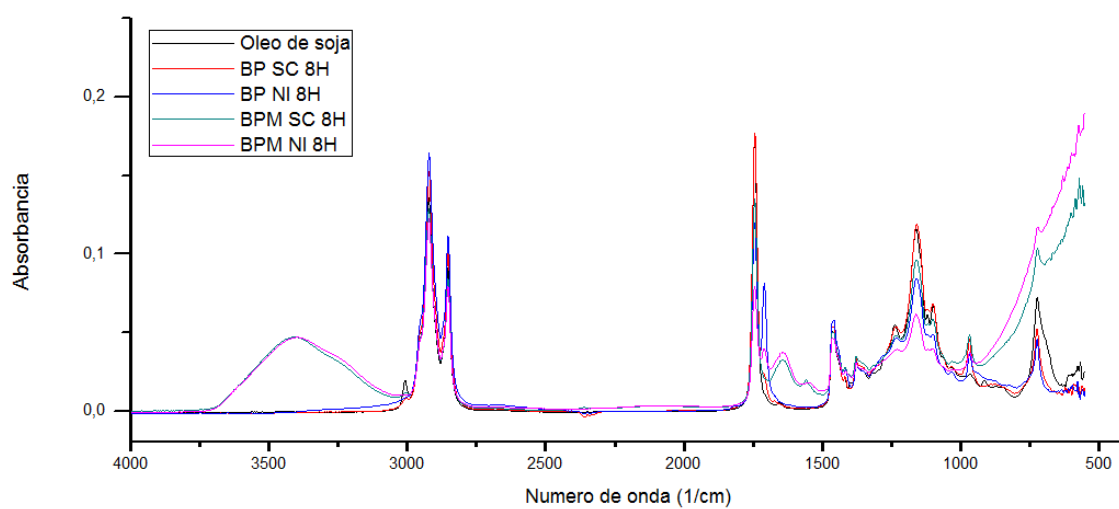


Figura 42 – Espectro de infravermelho das reações de 8 h.

Tabela 10 – Valores de absorvência das principais bandas das análises de IV-TF dos biomateriais trabalhados.

Número de onda (cm⁻¹)	1740^a	1710^b	1550^c	3400^d
Óleo de soja	0,17593	0,01168	0,00138	~0
BP SC 4H	0,17112	0,02783	0,0015	~0
BP NI 4H	0,15812	0,04717	0,00171	~0
BPM SC 4H	0,12577	0,01502	0,01507	0,04869
BPM NI 4H	0,12408	0,02367	0,02027	0,0525
BP SC 6H	0,17232	0,02736	~0	~0
BP NI 6H	0,14946	0,05627	0,00235	~0
BPM SC 6H	0,11711	0,02313	0,02239	0,07107
BPM NI 6H	0,10904	0,03199	0,01863	0,05203
BP SC 8H	0,17732	0,02399	0,00194	~0
BP NI 8H	0,1198	0,07909	0,00224	~0
BPM SC 8H	0,13523	0,02137	0,01799	0,04697
BPM NI 8H	0,07921	0,03979	0,01801	0,04695

^a Estiramento da ligação C=O de grupos ésteres.

^b Estiramento da ligação C=O de grupos ácidos graxos.

^c Estiramento da ligação C=O de grupos carboxilatos.

^d Estiramento da interações O-H.

Mediante a análise de infravermelho é possível observar as mudanças ocorridas na estrutura do BP por meio da água sanitária, as quais contribuem

enormemente para as alterações na aparência e nas propriedades físico-químicas dos polímeros.

3.1.3 – Análises e discussão das amostras G2

3.1.3.1 – Análises físico-químicas

As análises de viscosidade para algumas das amostras do grupo de teste encontram-se na **Tabela 11**. O objetivo deste ensaio foi ver o comportamento dos BPs frente a diversos modificantes, entre eles agentes redutores, oxidantes, acidificantes e basificantes. Para tal foi utilizada a amostra NI 8h, que possuía maior viscosidade, maior índice de acidez e maior quantidade de grupos ácidos carboxílicos, de modo a evidenciar com maior precisão alterações no material.

Foi observado que a amostra referência (NI 8h), apenas com água, a qual mostra nenhuma diferença na aparência dos polímeros, mostrou um valor de viscosidade superior ao das demais amostras. Amostras tratadas com substâncias oxidantes, redutoras e acidificantes mostraram viscosidade inferior ao valor original. Já as amostras básicas, incluindo a água sanitária, atuam aumentando a viscosidade do biopolímero, inclusive sua aparência, tornando-o branco. O hidróxido de sódio aumentou tanto a agregação do BP, que este perdeu sua fluidez, de modo que, nem alterando as condições de análise, seria possível observar sua viscosidade. Conclui-se então que, de fato, a classe de substâncias que acarretam esta mudança no BP são as bases e quanto mais fortes estas são, maior é a viscosidade final do biopolímero.

Tabela 11 – Viscosidades de BPs tratados com 10 % de agentes modificantes.

Amostra (10 % m/m)	Água	Peróxido de hidrogênio	Ácido oxálico	Ácido acético	Ácido clorídrico	Hipoclorito de sódio	Acetato de sódio	Hidróxido de sódio
Viscosidade (St)	22,9	14,4	15,9	13,2	22,0	_*	_*	_*

*As amostras ficaram mais viscosas do que os parâmetros utilizados podiam analisar.

3.1.3.2 – Análises espectroscópicas

As amostras tratadas com os ácidos minerais e orgânicos não apresentaram alterações nos espectros, assim como não alteraram de forma significativa as propriedades dos BP, de modo que não vão ser discutidas nesta etapa. Como exemplo pode-se observar o espectro do BP tratado com água oxigenada (**Figura 43**). Substância a qual não gerou um BPM esperado. Pode observar que não há uma variação significativa no espectro, ele promove uma pequena absorção de água, a qual pode ser observada pela banda acima de 3000 cm^{-1} . Porém a sua influência nos grupos funcionais do BP não é pronunciada. Já com o hipoclorito de sódio (água sanitária) (**Figura 44**), é possível observar a diminuição da intensidade da banda relativa ao estiramento C=O de ácidos graxos, formando a banda relativa ao estiramento C=O de carboxilatos, promovendo um aumento do teor de água na estrutura. A banda relativa ao carboxilato se mantém quando o BPM é submetido à desidratação, evidenciando que a alteração dos BP é referente à absorção de água pelos grupos carboxilatos.

Nos espectros dos BP tratados com bases, no caso CaCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e KOH, (**Figuras 45, 46, 47 e 48** respectivamente) pode se observar um comportamento constante. Quanto mais forte a base utilizada, menor é a intensidade da banda de C=O de ácidos graxos, inclusive diminuindo a intensidade da banda de C=O de ésteres, formando, nos espectros, bandas de C=O de carboxilato, aumentando a quantidade de água retida no BPM. Exceto o CaCO_3 , todas as bases eliminam os ácidos graxos, as bases NaOH e KOH, diminuem a banda de éster, o que pode se concluir que bases fortes hidrolisam o éster e posteriormente saponificam o mesmo, formando carboxilatos. No espectro das amostras tratadas com KOH é possível observar uma maior quantidade de água retida, relacionada ao tamanho do átomo de potássio, mostrando que há influência do contra-íon da base. É importante salientar que o tratamento com bases fortes é tão expressivo que os BPM obtidos não possuem fluidez, formando um sólido semelhante à uma massa de modelar. Na **Tabela 12** é possível ver um resumo das bandas mais características do estudo e seus valores.

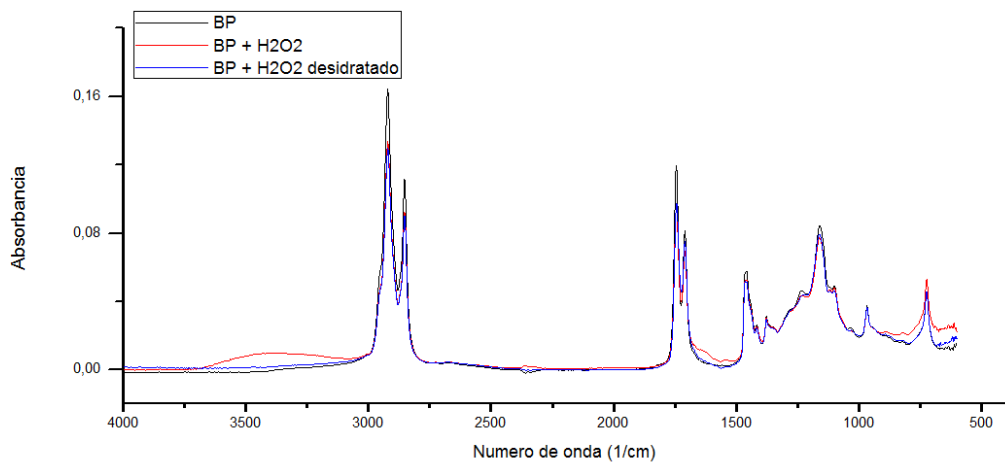


Figura 43 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de H₂O₂ 10 % (m/m).

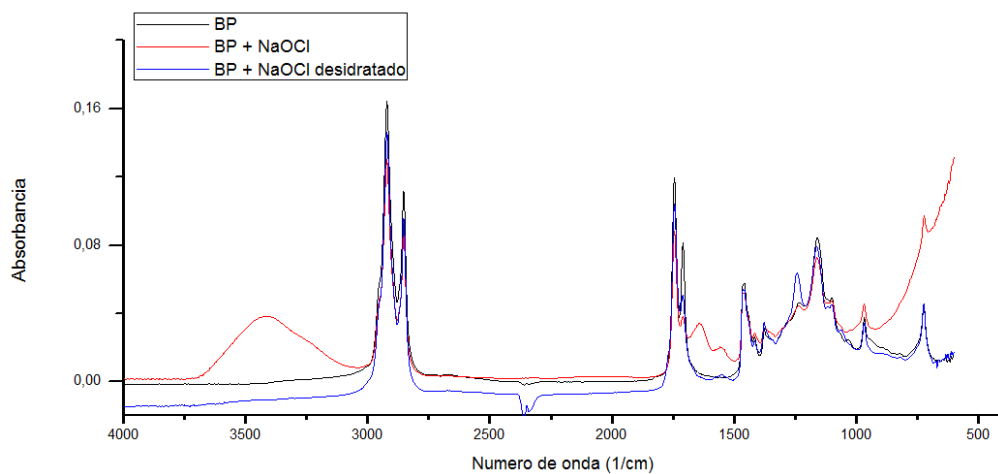


Figura 44 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de NaOCl 10 % (m/m).

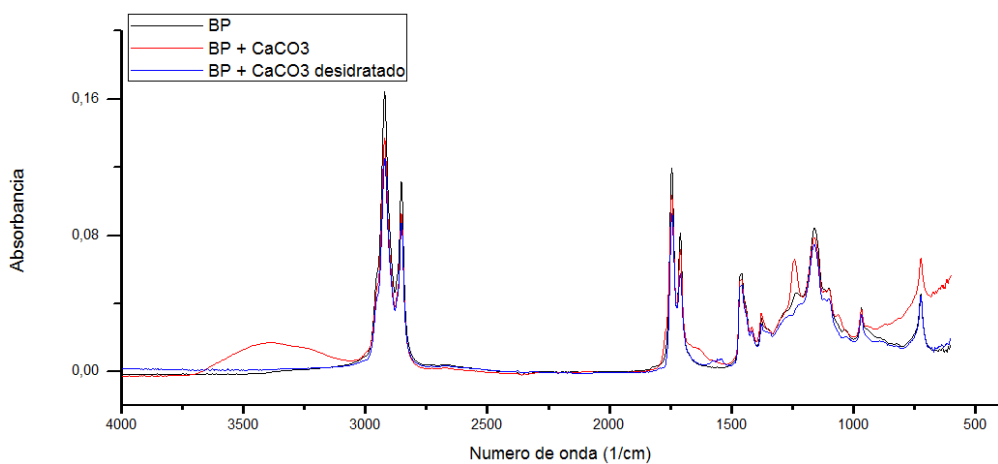


Figura 45 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de CaCO₃ 10 % (m/m).

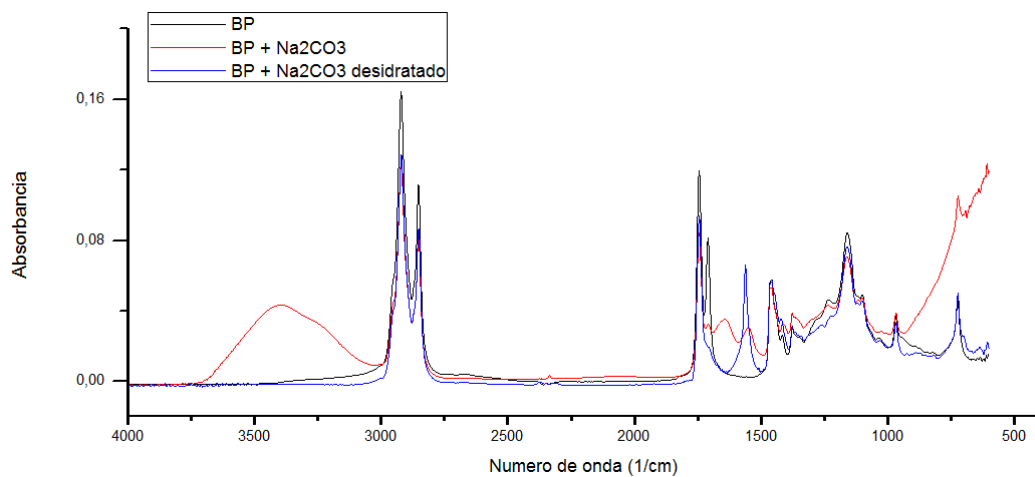


Figura 46 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de Na_2CO_3 10 % (m/m).

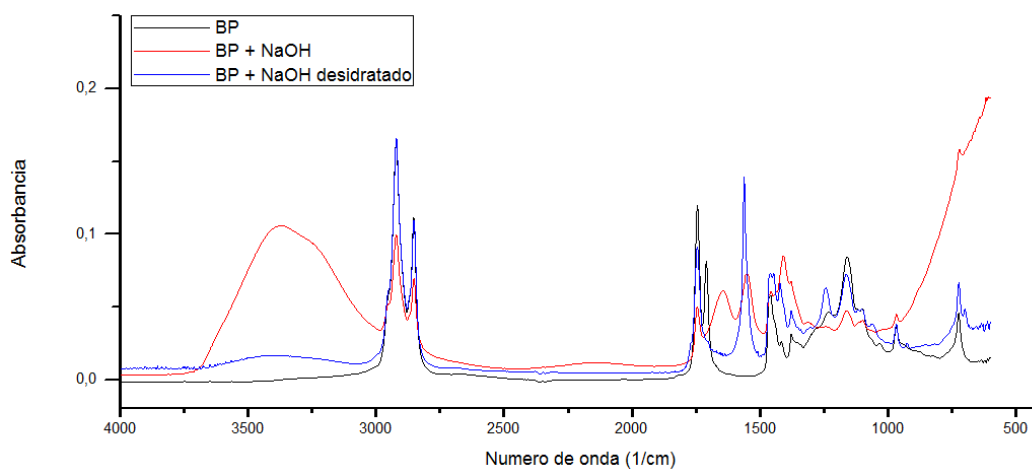


Figura 47 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de NaOH 10 % (m/m).

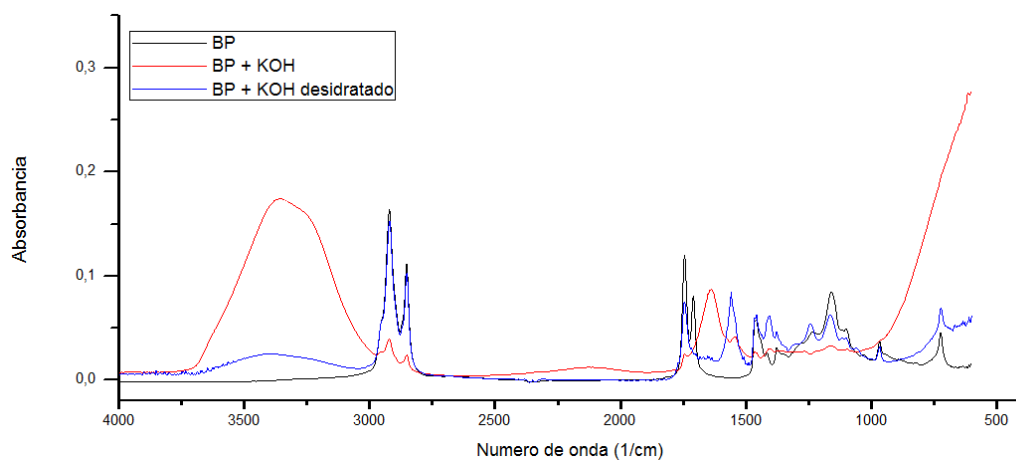


Figura 48 – Espectro de infravermelho das reações do BP NI 8H tratado com solução de KOH 10 % (m/m).

Tabela 12 – Valores de absorvância das principais bandas das análises de IV-TF do BM NI 8H tratado com diferentes agentes modificantes.

Número de onda (cm⁻¹)	1740^a	1710^b	1550^c	3400^d
BP NI 8H	0,1198	0,07909	0,00224	~0
BP+H₂O₂	0,09564	0,06787	0,00554	0,00987
BP+H₂O₂^e	0,09744	0,07323	0,00143	0,00176
BP+NaOCl	0,0882	0,03817	0,02006	0,03821
BP+NaOCl^e	0,10418	0,05051	0,00412	~0
BP+CaCO₃	0,10369	0,06984	0,00521	0,01704
BP+CaCO₃^e	0,09292	0,05625	0,0069	0,00126
BP+Na₂CO₃	0,08418	0,03234	0,03066	0,04333
BP+Na₂CO₃^e	0,09382	0,01978	0,03566	~0
BP+NaOH	0,0502	0,03118	0,07284	0,10419
BP+NaOH^e	0,09153	0,02754	0,07733	0,0167
BP+KOH	0,02501	0,02916	0,04033	0,16674
BP+KOH^e	0,07531	0,02638	0,06966	0,02519

^a Estiramento da ligação C=O de grupos ésteres.

^b Estiramento da ligação C=O de grupos ácidos graxos.

^c Estiramento da ligação C=O de grupos carboxilatos.

^d Estiramento da interações O-H.

^e Amostras desidratadas.

Pode-se concluir que ocorre uma reação de saponificação dos grupos ácido carboxílico presentes, o que indica que, quanto maior o teor de ácidos, maior será a viscosidade posteriormente, e quanto mais forte é a base, também são promovidas reações de hidrólise e posterior saponificação. Os grupos carboxilato formados necessitam de um contra íon, o qual permite que moléculas de água entrem na sua esfera de coordenação, fazendo com que se forme o coloide entre a água e o biopolímero, agora na sua forma iônica. Este coloide formado é responsável pelo ganho de massa do polímero e sua cor esbranquiçada. Quanto maior o teor de água absorvida, maior será a viscosidade do biopolímero modificado. Quanto mais ácidos graxos presentes, maior quantidade de grupos carboxilatos será formado e conseqüentemente maior será a viscosidade. O tamanho do cátion ligado aos grupos carboxilatos influenciam na viscosidade, em razão do seu tamanho, o qual pode permitir uma quantidade maior de água coordenada em sua esfera de coordenação. Quanto mais forte a base utilizada, mais grupos carboxilatos são formados e, portanto, maior será a viscosidade final.

3.1.4 – Confeção e formulação das tintas

3.1.4.1 – Formulação das tintas

Houve uma demanda para a confecção das tintas. A Revista Virtual de Química (RvQ) disponibilizou uma edição sobre oleoquímica e deixou o encargo da capa da revista, a qual deveria conter uma obra de arte que utiliza-se tintas de impressão baseadas em biopolímeros obtidos a partir de óleo residual de fritura utilizando a tecnologia empregada no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) para este tipo de reação.

