



ANELISE LIMA DE ABREU DESSIMONI

**ESTUDO SOBRE O REAPROVEITAMENTO DO
GLICEROL: PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE
ÉSTERES DE GLICEROL**

LAVRAS – MG

2015

ANELISE LIMA DE ABREU DESSIMONI

**ESTUDO SOBRE O REAPROVEITAMENTO DO GLICEROL:
PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS-MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Dessimoni, Anelise Lima de Abreu.

Estudo sobre o reaproveitamento do glicerol: produção e aplicação
de esteres de glicerol / Anelise Lima de Abreu Dessimoni. – Lavras :
UFLA, 2015.

75 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Triacetato de glicerol. 2. Tanino. 3. Adesivo. I. Universidade
Federal de Lavras. II. Título.

ANELISE LIMA DE ABREU DESSIMONI

**ESTUDO SOBRE O REAPROVEITAMENTO DO GLICEROL:
PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 19 de fevereiro de 2015.

Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Dr. Walcléede Carvalho Melo	UFLA
Dra. Paulize Honorato Ramos	IFSULDEMINAS
Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni	UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS - MG
2015**

Ao meu filho Rafael
É por você que nunca desisto!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, para Ele nada é impossível!

À professora Maria Lúcia, amiga, paciente, sempre orientando me. Obrigada por fazer de mim uma pessoa melhor.

A grande colaboradora deste trabalho e amiga Leydiane, com você o Rafael pôde ter mãe.

A Tati, que esteve sempre disposta a contribuir com este trabalho.

Aos professores Mário e Marcio, obrigada por estarem sempre prontos as minhas dúvidas.

Ao professor Rafael Farinassi Mendes, por todo apoio técnico nessa reta final e pelas boas dicas recebidas.

Aos participantes da banca por terem aceitado o meu convite.

Aos meus amados pais Antônio e Carmen, o que seria de mim sem vocês? Obrigada por cuidarem tão bem do meu Rafael.

As minhas maravilhosas irmãs Isamara e Tais. Vocês são as responsáveis por tudo que sou.

Ao meu marido Renier por estar comigo.

Aos meus colegas de laboratório, Liege, Wilson e Marcelo, por terem compreendido quão importante é essa etapa pra mim. Liege obrigada por tudo! Lidyane e Priscila obrigada pelos bons tempos de análises.

Aos meus amigos Mohana, Lucilene, Deise, Dedé, Ana Carolina, Leandro, Ana Elis e a todos, que de alguma maneira, fizeram parte de mais uma etapa de minha vida.

A CAPES pela bolsa concedida, ao CAPQ – UFLA que possibilitou que a pesquisa pudesse ser desenvolvida e à Tanac S.A. pelo fornecimento de tanino.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a obtenção de triacetato a partir da reação de esterificação do glicerol, avaliando a eficiência de diferentes catalisadores (ácido sulfúrico - H_2SO_4 e heteropoliácido- HPW) com diferentes agentes acetilantes (ácido acético - AC e anidrido acético - AN). A esterificação do glicerol foi realizada sob refluxo e o triacetato de glicerol (TAG) quantificado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrometro de massas (CG-MS). O H_2SO_4 e o HPW mostraram desempenho catalítico satisfatório na esterificação do glicerol com AC e com AN, sendo que o agente acetilante AN favoreceu a produção de triacetato. Em 1h de reação aproximadamente 80% do mesmo foi obtido quando os catalisadores foram utilizados. Os produtos das reações com agente acetilante AN foram determinados por espectrometria de massas com ionização por electrospray. Para a preparação dos adesivos de madeira foram misturados o triacetato e o H_2SO_4 , a $80^\circ C$ por uma hora. Após esse procedimento o tanino foi adicionado e o material passou pelo processo de cura. Foram produzidos os adesivos A e B, com 25 e 40% de tanino, respectivamente. Os adesivos foram submetidos às análises de CHNS-O, FTIR, análises térmicas (TGA, DTA e DSC), determinação de teor de sólidos e pH, estudo reológico e análise mecânica. As caracterizações dos adesivos confirmam a obtenção destes a partir do triacetato e do tanino, sendo que análises dos mesmos se diferenciaram apenas no teor de sólidos totais e na viscosidade. Valores da resistência ao cisalhamento e porcentagem de ruptura mostram que os adesivos preparados apresentam resultados bastante promissores, sendo estes aptos a utilização.

Palavras-chave: Triacetato de glicerol. Tanino. Adesivo.

ABSTRACT

This work studied obtaining triacetate from the glycerol esterification reaction and evaluation the efficiency of different catalysts (sulfuric acid - H_2SO_4 and heteropolyacid - HPW) with different acetylating agents (acetic acid - AC and acetic anhydride - AN). The esterification of glycerol was carried out under reflux and the glycerol triacetate (TAG) quantified by gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS). The HPW and H_2SO_4 showed good catalytic performance in the esterification of glycerol with AC and AN, wherein the AN acetylating agent favored the production of triacetate. In 1h of reaction, approximately 80% was obtained when the catalysts were used. The products of the reactions with the AN acetylating agent were determined by mass spectrometry with electrospray ionization. For preparation of the wood adhesives, triacetate and H_2SO_4 were mixed at $80^\circ C$ for one hour. After this, the tannin was added and the material underwent the curing process. The adhesives A and B were produced with 25 and 40% tannin, respectively. The adhesives were subjected to analysis of CHNS-O, FTIR, thermal analysis (TGA, DTA and DSC), solids and pH determination, rheological study and mechanical analysis. The characterization of the adhesives confirmed their synthesis from triacetate and tannin, their analyzes differed only in solids content and viscosity. Shear strength and rupture percentage values show that the adhesives prepared are very promising and suitable for use.

Keywords: Glycerol triacetate. Tannin. Adhesive.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Biodiesel	11
2.2	Glicerol	12
2.2.1	Esterificação do glicerol	14
2.3	Heteropoliácidos	17
2.4	Adesivos	18
2.5	Tanino	21
	REFERÊNCIAS	23
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	28
	ARTIGO 1 Estudo da eficiência dos catalisadores $H_3PW_{12}O_{40}$ e H_2SO_4 na produção de ésteres de glicerol na presença de diferentes agentes acetilantes.....	28
	ARTIGO 2 Preparação de adesivos de madeira a partir de tanino e ésteres de glicerol (triacetato).....	52

PRIMEIRA PARTE

1INTRODUÇÃO

Como consequência à diminuição de recursos fósseis, a necessidade de encontrar novas alternativas de energia faz com que o interesse por recursos renováveis aumente. Impulsionado por seus benefícios ambientais e a sua natureza renovável, a produção de biodiesel, utilizando o processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, têm aumentado nos últimos anos(MOLINERO et al., 2014). No entanto, a produção sustentável de biodiesel requer otimização de seu processo de produção e um aumento drástico na demanda do coproduto da reação, a glicerina.

O crescimento constante da indústria de biodiesel faz com que o excedente de glicerol gerado como coproduto acumule no mercado de biodiesel (ZHU et al., 2013). O aumento da disponibilidade de glicerol reduziu seu preço de mercado e, em consequência, despertou o interesse por uma nova, fácil e sustentável conversão do mesmo. Para preencher a lacuna entre sustentabilidade e a utilização do excesso de glicerol, uma variedade de processos de conversão catalítica do glicerol tem sido estudado, como a hidrogenólise (BIENHOLZ; HOFMANN; CLAUS, 2011), oxidação (OLIVEIRA et al., 2012), transesterificação (LI; WANG, 2010), desidratação (OLIVEIRA et al., 2012) e esterificação (MOLINERO et al., 2013; PATEL; SINGH, 2014).

A esterificação tem sido abordada como o método mais promissor devido a versatilidade de uso dos produtos de sua reação, como solventes, agentes emulsificante, compostos de estabilização, matéria-prima para a indústria de alimentos, indústrias de cosméticos e farmacêuticos, aditivos de biocombustíveis, dentre outros. Segundo Maminskiet al. (2011), ésteres de glicerol também são utilizados na síntese de poliésteres para preparação de adesivos.

Os adesivos de madeira usados com mais frequência são as resinas fenol-formaldeído (PF) e as resinas de uréia-formaldeído (UF), porém a utilização destas gera compostos orgânicos voláteis (COV).

A preocupação crescente em relação ao efeito dos COV na saúde humana leva à procura de adesivos mais aceitáveis ambientalmente. Além disso, as resinas PF e UF são produzidas a partir de produtos derivados de petróleo. As reservas de petróleo são naturalmente limitadas e o setor de compósitos de madeira pode se beneficiar muito com o desenvolvimento de adesivos livres de formaldeído, preparados a partir de recursos naturais renováveis.

Na preparação dos adesivos o fenol pode ser total ou parcialmente substituído por taninos, que possuem funcionalidade fenólica natural, disponibilidade no mercado e baixo custo.