Com este trabalho, foi realizada a formulação de tintas de impressão contendo o biopolímero como matriz para serem utilizadas em processos de xilogravura, testadas por um artista profissional. Foram confeccionadas e formuladas tintas, tanto com biopolímeros como veículo quanto com

biopolímeros modificados como veículos. A performance das tintas eram sempre acompanhadas e testadas pelo artista.

As tintas foram feitas e testadas e aprimoradas até alcançar um ponto ideal, semelhante a uma tinta comercial. A primeira observação a ser realizada é que o BP é menos viscoso que o BPM. A adição de pigmentos aumenta a viscosidade, efeito esse que varia com o pigmento utilizado, porém para ajustar a tinta para ser utilizada no processo de xilografia é necessário adicionar a carga neutra. Esta não altera a aparência ou cor do veículo, porém aumenta a viscosidade do mesmo ajustando seu ponto de tinta. Como se pode observar na **Tabela 13**, as tintas a base de BP necessitam de carga neutra, ao passo que as tintas a base de BPM não necessitam, por que sua viscosidade é muito mais elevada.

Outro ponto a ser observado é que o BPM pode ser considerado claro, e o BP é escuro. Esta propriedade afeta diretamente a cor final da tinta. Para a tinta adquirir certa cor, é necessário adicionar certa quantidade de pigmentos, com as tintas baseadas em BPM a quantidade necessária é muito menor. Cores mais suaves perdem seu tom em função da cor escura do BP, sendo necessário adicionar um pouco de pigmento branco para não deixar a cor muito escura. No caso dos BPM não é necessária essa adição, pois ele naturalmente não é escuro. Essa menor quantidade de pigmentos e aditivos é uma expressiva redução de custo para a formulação de uma tinta.

Tabela 13 – Formulação das tintas a partir dos biopolímeros e biopolímeros modificados como veículos.

Cor da tinta	Veículo		Pigmento 1		Pigmento 2		Carga Neutra	
	Nome	Massa(%)*	Nome	Massa(%)	Nome	Massa(%)	Nome	Massa(%)
Branco	BP	100	Dióxido de titânio	30	-	-	CaCO ₃	47
Branco	BPM	100	Dióxido de titânio	10	-	-	-	-
Preto	BP	100	Negro de fumo	26	-	-	CaCO ₃	17
Preto	BPM	100	Negro de fumo	9	-	-	-	-
Azul	BP	100	Azul ultramar	12	Dióxido de titânio	-	CaCO ₃	3
Azul	BPM	100	Azul ultramar	5	-	-	-	-

*Para facilitar o entendimento a massa do polímero foi convencionada como 100 % e as outras porcentagens são expressas baseadas na massa do veículo

Foi observado pelo artista que as tintas baseadas em BPM, além de ter uma cor mais agradável, eram mais fáceis de trabalhar. Além de elas interagirem melhor com a madeira e com os papéis, elas podiam ser utilizadas em diversos tipos de papéis, até papéis com gramatura alta, como por exemplo, cartolina. A tinta baseada em BP não aderiu em qualquer papel, sendo utilizada para imprimir, com esta tinta, apenas papéis de baixa gramatura, como por exemplo, o papel arroz. Isso confere à tinta baseada em BPM uma melhor qualidade. Como outros parâmetros avaliados pelo artista,

pode-se citar que a tinta produzida com o veículo modificado possuía uma secagem mais rápida, aderindo ao papel rapidamente, evitando borrar a pintura, provavelmente pela presença de água na estrutura. O espalhamento da tinta na madeira era ideal, o que evitava o escorrimento da tinta, caso a tinta fosse muito fluída ou a dificuldade na etapa de espalhamento, caso a tinta fosse muito viscosa, parâmetro que era difícil de modelar com as tintas feitas com o veículo não modificado. O veículo modificado permitiu ao artista definir as cores finais de cada tinta para aplicar em suas obras, coisa que, com as tintas com o veículo não modificado, era impossível em função do tom escuro permanente do mesmo. Portanto a opinião e a experiência do artista, certificam que o veículo a partir do material modificado é apto para confecção de tintas e superior ao material não modificado.

Em um breve teste utilizando os pigmentos azul cobalto e verde cádmio, em que utilizando a mesma massa de BP e BPM, foi adicionada a mesma massa de pigmento. Nos casos ilustrados foram utilizados 5,2 g de BP e BPM e adicionado posteriormente 0,25 g de pigmento azul cobalto e 0,15 g de pigmento verde cádmio em ambos os polímeros. O resultado pode ser observado na **Figura 49**. Além das observações acerca da menor quantidade de aditivos necessários feito anteriormente, observa-se que a cor, utilizando uma mesma massa de pigmentos é muito mais expressiva e fidedigna à cor do pigmento original, no veículo de BPM, em ambos os casos.

Outro ensaio realizado foi o uso de corantes orgânicos para confeccionar as tintas. Neste caso foi utilizado o BPM obtido sem catalisador com o tempo de 8 h. Foi utilizado 5 g de BPM e 78 mg de anilina amarela e 120 mg de anilina azul. As tintas obtidas podem ser observadas na **Figura 50**. Este ensaio exemplifica a versatilidade deste novo material assim como a definição de cor utilizando pequenas quantidades de massa de corante, no caso em torno de 1 %.

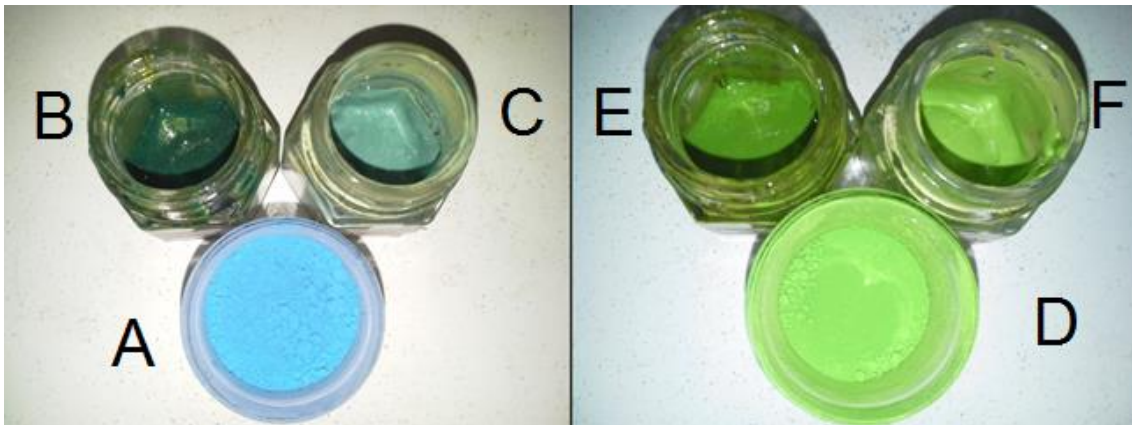


Figura 49 – Ilustração das tintas obtidas a partir do BP e BPM pigmentados. À esquerda: pigmento azul cobalto (A), BP + pigmento azul cobalto (B) e BPM + pigmento azul cobalto (C); à direita: pigmento verde cádmio (D), BP + pigmento verde cádmio (E) e BPM + pigmento verde cádmio (F).

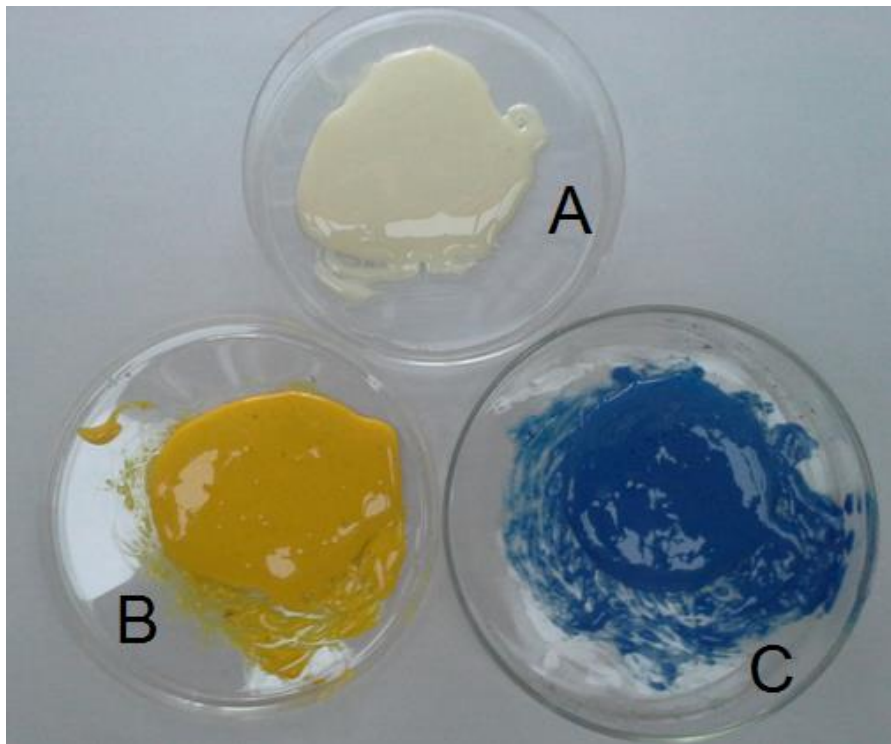


Figura 50 – Ilustração das tintas obtidas a partir do BP e BPM com corantes. BPM e tintas obtidas mediante o uso do mesmo BPM (sem catalisador 8 h) utilizando anilinas como corantes, onde: BPM sem aditivos (A) ; BPM + anilina amarela (B); e BPM + anilina azul (C).

3.1.4.2 – Aplicação das tintas

A primeira aplicação das tintas obtidas foi direcionada para a confecção de uma obra de arte por meio da técnica de xilogravura. A xilogravura é uma técnica de impressão, que utiliza a madeira como base, a qual recebe uma fina camada de tinta a qual é transferida para o papel por meio de contato e pressão física, tal qual semelhante a um carimbo.¹²⁰ A matriz de madeira foi talhada formando sulcos, os quais definem os contornos da imagem, de modo que a tinta adere à parte não talhada da madeira. A tinta impregnada na matriz foi espalhada de forma homogênea, de modo a formar uma fina camada. Então, o papel, o qual recebeu a impressão, foi colocado cuidadosamente na superfície de modo a não formar rugosidades e em seguida foi aplicada pressão com um rolo de borracha para transferir a camada de tinta da matriz de madeira para o papel. O processo realizado pode ser observado na **Figura 51**.

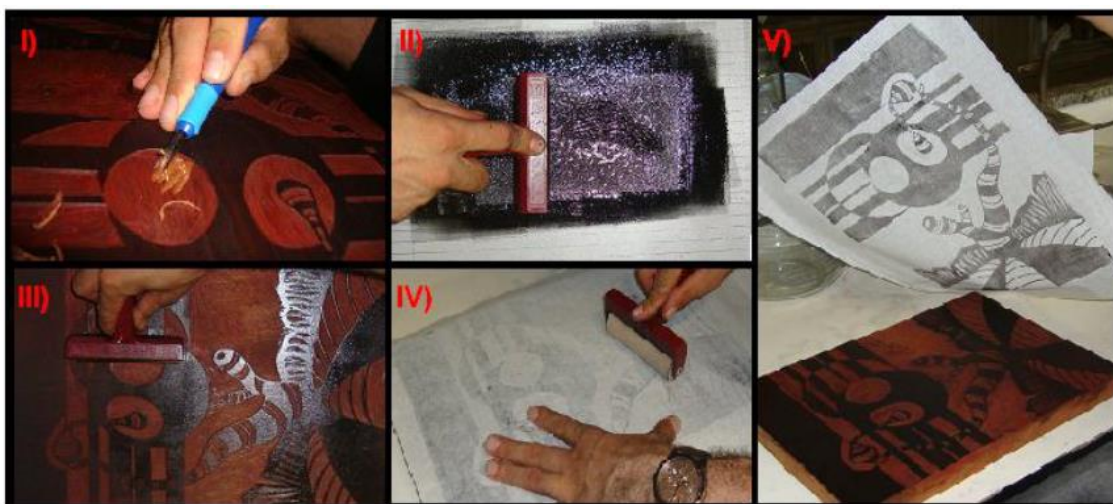


Figura 51 – Confeção da gravura em etapas: (I) entalhe de uma prancha de mogno; (II) formação de filme homogêneo de tinta sobre rolo de borracha em uma superfície plana; (III) transferência da tinta do rolo de borracha para formação de filme de tinta no alto relevo da prancha de mogno; (IV) impressão do desenho em papel exercendo pressão com um rolo de borracha; e (V) retirada da gravura.

A primeira aplicação das xilogravuras foi a obtenção da obra “A Transformação”, do artista Ramon Carvalho, a qual foi utilizada como capa da Revista Virtual de Química Volume 5, nº1, que pode ser vista em mais detalhes

na **Figura 52**. As xilogravuras em questão foram obtidas utilizando o BP de óleo usado de fritura, com a metodologia descrita neste trabalho. É possível notar a diversidade de cores e texturas obtidas a partir das tintas de BP.



Figura 52 – Capa da Revista Virtual de Química Volume 5 n°1, ilustrada com a obra de arte “A Transformação”, feita com tintas obtidas a partir de BP de óleo usado de fritura.

Com o desenvolvimento das tintas a partir de BPM, foi possível utilizar uma nova diversidade de cores e materiais, devido à sua melhor qualidade (**Figura 53**). Foi inclusive realizada uma exposição das obras de arte obtidas no Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT), localizado na Universidade de Brasília (UnB) (**Figura 54**).



Figura 53 – Obras obtidas a partir do BPM de óleo de fritura: “Ascensão” (esq.); “A renovação” (centro); “A transformação” (dir.); e “A jornada” (acima).



Figura 54 – Exposição das obras de xilogravura confeccionadas a partir de tintas derivadas de BP e BPM advindos de óleo de fritura, realizada no CDT – UnB.

3.1.5 – Análise do bioóleo

O bioóleo é um co-produto do processo, entretanto não deve ser tratado como um resíduo. Em outros trabalhos foi demonstrado que estes bio-óleos são compostos basicamente por hidrocarbonetos lineares saturados e

insaturados e ácidos graxos, podendo gerar insumos químicos.¹¹² A composição e sua modificação será abordado posteriormente. Neste estudo é abordada a capacidade de utilizá-lo de forma mais simples, como um combustível, observando seu poder calorífico, o qual pode ser gerado a partir da sua queima, como pode ser visto na **Tabela 14**. Pode ser observado que as reações utilizando catalisadores fornecem um bioóleo com maior poder calorífico, entretanto este diminui com o aumento do tempo de reação.

Tabela 14 – Valores do poder calorífico dos bio-óleos.

Poder Calorífico (cal/g)		
	Sem catalisador	Com catalisador (Ni(OAc)₂)
4h	8.066	8.409
6h	8.067	8.368
8h	7.867	8.263

O bioóleo possui um poder calorífico superior ao de outros produtos de fontes renováveis. Se comparado a outro co-produto, por exemplo, o bagaço da cana-de-açúcar, obtido a partir do processo de produção de etanol, o qual é destinado à queima em caldeiras ao final do processo, pode-se observar que o ganho calorífico do bioóleo é superior. O bioóleo não fica aquém dos derivados do petróleo, possuindo um poder calorífico em torno de 20 % menor em relação aos mesmos, como pode ser observado na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Poder Calorífico de alguns combustíveis. (Modificado)¹²¹

Combustível	Poder Calorífico (cal/g)
Óleo cru	10.174
Gasolina	10.364
Diesel	10.199
Nafta	10.724
Metanol	4.777
Etanol	6.449
Carvão	5.422
Butano	10.796
Bagaço de cana-de-açúcar	3.582
Bioóleo*	7.867 – 8.409

*Valores obtidos a partir deste estudo.

3.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva

3.2.1 – Caracterização dos catalisadores

Primeiramente, para determinar a efetividade da conversão dos grupos álcoois da MC em carboxilatos, promovidos pelo tratamento com o reagente TEMPO, foi realizada a análise de IV-TF, comparando os materiais, NaCC e HCC com o material de partida, como pode ser observado na **Figura 55**. A

partir dos dados de IV-FT pode-se observar a formação dos carboxilatos de sódio no espectro da NaCC, assim como a total acidificação dos sítios no espectro da HCC, sendo esta constatação devida às bandas relativas aos estiramentos C=O dos grupos carboxilas. É possível observar a banda em 1605 cm^{-1} relativa aos grupos carboxilato de sódio, formados pelo processo de oxidação catalítico, não presente no material de partida, indicando a formação de carboxilatos no material. É possível observar o surgimento de uma banda em 1725 cm^{-1} no espectro da HCC, mediante o sumiço da banda de 1605 cm^{-1} , que indica a troca iônica total, em que os grupos carboxilatos foram transformados em grupos ácido carboxílicos.

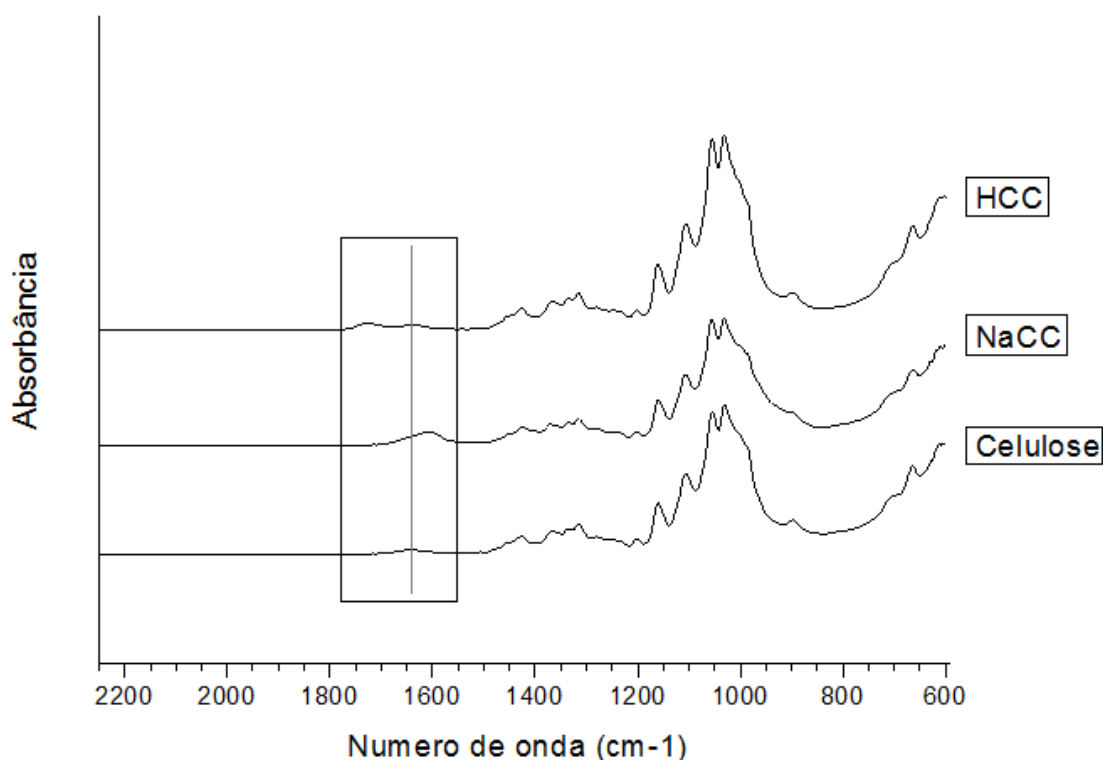


Figura 55 – Espectros de IV-TF do material de celulose de partida com os a celulose obtida da reação de oxidação (NaCC) e com o material obtido acidificado (HCC).

Tendo observado por meio da técnica de IV-TF que a conversão dos grupos carboxilatos foi total, procedeu-se a titulação da HCC para a determinação da quantidade de sítios álcoois da CM que foram convertidos. Como resultado, foi observado que um total de 10 % dos sítios foi modificada. O valor baixo de conversão dos sítios álcoois para carboxilatos pode ser explicada mediante a insolubilidade da CM no meio reacional, em que apenas os grupos disponíveis na superfície do material seriam convertidos.

O tratamento da NaCC com os sais metálicos gerou sólidos com cores características. O composto SnCC adquiriu uma coloração branca; o composto PdCC adquiriu uma cor preto fosco; e o composto NiCC adquiriu uma cor verde pálido, típica de sais de níquel. Todas as cores contrastaram com a coloração marrom clara do precursor NaCC.

A solubilidade dos materiais foi testada de forma simples, utilizando tubos de ensaio, com os seguintes solventes para o teste: água, metanol, acetona, THF, DMSO, diclorometano, acetato de etila, tolueno e hexano. Não foi observada a solubilidade de nenhum dos materiais em nenhum dos casos de modo que a solubilidade dos materiais sintetizados assemelha-se ao material de partida, a CM. Como nenhum dos materiais foi solúvel, concluiu-se que estes podiam ser utilizados como catalisadores heterogêneos durante as reações, como era esperado.

Os materiais tratados com os sais metálicos foram caracterizados por IV-TF para observar a variação da banda C=O da carbonila em função do metal presente, como pode ser visto na **Figura 56**. Tomando como referencia a banda em 1605 cm^{-1} do NaCC, pode-se observar a presença dos íons metálicos por meio do alargamento e deslocamento desta banda, em função da interação dos diferentes cátions metálicos com os grupos carboxilas.

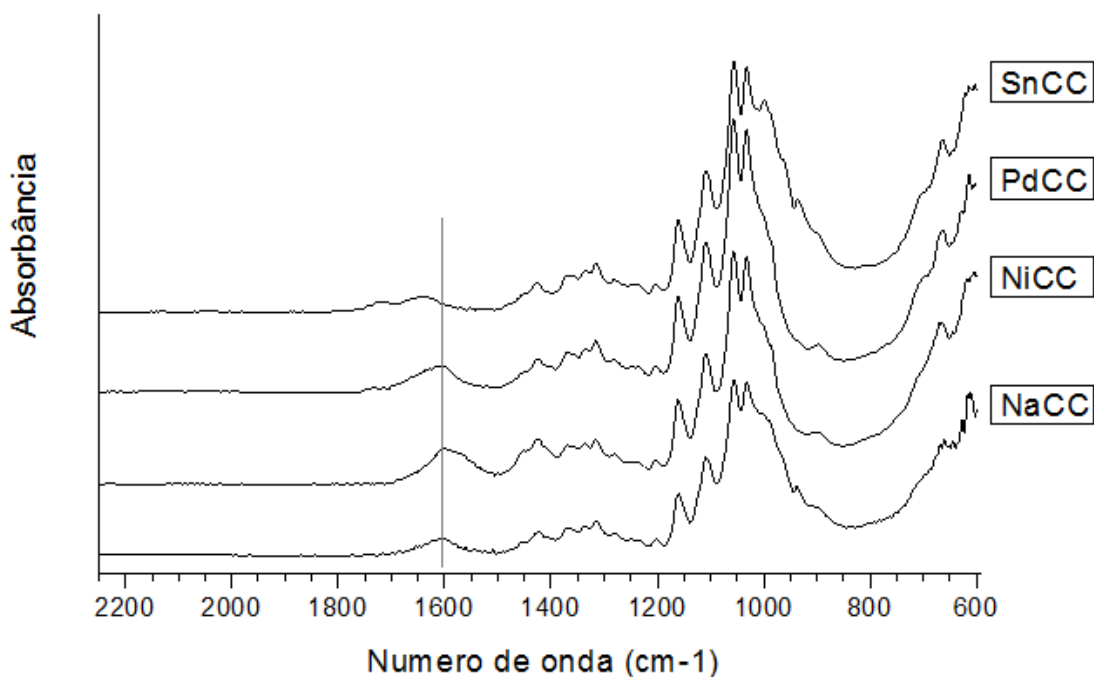


Figura 56 – Espectros de IV-TF do precursor NaCC e dos materiais MCC obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).

A presença dos metais nos materiais também foi confirmada pela análise de EDX, que mostra a abundância do metal na superfície do material. A relação entre a porcentagem molar de sódio e os metais em estudo, foi calculada, de modo que, a razão Na/M na superfície foi utilizada para exprimir a abundância dos metais nos catalisadores. As relações Na/M obtida por EDX para os catalisadores pode ser observada na **Figura 57**. É possível observar que há uma relação entre a quantidade de íons metálicos na superfície e o tamanho dos íons. O maior íon da série, Sn (II) possui a menor abundância na superfície do material. Os íons Pd (II) são 6 vezes mais disponíveis na superfície quando comprado com o estanho. Já os íons Ni (II), são os mais abundantes na superfície do metal, muito provavelmente por causa do seu menor tamanho quando comparado aos outros dois íons metálicos. Essa tendência pode ser explicada por meio da Teoria Ácido-Base Duro-Macio, também conhecida como da Teoria Ácido-Base de Pearson. Os íons menores, como níquel, são

mais duros, que possuem maior afinidade com íons oxigênio, abundantes na superfície do material.

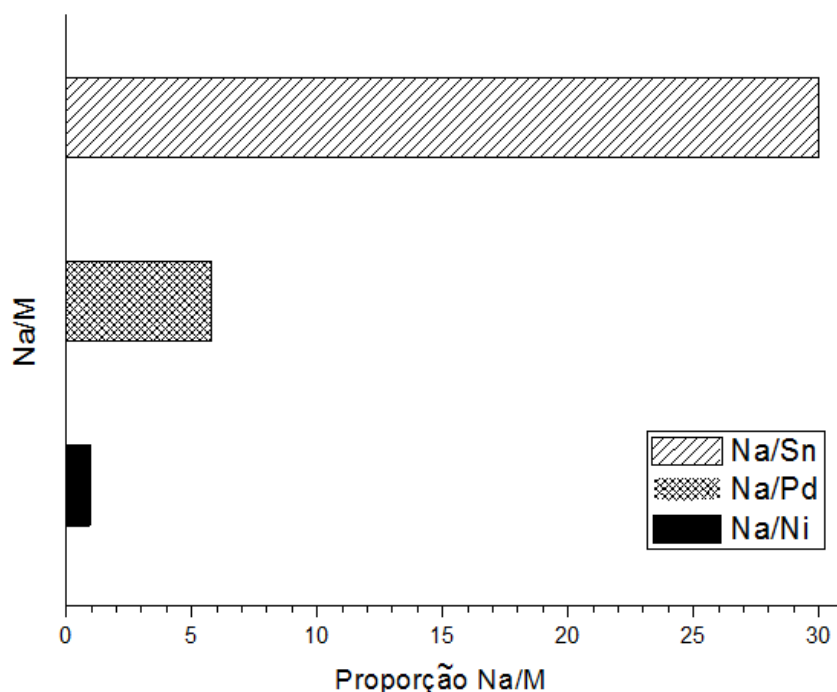


Figura 57 – Valores da proporção Na/M na superfície dos materiais MCC sintetizados contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).

As curvas TG dos MCC, que podem ser observados na **Figura 58**, indicam que os materiais são estáveis até temperaturas próximas de 200 °C. O processo de decomposição da matriz celulósica dos materiais inicia em temperaturas próximas de 250 °C. É possível observar uma pequena perda de massa de 5 %, aproximadamente, antes de alcançar a temperatura de 200 °C. Essa pequena perda é atribuída à saída de moléculas de água, as quais permanecem adsorvidas na estrutura da celulose. Entre as temperaturas de 250 °C a 350 °C, uma considerável perda de massa é observada, provavelmente indicando a decomposição térmica da estrutura celulósica por meio de reações de desidratação, que são típicas de carboidratos quando submetidos a altas temperaturas. É importante notar que, para evitar a decomposição, temperaturas inferiores a 200 °C devem ser utilizadas. Também pode-se observar que os diferentes íons metálicos presentes na estrutura celulósica afetam a decomposição térmica do material. Os íons Ni (II) e Sn (II),

parecem reduzir a taxa de decomposição, possivelmente em função de aumento da cristalinidade do material. Já os íons Pd (II) aceleram a decomposição, possivelmente por catalisar as reações de decomposição de forma mais acentuada que os outros metais.

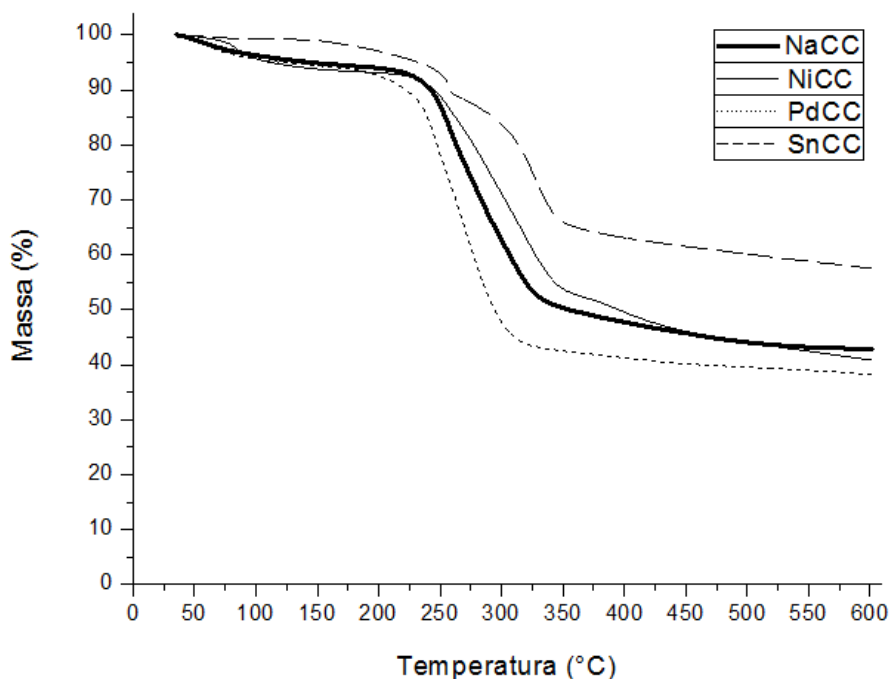


Figura 58 – Curvas termogravimétricas do material de partida NaCC e dos MCCs obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Sn (II).

3.2.2 – Obtenção do biodiesel

O material SnCC foi utilizado como catalisador para a obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja refinado, e os rendimentos obtidos podem ser vistos na **Figura 59**. Pode-se observar que o rendimento da reação necessita de um aumento de temperatura, chegando ao rendimento máximo em 170 °C. Temperaturas acima de 170 °C, afetam o rendimento de forma negativa, reduzindo-o, em função da degradação dos materiais nestas temperaturas. Apesar das análises de TG dos catalisadores indicarem que os materiais não decompõem em temperaturas abaixo de 200 °C, é possível que o meio

reacional esteja interferindo na estabilidade do SnCC. O SnCC também foi utilizado como catalisador nas reações de hidrólise de óleo de soja refinado.

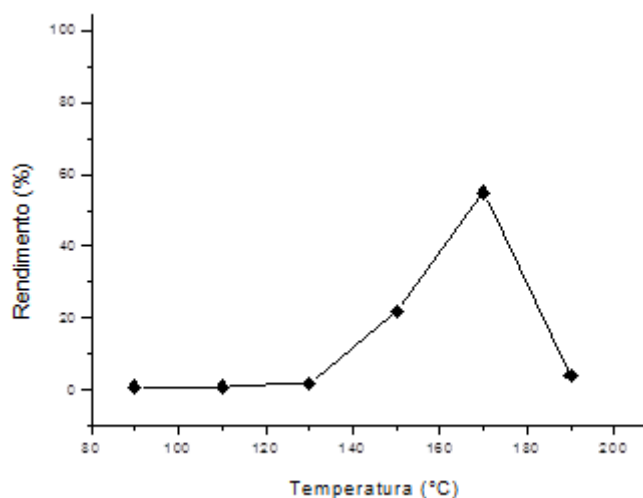


Figura 59 – Rendimento de biodiesel em função da temperatura nas reações de transesterificação de óleo de soja refinado utilizando o SnCC como catalisador.

O SnCC também foi utilizado como catalisador para promover a hidrólise de óleo de soja refinado, assim como a esterificação de ácidos graxos de soja. Os rendimentos obtidos nas reações de hidrólise e esterificação foram, respectivamente, 93 % e 95 %. Apesar dos resultados promissores, estes ainda estão aquém de trabalhos já publicados sobre o assunto, utilizando catalisadores baseados em estanho em condições homogêneas e heterogêneas.^{40,122,123}

3.2.3 – Hidrogenação do biodiesel

Para promover a hidrogenação do biodiesel de soja, foi utilizado primeiramente o PdCC como catalisador, sob diferentes condições de pressão. Na **Figura 60**, pode-se observar o rendimento das reações sob diferentes pressões de gás H₂. Observa-se que o aumento do rendimento da reação é diretamente proporcional em relação ao aumento de pressão de gás H₂ no sistema. Valores de rendimento acima de 90 % foram obtidos sob pressões de

100 bar. É importante ressaltar que, mesmo a pressões pequenas de H₂, bons rendimentos foram obtidos (aproximadamente 60 % a 10 bar). É importante ressaltar que a hidrogenação total do biodiesel não é desejada no processo, sendo preferida uma hidrogenação parcial do produto.

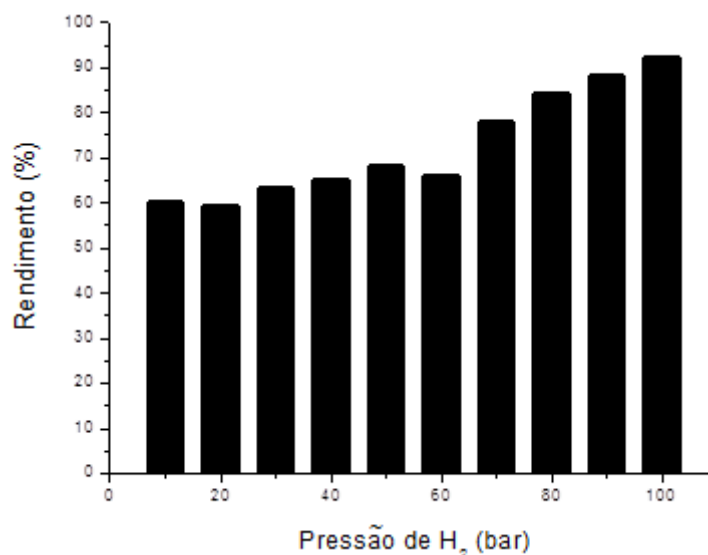


Figura 60 – Efeito da pressão de gás H₂ no rendimento de hidrogenação de biodiesel de soja utilizando o PdCC como catalisador.

A composição molecular do produto é um ponto importante a ser considerado no estudo. Como dito anteriormente, a hidrogenação total deve ser evitada, no caso do biodiesel, já que a hidrogenação total geraria uma mistura de cadeias graxas saturadas, que possuem maiores valores de ponto de fusão, quando comparadas com cadeias insaturadas. Esse aumento do ponto de fusão interferiria em diversas propriedades físico-químicas do combustível, principalmente o ponto de entupimento de filtro a frio, o que limitaria o uso do combustível, como já demonstrado.¹²⁴ Na **Tabela 16**, pode-se observar a composição do biodiesel após a reação de hidrogenação em condições selecionadas. A **Tabela 16** lista a porcentagem de ligações duplas presentes ao final da reação, e o rendimento total de hidrogenação. Notavelmente, o sistema foi capaz de reduzir a quantidade de poliinsaturações e isomerizar conformações *cis* em *trans*. É claramente notável na **Tabela 16** que as cadeias

poli-insaturadas são hidrogenadas primeiro, tendendo o aumento na mistura da quantidade de cadeias monoinsaturadas. De fato, a reação em que foi empregada a pressão de 10 bar, obteve um incremento de 29,4 % para 80,6 % na quantidade de cadeias monoinsaturadas presentes. Até mesmo com maiores rendimentos, próximos a 90 %, é observado a predominância de cadeias monoinsaturadas. A tendência da reação é que, as cadeias mais reativas no processo, sejam as derivadas do ácido linolênico, com três ligações duplas na cadeia, de modo a praticamente sumir do meio reacional, mesmo a baixas pressões. Logo, em condições brandas (10 bar e 80 °C), o sistema foi capaz de eliminar cadeias poli-insaturadas, aumentando a concentração de cadeias monoinsaturadas, o que é importante para manter as propriedades do biodiesel como combustível a baixas temperaturas, como já demonstrado.¹²⁴

Tabela 16 – Composição molecular das cadeias de biodiesel e rendimento, após as reações de hidrogenação do biodiesel de soja, utilizando PdCC como catalisador, sob diferentes pressões.^a

Pressão (bar)	Composição das cadeias graxas remanescentes ^b						Rendimento (%) ^c
	18:3	18:3'	18:2	18:2'	18:1	18:1'	
Biodiesel	8,9	-	61,7	-	29,4	-	-
10	-	-	2,0	17,4	21,1	59,5	60
20	-	-	1,2	11,5	27,3	60,0	59
30	-	-	1,0	7,7	23,6	67,7	63
40	-	-	16,9	-	19,7	63,4	65
70	-	-	3,3	10,6	20,5	65,5	82
80	-	-	0,6	4,5	24,0	70,9	84
90	-	-	1,3	3,6	15,7	79,4	88

^a Condição reacional: 10 g de biodiesel de soja, 10 mg de PdCC, 100 mL de acetato de etila, a 80 °C, sob agitação mecânica de 500 rpm em 6 h.

^b Porcentagens determinadas por HPLC, onde os isômeros *trans* são identificados pela apóstrofe.

^c Porcentagem de ligações C=C convertidas em ligações C-C determinadas por RMN¹H.

Considerando que o resultado mais satisfatório com o catalisador PdCC foi o obtido sob a condição de 10 bar de pressão, foi realizado um estudo de reciclo deste catalisador nestas condições. Para este estudo, O PdCC era separado do meio reacional e misturado com novos reagentes e posteriormente submetido às condições reacionais, sem outros tratamentos. Foram realizadas 7 reações de reciclo utilizando o mesmo material catalítico sem que fosse observado uma perda significativa da atividade catalítica, como pode ser visto na **Figura 61**. Este dado mostra que a ancoragem do metal na matriz celulósica modificada foi um sucesso, em que nas condições reacionais do estudo não ocorre perda de atividades significativas dentro do número de reciclos testados. Foram realizadas análises de EA-PAI nas frações orgânicas das reações para detectar a presença de paládio em solução, entretanto não foi observado que houve lixiviação do metal para o meio reacional, corroborando o resultado das reações de reciclo.

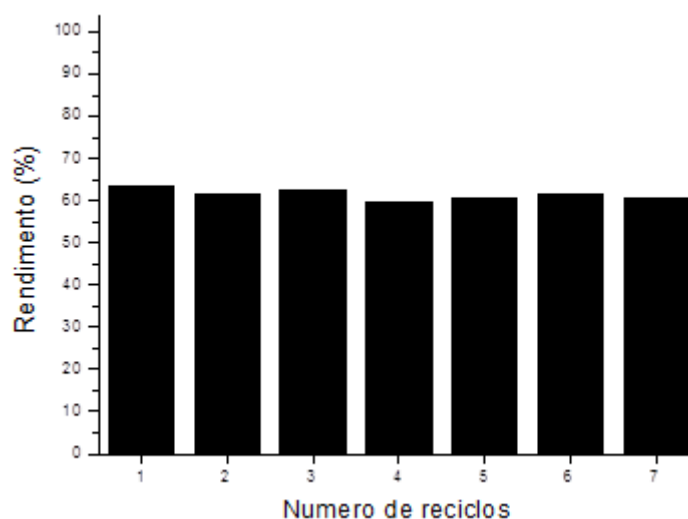


Figura 61 – Experimento de reciclo da reação de hidrogenação do biodiesel de soja sob pressão de H₂ de 10 bar utilizando o PdCC como catalisador.