Assim, este trabalho tem objetivo de estudar a obtenção do triacetato de glicerol a partir da reação de esterificação do glicerol e o preparo de adesivos de madeira a partir do éster de glicerol (triacetato) e de taninos, não só visando agregar valor a um coproduto da cadeia produtiva do biodiesel, mas também solucionar a problemática encontrada na toxicidade das resinas de formaldeído utilizadas na aglutinação de painéis de madeira.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biodiesel

Impulsionadas pelas políticas de energia que promovem o aumento de fontes renováveis de energia, reduzindo o uso de combustíveis fósseis, têm-se novas e mais produtivas rotas para a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras (MOLINERO et al., 2014). O crescimento da produção de biodiesel pode ser explicado pelas vantagens que este oferece. Segundo Raimundo (2012) o uso do biodiesel reduz as poluições de partículas de carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, quando comparado com os combustíveis fósseis. Reduz o aquecimento global, pois o gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera. Além de ser ambientalmente benéfico, possui características químicas apropriadas, sendo biodegradável e não tóxico.

O processo mais utilizado para a produção de biodiesel é denominado de transesterificação (KNOTHE; VANGERPEN; KRAHL, 2005). Na reação de transesterificação, representada na Figura 1, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, formando monoalquil-ésteres e glicerina como coproduto (GERIS et al., 2007).

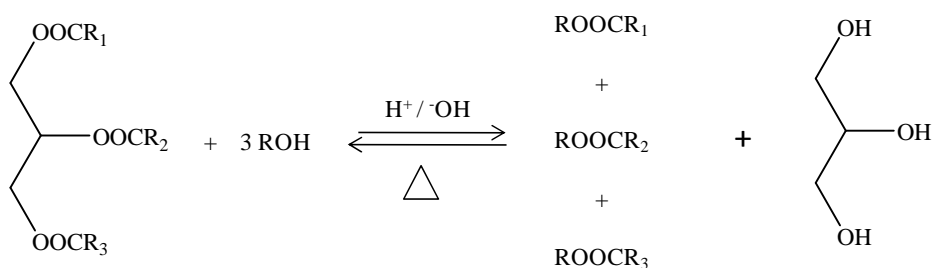


Figura 1 Equação geral para a reação de transesterificação. Adaptado de Ceron (2010)

Desde primeiro de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta proporção foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (BRASIL, 2009).

Na produção do biodiesel são gerados resíduos e coprodutos que devem ser aproveitados, de forma que toda a cadeia de produção do biodiesel seja sustentável e economicamente viável. Os principais resíduos sólidos são a torta ou farelo, gerados pelo processo de prensagem dos grãos para a extração do óleo vegetal, e a glicerina, produzida no processo de fabricação do biodiesel por transesterificação (MOTA; PESTANA, 2011).

Em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico (não glicerol), o que lhe confere um baixo valor comercial (CUBAS et al., 2010).

Diversas formas de aproveitamento desses resíduos têm sido estudadas com o objetivo de evitar o impacto ambiental causado caso sejam descartados diretamente no meio ambiente e também para agregar valor econômico à cadeia de produção do biodiesel (MOTA; PESTANA, 2011).

2.2 Glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro,

viscoso e de sabor adocicado. Historicamente, este composto foi obtido por saponificação de gorduras e óleos por meio de rotas petroquímicas (MOLINERO et al., 2013).

De acordo com Mota, Silva e Gonçalves (2009) o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Existem diferentes níveis de glicerina que diferem um pouco em seu teor de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas. A chamada glicerina loira é geralmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos, sendo que esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

Segundo Molinero et al. (2013) o glicerol é um triol com muitas aplicações nas indústrias química, cosmética, alimentícias e farmacêuticas, como pode ser observado na Figura 2.

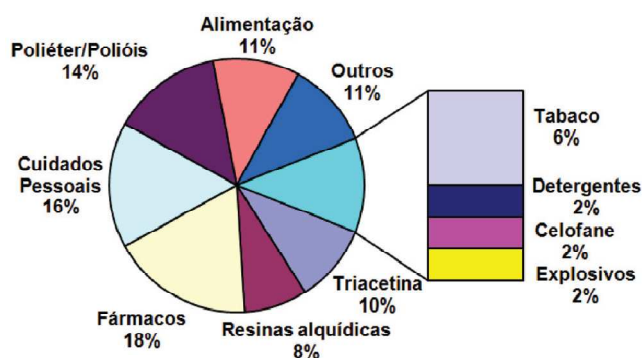


Figura 1 Principais aplicações do glicerol (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011)

No entanto, a quantidade utilizada é muito menor do que a indústria do biodiesel produz atualmente e que ainda será produzido se, de fato, houver a implantação do B100 (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Para Zhu et al.(2013) o glicerol tem o potencial de ser extremamente importante na construção da biorrefinaria devido à sua propriedade comestível, biodegradável, não tóxicos, bem como sua estrutura multifuncional.Recentemente, muitas pesquisas têm sido direcionadas para a utilização do excesso de glicerol, como matéria-prima básica da indústria química, visando à produção de materiais de maior valor agregado.

2.2.1 Esterificação do glicerol

O glicerol pode ser convertido em vários produtos químicos por meio de numerosas rotas como esterificação (FRUSTERI et al., 2009), hidrogenólise (BIENHOLZ; HOFMANN; CLAUS, 2011), oxidação (OLIVEIRA et al., 2012), transesterificação (LI; WANG, 2010) e desidratação (OLIVEIRA et al., 2012). No entanto, para Molinero et al. (2014) as reações de esterificação representam uma das principais vias de transformação de glicerol.

Para Zhu et al.(2013) a esterificação catalítica do glicerol é uma das abordagens mais promissora por causa da versatilidade de aplicação dos produtos originados desta reação.A esterificação do glicerol com ácido acético é um complexo de reações consecutivas. Segundo Zhou, Nguyen e Adesina(2012), quando o glicerol é esterificado com ácido acético, alguns ou todos os grupos hidroxilas da molécula de glicerol reagem, assim, dependendo da extensão da esterificação, até cinco isômeros de éster podem ser formados: dois monossustituído (1- e 2-monoacetato), dois dissustituído (1,3- e 1,2-diacetatos) e um tri-sustituído, triacetato (Figura 3).

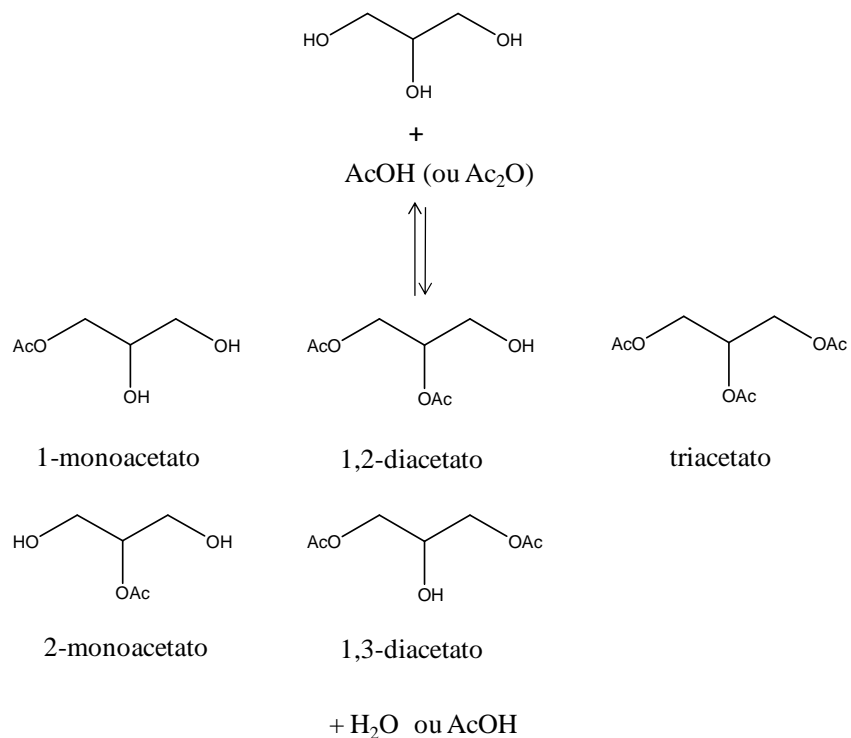


Figura3 Mecanismo de formação dos produtos da esterificação do glicerol com ácido acético (AcOH) ou anidrido acético (AcO₂)

Entre os produtos obtidos o mono e diacetatos têm aplicações em cosméticos, medicamentos e como monômero de partida para a produção de poliésteres biodegradáveis (FERREIRA et al., 2009). O triacetato (TAG) é usado na indústria de cosméticos, de cigarros e para obtenção de poligliceróis, que por sua vez são usados na síntese de poliésteres e adesivos (CLACENS; POUILLOUX; BARRAULT, 2002; DING; HAO; WANG, 2007).

Para Zhou, Nguyen e Adesina(2012), ésteres de glicerol também são considerados um potencial aditivo para diesel, gasolina, biodiesel e mistura diesel-biodiesel, pois além de contribuírem com a diminuição de emissões de partículas, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, estes derivados podem atuar na redução da viscosidade do biodiesel, como aditivos antidetonantes e

impulsionadores de octanagem da gasolina, enfim, como uma alternativa para tri alquilésteres comerciais (metil tercbutil éter-MTBE e etiltercbutil éter-ETBE).