O NiCC também foi testado como catalisador na reação de hidrogenação do biodiesel de soja. Sob condições de 100 bar de pressão de

H₂, 80 °C e 24 h, o rendimento da reação foi de 55 %. Considerando as condições da reação utilizando PdCC de 10 bar, 80 °C e 6 h, com rendimentos acima de 60 %, observou-se que o catalisador de níquel é menos eficaz. Entretanto, procedeu-se com o teste de reciclo para testar a estabilidade do catalisador, procedendo com a mesma metodologia descrita anteriormente, utilizando as condições reacionais de 100 bar de pressão de H₂, 80 °C e 24 h. Os testes de reciclo podem ser vistos na **Figura 62**, onde não foi observado perda significativa da atividade catalítica durante 7 reações. A análise de EA-PAI da fase orgânica das reações indicou que não houve lixiviação do metal pro meio. Portanto, observa-se que a matriz CC se mostra como um ótimo suporte para diversas reações da oleoquímica, principalmente nas reações de hidrogenação, em que é possível fazer o reciclo do catalisador.

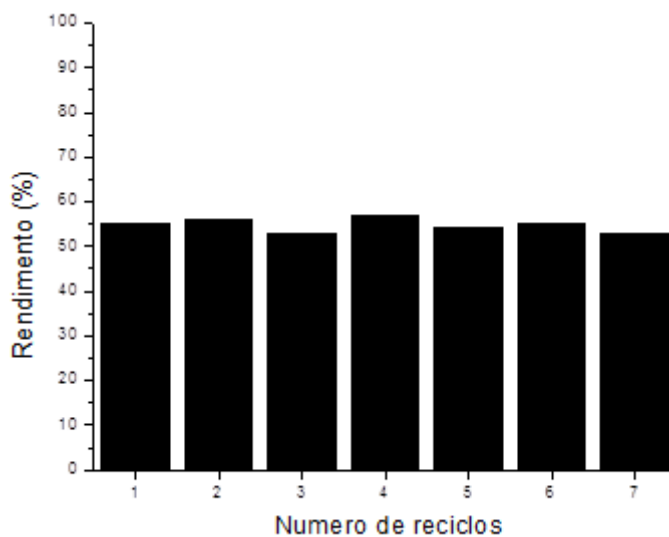


Figura 62 – Experimento de reciclo da reação de hidrogenação do biodiesel de soja sob pressão de H₂ de 10 bar utilizando o NiCC como catalisador.

3.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O

3.3.1 – Caracterização dos catalisadores

O material NaCC foi obtido de acordo com o tópico 3.2.1, já que o mesmo material obtido foi aplicado em diferentes trabalhos, sendo dispensável a apresentação dos mesmos dados neste caso.

Neste trabalho, o NaCC foi modificado pela troca iônica com os íons metálicos Pd (II), Ni (II) e Cu (II). Como descrito anteriormente, o tratamento da NaCC com os acetatos contendo os íons Pd (II) e Ni (II), gerou sólidos de cor preto fosco e verde pálido respectivamente. Já o tratamento com o acetato de Cu (II), gerou um sólido de cor verde clara, cor frequentemente associada à sais de cobre. De forma semelhante ao PdCC e NiCC, o CuCC apresentou insolubilidade nos seguintes solventes testados, sendo eles: : água, metanol, acetona, THF, DMSO, diclorometano, acetato de etila, tolueno e hexano. Logo, o sólido CuCC, assim como os demais sais sintetizados, estavam aptos a serem aplicados, a princípio, como catalisadores de natureza heterogênea nas reações propostas.

Os materiais NaCC obtidos, tratados com os sais metálicos foram caracterizados por IV-TF, para observar o deslocamento gerado na banda C=O da carbonila, que caracteriza a ocorrência da troca iônica nos sítios carboxilatos. Os espectros de IV-TF dos sais sintetizados podem ser observados na **Figura 63**, em que o material CuCC absorve um número de onda maiores do que 1605 cm^{-1} , valor este característico do precursor NaCC. O CuCC assim como os demais sais, apresentam distinção quanto à absorbância nesta região, indicando a presença dos metais, sem demais modificações na estrutura celulósica aparente.

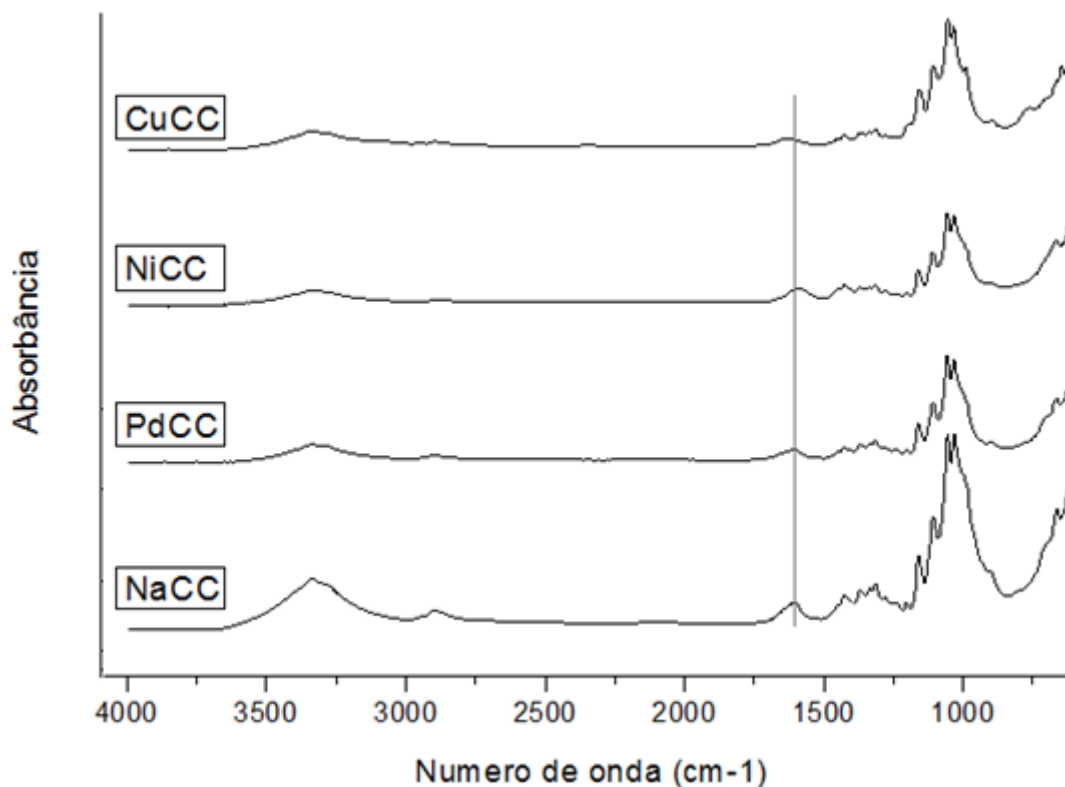


Figura 63 – Espectros de IV-TF do precursor NaCC e dos materiais MCC obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).

Neste estudo, para verificar o teor dos metais nos materiais sintetizados, foram realizadas análises de EDX da superfície dos sólidos. De acordo com a análise de EDX, analisando a proporção Na/M, observou-se que os materiais tratados com paládio, níquel e cobre forneceram valores de razão Na/M na superfície de 1,0, 5,8 e 1,2 respectivamente, confirmando a presença dos metais na superfície da estrutura CC, como está demonstrado na **Figura 64**. Foi observada novamente a influência do tamanho do íon em função de sua abundância, como discutido no estudo anterior, no tópico **3.2.1**.

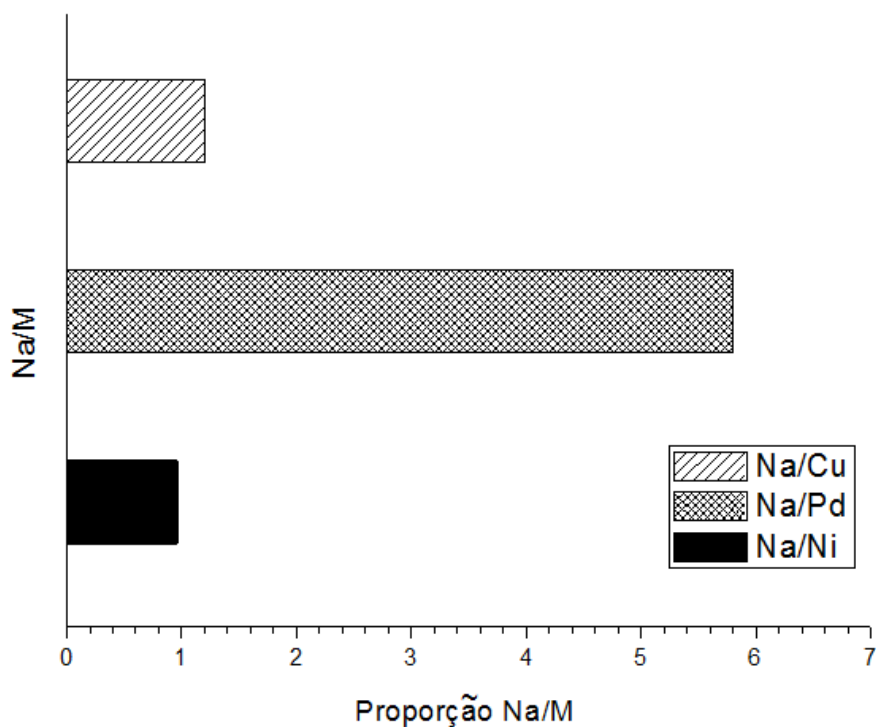


Figura 64 – Valores da proporção Na/M na superfície dos materiais MCC sintetizados contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).

A análise TG dos MCC, que podem ser observados na **Figura 65**, novamente pode-se observar que os materiais, inclusive o CuCC não se decompõem significativamente em temperaturas abaixo de 200 °C. A pequena massa perdida, antes da temperatura exceder os 200 °C, é relativa à presença de água e acetatos livres presentes no material. A decomposição do material é observada na faixa entre 200 a 325 °C, estabilizando a perda de massa, sendo os resíduos, com massas de até 50 % da quantidade inicial, provavelmente carvão. Novamente é observado que a etapa de decomposição é afetada pela presença dos metais na estrutura. Observa-se que, para o estudo, temperaturas abaixo de 200 °C podem ser utilizadas sem ocorrer degradação significativa dos materiais MCC.

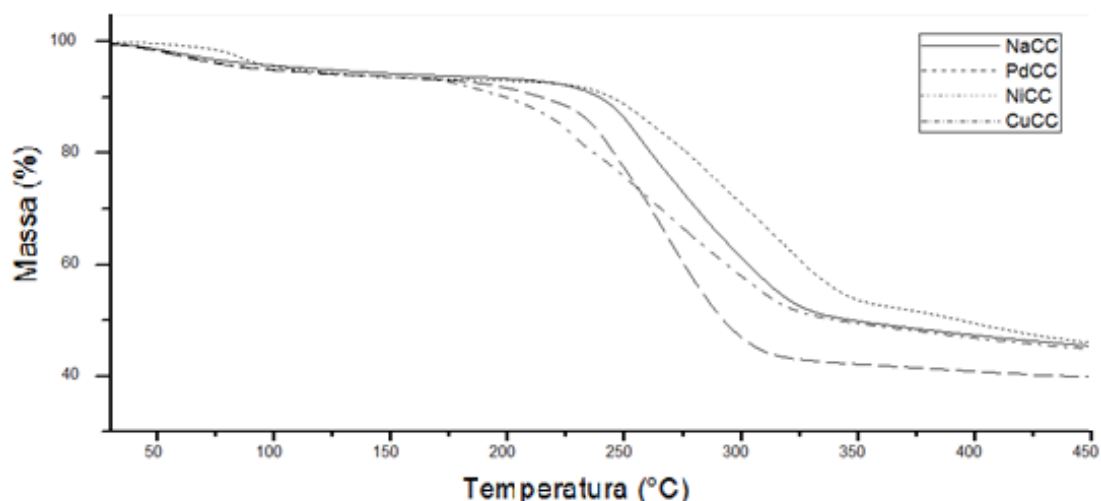


Figura 65 – Curvas termogravimétricas do material de partida NaCC e dos MCCs obtidos contendo os metais Pd (II), Ni (II), e Cu (II).

3.3.2 – Ensaios catalíticos

3.3.2.1 – Reações de acoplamento C-C utilizando Pd

Primeiramente foi realizada uma série de reações em diferentes condições, envolvendo a variação de temperatura e variação do solvente para analisar o comportamento do novo catalisador assim como achar uma condição ideal para a formação do produto de acoplamento entre os substratos utilizados.

Todos os resultados são mostrados na **Tabela 17**. Nas primeiras condições testadas, relativamente brandas, utilizando 80 °C e 1 h foram obtidos altos valores de conversão para o produto de acoplamento utilizando como solvente H₂O/DMF e metanol (**Tabela 17, entradas 1 e 3**). Todavia foi observado que apenas o DMF e H₂O separadamente não apresentam um bom valor de conversão (**Tabela 17, entrada 2 e 6**). O uso de H₂O não favorece a interação dos substratos com o catalisador, pelo fato da sua alta polaridade, por outro lado, solventes pouco polares não favorecem a interação do substrato com o catalisador, tendo em vista da alta polaridade da matriz celulósica

modificada. No entanto o metanol possui uma polaridade adequada para permitir a interação entre o substrato e o catalisador. Para justificar essa observação, pode-se observar que solventes menos polares, não favorecem a formação do acoplamento, com rendimentos baixos em torno de 20 % (**Tabela 17, entradas 4 e 5**), todavia, quando a reação foi realizada com a blenda de H₂O/metanol, a polaridade do sistema foi ajustada, fornecendo rendimentos superiores, acima de 90 % (**Tabela 17, entrada 7**). Considerando que nas condições utilizadas o rendimento já alcançou valores acima de 90 %, foram utilizadas condições mais brandas, reduzindo a temperatura de 80 para 30 °C. Nessas condições o H₂O/DMF novamente apresentou os melhores rendimentos, mantendo ainda acima do patamar de 90 % (**Tabela 17, entrada 8**). Entretanto, o rendimento com metanol nessas condições reduziu drasticamente, isso em função da cristalização dos sais de bromo formados durante a reação com o solvente a baixas temperaturas, o que prejudica a reação cineticamente (**Tabela 17, entrada 9**). O uso de H₂O como solvente em condições mais brandas resultou na metade do seu rendimento anteriormente obtido, mostrando que a temperatura de fato influi na reação (**Tabela 17, entradas 6 e 10**). Para verificar se a matriz celulósica influencia na reação, foi testado o Pd(OAc)₂, também precursor do catalisador celulósico, nas reações, representado nas **entradas 11 e 12 da Tabela 17**. Tanto em metanol quanto em DMF os rendimentos foram superiores aos análogos com catalisador celulósico. Porém, pode-se observar que em DMF o resultado foi muito superior, mostrando que a celulose modificada atua como ligante ativo durante a reação, mostrando um efeito diferenciado em relação ao seu precursor. Outro ponto a ser observado em razão da comparação dos catalisadores é que o catalisador celulósico gera menos produtos de homo acoplamento, principalmente em relação ao acetato análogo.

A reação de acoplamento em questão segue o mecanismo já proposto ilustrado na **Figura 66**. Na etapa II ocorre a entrada do haleto de arila por meio de adição oxidativa, posteriormente ocorrendo a entrada do ácido borônico no centro metálico por meio da reação de transmetalção em que é liberado o sal B(OH)₂X, posteriormente havendo a eliminação redutiva do produto de acoplamento. Entretanto o sal B(OH)₂X eliminado na etapa III continua

reagindo no meio na presença de água hidrolisando o formando HX e B(OH)₃, como ilustrado na etapa V, o qual posteriormente reage com o K₂CO₃ presente na reação formando KX, no caso KBr, o qual é muito pouco solúvel em metanol, acarretando a cristalização observada e relatada (**Tabela 17, entrada 9**).

Tabela 17 – Valores da variação dos parâmetros nas reações de acoplamento de Suzuki catalisadas pelo PdCC.^a

Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	R-R' rendimento (%)^d	R'-R' CG rendimento (%)^e
1	H ₂ O/DMF ^c	80	100	<1
2	DMF	80	20	<1
3	Metanol	80	94	<1
4	Tolueno	80	25	<1
5	THF	80	18	<1
6	H ₂ O	80	25	<1
7	H ₂ O/Metanol ^c	80	93	<1
8	H ₂ O/DMF ^c	30	92	<1
9	Metanol	30	27	<1
10	H ₂ O	30	11	<1
11^b	Metanol	80	100	2
12^b	DMF	80	76	2

^a Condição das reações: 0,5 mmol de bromobenzeno, 0,7 mmol de Ácido 4-metóxiifenilborônico, 1,5 mmol de K₂CO₃, 0,5 % de catalisador, 3 mL de solvente, 1 h de reação em atmosfera de Argônio.

^b Foi utilizado o Pd(OAc)₂.

^c Proporção entre os solventes de 1:1.

^d Rendimento de CG baseado no bromobenzeno.

^e Rendimento do homo acoplamento do ácido borônico de arila.

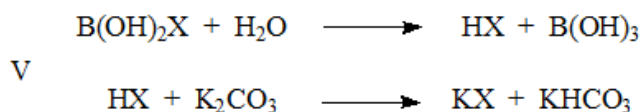
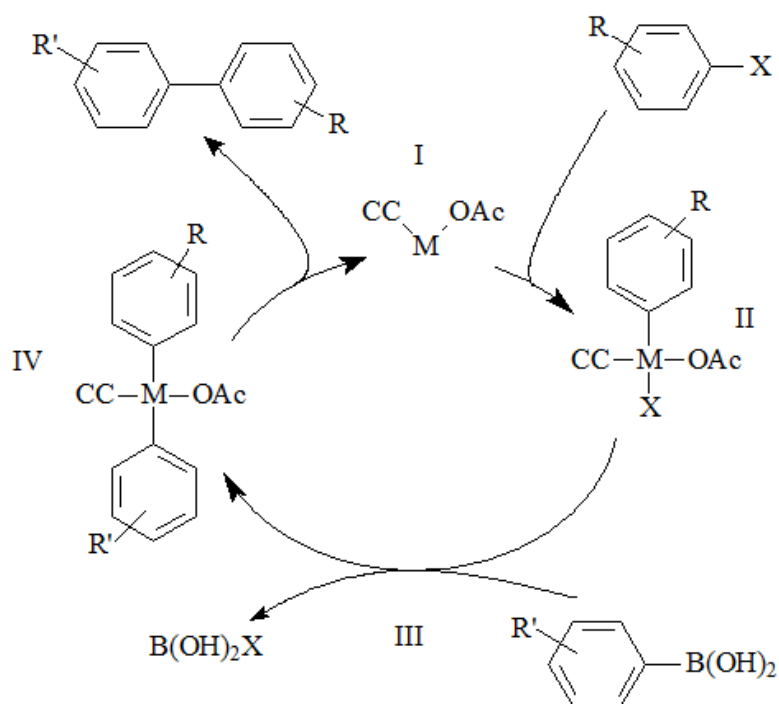


Figura 66 – Mecanismo proposto na literatura para o acoplamento de Suzuki adaptado à reação utilizada, e a formação de sais a partir de subprodutos deste mecanismo.