Segundo dados relatados por Beatriz, Araújo e Lima (2011) são utilizados cerca de 27.360 t/ano de glicerol para produção do triacetato de glicerol no mercado Europeu. O triacetato pode ser produzido em reações com ácido acético utilizando catalisadores ácidos. Há muitos estudos utilizando catalisadores heterogêneos, mas a seletividade é normalmente limitada e a presença de água enfraquece a força dos mesmos.

Atualmente a esterificação é conduzida com catalisadores em fase homogênea, utilizando, principalmente ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido para-toluenossulfônico (FERREIRA et al., 2009; MELERO et al., 2007). No entanto, a utilização desses catalisadores tradicionais produz efluentes ácidos, o que conduz a graves problemas ambientais e técnicos. Devido a políticas ambientais com regulamentos rigorosos, o uso desses catalisadores é cada vez mais limitado e, conseqüentemente, a necessidade de catalisadores mais eficientes em reações de esterificação é cada vez maior (DOSUNA-RODRÍGUEZ; ADRIANY; GAIGNEAUX, 2011; FERREIRA et al., 2011; KHAYOON; HAMEED, 2012).

Apesar de catalisadores heterogêneos serem ambientalmente favoráveis, pois, seu uso apresenta algumas vantagens como, recuperação do catalisador e possibilidade de sua reutilização em novas reações, ainda é um grande desafio obtê-los com alta atividade catalítica, baixo custo, tolerância a água e de simples preparação (ZHU et al., 2013). A eficiência relativa de muitos dos catalisadores heterogêneos na esterificação do glicerol se deve a baixa densidade dos sítios ácidos eficazes, difícil preparação e rápida perda de atividade catalítica.

A literatura científica contém uma quantidade crescente de pesquisas sobre o uso de catalisadores ácidos heterogêneos para reações de esterificação (KHAYOON; HAMEED, 2012). Os catalisadores heterogêneos

mais utilizados para a produção de ésteres são resinas de troca iônica(YADAV; THATHAGAR, 2002), zeólitas (KIRUMAKKI; NAGARAJU; NARAYANAN, 2004), heteropoliácidos (REDDYetal., 2010) e heteropoliácido suportado (SEPÚLVEDA; YORI; VERA,2005).

2.3 Heteropoliácidos

Os heteropolicompostos são clusters iônicos de óxidos metálicos de forma geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_xM_mO_y]^{q-}$. O M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (geralmente V, Mo ou W) e o X é um heteroátomo (geralmente Si, B, P, As). Quando os heteropoliânions estão na sua forma protônica, são chamados de heteropoliácidos (HPAs) (POPE, 1983).

Para um melhor entendimento dos HPAs, é importante distinguir as três estruturas que os compõem. A estrutura primária é constituída de um grande poliânion, cuja composição atômico/molecular é responsável pelas propriedades físico-químicas do HPA, a estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária é o aglomerado de várias estruturas secundárias como ilustrado na Figura 4 (FREITAS, 2013).

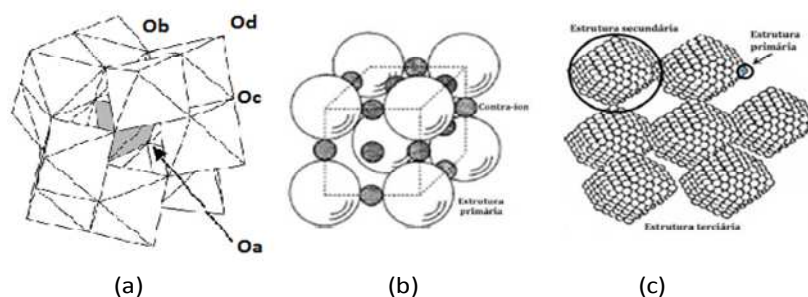


Figura 4 Estrutura: a) primária (FREITAS, 2013), b) secundária e c) terciária proposta para heteropoliácidos (ARANTES; BIANCHI, 2012)

As diferenças nas propriedades físicas dos heteropoliácidos (HPAs) estão largamente associadas com a escolha do átomo do metal central sendo que os heteroátomos têm, geralmente, menos influência (ARANTES; BIANCHI, 2012).

Os heteropoliácidos apresentam boa estabilidade térmica (300-400 °C), boa solubilidade em água e em solventes orgânicos e alta acidez, geralmente maior que os ácidos minerais, como H_2SO_4 (KOZHEVNIKOV, 2007). Possui ampla aplicação em catálise, sendo utilizados como catalisadores ácidos em reações de fase homogênea, heterogênea e reações bifásicas. O $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) é o heteropoliácido mais utilizado em catálise por apresentar elevada acidez de Bronsted.

2.4 Adesivos

Industrialmente, os adesivos têm sido utilizados para produzir uma gama de produtos de madeira de alto valor, tais como vigas laminadas, compensados, OSB e aglomerados (SINGH et al., 2008). Segundo Tienne (2006) grande parte do interesse pela madeira colada é devido à viabilidade da utilização de madeiras de reflorestamento de rápido crescimento e madeiras de massa específica baixa a média que, na confecção do painel, conferem rigidez suficiente para aplicação estrutural.

A colagem da madeira, apesar de ser uma prática muito antiga, não é tão simples considerando que existem muitas variáveis envolvidas. Os mecanismos envolvidos no processo de adesão podem ser explicados pelas teorias mecânicas, difusão de polímeros e adesão química (MARRA, 1992).

Segundo Schultz e Nardin (1994) a teoria da adesão mecânica parte de uma chave mecânica, ou ancoramento, do adesivo dentro de cavidades, poros e asperezas da superfície da madeira. O aumento da adesão mecânica pode ser

atribuído simplesmente ao aumento da área interfacial devido à rugosidade da superfície e não as características do substrato. A teoria da difusão de polímeros admite que a adesão ocorra através da difusão de segmentos de cadeias de polímeros a nível molecular através da interface, que permite conseqüentemente, uma absorção gradual. E a teoria da adesão química admite que a adesão ocorra por meio de ligações primárias iônicas ou covalentes, e/ou por forças intermoleculares secundárias que ocorre entre o adesivo e o substrato. A formação da ligação química irá depender da reatividade entre o adesivo e o substrato. Na prática, diversos mecanismos de adesão ocorrem simultaneamente no processo de colagem da madeira.

O adesivo ou resina (agente aglutinante) é um dos componentes mais importantes na produção de painéis que utilizem fibras naturais, podendo constituir até 50% do preço do produto final (CARNEIRO et al., 2004). A qualidade de adesão é determinada por vários fatores mas, principalmente, pelo tipo e quantidade do adesivo (MALONEY, 1993).

Uma das resinas mais importantes é a uréia-formaldeído (UF). Aproximadamente 90% das chapas produzidas no mundo são feitas tendo essa resina como base. Em termos quantitativos, seguem depois o fenol-formaldeído (FF) (Figura 5), a melanina formaldeído (MF) e o resorcinol-formaldeído (RF).

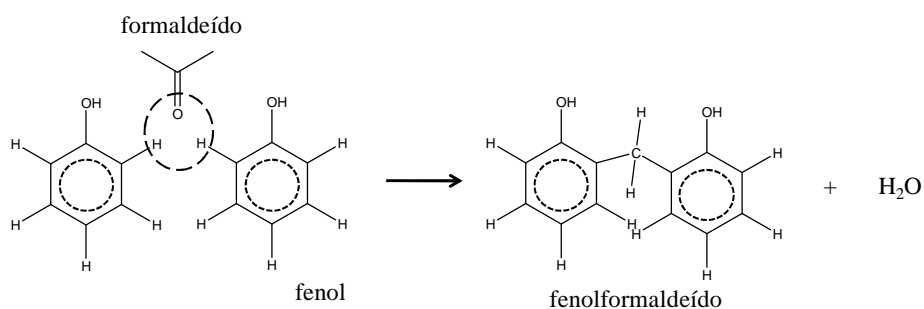


Figura 2 Mecanismo de formação do fenol-formaldeído (CARDONA; KU; CHOUZENOUX, 2010)

A qualidade da linha de cola aumenta na sequencia UF, MF, FF, RF. Na mesma ordem, também o preço, com exceção da resina MF que é a mais cara que a FF. Uma cola de alto preço é a RF, que custa de quatro a cinco vezes mais que a FF (CARNEIRO et al., 2001).

O formaldeído utilizado na produção de adesivos sintéticos é classificado como cancerígeno e durante a utilização dessas resinas são gerados compostos orgânicos voláteis (COV). Devido à preocupação crescente em relação ao efeito dessas emissões para a saúde humana, existe a necessidade do desenvolvimento de adesivos mais aceitáveis ambientalmente.

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de substituir os fenóis das composições dos adesivos sintéticos por substâncias fenólicas de origem vegetal (CARNEIRO et al., 2001; GOULART et al., 2012; RAMIRES; FROLLINI, 2012). Dentre as pesquisas, o tanino, polifenol obtido de várias fontes renováveis, é o que está ganhando maior destaque, por apresentar baixa toxicidade e menor custo de obtenção (GOULART et al., 2012).

Os adesivos à base de taninos são denominados taninos-formaldeídos, ou TF, e são obtidos pela reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído (PIZZI, 1994). A Figura 6 representa a reação entre o tanino e o formaldeído.