Após observar que a condição de 1 h a 30 °C utilizando como solvente H₂O/DMF é a condição mais adequada para um rendimento alto em condições mais brandas possíveis, estas condições foram replicadas, apenas variando o substrato para observar o comportamento e reatividade do catalisador celulósico. Foi observado que a utilização de iodo como haleto, o rendimento foi de 100 % (**Tabela 18, entrada 1**), todavia utilizando cloro como haleto, mesmo com ativadores no grupo fenila, foi obtido baixos rendimentos (**Tabela 18, entrada 2**). Utilizando grupos retiradores de elétrons foi observado uma conversão total do brometo de arila (**Tabela 18, entradas 4 e 5**), assim como grupos doadores de elétrons diminuem a reatividade gerando rendimentos mais baixos, sendo observado também que o catalisador é sensível ao impedimento estérico causado pelo substrato (**Tabela 18, entradas 6 a 8**). Para

verificar a reatividade do catalisador frente ao impedimento estérico do substrato foram utilizadas condições menos brandas, aumentando a temperatura para 80 °C (**Tabela 18, entradas 9 a 12**). Comparando a **entrada 8 e 9 da Tabela 18**, foi observada novamente a influência positiva da temperatura no sistema. Todavia, quando foi utilizado tanto o haleto de arila quanto o ácido aril borônico com impedimento estérico, foi observado um decréscimo considerável no rendimento da reação, mesmo com o aumento de temperatura (**Tabela 18, entrada 10**). O uso de bromomesitileno resultou nos menores rendimentos, principalmente na presença do ácido 2-metilfenilborônico (**Tabela 18, entradas 11 e 12**), mostrando que o catalisador não resolve o problema de impedimento estérico do substrato, porém a reatividade em geral do catalisador atua como esperado de acordo com o ambiente eletrônico do substrato.

Tabela 18 – Variação do substrato nas reações de Suzuki com o catalisador de PdCC.^a

Entrada	Temperatura (°C)	X	R	R'	R-R' CG Rendimento (%)^b
1	30	I	H	4-OCH ₃	100
2	30	Cl	4-OCH ₃	H	2
3	30	CH ₂ Cl	H	4-OCH ₃	<1
4	30	Br	4-OCH ₃	H	100
5	30	Br	H ₃ CC=O	H	100
6	30	Br	4-CH ₃	H	79
7	30	Br	3-CH ₃	H	71
8	30	Br	2-CH	H	60
9	80	Br	2-CH ₃	H	100
10	80	Br	2-CH ₃	2-CH ₃	22
11	80	Br	2,4,6-CH ₃	H	14
12	80	Br	2,4,6-CH ₃	2-CH ₃	1

^a Condição das reações: 0,5 mmol de haleto de arila, 0,7 mmol de ácido borônico de arila, 1,5 mmol de K₂CO₃, 0,5 % de PdCC, 3 mL de H₂O/DMF (1:1), 1 h de reação e sob atmosfera de Argônio.

^b Rendimento de CG baseado no haleto de arila.

As reações de reciclo foram realizadas de tal forma que, após o final da reação, a mesma foi extraída três vezes com 2 mL de hexano e posteriormente removida. Os substratos foram repostos e a reação prosseguiu sob as mesmas condições. Foi observado primeiramente que os rendimentos das reações A-0 e B-0, reações similares à reação da **entrada 8** da **Tabela 17**, foram inferiores. Este ponto pode ser relacionado ao modo de extração, em que no primeiro caso (**Tabela 17, Entrada 8**) a fase orgânica foi extraída uma única vez com diclorometano, o qual extrai inclusive o DMF da fase aquosa, ao contrário do hexano, que não separa o DMF da água e possivelmente não extrai totalmente a bifênica do meio reacional, mesmo com três extrações. Pode-se observar também que a reação A-0 (**Tabela 19, entrada 1**), que ficou estacionária por 2 semanas, houve um aumento do rendimento do homo-acoplamento do ácido borônico. Todavia foi observado que o reciclo desta reação (**Tabela 19, entrada 2**) foi muito baixo. No reciclo B, realizado em sequência, (**Tabela 19, entradas 3 a 5**), pode-se observar uma queda brusca no primeiro reciclo, e um rendimento muito baixo. Portanto não é possível reciclar o catalisador PdCC na reação de acoplamento em questão.

Tabela 19 – Reações de reciclo utilizando o catalisador de PdCC.^a

Entrada	Reciclo	R-R' CG	R'-R' CG
		Rendimento (%) ^b	Rendimento (%)
1	A-0 ^c	82	1
2	A-1 ^c	3	<1
3	B-0 ^d	70	<1
4	B-1 ^d	21 ^e	<1
5	B-2 ^d	3	<1

^a Condição das reações: 0,5 mmol de bromobenzeno, 0,7 mmol de Ácido 4-metóxfenilborônico, 1,5 mmol de K₂CO₃, 0,5 % de catalisador, 3 mL de solvente, 1 h de reação em atmosfera de Argônio.

^b Rendimento de CG baseado no bromobenzeno.

^c Reciclo A foi realizado após duas semanas de repouso da reação.

^d Reciclo B foi realizado em sequência.

^e O resultado foi a média de duas análises de CG.

Foi realizada análise de EA-PAI nas amostras da primeira reação e dos reciclos, tanto da fase aquosa quanto da fase orgânica para observar se o íon paládio lixiviou para solução. Entretanto não foi observada a presença do íon em solução em nenhum dos casos. Conclui-se que após a reação os átomos metálicos reduzidos de paládio se agregam em partículas, perdendo sua atividade catalítica. Portanto a matriz celulósica não atua como um suporte, e sim como um ligante do tipo X, de modo que esta matriz não pode ser considerada como heterogênea, apesar de sua insolubilidade no meio.

A **Tabela 19, entrada 1** evidencia que o tempo de repouso propiciou a formação do homoacoplamento do ácido borônico, uma reação secundária que ocorre, porém é cineticamente desfavorável frente à reação de acoplamento entre o haleto de arila e o ácido borônico. Baseado no mecanismo da **Figura 67**, que propõe a formação do subproduto de acoplamento entre os ácidos borônicos presentes no meio reacional. Havendo a entrada de um grupo OH^- na esfera de coordenação do metal representado na etapa I, posteriormente ocorre a inserção do ácido borônico com eliminação de ácido bórico, posteriormente com o mesmo mecanismo substituindo o ligante CC por uma hidroxila e inserção de um ácido borônico com eliminação de ácido bórico (etapa III). Posteriormente ocorre a eliminação redutiva formando o produto de homoacoplamento e reduzindo o metal para seu estado metálico. Como esta reação cineticamente é mais lenta e ocorre numa taxa menor que o acoplamento de Suzuki, neste meio tempo os átomos se agregam e perdem sua atividade catalítica. Essa observação corrobora o fato dos acetatos produzirem uma quantidade maior de subprodutos de homoacoplamento observado anteriormente (**Tabela 17, entradas 2,3,11 e 12**), de modo que o fenômeno pode ser explicado pela labilidade dos ligantes presentes (CC^- e OAc^-) frente à hidroxila.

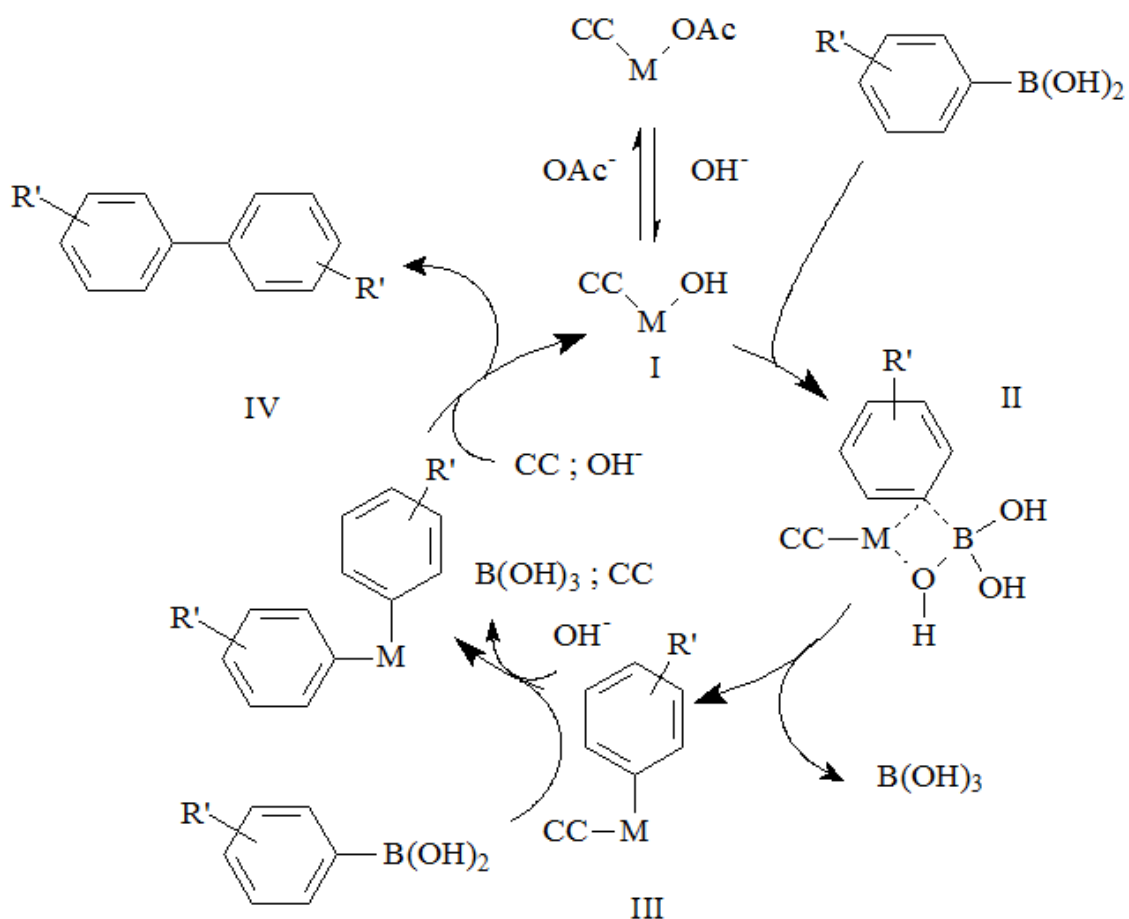


Figura 67 – Mecanismo proposto para a reação de homoacoplamento dos ácidos borônicos aplicado nas reações realizadas.

3.3.2.2 – Reações de acoplamento C-C utilizando Ni

O catalisador celulósico de níquel também foi utilizado para realizar reações de acoplamento. Primeiramente foi realizado um teste com 6 h de reação na ausência de ligantes, porém não foi observada a formação de produto de acoplamento. Com base neste resultado preliminar, a reação foi realizada em um tempo maior, na presença de trifenilfosfina como ligante.

Os dados para as reações utilizando níquel estão expostos na **Tabela 20**. Para observar o comportamento do catalisador foi utilizado dois solventes com polaridades diferentes, baseados no estudo anterior com o catalisador celulósico de Pd (**Tabela 20, entradas 1 e 2**). Foi observado que foi formado o produto de acoplamento, porém utilizando o solvente dioxano, obteve-se um

rendimento abaixo de 10 %, entretanto em tolueno a reação atingiu 40 % de rendimento. Foi observado também que o Ni gera uma quantidade maior de produtos de homoacoplamentos em relação à quantidade de acoplamento cruzado. Para comparar se havia efeito da matriz celulósica foi realizada reações nas mesmas condições utilizando Ni(OAc)₂ como catalisador (**Tabela 20, entradas 3 e 4**). Foi observado que praticamente não ocorreu reação, obtendo-se rendimentos ínfimos. Portanto, é evidenciado novamente que a matriz de celulose desempenha uma função durante a reação entre os substratos. Também foi observado que a proporção de homoacoplamento em função do produto de acoplamento cruzado é maior no acetato metálico, evidenciando que a matriz celulósica diminui as reações de homo acoplamento, provavelmente por que a maior eletronegatividade da celulose modificada contribui na etapa de adição oxidativa do haleto de arila de modo a preferenciar a formação do produto de acoplamento cruzado. O comportamento do Ni é inverso ao de Pd frente à polaridade do solvente em função da menor labilidade do Ni, logo quanto menos coordenante for o solvente, maior é a probabilidade de ocorrer a etapa de adição oxidativa.

Tabela 20 – Resultado das reações de acoplamento de Suzuki utilizando níquel como catalisador.^a

Entrada	Catalisador	Solvente	R-R' CG	R'-R' CG
			Rendimento (%) ^b	Rendimento (%) ^c
1	Ni(OAc)(CC)	Dioxano	5	<1
2	Ni(OAc)(CC)	Tolueno	40	5
3	Ni(OAc) ₂	Dioxano	<1	Traços
4	Ni(OAc) ₂	Tolueno	2	1

^a Condições da reação: 1,0 mmol de 4-bromoanisol, 1,2 mmol de ácido fenilborônico, 2,0 mmol de K₂CO₃, 1,0 % de catalisador, 4,0 mol% de trifenilfosfina, 3 mL de solvente, a 130 °C, 24 h de reação e sob atmosfera de argônio.

^b Rendimento de CG baseado no haleto de arila.

^c Rendimento do homo acoplamento do ácido borônico de arila.

As análises de EA-PAI do níquel também mostraram que não há lixiviação do níquel para solução. Portanto durante os mecanismos reacionais,

os quais são semelhantes ao apresentado para o Pd (**Figura 66 e 67**), quando o níquel é reduzido para o estado de oxidação zero, o agregamento dos átomos é mais rápido que os átomos de paládio, ocorrendo na menor atividade do níquel frente ao paládio.

3.3.2.3 – Reações de acoplamento C-O e C-N utilizando Cu

Os catalisadores celulósicos análogos de cobre foram testados, porém em reação de acoplamento envolvendo heteroátomos, utilizando o substrato como solvente.

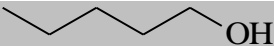
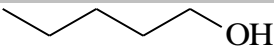
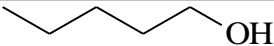
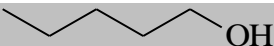
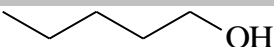

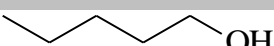
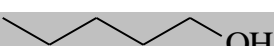
Primeiramente foi observado, se era necessária a presença de ligantes. Para tal, foi realizada duas reações testes utilizando metanol como reagente/solvente por apenas 6 h de reação (**Tabela 21, entradas 1 e 2**). Foi observado que, apesar dos rendimentos continuarem baixos, na presença do ligante o rendimento dobrava. Posteriormente, foi realizada outra carga de testes para verificar a atividade do ligante na reação, utilizando desta vez 1-pentanol como reagente/solvente, com um maior tempo reacional para obter rendimentos maiores (**Tabela 21, entradas 3 e 4**). Foi observado que os rendimentos foram maiores, entretanto ainda baixos. Foi evidenciado que na presença de ligantes a reação é mais efetiva. Também foi observado nesse caso a eterificação do álcool, formando no caso o éter amílico, com rendimentos consideravelmente altos, todavia esperados, em função do excesso de álcool na reação. Para observar o efeito do tamanho da cadeia do álcool, foi realizada uma reação com metanol em 24 h na presença de ligantes (**Tabela 21, entrada 5**), e surpreendentemente o resultado foi semelhante ao obtido com 6 h de reação (**Tabela 21, entrada 1**), de forma a supor que quanto maior a cadeia, mais favorecida é a reação e que o tempo não é um fator limitante para a reação. O produto de eterificação do metanol não foi observado em função da alta volatilidade do éter dimetílico. Para observar se o próprio álcool precisava ser utilizado como solvente foi realizada uma reação utilizando um pequeno excesso de 1-pentanol e tolueno como solvente (**Tabela 21 entrada 6**). É visível que quando o álcool entra em contato com os reagentes

sua cor altera mostrando sua sensibilidade frente aos reagentes, o que não reflete formação de produtos de acoplamento, mostrando que é necessário um excesso considerável de álcool para ocorrer a reação. Para observar a reatividade do sistema foi utilizado iodobenzeno, um haleto de arila mais reativo que o bromobenzeno, para reações de acoplamento (**Tabela 21, entrada 7**), surpreendentemente o resultado obtido foi de 100 % de rendimento com baixo rendimento de éter inclusive. Para verificar a efetividade da matriz celulósica na reação, uma reação foi feita utilizando como catalisador o $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (**Tabela 21, entrada 8**). Foi obtido um rendimento levemente inferior quando comparado à sua reação análoga com o catalisador celulósico (**Tabela 21, entrada 3**), inclusive nos rendimentos relacionados à formação do éter, evidenciando que o catalisador celulósico é mais ativo. Foi também observado que o tempo e a temperatura são essenciais para um maior rendimento da reação (**Tabela 21, entradas 9 a 11**). Outra reação foi feita utilizando N-benzilmetilamina em excesso substituindo os álcoois, utilizando tolueno como solvente, entretanto não foi observada a formação de produtos, de modo que para a utilização deste catalisador de cobre na formação de ligações C-N são necessários mais estudos.

A análise de EA-PAI indicou que há lixiviação de íons Cu (II) para o meio reacional. A lixiviação do cobre era esperada em função da polaridade dos solventes utilizados e sua afinidade por ligantes contendo o grupo hidroxila. Neste caso, o CuCC não pode ser utilizado como um catalisador reutilizável.

Observando os resultados obtidos, principalmente os resultados de EA-PAI, pode ser concluído que a espécie ativa para as reações de acoplamento é o Cu^0 , com reatividade similar ao Pd ou Ni. A baixa atividade e independência do tempo observado em alguns casos é relacionada à maior tendência dos átomos de Cu^0 de se agregarem, perdendo sua atividade catalítica. A reação com iodobenzeno forneceu um bom rendimento provavelmente por que a espécie I^- é um ligando macio, possuindo afinidade com o íon $\text{Cu}(\text{II})$, promovendo a entrada dos grupos RO^- na esfera de coordenação do centro de cobre, ocasionando na posterior eliminação do produto de acoplamento, como ilustrado na **Figura 68**.

Tabela 21 – Reações de acoplamento de um haleto de arila com um hetero átomo na presença do CuCC.^a

Entrada	R-OH	R-R' CG Rendimento (%) ^h	R-O-R CG Rendimento (%) ⁱ
1 ^d	—OH	6	-
2 ^{b,d}	—OH	3	-
3		11	8
4 ^b		7	7
5	—OH	6	-
6 ^e		<1	-
7 ^f		100	<1
8 ^c		7	2
9 ^{d,g}		<1	6
10 ^d		4	6
11 ^{d,f}		81	<1

^a Condições reacionais: 1,0 mmol de bromobenzeno, 1 mL de álcool, 2,0 mmol de Cs₂CO₃, 5,0 mol% de fenantrolina, 1,0 mmol de CuCC, 24 h a 130 °C, sob atmosfera de Argônio.

^b Sem fenantrolina.

^c Com Cu(OAc)₂.

^d 6 horas de reação.

^e Realizado com 1,4 mmol de 1-pentanol e 1 mL de tolueno como solvente.

^f Com iodobenzeno.

^g Reação realizada a 60 °C.

^h Rendimento de CG baseado no haleto de arila.

ⁱ Rendimento de eterificação dos álcoois.

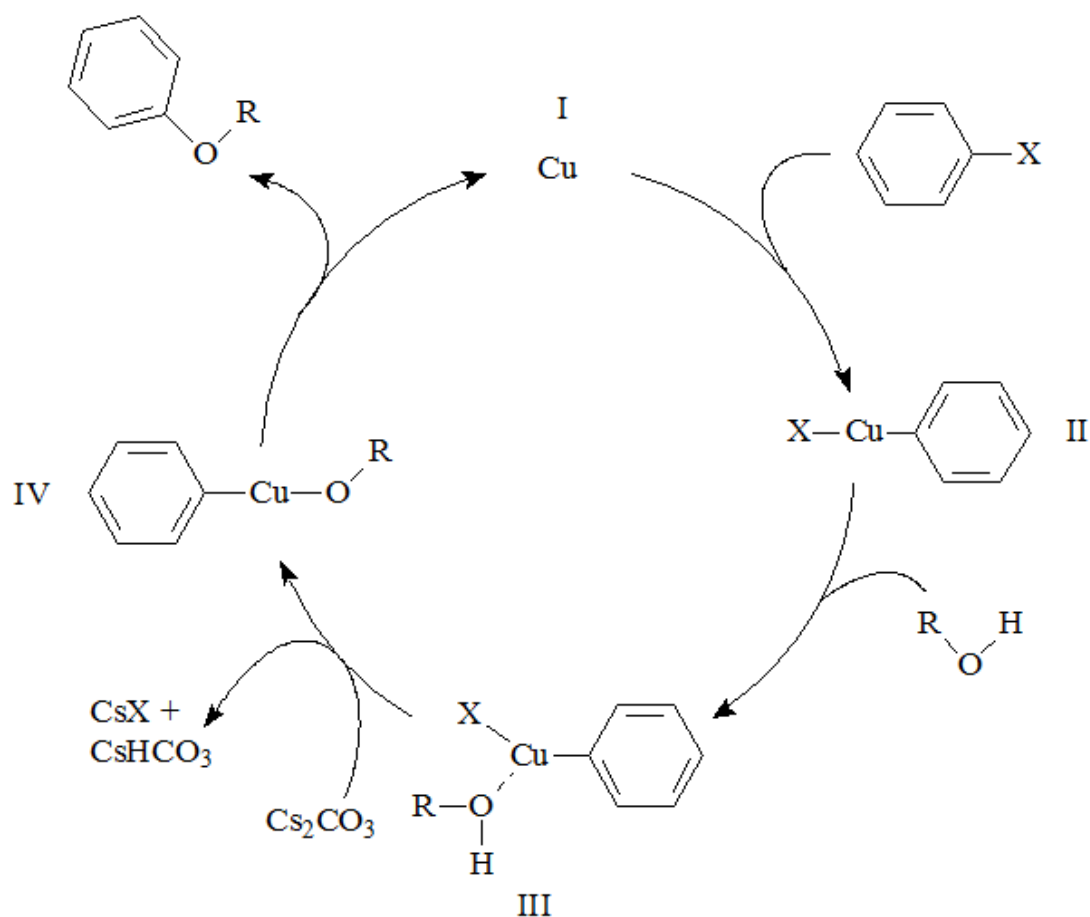


Figura 68 – Mecanismo para a reação de acoplamento de heteroátomos utilizando centro metálico de cobre.

Também foi observado que a reação de eterificação ocorre na presença da espécie Cu^{2+} em função da coordenação dos álcoois no centro de cobre. Posteriormente, o grupo acetato coordenado atua como uma base transformando os álcoois coordenados em alcóxidos mantidos na esfera de coordenação do cobre, agora como um ligante do tipo X, o qual realiza um ataque nucleófilo em outro álcool coordenado ao centro metálico, formando o éter. Pode também ser observado que a reação utilizando o ligante CC mostrou maior atividade se comparado com a reação que este estava ausente (**Tabela 21, entradas 3 e 8**). Em função da afinidade eletrônica, íons Cu (II) são mais estáveis na presença do ligante CC, promovendo as reações de eterificação. A proposta catalítica discutida pode ser observada na **Figura 69**.

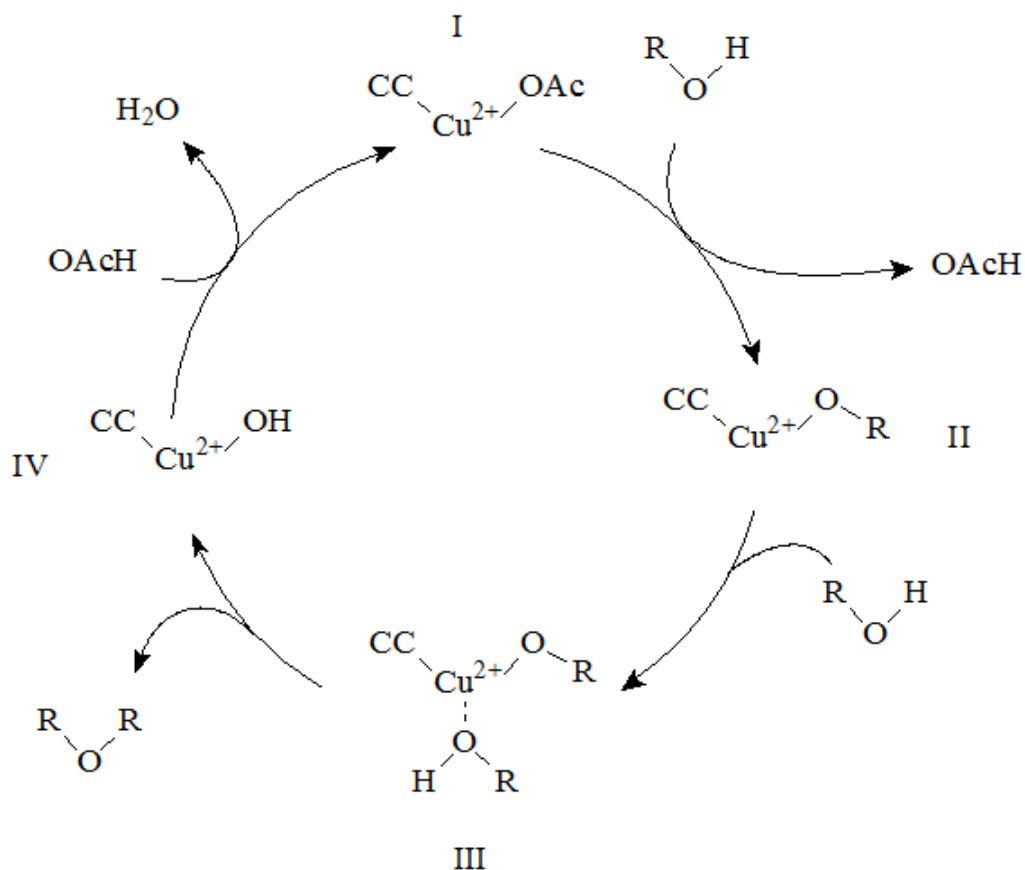


Figura 69 – Ciclo catalítico proposto para a eterificação dos álcoois na presença de um centro metálico de cobre.

3.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais

3.4.1 – Análise de formol utilizando o Reagente de Schiff na matriz celulósica

3.4.1.1 – Análise de produtos comerciais utilizando a fita impregnada

Para impregnar 100 papéis de 2x2 cm² foi utilizado 13 mL do Reagente de Schiff. Ao final do processo de impregnação os papéis permaneceram com a cor original branca.

A reatividade e os mecanismos do reagente de Schiff frente à aldeídos é conhecida na literatura.¹¹⁰ O reagente de Schiff é incolor e na presença de aldeídos ele forma um aduto que gera cor azul-violácea quando menos concentrado e roxo intenso quando maior a concentração de formol. Na ausência de formol este não gera cor, entretanto sua decomposição, a qual ocorre principalmente por arraste, faz com que o reagente de Schiff volte ao seu precursor original, a *p*-rosanilina, a qual é um corante que apresenta uma cor rosa avermelhada. Esta decomposição do reagente de Schiff gera cor, o que leva a falsos positivos, porém a formação de cor roxa ou violácea é indicativa de aldeídos. Mais detalhes do comportamento do reagente de Schiff, inclusive em matrizes sólidas estão descritos na literatura.¹⁰⁸

Para exemplificar as cores, em questão, pode-se observar a **Figura 70**, em que o frasco **a** contém a *p*-rosanilina, o frasco **b** contém uma mistura de cores de adutos cromóforos derivados do Reagente de Schiff misturado com *p*-rosanilina, no frasco **c**, há apenas adutos cromóforos derivados do Reagente de Schiff e no frasco **d** há adutos cromóforos derivados do Reagente de Schiff em grande concentração. É importante observar estes padrões de cores, pois, quando um teste esta isento de formol, nenhuma cor é gerada, entretanto, mediante a degradação do Reagente de Schiff *in loco*, a cor rosácea é observada. Quando uma amostra possui formol, geralmente é formada uma cor levemente roxa, semelhante ao frasco **b** da **Figura 72**, sendo muito alta a concentração de formol, a cor da *p*-rosanilina torna-se pouco perceptível formando cores tendendo à cor do frasco **d** da **Figura 72**.

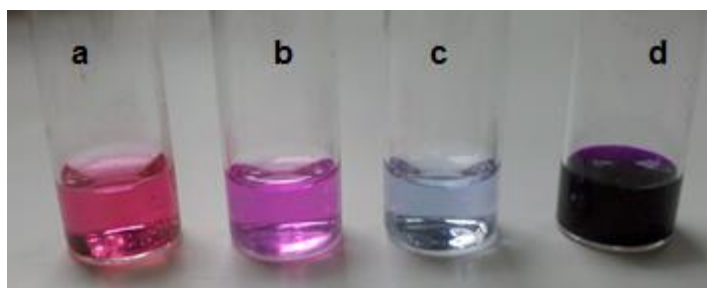


Figura 70 – Cores das substâncias puras e cores formadas da mistura de cromóforos e da diferença de concentrações dos mesmos, onde: **(a)** *p*-rosanilina; **(b)** uma mistura de *p*-rosanilina e seu análogo aminosulfonado; **(c)** o análogo aminosulfonado; e **(d)** análogo aminosulfonado em maior concentração. Note que a cor de **b** corresponde a mistura de **a** e **c**.^{102,108}

3.4.1.2 – Análise de produtos lácteos comerciais utilizando a fita impregnada

Os testes com as soluções água/formol podem ser vistos na **Figura 71**. Pode-se observar que na amostra ausente de formol não foi formada cor, a amostra com 0,1 % também não foi observada cor, possivelmente em função da estabilidade do formol em solução aquosa. Com concentração de 0,5 % é possível notar uma cor violácea, a qual fica mais intensa com 1 %. Com 5 % a cor fica mais intensa em relação à amostra menos concentrada, entretanto acima de 5 % não há distinção das cores. O papel impregnado é mais sensível às concentrações mais baixas, podendo realizar uma distinção entre concentrações, porém sendo impossibilitado fazer isso com amostras mais concentradas, exceto se lidar com diluições da mesma.

Nos testes com xampu e detergente, **Figuras 72 e 73** respectivamente, obtiveram resultados semelhantes. Em ambas, quando isentas de formol, não há a formação de cor violácea, entretanto há a formação de cor rosácea. A cor rosácea formada advém da *p*-rosanilina, a qual é formada pela migração do reagente de Schiff pela amostra, as quais são mais viscosas que a água. O acontecimento é de fato uma cromatografia, em que os compostos do reagente de Schiff se separam quando este migra pelo líquido viscoso, decompondo-o e reformando a *p*-rosanilina, a qual fornece a cor rosácea. Nas amostras com 0,1 % é possível ver uma tonalidade violeta, porém é pouco distinto. Nas amostras de 0,5 % já é distinta a cor violácea formada. Com 1 % já fica difícil a distinção entre as amostras. Entretanto o teste mostrou-se eficaz para demonstrar a reatividade do reagente de Schiff suportado na matriz celulósica.

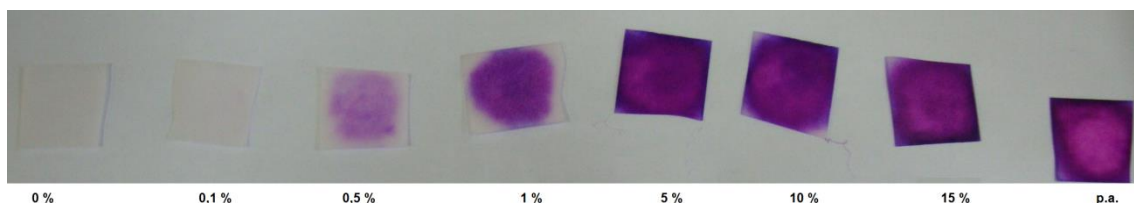


Figura 71 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções água/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.

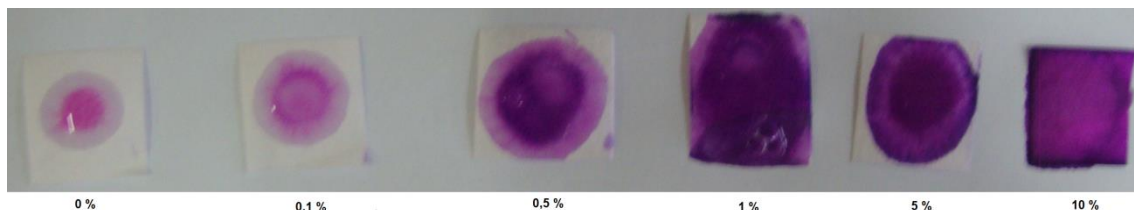


Figura 72 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções detergente/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.

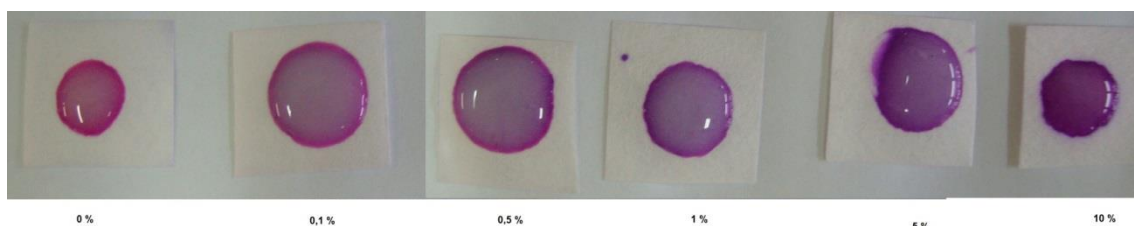


Figura 73 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções xampú/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.

No teste com condicionador, ilustrado nas **Figuras 74 e 75**, em função do seu aspecto de gel, de baixíssima fluidez, não é adequado aplicá-lo na forma de gota, sendo o mais adequado um espalhamento com cotonete. Entretanto foi realizado o teste com as soluções sem modificação, (**Figura 74**) e com adição de uma gota de água, (**Figura 75**) para facilitar a difusão da amostra no papel. Com a adição de água fica mais fácil a visualização dos resultados. O comportamento é semelhante ao dos outros produtos anteriormente observados.

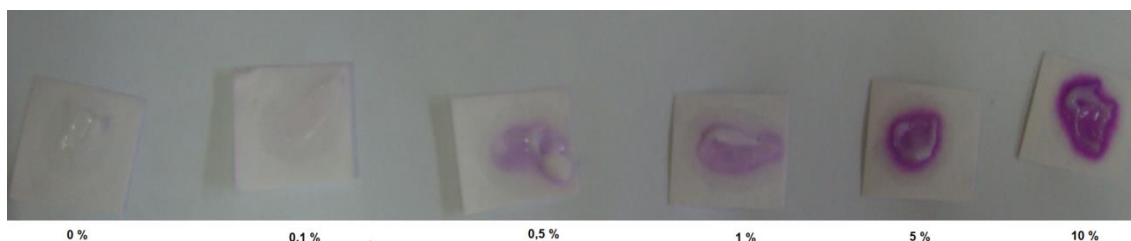


Figura 74 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções condicionador/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.

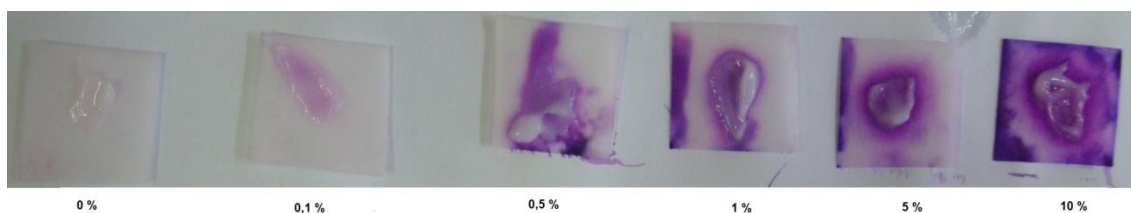


Figura 75 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções condicionador/formol, com adição de água, em diferentes concentrações de formol em %v/v.

As amostras de leite formaram as cores mais intensas, sendo a amostra mais ilustrativa para mostrar a atividade do material indicador (**Figura 76**). Na ausência de formol é formada com clareza a cor vermelho rosácea da *p*-rosanilina. Com apenas 0,1 % de formol observada a formação de uma cor violácea distinta, relativa ao aduto de Schiff com o formaldeído. A análise é ideal para detectar formol no leite de forma qualitativa, porém a intensidade de cor forte mesmo em baixas concentrações não permite inferir sobre a quantidade de formol presente, mas apenas se há ou não contaminação.

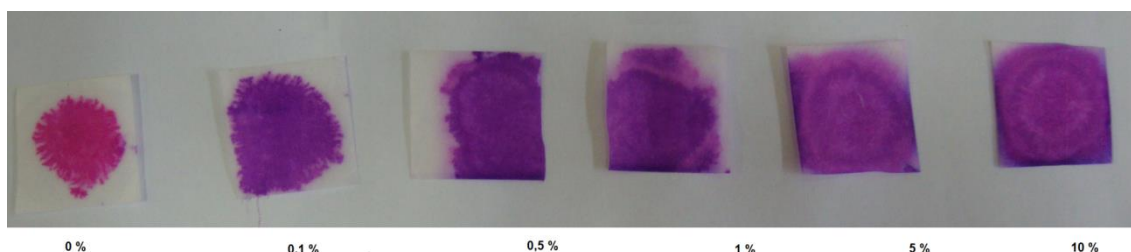


Figura 76 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v.

Para observar a estabilidade do reagente na matriz celulósica foram estocados papéis impregnados sob refrigeração por 4 meses. Este foi submetido ao mesmo teste comparado com as fitas indicadoras de 1 dia. O resultado pode ser observado na **Figura 77**. Pode-se observar que neste tempo o reagente perdeu atividade, porém não totalmente.

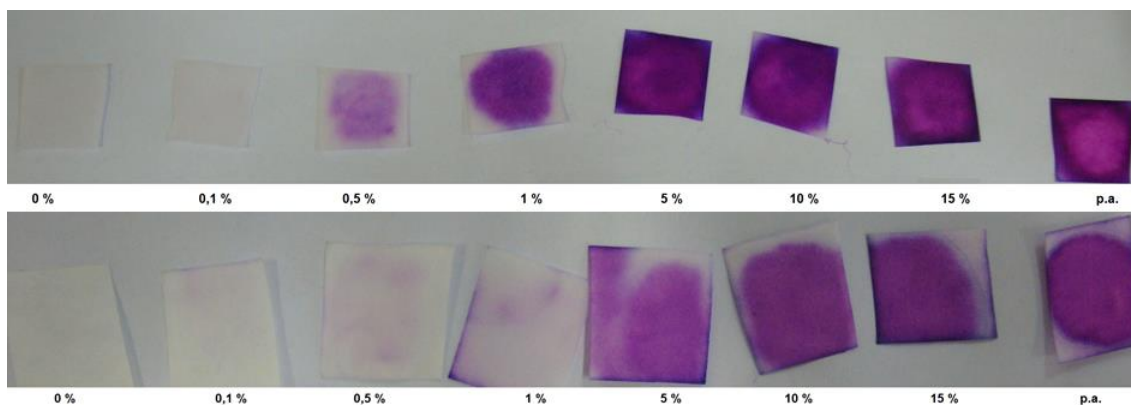


Figura 77 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções água/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Acima fitas indicadoras com 1 dia de confecção, abaixo fitas indicadoras com 4 meses de confecção.

Sendo observado, que amostras contendo leite são mais adequadas para o teste, em função da intensa coloração das amostras, aprofundou-se os testes para averiguar a sensibilidade e robustez do método. Para tal, foram avaliados diversos laticínios, tais como o leite integral, leite desnatado, leite achocolatado, bebida láctea de frutas. Neste teste, sob uma mesma fita, em uma extremidade foi pingado o padrão, isento de formol, e na outra extremidade o padrão com quantidade conhecida de formol. Foram utilizadas contaminações de formol de 0,01, 0,1 e 1 % (v/v).