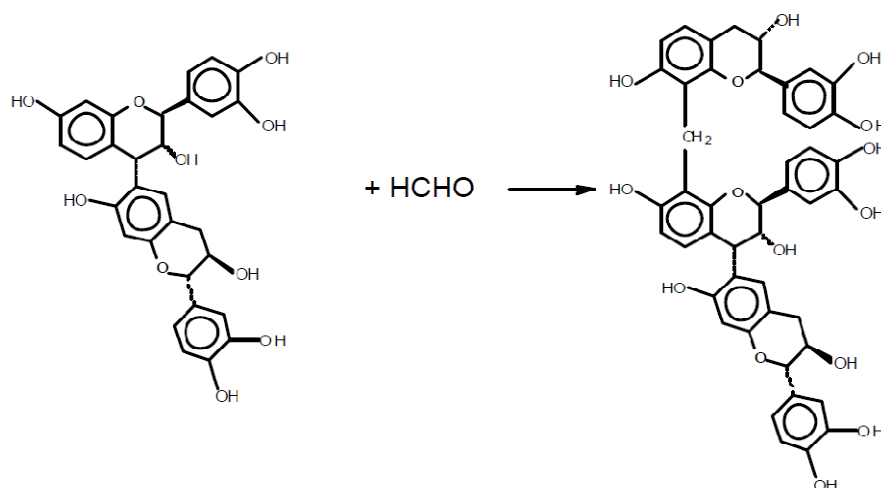


Figura 3 Mecanismo da reação entre tanino e formaldeído (TANAC, 2012)

Alguns autores como de Pizzi e Mittal (1994) relatam que o tanino-formaldeído apresenta propriedades similares ao fenol-formaldeído e é utilizado industrialmente em países, como África do Sul, Austrália, Nova Zelândia e Brasil.

2.5 Tanino

Os taninos são uma classe de compostos constituídos por polifenóis de elevado peso molecular, encontrados, principalmente, nas cascas de plantas arbóreas, estando também presentes na madeira (PIZZI; MITTAL, 1994).

Dentre as espécies florestais que apresentam potencial para a extração de taninos, podem-se destacar a acácia negra (*Acacia mearnsii*), o Pinus radiata, o quebracho (*Schinopsis* sp.) (TEODORO; LELIS, 2005) e o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) (GOULART et al., 2012).

O Brasil já produz comercialmente adesivos à base de taninos vegetais obtidos da casca de acácia negra (*A. mearnsii*), utilizados na colagem de painéis

compensados e aglomerados, em substituição ao adesivo comercial sintético fenol-formaldeído (GOULART et al., 2012).

Segundo Mori et al. (2014), o interesse em utilizar os taninos para diversas aplicações é devido o mesmo ser um material natural, que pode ser extraído por meio de técnicas sustentáveis e por remoção não destrutiva da casca da árvore. Para Cardona, Ku e Chouzenoux (2010), o tanino tem grande potencial como matéria-prima alternativa na produção de adesivos, principalmente pela tentativa de diminuir a quantidade das resinas de fenol-formaldeído utilizadas.

As espécies florestais mais utilizadas para produção comercial de taninos são as cascas de acácia-negra (CARNEIRO et al., 2001). O tanino de acácia negra é um pó marrom escuro, que contém umidade inferior a 10%. A principal estrutura dos constituintes poliméricos de tanino de acácia está representada na Figura 7 (CARDONA; KU; CHOUZENOUX, 2010).

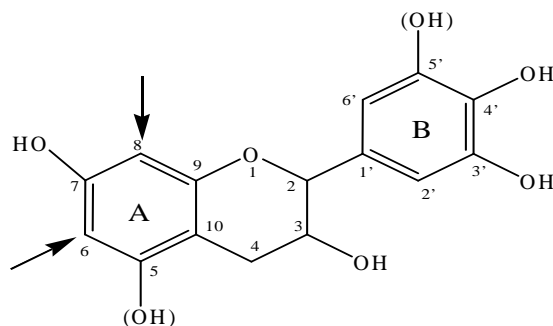


Figura 4 Unidade flavonóide básica dos taninos (CARDONA; KU; CHOUZENOUX, 2010)

As setas na figura fornecem uma indicação da reatividade do tanino (CARNEIRO et al., 2001).

REFERÊNCIAS

- ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: utilização na produção de biodiesel e bioetanol e reaproveitamento de glicerol. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 5, p. 959-972, 2012.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BIENHOLZ, A.; HOFMANN, H.; CLAUS, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. **Applied Catalysis A. General**, Amsterdam, v. 391, n. 1/2, p. 153-157, Jan. 2011.
- BRASIL. **Resolução ANP nº 6**, de 16 de setembro de 2009. Dispõe sobre o aumento de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 ago. 2011.
- CARDONA, F.; KU, H.; CHOUZENOUX, L. Effect of tannin on flexural properties of phenol formaldehyde glycerol reinforced composites: preliminary results. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 29, n. 24, p. 3543-3553, 2010.
- CARNEIRO, A. de C. O. et al. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de uréia-formaldeído e de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hillex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 5, p. 715-724, set./out. 2004.
- CARNEIRO, A. de C. O. et al. Reatividade dos taninos da casca de *eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 1, p. 1- 9, jan. 2001.
- CERON, L. B. **Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel**: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas. 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2010.
- CLACENS, J. M.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporus

catalysts. **Applied catalysis A: General**, Amsterdam, v. 227, n. 1/2, p. 181-190, Mar. 2002.

CUBAS, J. L. et al. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crambe, cárcamo e soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFLA, 2010.1 CD-ROM.

DING, Z.; HAO, A.; WANG, Z. Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters. **Fuel**, London, v.86, p. 597-602, 2007.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 167, n. 1, p. 56-63, June 2011.

FERREIRA, P. et al. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. **Catalysis Communications**, New York, v. 12, n. 7, p. 573-576, Mar. 2011.

FERREIRA, P. et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, New York, v.10, n. 5, p.481-484, Jan. 2009.

FREITAS, E. F. **Síntese, caracterização e aplicação de $H_4SiW_{12}O_{40}$ suportado em MCM-41**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

FRUSTERI, F. A. F. et al. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 367, n. 1/2, p. 77-83, Oct. 2009.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1369-1373, out. 2007.

GOULART, S. L. et al. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *stryphnodendronadstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 3, p. 308-315, jul./set. 2012.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdophosphoric acid as efficient catalyst for glycerol

esterification to fuel additives. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 433/434, p. 152-161, Aug. 2012.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 273, n. 1/2, p. 1-9, Oct. 2004.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. van; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS, 2005. 659 p.

KOZHEVNIKOV, I. V. J. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 262, n. 1/2, p. 86-92, Feb. 2007.

LI, J.; WANG, T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Lausanne, v. 49, n. 5, p. 530-535, May 2010.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: M. Freeman, 1993. 686 p.

MAMINSKI, M. L. et al. Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols. The effect of macromonomer structure. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 10, p. 4461-4468, Oct. 2011.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles and practice**. New York: V. N. Reinhold, 1992. 454 p.

MELERO, J. A. et al. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. **Energy & Fuels**, Washington, v. 21, n. 3, p. 1782-1791, Apr. 2007.

MOLINERO, L. et al. Homogeneous catalytic esterification of glycerol with cinnamic and methoxycinnamic acids to cinnamate glycerides in solventless medium: kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 247, p. 174-182, July 2014.

MOLINERO, L. et al. Thermal esterification of cinnamic and p-methoxycinnamic acids with glycerol to cinnamate glycerides in solventless

media: a kinetic model. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 225, p. 710-719, June 2013.

MORI, C. L. S. et al. Electrospinning of zein/tannin bio-nanofibers. **Industrial Crops and Products**, London, n. 52, p. 298-304, Jan. 2014.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p. 416-425, nov. 2011.

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

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 117/118, p. 29-35, May 2012.

PATEL, A.; SINGH, S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: kinetics and effect of support. **Fuel**, London, v. 118, p. 358-364, Feb. 2014.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1994. 289 p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: M. Dekker, 1994. 680p.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopolyoxometalates**. Berlin: Springer, 1983. 180 p.

RAIMUNDO, R. S. **Avaliação de modelos termodinâmicos para aplicação em processos de produção de biodiesel**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Tannin-phenolic resins: synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Composites: Part B**, Kidlington, v. 43, n. 7, p. 2851-2860, Oct. 2012.

REDDY, P. S. et al. Synthesis of bio-additives: acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, New York, v. 11, n. 15, p. 1224-1228, Sept. 2010.

SCHULTZ, J.; NARDIN, M. Theories and mechanisms of adhesion. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Ed.). **Handbook of adhesive technology**. New York: M. Dekker, 1994. p.19-32.

SEPÚLVEDA, J. H.; YORI, J. C.; VERA, C. R. Repeated use of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts in the liquid phase of acetic acid with butanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 288, n. 1/2, p. 18-24, July 2005.

SINGH, A.P. et al. Light, confocal and scanning electron microscopy of wood-adhesive interface. **Microscopy and Analysis**, Surrey, v.22,n. 3, p.5-8, May 2008.

TANAC. **Phenotan M**. Disponível em:

<http://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_PHENOTAN_M_PT_1.pdf>.

Acesso em: 14 fev. 2012.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Universidade Rural Série Ciências da Vida**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1, p. 55-59, jan./jun. 2005.

TIENNE, D. L. da C. **Qualidade da adesão de juntas coladas expostas a condições de serviço externo e interno**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

YADAV, G. D.; THATHAGAR, M. B. Esterification of maleic acid with ethanol over cationexchange resin catalysts. **Reactive and Functional Polymers**, New York, v. 52, n. 2, p. 99-110, Aug. 2002.

ZHOU, L.; NGUYENT, A.; ADESINA, A. The acetylation of glycerol over mberlyst-15: kinetic and product distribution. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v.104, p. 310-318, Dec. 2012.

ZHU, S. et al. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. **Journal of Catalysis**, New York, v. 306, p.155-163, Oct. 2013.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO1

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DOS CATALISADORES $H_3PW_{12}O_{40}$ E H_2SO_4
NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE GLICEROL NA PRESENÇA DE
DIFERENTES AGENTES ACETILANTES**

**Artigo redigido conforme norma da revista Ciência e
Agrotecnologia “Versão Preliminar”**

Anelise Lima de Abreu Dessimoni*; Leydiane de Oliveira Pereira;
Maria Lucia Bianchi.

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa
Postal 3037.

CEP 37200-000, Lavras - MG, Brasil

* Autor correspondente Tel +55 35 3829-1275 fax + 55 35 3829-1271

e-mail: anelisedessimoni@dqi.ufla.br

Abstract

The use of raw materials from renewable sources by industries is essential to the sustainable development of modern society. The biodiesel produced by transesterification of vegetable oils is a less pollutant diesel fuel, but large amounts of glycerol (10% of total weight of product) are generated during the production process. The scientific community and industries of the sector know that, in the future, the amount of glycerol generated can cause a serious ecologic problem, thus, it is essential to find alternatives for the consumption of this co-product, in its crude form and/or as high value-added derivatives. This work studied obtaining triacetate from the glycerol esterification reaction. The reactions were carried out with sulfuric acid (H_2SO_4), heteropoly acid (HPW) and in the absence of catalyst, using different acetylating agents, acetic acid (AC) and acetic anhydride (AN). The HPW showed satisfactory performance in the catalytic esterification of glycerol when AC and AN were used. The use of acetic anhydride as acetylating agent favors the esterification reaction, decreasing the reaction time required for obtaining glycerol triacetate.

1 Introdução

Devido a incentivos e políticas governamentais, a produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais têm aumentado rapidamente. Segundo Zhu et al. (2013) e Molinero et al. (2014), o aumento da produção de biodiesel relaciona-se a seus benefícios ambientais e a sua natureza renovável. No entanto, sua produção sustentável requer otimização do processo e um aumento drástico na demanda do coproduto da reação, o glicerol.

Segundo Ayoub e Abdullah (2012), o glicerol é produzido com o biodiesel em uma proporção de 1:10 e portanto, a expansão da indústria de biodiesel é limitada por elevados custos para a refinaria de glicerol. O glicerol bruto, de baixo valor, geralmente tem pureza entre 80-88% e necessita de várias etapas de purificação para atender a pureza de classe industrial (glicerol 99% de pureza). Sendo assim, além da grande quantidade de glicerol produzido (mercado saturado), sua purificação envolve grandes gastos.

Dessa maneira, novas tecnologias de utilização do glicerol são necessárias para absorver a problemática do excesso de coproduto. A utilização do glicerol, proveniente da indústria de biodiesel, na preparação de novos componentes químicos é uma alternativa bastante promissora, pois, além de gerar compostos de maior valor econômico, permite que a produção de biodiesel se torne mais rentável.

O glicerol pode ser convertido em vários produtos químicos por meio de numerosas rotas como esterificação (FRUSTERI et al., 2009), hidrogenólise (BIENHOLZ; HOFMANN; CLAUS, 2011), oxidação, (OLIVEIRA et al., 2012; LIANG et al., 2011), transesterificação, (LI; WANG, 2010) e desidratação (OLIVEIRA et al., 2012). O glicerol também pode ser esterificado para obtenção de produtos com maior valor agregado, como o mono-, di- e triacetato de glicerol (nomeado como MAG, DAG e TAG,

respectivamente), que têm apresentado diversas aplicações industriais (ZHU et al., 2013).

MAG e DAG têm aplicações em cosméticos (MOLINERO et al., 2014), medicamentos e como monômero de partida para a produção de poliésteres biodegradáveis (FERREIRA et al., 2009). O triacetato (TAG), além de ser usado na indústria de cosméticos e de cigarros, também é considerado um potencial aditivo para o biodiesel (PATEL; SINGH, 2014).

Segundo Zhou, Nguyen e Adesina (2012), éster de glicerol ou acetil glicerol foram identificados como aditivos potenciais para diesel, gasolina, biodiesel e mistura diesel-biodiesel. Além de contribuírem com a diminuição de emissões de partículas, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, estes derivados podem atuar na redução da viscosidade do biodiesel, como aditivos antidetonantes para a gasolina e impulsadores de octanagem da gasolina, enfim, como uma alternativa para tri alquilésteres comerciais (metil tercetil éter-MTBE e etil tercetil éter-ETBE).

Em processos convencionais, a esterificação do glicerol é realizada na presença de catalisadores ácidos homogêneos (ZHU et al., 2013). No entanto, as desvantagens relacionadas a esses sistemas, separação e purificação dos produtos, resultam em problemas ambientais e econômicos. Um grande número de catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, tais como zeólitas (GONÇALVES et al., 2008), sílica mesoporosa com grupos ácidos sulfônicos (MELERO et al., 2007), resinas de troca iônica (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012), nióbio-zircônio (LAURIOL-GARBEY et al., 2011), heteropoliácidos suportados (FERREIRA et al., 2009; BHORODWAJ; DUTTA, 2011). No entanto, como o equilíbrio da reação de esterificação é limitado, pouco se tem na literatura sobre a seletividade dos catalisadores heterogêneos para triacetina (LIAO et al., 2010; SILVA; GONÇALVES; MOTA; 2010).

O heteropoliácido é um material com acidez de Bronsted significativamente maior comparado a ácidos minerais (HOO; ABDULLAH, 2014). Além disso, e devido as suas propriedades estruturais, os heteropoliácidos (HPAs) têm sido utilizados como catalisadores em diferentes reações envolvendo o glicerol, tais como desidratação (CHAI et al., 2009) e esterificação (FERREIRA et al., 2009).

Segundo Gonçalves et al. (2012), o heteropoliácido pode ser recuperado e reutilizado a partir da destilação dos produtos da reação, mantendo sua atividade catalítica por vários ciclos de reação.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de catalisadores como ácido sulfúrico concentrado e heteropoliácido na reação de esterificação do glicerol com diferentes agentes acetilantes, ácido acético e anidrido acético e determinar o rendimento da produção de triacetato.

2 Material e Métodos

A esterificação do glicerol foi realizada baseada na metodologia de Ferreira et al. (2009). Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo foram adicionados 5 mL de glicerol (Merck) com 50 mL do agente acetilante, ácido acético, 99,7 %, (AC) ou anidrido acético, 97 %, (AN) (Vetec) e 1% em massa do catalisador em relação ao agente acetilante (heteropoliácido- $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) ou ácido sulfúrico concentrado). Essa mistura foi aquecida em banho de óleo, a 80 °C por oito horas e as concentrações de triacetato formado monitorado nos períodos 1, 2, 3, 5 e 8h por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

A quantificação por CG-MS do triacetato formado na reação de esterificação do glicerol foi realizada utilizando uma curva padrão do mesmo, nas concentrações de 50, 100, 200, 300 e 500 ppm (m/m). O triacetato utilizado na produção da curva padrão foi adquirido da Sigma-Aldrich, com pureza $\geq 99,0\%$.

Os produtos das reações utilizando o anidrido acético como agente acetilante foram determinados por espectrometria de massas com ionização por electrospray nos tempos de 3, 5 e 8h.

Os catalisadores HPW e H_2SO_4 foram adquiridos da empresa VETEC.

2.1.2 Espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A fim de identificar os possíveis produtos, a reação de esterificação foi monitorada por ESI-MS em modo positivo em um espectrômetro de massas com ionização por electrospray Trap (Agilent-1100). A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de $350^\circ C$, o fluxo de $6 L min^{-1}$ e o potencial de extração de íons de $4.500 eV$. As amostras foram ionizadas com tampão $pH = 4$.

2.1.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)

Para quantificar os ésteres de glicerol produzidos na reação de esterificação, o produto da mesma foi previamente neutralizado com Na_2CO_3 e analisado em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas GC-MS QP2010 Plus (Shimadzu, Japan) equipado com injetor automático para líquidos e gases AOC-5000 (Shimadzu, Japan). Uma coluna RTX-5MS(5% phenyl- 95% dimethylsiloxane) $30 m \times 0.25 mm \times 0.25 \mu m$ foi utilizada para a separação e identificação dos compostos. A temperatura do injetor foi mantida à $300^\circ C$ e operado no modo split 1:10. O gás de arraste utilizado foi He 5.0 com um fluxo de $3,19 mL min^{-1}$. A temperatura do forno foi programada como apresentada na tabela 1. O espectrômetro de massas utilizado foi o de impacto de elétrons ($70 eV$) utilizando o modo scan (40 a 500 Da) com um corte de solvente em 2,40 min. A temperatura da interface do detector e da fonte de íons permaneceu a $240^\circ C$ e $200^\circ C$, respectivamente. Os compostos foram

identificados comparando o espectro de massas obtido com os espectros de massas da biblioteca (Wiley8 e FFNSC 1.2 libraries).