Nas amostras de leite integral, que podem ser observadas na **Figura 78**, como esperado, observa-se claramente a diferença entre uma amostra contaminada e não contaminada com formol. Surpreendentemente, a contaminação com 0,01 % de formol apresenta cor claramente distinta do leite

isento de formol. Essa amostra indica que um padrão colorimétrico pode ser adicionado à análise em prol de aferições de resultados.

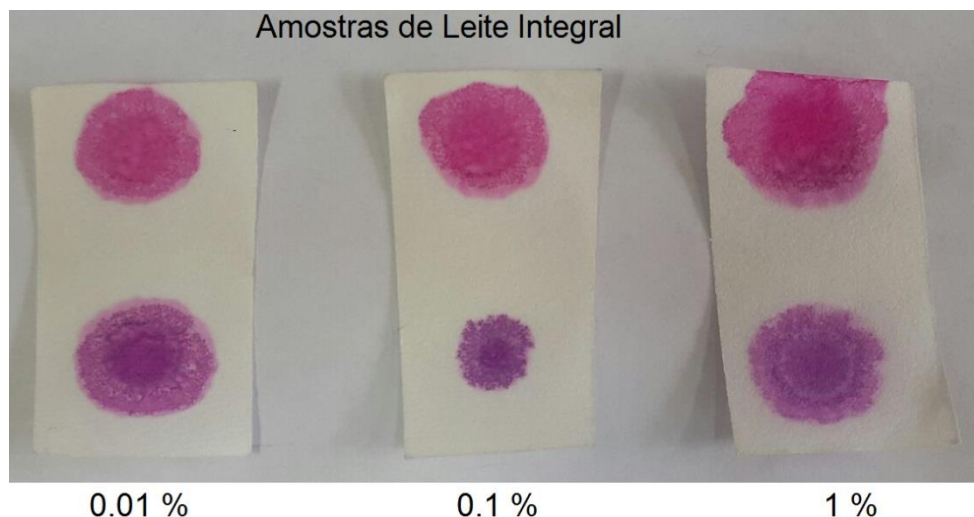


Figura 78 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite integral/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.

Nas amostras de leite desnatado (**Figura 79**), observa-se o mesmo comportamento do leite integral, mostrando que não há diferença significativa entre os produtos em relação ao teste de detecção de formol em questão. É visível também a diferença de cores na presença e ausência de formol, mesmo à concentração de 0,01 %.

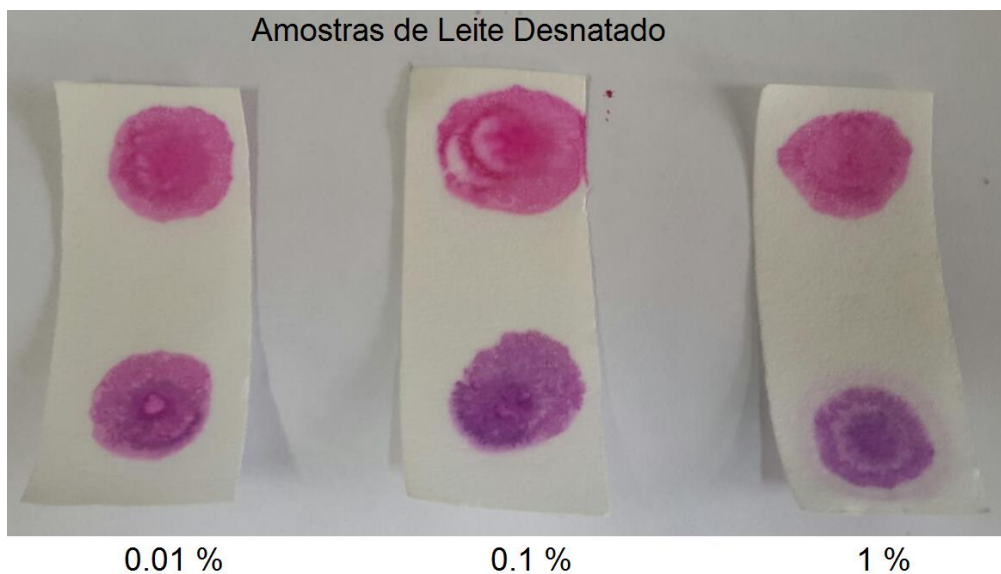


Figura 79 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite desnatado/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.

Nas amostras de leite achocolatado, na **Figura 80**, o resultado colorimétrico de mostra mais discreto em relação aos testes anteriores. Ainda é possível observar as cores características das amostras de leite, entretanto com um desfalecimento das cores. É importante salientar que a amostra de achocolatado possui cor marrom escura, que gera a mancha central no meio das manchas. Felizmente é possível observar as cores relativas à resposta do teste nas bordas da mancha marrom, em que é possível, observar claramente a diferença de cores nas amostras de 0,1 e 1 %, entretanto a amostra de 0,01 % ficou levemente perceptível, não sendo adequado então, demandando um padrão para que haja uma clara distinção entre as cores da amostra isenta e contaminada.

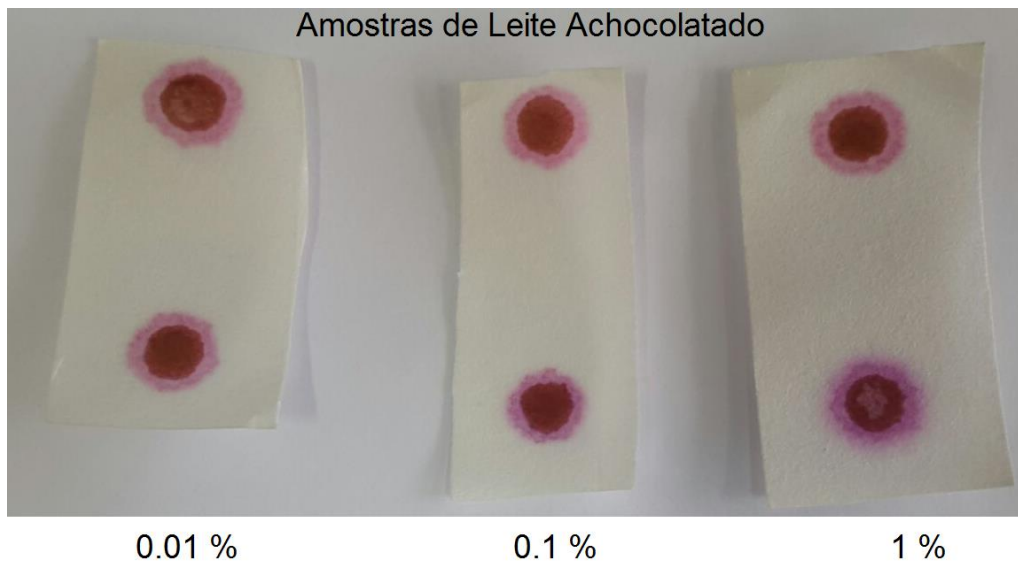


Figura 80 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções leite achocolatado/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.

Nas amostras de bebida láctea de frutas, que podem ser vistas na **Figura 81**, observa-se um padrão semelhante ao exposto no caso do leite achocolatado, em que a bebida láctea de frutas possui uma tonalidade laranja, que da origem à mancha laranja central observada nas fitas. Entretanto, ao contrário do exemplo anterior, a distinção entre as cores de amostras não contaminadas e contaminadas é perceptível, formando claramente uma cor roxa nas amostras contaminadas, mesmo a 0,01 %, sendo distinguível do padrão isento de formol de coloração rosácea.

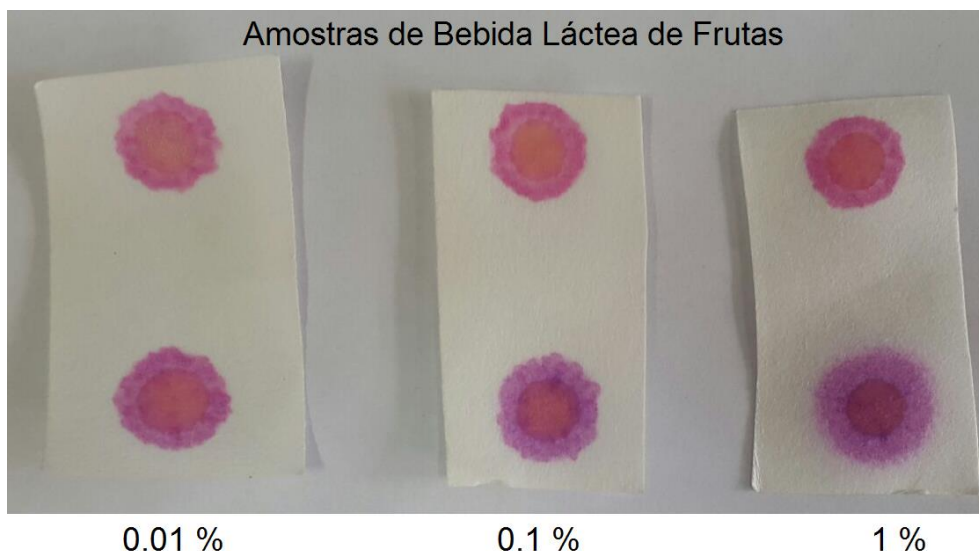


Figura 81 – Matriz celulósica impregnada com o reagente de Schiff testada com soluções bebida láctea de frutas/formol em diferentes concentrações de formol em %v/v. Na extremidade superior encontra-se os padrões isentos de formol, e nas extremidades inferiores das fitas as amostras contaminadas com formol em diferentes concentrações.

O reagente impregnado em matriz celulósica se mostrou eficiente para como indicador de formol em diferentes tipos de amostra e também uma estabilidade considerável quando bem estocado, considerando a instabilidade do reagente de Schiff. É importante salientar que, no teste dos laticínios, até mesmos produtos com fortes cores, como o leite achocolatado, podem ser analisados pelo método colorimétrico, principalmente se auxiliado por meio de padrões colorimétricos.

3.4.1.3 – Análise de formol no ar utilizando a fita impregnada

Na caixa de referência, isenta de formol, o papel permaneceu sem alterações durante uma semana, entretanto a exposição direta à luz do sol degrada o reagente de Schiff formando a cor rosácea da *p*-rosanilina, gerando um falso positivo. Na presença das quantidades testadas de formol (1 a 100 ppm), todas geraram a cor violácea na matriz em questões de horas.

Na **Figura 82** pode-se observar uma fita após 3 dias em uma caixa ausente de formol e outra no mesmo período exposta a uma atmosfera contendo solução de formol 37 %. Frente à solução concentrada de formol a formação de cor foi quase instantânea, recobrendo toda a superfície, ao passo que não houve alteração da fita com ausência de formol. Este resultado indica que o papel impregnado pode ser utilizado não só como um indicador, mas sim como um adsorvente de formol no ar, considerando que quando o aduto é formado permanece suportado na matriz celulósica.



Figura 82 – Fita utilizada para detecção de formol no ar, na ausência de formol (esq.) e na presença de formol (dir.) após três dias de teste.

3.4.2 – Aplicação do programa de celular nas análises de detecção de formol

Para auxiliar na interpretação dos dados acerca da análise colorimétrica, que realiza a leitura da amostra fornecendo um laudo sobre se há, ou não, formol na amostra. O aplicativo foi desenvolvido visando a análise de leite, principalmente por este ser um produto vastamente consumido diariamente e sua contaminação ser preocupante, assim como sua resposta colorimétrica ao teste empregado. O aplicativo de celular captura uma imagem por meio da câmera, ou utiliza uma imagem da memória. Após a seleção da imagem, seleciona-se o local de análise e imediatamente é gerado um laudo acerca da presença de formol na amostra, que pode ser salvo.

O aplicativo foi calibrado para detectar concentrações de formol no leite em concentrações de 0,01 %, após o emprego do método colorimétrico da fita indicadora de formol. O aplicativo é experimental, e se encontra na sua primeira versão, sendo denominado como H2CO. Os laudos gerados pelo aplicativo em uma amostra isenta e outra amostra contendo formol, pode ser visto na **Figura 83**.



Figura 83 – Laudos gerados pela análise do aplicativo H2CO de amostras de leite submetidas à fita indicadora de formol, onde, na esquerda encontra-se um laudo positivo para a presença de formol em uma amostra de leite contaminada e à direita encontra-se um laudo negativo para a presença de formol em uma amostra de leite.

Capítulo 4: Considerações Finais e Perspectivas

4.1 – Considerações finais

4.1.1 – Modificação de Produtos Obtidos a partir do Tratamento Térmico de Óleos Graxos Vegetais

Neste trabalho foram caracterizados biopolímeros obtidos a partir da polimerização térmica do óleo de soja refinado com e sem catalisadores, assim como alguns parâmetros reacionais também foram avaliados. Foi observado que o aumento do tempo em reações não catalisadas aumenta a viscosidade e a massa molecular média dos BPs, de modo que 4 h de reação é tempo suficiente para atingir aproximadamente uma massa molecular de 5.000 g/mol. Entretanto para a aplicação destes como veículos de tinta, maiores tempos reacionais são requeridos. O uso de catalisadores promove a decomposição dos grupos ésteres em reação, aumentando a viscosidade e massa molecular médio dos BPs em relação às reações não catalisadas. Tempos de 8 h, para reações catalisadas, degradam o material, apesar de manter alta viscosidade do BP, em função da presença de grupos ácidos carboxílicos formados. Foi observado que a viscosidade dos materiais não depende apenas da massa molecular das cadeias, e sim da composição das cadeias. Foi obtido polímeros com valores de M_n em torno de 5.000 a 10.000 g/mol.

Adicionalmente, os BP foram modificados por um processo de mistura mecânica com substâncias simples em quantidade de massa de 10 %, sem a necessidade de tratamentos térmicos. Estes novos materiais, os BPM, foram caracterizados como sendo carboxilatos formados a partir dos ésteres e ácidos carboxílicos presentes no BP, por meio de um tratamento cáustico. Então é formado um material baseado em carboxilatos, um “biopolímero” iônico ou saponáceo, mais precisamente um agregado macromolecular iônico derivado de óleos vegetais, o qual em torno dos íons é capaz de reter moléculas de água na sua esfera de coordenação fazendo com que o material se misture com a água formando um coloide, o qual naturalmente é afetado pelo aumento de temperatura. As interações cruzadas entre grupos oxigenados e os sítios catiônicos hidratados gera um enovelamento no material a nível intra e intermolecular que leva ao aumento da viscosidade do material. A substância

mais adequada para realizar o tratamento dos BPs é a água sanitária comercial. Este BPM mostrou um desempenho melhor para a confecção de tintas frente ao BP convencional.

Foi concluído que, a rigor esses materiais não podem ser tratados como polímeros, apesar de seus altos valores de massa molecular. Não é possível estabelecer uma unidade de repetição, onde não há controle da composição química dos produtos. Portanto a reação, comumente denominada polimerização térmica de óleos vegetais, nada mais é que uma reação de aumento de massa molecular promovida pelo aumento de temperatura, onde o material conhecido como biopolímero, na verdade é baseado não em cadeias poliméricas, mas sim em macromoléculas.

Por último, foi obtido um novo produto a partir da modificação de BP obtidos a partir da polimerização de óleos vegetais utilizando reagentes de baixo custo, o qual pode ser utilizado como veículo para tintas de impressão. As tintas obtidas a partir deste veículo utilizam menos materiais em sua composição e apresentam um desempenho melhor na sua aplicação. Também foi testado o uso de óleo residual para a confecção de BP e BPMs mostrando que este resíduo é viável como matéria prima para a confecção de veículos de tintas. O resíduo formado no sistema reacional na forma de bioóleo pode ser aproveitado para fornecer energia na forma de calor por meio de reações de combustão, atendendo os princípios de sustentabilidade.

4.1.2 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Preparação de Biodiesel de Soja e sua Estabilização Redutiva

Foram obtidos sais metálicos (Pd (II), Ni(II) e Sn(II), separadamente) ligados a uma matriz celulósica modificada contendo grupos carboxilatos no lugar dos álcoois primários, que, por meio das análises químicas se mostraram estáveis e insolúveis nas condições reacionais de uso. Estes materiais, foram utilizados como catalisadores para a produção e hidrogenação de biodiesel em

condições heterogêneas. Foi observado que os catalisadores contendo paládio e níquel se mostraram ativos para a hidrogenação parcial do biodiesel, em que o paládio obteve resultados similares ao níquel em condições reacionais mais brandas, gerando como produto principal cadeias monoinsaturadas de metil esterres. É importante ressaltar que ambos os catalisadores mostraram capacidade de reciclo de sete ciclos, sendo este o limite testado, sem perda significativa da atividade. O catalisador contendo estanho mostrou bom desempenho frente à obtenção de biodiesel em diferentes condições reacionais, entretanto seu resultado está aquém quando comparado a outros sais de estanho reportados na literatura. É possível concluir que uma metodologia utilizando catalisadores obtidos a partir de matérias primas renováveis foi obtido, os quais apresentam excelentes rendimentos, de modo a contribuir para o avanço da química sustentável, agregando valor à biomassa.

4.1.3 – Aplicação de Sistema Catalítico Metal/Celulose Carboxilada para Reações de Acoplamento de Suzuki e Formação de Ligação C-O

Foi realizada a oxidação na CM, e sua associação aos metais com atividade catalítica, Pd (II), Ni (II) e Cu (II), obtendo os respectivos complexos metálicos PdCC, NiCC e CuCC. O PdCC quando aplicado em reações de Suzuki, foi observado altos rendimentos em condições de temperatura e pressão ambientes, sendo inclusive possível de realizar as reações em meio aquoso, dispensando ou diminuindo a quantidade de solventes orgânicos. Tanto o PdCC quanto o NiCC apresentaram desempenho melhor que seus respectivos acetatos nas reações catalíticas gerando mais produtos e menos subprodutos. O CuCC gerou excelentes resultados catalíticos para a formação de ligações C-O utilizando o próprio reagente como solvente, no caso álcoois. A celulose carboxilada se mostrou como um excelente ligante para reações catalíticas de acoplamento, entretanto não se mostrou adequado para reações de reciclo, atuando como um ligante e não um suporte no caso das reações.

Apesar de não notada a possibilidade de reciclo dos catalisadores, o estudo estimula a possibilidade do uso de biomassa em reações de química fina.

4.1.4 – Utilização e Aplicação de Celulose como Suporte/Adsorvente do Reagente de Schiff para Detecção de Formol em Produtos Comerciais

O Reagente de Schiff foi suportado e estabilizado em papel filtro com sucesso. A fita impregnada com o reagente permite a identificação colorimétrica de formol em diversos produtos comerciais cosméticos e alimentícios em diferentes concentrações, inclusive abaixo de 1 % de formol nas amostras. Todos os produtos utilizados não geraram interferência na análise, e não foi necessário pré-tratamentos das amostras, confirmando sua robustez. É possível detectar formol no ar em quantidades de até 1 ppm utilizando a fita impregnada. A mais importante aplicação da fita impregnada é na detecção de formol em leites e derivados de leites, em que as cores podem ser distinguidas facilmente, observando-se contaminações de até 0,01 % de formol, podendo haver o auxílio de um padrão colorimétrico para a interpretação da análise. Foi desenvolvido um aplicativo de celular que auxilia na interpretação dos resultados colorimétricos da aplicação da fita impregnada na detecção de formol em leite, que possui limite de detecção de até 0,01 %. A fita impregnada se mostrou estável quando bem armazenado, e ela consome uma quantidade menor do Reagente de Schiff, quando comparado com testes aquosos. Conclui-se que foi desenvolvido um produto simples, baseado em materiais renováveis, que atende demandas da poluição, visando a saúde pública.

4.2 – Conclusões gerais

Diversos estudos foram realizados para contextualizar a aplicação da biomassa no meio científico ou no cotidiano. Produtos como os BPM e as

celuloses oxidadas, foram trabalhados de modo a ofertar novos produtos e possibilidades para a indústria, valendo-se de matérias primas renováveis. A fita indicadora, baseando-se em uma matriz derivada de vegetais, foi desenvolvida para atender demandas da população em prol da saúde pública. Diversas reações químicas, de importância comercial, foram desenvolvidas utilizando catalisadores a base de celulose, que mostraram ótimos resultados catalíticos, possibilitando uma possível aplicação destes catalisadores, baseados em tecnologias verdes, de serem utilizados em reações de larga escala.

Conclui-se que o objetivo proposto foi atendido, de modo a divulgar o uso de biomassa e aplica-la de diferentes formas visando os setores sociais e industriais, de modo a contribuir com o desenvolvimento sustentável da sociedade e os princípios da química verde.

4.3 – Perspectivas

- Caracterizar os bioóleos obtidos a partir do processo de polimerização de OV's e aplicar processos de modificação química, para transforma-los em solventes orgânicos.
- Estudar os processos de formação das macromoléculas durante o tratamento térmico de óleos vegetais.
- Confeccionar tintas a base do BPM e caracterizar as tintas com análises destinadas para tintas
- Realizar os testes de adsorvência de metais pesados em meio aquoso e orgânico utilizando os carboxilatos de celulose
- Aprofundar os estudos de eterificação envolvendo Cu (II) como catalisador
- Estender o uso do aplicativo de celular para as demais amostras que possam conter formol

Bibliografia

- [1] – Linthorst, J. A.; *Found. Chem.*, 12, **2010**, 55–68.
- [2] – Prado, A. G. S.; *Quim. Nova*, 26, 5, **2003**, 738-744.
- [3] – da Silva, F. M.; de Lacerda, P. S. B.; Junior, J. J.; *Quim. Nova*, 28, 1, **2005**, 103-110.
- [4] – United States Department of Agriculture; Economic Research Service. *Oil Crops Yearbook*. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov>, acessado em junho de **2014**.
- [5] – Martins, G. B. C.; *Rev. Virtual Quim.*, 5,1, **2013**, 119-120.
- [6] – Index Mundi. *Agricultural Production, Supply and Distribution*. Disponível em: <http://www.indexmundi.com/agriculture>, acessado em junho de **2014**.
- [7] – Sabesp. *Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp*. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf, acessado em outubro de **2013**.
- [8] – Ministério de Minas e Energia. *Sobre o Biodiesel*. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html, acessado em novembro de **2015**.
- [9] – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. *Dados Estatísticos Mensais*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em novembro de **2015**.
- [10] – Goldemberg, J.; Coelho, S. T.; Nastari, P. M.; Lucon, O.; *Biomass Bioenergy*, 26, **2004**, 301-304.
- [11] – Granstrom, M.; Dissertação acadêmica: *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*, Faculty of Science of the University of Helsinki, Helsinki-Finlândia, **2009**.

- [12] – Painel Florestal. *Panorama mundial do setor de celulose, papel e papelão*. Disponível em: <http://www.painelflorestal.com.br>, acessado em junho de **2014**.
- [13] – Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela: São Paulo, **1998**.
- [14] – Fazenda, J. M. R.; *Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia*, Abrafati, São Paulo, **1995**, 2^a ed. Vol 1.
- [15] – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, RDC nº482 de 23/09/**1999**.
- [16] – Blayo A.; Gandini A.; Le Nest J. F.; *Ind. Crops Prod.*, **2001**, 14, 155.
- [17] – Sabin, P.; Benjelloun-Mlayah, B; Delmas, M.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, 74, **1997**, 481.
- [18] – Jorge, N.; Soares, B. B. P., Lunardi, V. M.; Malacrida C. R.; *Quim. Nova*, 28, 6, **2005**, 947.
- [19] – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, *Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004*. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/>, acessado em junho de **2014**.
- [20] – Saguy, I. S.; Dana, D.; *J. Food Eng.*, 56, **2003**, 143–152.
- [21] – Vitrac, O.; Trystam, G.; Raoult-Wack, A.-L.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, **2000**, 529–538.
- [22] – Pinho, D. M. M.; Suarez, P. A. Z.; *Rev. Virtual Quim.*, 5,1, **2013**, 47-62.
- [23] – Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.*, 5,1, **2013**, 16-25.
- [24] – Lima, J. R.; Gonçalves, L. A. G.; *Quim. Nova*, 17, 5, **1994**, 392-396.
- [25] – Wang, C.; Erhan, S. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, 10, **1999**, 1211-1216.
- [26] – Liu, Z.; Erhan, S. Z.; *J. Polym. Environ.*, 18, **2010**, 243–249.

- [27] – Arca, M.; Sharma B. K.; Price, N. P. J.; Perez J. M.; Doll, K.M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 89, **2012**, 987–994.
- [28] – Hwang H.-S.; Doll, K. M.; Winkler-Moser, J. K.; Vermilion, K.; Liu, S. X.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90, **2013**, 825–834.
- [29] – Mello, V. M.; Tese de Doutorado: *Estudo dos Comportamentos Térmicos dos Triglicérides, Ácidos Graxos e Ésteres Metílicos: perfil reacional e mecanismos*. UnB- IQ, **2012**, Brasília DF.
- [30] – Maher, K. D.; Bressler, D. C.; *Bioresource Technology*, 98, **2007**, 2351-2368.
- [31] – Suarez, P.A.Z., Santos, A.L. F., Rodrigues, J.P., Alves, M. B.; *Quim. Nova*, 32, **2009**, 768-775.
- [32] – Kubátová, A.; Luo, Y.; Stávová, J.; Sadrameli S. M.; Aulich, T.; Kozliak, E.; Seames, W.; *Fuel*, 90, **2011**, 2599.
- [33] – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. *Biodiesel - Introdução*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em novembro de **2015**.
- [34] – Al-Zuhair, S., Jayaraman, K. V., Krishnan, S., Chan, W-H.; *Biochem.Eng. J.*, 30, **2006**, 212-217.
- [35] – Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., Pereira, P. A. D., De Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, **2005**, 1313-1330.
- [36] – Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C.; *Quim. Nova*, 32, 3, **2009**, 639-648.
- [37] – Lee, A. F., Wilson, K., *Catal. Today*, 242, **2014**, 3-18.
- [38] – Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

- [39] – Pinho, D. M. M. , Junior, V. O. S., Santos V. M. L. , Oliveira, M. C. S. , da Silva, M. T. , Piza, P. G. T. , Pinto, A. C. , Rezende, M. J. C. , Suarez, P. A. Z. , *Fuel*, 136, **2014**, 136-142.
- [40] – Abreu, F. R. , Lima, D. G. , Hamú, E. H. , Wolf, C. , Suarez, P. A. Z. , *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 209, **2004**, 29-33.
- [41] – Rodrigues, J. D., Cardoso, F. D., Lachter, E. R., Estevão, L. R. M., Lima, E., Nascimento, R. S. V., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, **2006**, 353-357.
- [42] – Fox, S. C., Li, B., Xu, D., Edgar, K. J., *Biomacromolecules*, 12 **2011**, 1956-1972.
- [43] – Editora Insumos. *Celulose Microcristalina ou, simplesmente, CMC*. Disponível em: <http://www.insumos.com.br>, acessado em junho de **2014**.
- [44] – Ma, M.-G.; Qing, S.-J.; Li, S.-M.; Zhu, J.-F.; Fu, L.-H.; Sun, R.-C.; *Carbohydrate Polymers*, 91, **2013**, 162-168.
- [45] – Li, S.-M.; Wang, Y.-W.; Ma, M.-G.; Zhu, J.-F.; Sun, R.-C.; Xu, F.; *Ind. Crops Prods.*, 43, **2013**, 751-756.
- [46] – University of Minnesota. *Appendix T: Nitrocellulose Manufacturing Process*. Disponível em: <http://www.umorepark.umn.edu>, acessado em junho de **2014**.
- [47] – Kodak. Disponível em: <http://motion.kodak.com>, acessado em junho de **2014**.
- [48] – Blanco, G. W.; *Ind. Eng. Chem.*, 18, 12, **1926**, 1257–1259.
- [49] – Lokensgard, E.; *Industrial Plastics: Theory and Application*, 5th ed., Delmar Cengage Learning, **2010**, pg. 437.
- [50] – Malm, C. J.; Tanghe L. J.; Laird, B. C.; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1, **1946**, 77–82.
- [51] – Brick Fetish. *The Wheel*. Disponível em: <http://brickfetish.com/timeline/1962b.html>, acessado em junho de **2014**.

- [52] – Crawford, R. R., Esmerian, O. K.; *J. Pharm. Sci.*, 60, 2, **1971**, 312-314.
- [53] – Chang, R. K.; Price, J.; Whitworth, C. W.; *Drug Develop. Ind. Pharm.*, 13, 6, **1987**, 1119-1135.
- [54] – Parsons, J. L.; *Ind. Eng. Chem.*, 20, 5, **1928**, 491-193.
- [55] – Kenyon, R.L.; Hasek, R. H.; Davy, L. G.; Broadbooks, K. J.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1, **1949**, 2-8.
- [56] – de Souza, M. V. N.; *Quim. Nov.*, 27, 2, **2004**, 287-292.
- [57] – Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A.; *Biomacromolecules*, 8, **2007**, 2485-2491.
- [58] – Varma, A.J.; Kulkarni, M.P.; *Polym. Deg. Stab.*, 77, **2002**, 25–27.
- [59] – Zhang, J.; Jiang, N.; Dang, Z.; Elder, T. J.; Ragauskas, A. J.; *Cellulose*, 15, **2008**, 489-496.
- [60] – Varmat, A. J.; Chavan, V. B.; *Polym. Deg. Stab*, 49, **1995**, 245-250.
- [61] – Sparks, D. L.; *Elements*, 1, **2005**, 193–197.
- [62] – Raikwar, M. K.; Kumar, P.; Singh, M.; Singh, A.; *Veterinary World*, 1, 1, **2008**, 28-30.
- [63] – Duruibe, J. O.; Ogwuegbu, M. O. C.; Egwurugwu, J. N.; *Int. J. Phys. Sci.*, 2, 5, **2007**, 112-118. ; McCally, M.; *Life Support: The Environment and Human Health*, Ed. MIT press, **2002**, Cap. 4.
- [64] – Schiewer, S.; Patil, S. B.; *J. Hazard. Mater.*, 157, **2008**, 8–17.
- [65] – Memon, J. R.; Memon, S. Q.; Bhangar, M.I.; Memon, G. Z.; El-Turki, A.; Hallam, K. R.; Allen, G. C.; *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 70, **2009**, 232–237.
- [66] – Memon, J. R.; Memon, S. Q.; Bhangar, M.I.; Memon, G. Z.; El-Turki, A.; Allen, G. C.; *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 66, **2008**, 260–265.

- [67] – Anwar, J.; Shafique, U.; Zaman, W.; Salman, M.; Dar, A.; Anwar, S.; *Bioresour. Technol.*, 101, **2010**, 1752–1755.
- [68] – Liang, S.; Guo, X.; Feng, N.; Tian, Q.; *J. Hazard. Mater.*, 174, **2010**, 756–762.
- [69] – Gurgel, L. V. A.; Dissertação de mestrado: *Merceirização e modificação química de celulose e bagaço de cana de açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV), Cu (II)*, UFOP, PROÁGUA, Ouro Preto – MG, **2007**.
- [70] – Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Org. Lett.*, 3, 19, **2001**, 3049-3051.
- [71] – Zim, D.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Letters*, 43, **2002**, 4009–4011.
- [72] – van Leeuwen, P. W. N. M.; *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, ed. Kluwer Academic Publishers, **2004**, cap. 13.
- [73] – Muñiz, K.; *Angew. Chem. Int.*, 48, **2009**, 2 – 14.
- [74] – Dupont, J.; *Química Organometálica: Elementos do bloco d*, ed. Bookman, **2005**, pg. 177.
- [75] – Rothenberg, G.; *Catalysis: Concepts and Green Applications*, ed. Wiley-VCH, **2008**, cap. 3.
- [76] – Zim, D.; Monteiro, A. L.; Dupont, J.; *Tetrahedron Letters*, 41, **2000**, 8199–8202.
- [77] – Martin, R.; Buchwald, S. L.; *Acc. Chem. Resear.*; 41, 11, **2008**, 1461-1473.
- [78] – Limberger, J.; Leal, B. C.; Back, D. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Adv. Synth. Catal.*, 354, **2012**, 1429 – 1436.
- [79] – Reddy, K. R.; Kumar, N. S.; Reddy, P. S.; Sreedhar, B.; Kantam, M. L.; *J. Mol. Cat. A*, 252, **2006**, 12-16.

- [80] – Jamwal, N.; Sodhi, R. K.; Gupta, P.; Paul, S.; *Int. J. Bio. Macromol.*; 49, **2011**, 930-935.
- [81] – Du, Q.; Li, Y.; *Beilstein J. Org. Chem*, 7, **2011**, 378-385.
- [82] – Khumbar, A.; Jadhav, S.; Kamble, S.; Rashinkar, G.; Salunkhe, R.; *Tetrahedron Letters*, 54, **2013**, 1331-1337.
- [83] – Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *Quim. Nova*, 21, 6, **1998**, 744-754.
- [84] – Arts, J. H. E.; Muijser, H.; Kuper, C. F.; Woutersen R. A.; *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 52, **2008**, 189–194.
- [85] – Zhang, L.; Steinmaus, C.; Eastmond, D. A.; Xin, X. K.; Smith, M. T.; *Mutation Research*, 681, **2009**, 150–168.
- [86] – Casanova, M.; Heck, H. d'A.; *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40, **2004**, 92–106.
- [87] – Duong, A.; Steinmaius, C.; McHale, C. M.; Vaughan, C. P.; Zhang, L.; *Mutation Research*, 728, **2011**, 118–138.
- [88] – Doi, T.; Kajimura, K.; Taguchi, S.; *Journal of Health Science*, 56, 1, **2010**, 116–122.
- [89] – Lefebvre, M-A.; Meuling, W.J.A.; Engel, R.; Coroama, M. C.; Pape, G. R. W.; Nohynek, G. J.; *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 63, **2012**, 171–176.
- [90] – Governo do Estado do Espírito Santo. *Nota técnica: Esclarecimento sobre o risco à saúde das substâncias ureia e formol e sua adição no leite*. Disponível em: <http://www.saude.es.gov.br>, acessado em junho de **2014**
- [91] – Wang, T.; Gao, X.; Tong, J.; Chen, L.; *Food Chemistry*, 131, **2012**, 1577–1582.
- [92] – Dales, R.; Liu, L.; Wheeler, A. J.; Gilbert, N. L.; *Canadian Medical Association Journal*, 179, 2, **2008**, 145-152.

- [93] – Bohm, M.; Salem, M. Z. M.; Srba, J.; *Journal of Hazardous Materials*, 221– 222, **2012**, 68– 79.
- [94] – Larsen, A.; Jentoft, N. A.; Greibrokk, T.; *The Science of the Total Environment*, 120, **1992**, 261-269.
- [95] – Cui, X.; Fang, G.; Jiang, L.; Wang, S.; *Analytica Chimica Acta*, 590, **2007**, 253–259.
- [96] – Mohamed, A. A.; Mubarak, A. T.; Marestani, Z. M. H.; Fawy, K. F.; *Talanta*, 74, **2008**, 578–585
- [97] – Oliveira, F. S.; Sousa, E. T.; Andrade, J. B.; *Talanta*, 73, **2007**, 561–566
- [98] – Mariano, S.; Wang, W.; Brunelle, G.; Bigay, Y.; Tran thi, T-H; *Procedia Engineering*, 5, **2010**, 1184–1187.
- [99] – Maruo, Y. Y.; Nakamura, J.; *Analytica Chimica Acta*, 702, **2011**, 247–253.
- [100] – Maruo, Y. Y.; Nakamura, J.; Uchiyama, M.; Higuchi, M.; Izumi, K.; *Sensors and Actuators B*, 129, **2008**, 544–550.
- [101] – Suarez, P. A. Z.; Martins, G. B. C.; INPI nº BR 10 2012 012197 2, **2012**.
- [102] – Martins, G. B. C.; Sucupira, R. R.; Suarez, P. A. Z.; *Revista Virtual de Quimica*, 7, 4, **2015**, 1508-1534.
- [103] – Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Oxford, **2008**.
- [104] – Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Coruch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª ed., Bookman, **2009**.
- [105] – Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.S.; *Introduction to spectroscopy*, 3ª ed., Thomson Learning, **2001**.)

- [106] – Kiang, N. Y.; *Space Science: The colour of plants on other*. Disponível em: <https://www.ebscohost.com/uploads/imported/thisTopic-dbTopic-1033.pdf>, acessado em novembro de **2015**.
- [107] – Tamura, Z.; Abe, S.; Ito, K.; Maeda, M.; *Analytical Sciences*, **1996**, 12, 927 - 930.
- [108] – Martins, G. B. C.; Dissertação de mestrado: *Desenvolvimento de uma metodologia portátil para análise de metanol em etanol e detecção de aldeídos visando a utilização em combustíveis e outros produtos comerciais*, UnB- IQ, **2012**, Brasília DF.
- [109] – Gibson, L. T.; Kerr, W. J.; Nordon, A.; Reglinski, J.; Robertson, C.; Turnbull L.; Watt, C. M.; Cheung, A.; Johnstone, W.; *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 623, 109-116.
- [110] – Robins, J. H.; Abrams, G. D.; Pincock, J. A.; *Can. J. Chem.*, **1980**, 58, 339-347.
- [111] – Bhattacharya, S. N.; *Analytica Chimica Acta*, **1954**, 11, 463-466.
- [112] – Montenegro, M. A.; Pereira, R. C.; Hofmann-Gatti, T.; Martins, G. B. C.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.*, 5,1, **2013**, 26-37.
- [113] – Mello, V. M.; Martins, G. B. C.; Suarez, P. A. Z.; Prêmio Abrafati-Petrobrás de Ciência em Tintas, 13º ed., *Obtenção de veículos para produção de tintas de impressão e bio-óleos para utilização como fonte de energia térmica a partir de óleos residuais e refinados*, **2011**.
- [114] – Mello, V. M.; Martins, G. B. C.; Montenegro, M. A.; Suarez, P. A. Z.; *Industrial Crops and Products*, 66, **2015**, 255-261.
- [115] – Carvalho, M. S.; Mendonça, M. A.; Pinho, D. M. M.; Resck, I. S.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 23, **2012**, 763-769.
- [116] – Oliveira, F. F. D.; dos Santos, M. R.; Lalli, P. M.; Schmidt, E. M.; Bakuzis, P.; Lapis, A. A.M.; Monteiro, A. L.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D.; *J. Org. Chem.*, 76, 24, **2011**, 10140-10147.

- [117] – Yang, S. L.; Xie, W. B.; Zhou, H.; Wu, C. Q.; Yang, Y. Q.; Niu, J. J.; Yang, W.; Xu, J. W.; *Tetrahedron*, 69, 16, **2013**, 3415-3418.
- [118] – Georgia, F. R.; Morales, R.; *Ind. Eng. Chem.*, 18, **1926**, 304-306.
- [119] – Odian, G.; *Principles of Polymerization*, Editora John Wiley & Sons, 4ª edição, **2004**, cap. 1-4, pg 19.
- [120] – Carvalho, G.; *Rev. Inst. Est. Bras.*, **1995**, 39, 143.
- [121] – U. S. Department of Energy. *Biomass Energy Data Book*. Disponível em: <http://cta.ornl.gov/bedb>, acessado em outubro de **2013**.
- [122] – Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macêdo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 227, **2005**, 263-267.
- [123] – Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, **2006**, 2068-2071.
- [124] – Souza, B. S.; Pinho, D. M. M.; Leopoldino, E. C.; Suarez, P. A. Z.; Nome, F.; *Appl. Catal., A*, 433-434, **2012**, 109-114.