O diclorometano foi utilizado como solvente em todas as amostras.

Tabela 1 Condições de análise dos ésteres de glicerol

Taxa de aquecimento (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
	60	3
10	120	3
20	200	1
5	270	2

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise dos produtos de reação do glicerol

3.1.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)

As reações de esterificação do glicerol utilizando diferentes catalisadores e diferentes agentes acetilantes foram acompanhadas por CG/MS, após 8 h de reação.

O cromatograma apresentado na Figura 1(a) mostra que o triacetato (TAG) não é formado quando a reação de esterificação ocorre na ausência de catalisador e em ácido acético, enquanto que na presença dos catalisadores ácido sulfúrico (B) e do heteropoliácido (c) em ácido acético, observa-se um único pico, bem intenso correspondente ao TAG. Observa-se também na figura 1 os tempos de retenção (Tr), os valores de área e porcentagem de área para o composto analisado.

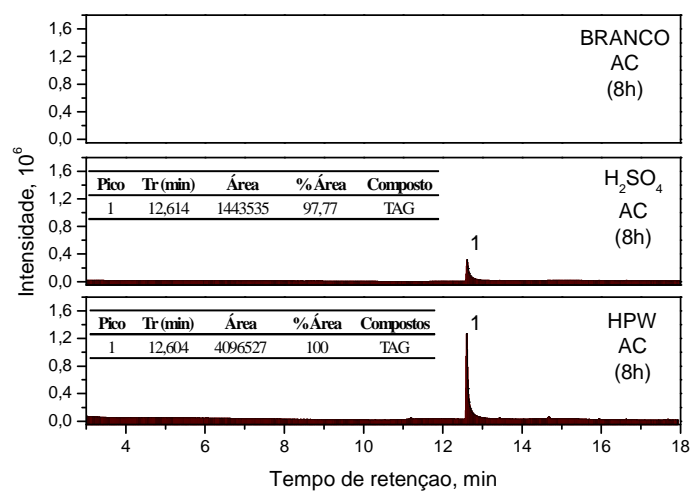


Figura 1 Cromatograma do produto da reação de esterificação do glicerol com ácido acético (AC): na ausência de catalisador (a), e nos catalisadores ácido sulfúrico (b) e heteropoliácido (c), 80°C, 8h de reação

O potencial catalítico do heteropoliácido observado no cromatograma da Figura 1 mostra que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é tão eficiente quanto o ácido sulfúrico, como catalisador na reação de esterificação e isso se deve a sua forte acidez de Brönsted (FERREIRA et al., 2011).

Segundo Gonçalves et al. (2012); provavelmente, os íons H^+ ativam as moléculas de ácido acético, por meio da protonação do grupo carbonila, tornando estas espécies reativas (Figura 2).

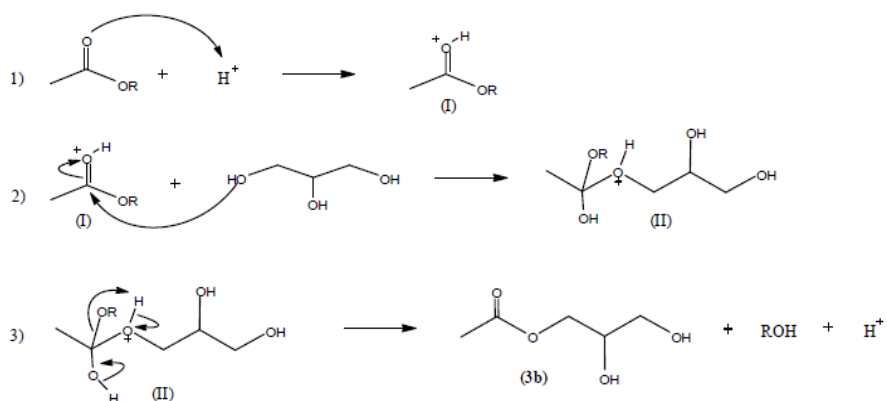


Figura 2 Esquema de acetilação do glicerol em meio ácido ($\text{R} = -\text{H}$ ou $-\text{COCH}_3$) (CERON, 2010)

Na Figura 3, tem-se os cromatogramas da reação de esterificação utilizando o anidrido acético como agente acetilante, na ausência de catalisador (a), em ácido sulfúrico (b) e em heteropoliácido (c). Os tempos de retenção, área e porcentagem de área também estão listados na figura.

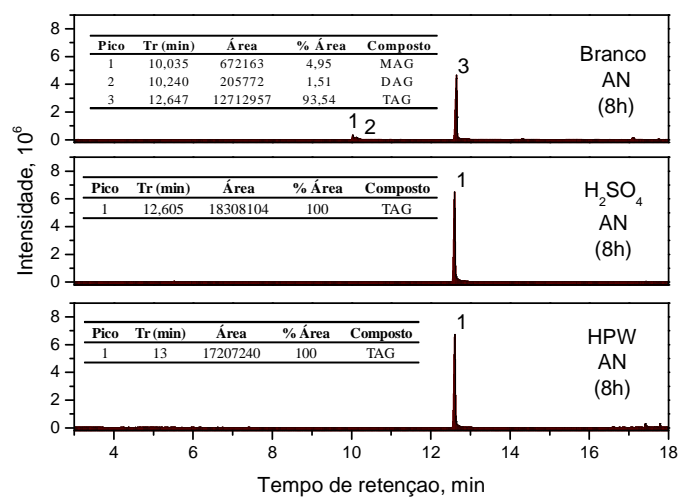


Figura 3 Cromatograma do produto da reação de esterificação do glicerol com anidrido acético (AN): na ausência de catalisador (a), e nos catalisadores ácido sulfúrico (b) e heteropoliácido (c), 80°C, 8h de reação

Pelos cromatogramas pode se observar que o anidrido acético favorece a reação de esterificação, uma vez que mesmo na ausência de catalisador, o TAG é produzido, observado pelo pico 3 do cromatograma da Figura 3 (a). Ainda no mesmo cromatograma, observa-se a presença de 2 picos referentes ao monacetato (MAG) e diacetato (DAG), como mostrado na tabela dentro do próprio cromatograma.

Nos cromatogramas das reações com anidrido acético na presença dos catalisadores ácido sulfúrico e heteropoliácido, Figura 3 (b) e (c); respectivamente; o MAG e o DAG não foram identificados como produtos desta reação. A tabela dentro de cada cromatograma mostra o TAG, como único composto identificado.

As concentrações de TAG nas reações com AN e AC foram calculadas utilizando as áreas dos picos do mesmo encontradas por CG/MS (Tabela 2).

Tabela 2 Concentrações de TAG das alíquotas retiradas das reações com catalisadores HPW e H₂SO₄, nos tempos 1, 2, 3, 5 e 8 horas.

Tempo (h)	HPW		H ₂ SO ₄		Branco	
	Conc TAG (ppm)		Conc TAG (ppm)		Conc TAG (ppm)	
	AC	AN	AC	AN	AC	AN
1	0	150,1	30,9	157,7	0	69,1
2	21,9	155,1	48,7	168,7	0	112,9
3	24,3	175,1	47,9	174,4	0	166,2
5	49,7	196,3	66,8	212,1	0	177,3
8	60,0	225,0	75,9	227,0	0	209,6

Como observado na Tabela 2 e já discutido anteriormente, na ausência de catalisador, utilizando o ácido acético como agente acetilante, não há produção de TAG, o que está de acordo com Gonçalves et al. (2012). Para este mesmo autor nestas condições de reação, apenas monoacetato é formado.

As porcentagens de rendimento de triacetato (TAG) são mostradas na Figura 4. Observa-se que em 2 horas de reação utilizando ácido acético, foram encontrados 9,4 e 21,1 % de TAG para HPW e H₂SO₄ a 80°C, respectivamente.

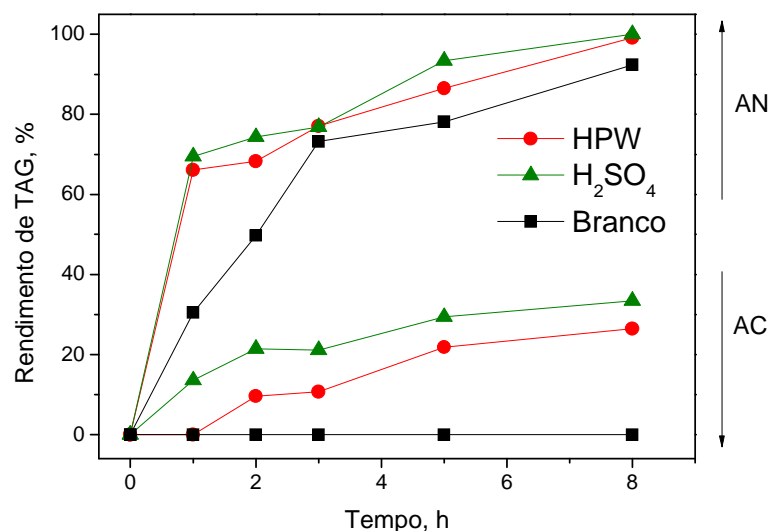


Figura 4 Gráfico com a porcentagem de rendimento de TAG produzido pelas reações com H₂SO₄, HPW e sem catalisador, em ácido acético (AC) e em anidrido acético (AN)

No trabalho relatado por Medeiros et al. (2009), utilizando ácido acético, apenas 10% de TAG foi obtido após 2 horas de reação de glicerol com H₂SO₄ como catalisador, utilizando reator a 280°C.

Khayoonet al. (2014), obtiveram 55% de TAG, utilizando catalisador heterogêneo, argila SBA, a 110 °C, com a proporção glicerol:ácido acético de 1:4 em 2,5 horas de reação. Na Figura 4 observa-se que quando o anidrido acético é utilizado como agente acetilante, em apenas 1 h de reação, 75 % de TAG foram obtidos utilizando H₂SO₄ e HPW; mostrando que os catalisadores (H₂SO₄ e HPW) apresentam um bom rendimento nas condições de reação analisadas neste trabalho.

A alta conversão de glicerol a TAG pode ser explicada pela combinação de dois fatores que segundo Gonçalves et al. (2012), são o ponto chave para este

tipo de reação, excesso de ácido acético e alta concentração do catalisador. Nas reações em que a concentração de HPW é superior a 0,010 mmol e a proporção ácido acético:glicerol é igual a 12:1, o diacetato (DAG) é obtido como principal produto da reação. Segundo este autor, o aumento da seletividade para formação de diacetato favorece a produção de triacetato.

Segundo Liao et al. (2010), 100% de seletividade de triacetina é conseguida numa razão molar alta (ácido acético/glicerol 24:1) e com alta pressão (200 bar) utilizando resina (Amberlyst-15) como catalisador.

Neste trabalho, a produção de triacetato foi favorecida mesmo utilizando proporções de agente acetilante relativamente menores (ácido acético/glicerol 15:1 e anidrido acético/glicerol 4,5:1) que as sugeridas por Liao et al. (2010). No entanto, altas concentrações de catalisadores (9,39 e 0,174 mmol de H_2SO_4 e HPW, respectivamente) foram empregadas.

Comparando as quantidades de TAG formadas utilizando anidrido acético e ácido acético (Tabela 2), observa-se que quando as reações acontecem em anidrido acético ocorre a conversão total do glicerol a TAG em 8h de reação, tanto para o H_2SO_4 quanto para o HPW, mostrando que o anidrido acético é um excelente agente acetilante.

Segundo Liao et al. (2010) a acetilação com anidrido acético é exotérmica e, portanto, favorece a formação de triacetato, enquanto que a acetilação com ácido acético é um processo endotérmico, requerendo alta energia para a introdução do terceiro grupo acetil (SILVA; GONÇALVES; MOTA, 2010). Além disso, o menor rendimento de TAG em AC pode ser explicado pela geração inevitável de água como um subproduto da esterificação. O anidrido acético diminui a possibilidade de formação de água durante a reação, o que evita a diminuição de acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos e, principalmente, o decréscimo do desempenho catalítico de alguns catalisadores, devido à natureza extremamente hidrofílica destes (Figura 5).

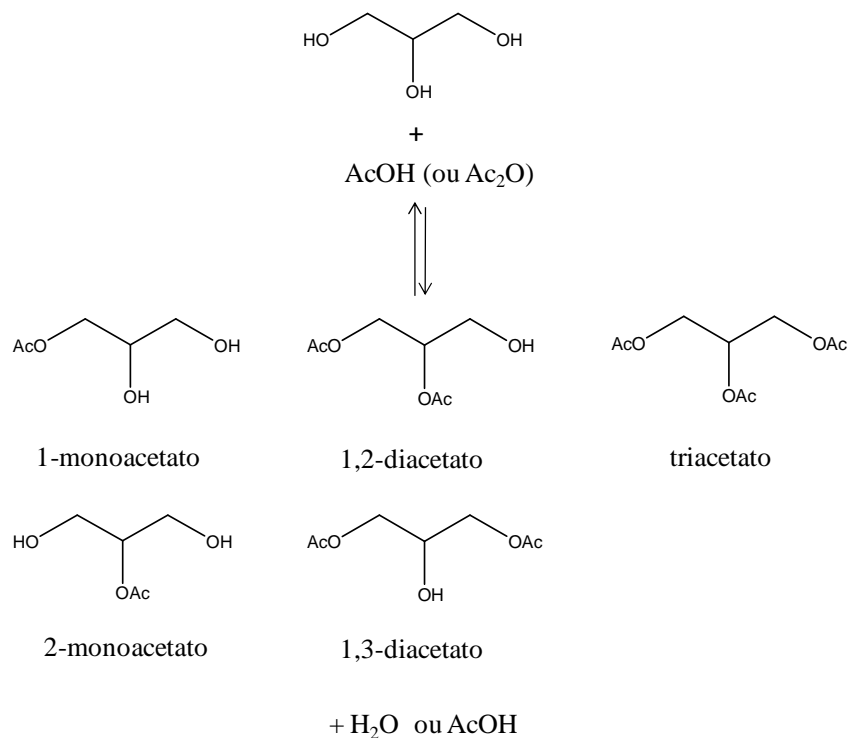


Figura 5 Produtos da esterificação do glicerol com ácido acético (AcOH) ou anidrido acético (AcO₂)

Baseado na eficiência do anidrido acético como agente acetilante, as reações de esterificação com o mesmo foram monitorada por ESI-MS .

3.1.2 Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)

Nos espectros de massas, observa-se que a amostra do glicerol comercial apresenta dois sinais, $m/z=75$ e 93 , sendo que o sinal $m/z=93$ é referente à massa do glicerol protonado ($92+H^+$) e o sinal $m/z=75$ é referente à saída de uma molécula de H₂O da estrutura do glicerol, que ocorre durante a injeção no analisador de massas. O diglicerol, formado durante a análise, pode ter duas

desidratação sucessivas, correspondentes aos sinais m/z 131 e 149 (MEDEIROSet al., 2009), (Figura 6).

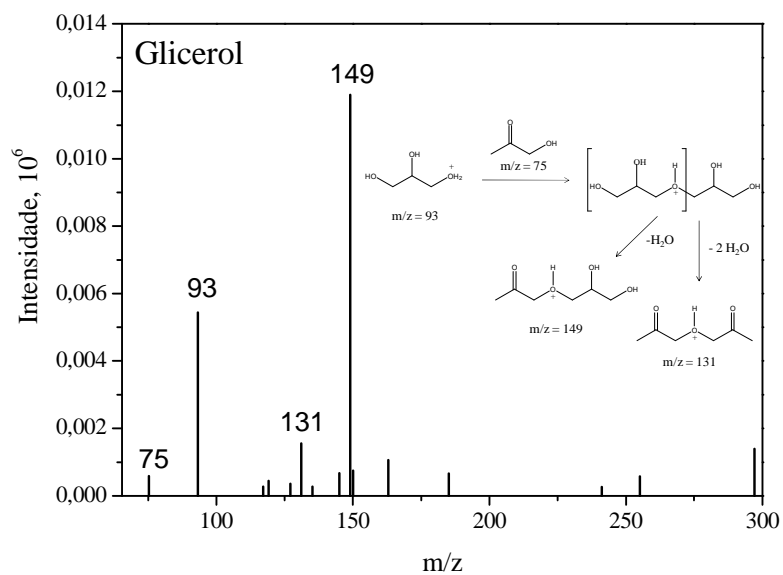


Figura 6 ESI-(+)-MS do glicerol e esquema de fragmentação do mesmo

Na Figura 7, observa-se que os espectros dos produtos da reação de esterificação do glicerol na ausência de catalisador.

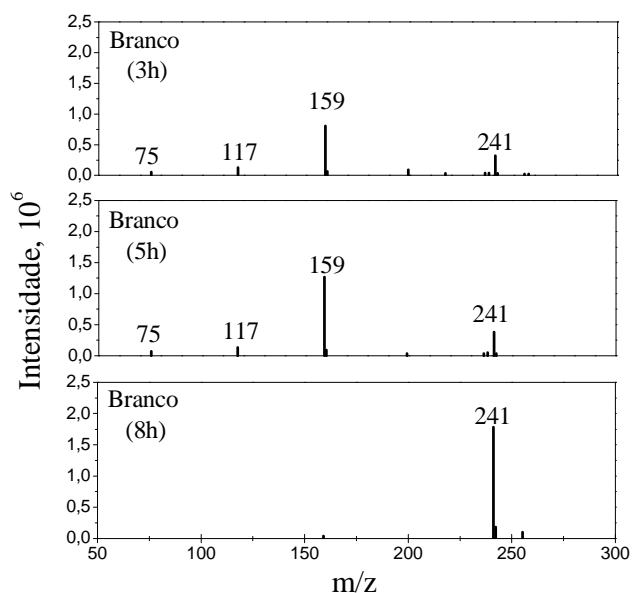


Figura 7 ESI-(+)-MS da reação de esterificação de glicerol sem catalisador com anidrido acético à 80 °C por 3, 5 e 8h de reação

Nos cromatogramas da Figura 7, nos tempos de 3 e 5 h, pode-se observar os sinais m/z 75, 117, 159 e 241, correspondentes ao fragmento do glicerol (Figura 6), ao monoacetato (Figura 8), ao diacetato (Figura 9) e ao triacetato (Figura 10), respectivamente.

A Figura 8 mostra o esquema da estrutura correspondente ao pico m/z 117, referente ao diacetato de glicerol.

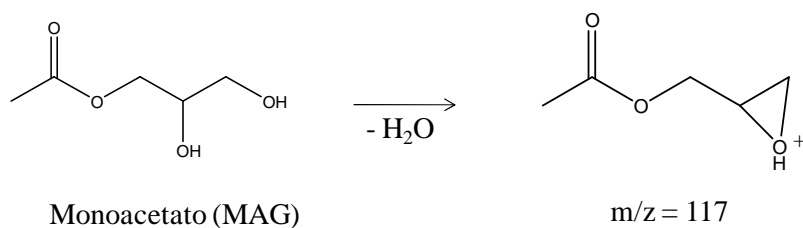


Figura 8 Esquema da estrutura correspondente ao monoacetato de glicerol (MAG)

Na Figura 9 o esquema da estrutura correspondente ao pico m/z 159, referente ao diacetato de glicerol é mostrada.

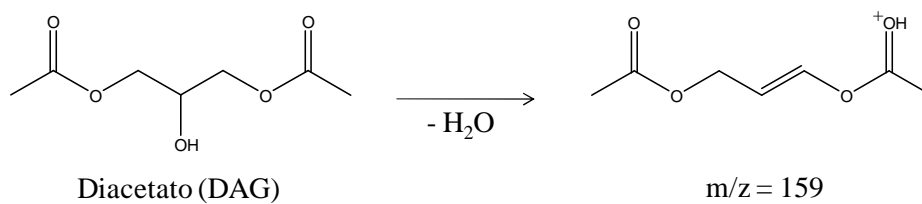


Figura 9 Esquema da estrutura correspondente ao diacetato de glicerol (DAG)

A Figura 10 mostra o esquema da estrutura correspondente ao pico m/z 238 e 241, referente ao triacetato de glicerol.

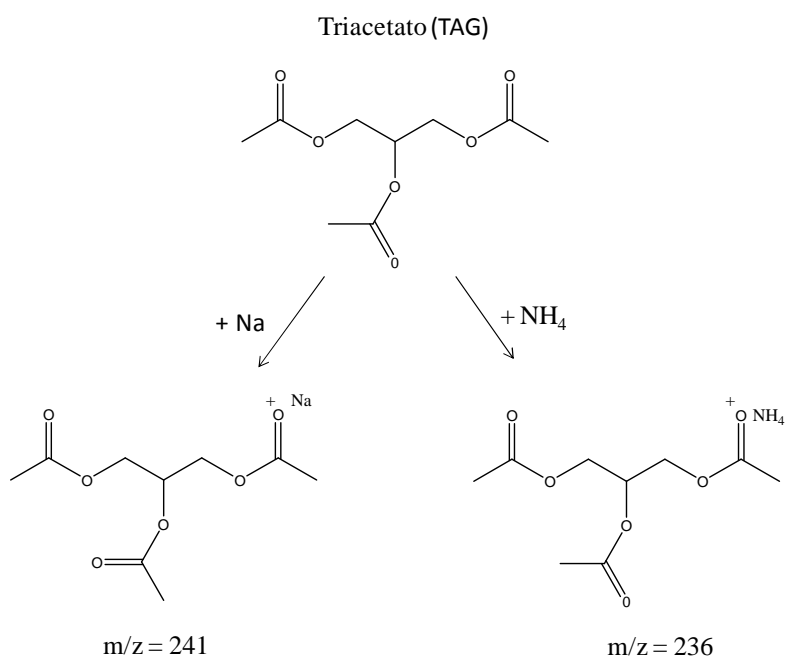


Figura 10 Esquema da estrutura correspondente ao triacetato de glicerol (TAG)

Ambos os espectros apresentam um perfil semelhante, com o pico m/z 159 com maior intensidade nos tempos de 3h e 5h de reação e ao decorrer do tempo esse pico tem sua intensidade diminuída enquanto que o pico m/z 241 aumenta. Em 8h de reação o pico m/z 241 é o mais intenso para ambos os espectros, na ausência de catalisador (Figura 7), na presença dos catalisadores ácido sulfúrico (Figura 11) e heteropoliácido (Figura 12).

Os espectros de massa dos produtos da reação na presença de catalisador não mostram picos referentes ao glicerol e ao monoacetato, apenas os picos referentes ao diacetato (m/z 159) e ao triacetato (238 e 241).

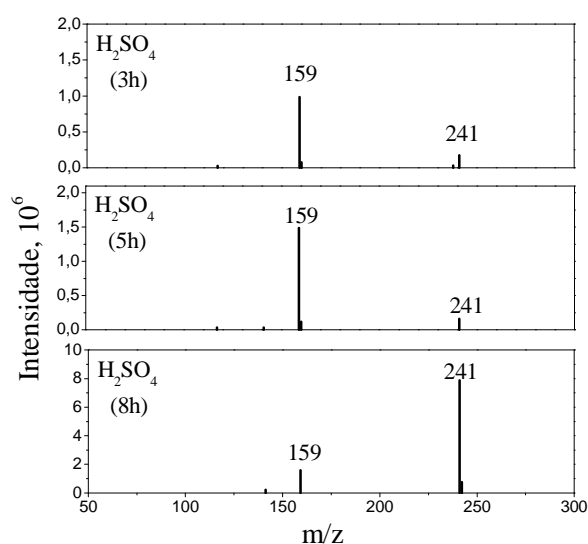


Figura 11 ESI-(+)-MS da reação de esterificação do glicerol com anidrido acético: 1% em massa de H_2SO_4 como catalisador, $80^\circ C$, 3, 5 e 8h de reação

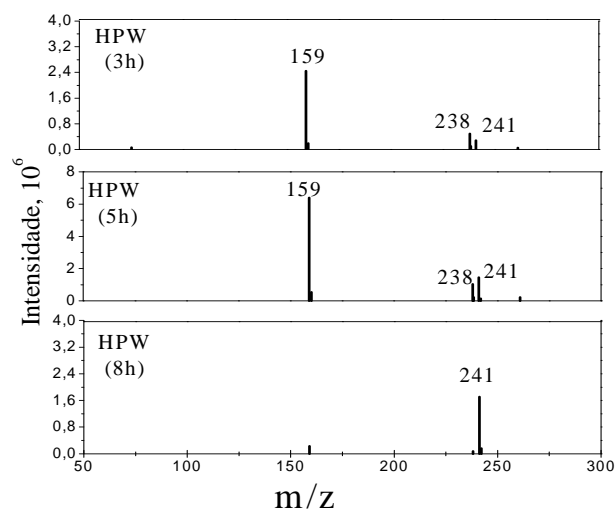
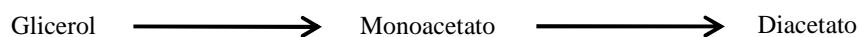


Figura 12 ESI-(+)-MS da reação de esterificação do glicerol com anidrido acético: 1% em massa de HPW como catalisador, 80°C, 3, 5 e 8h de reação

Segundo Gonçalves et al. (2012), sob estas condições de reação (alta concentração do catalisador e alta relação agente acetilante:glicerol), o monoacetato de glicerol é mais reativo, e portanto não é possível identificar o pico m/z correspondente ao mesmo nos espectros de massa na presença de catalisador.

A análise dos espectros de massa mostra aspectos importantes da esterificação do glicerol, a intensificação do pico m/z 241 com o desaparecimento do pico m/z 159, indicam que o triacetato é formado a partir de reações consecutivas como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1 – Esquema de reação para obtenção do triacetato de glicerol

4 Considerações finais

Os catalisadores apresentam bons rendimentos em TAG nas condições de reação analisadas. O HPW mostrou-se tão eficiente quanto o H_2SO_4 , em 5 horas de reação, em que foram obtidos 21,9 e 29,4 % de TAG, respectivamente, quando o AC foi utilizado como agente acetilante.

A utilização do AN como agente acetilante favoreceu a reação de esterificação, diminuindo o tempo necessário para a obtenção do TAG, sendo que, em apenas 1 h de reação, 75 % de TAG foram obtidos utilizando H_2SO_4 e HPW como catalisadores.

5Referências

- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.16, p. 2671– 2686, 2012.
- BHORODWAJ, S.K.; DUTTA, D. K. Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol, *Applied Clay Science*. v. 53, p. 347–352, 2011.
- BIENHOLZ, A.; HOFMANN, H.; CLAUS, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. *Applied Catalysis A General*. v. 391, p. 153–157, 2011.
- CERON, L. B. Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas. Dissertação. Universidade Federal de Mato Grosso, 2010, Cuiabá/MT, Brasil.
- CHAI, S.-H., WANG, H.-P., LIANG, Y. XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol *Applied Catalysis A: General*. v.353, p. 213–222, 2009.
- FERREIRA, P.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite, *Catalysis Communications*. v.10, p.481–484, 2009.
- FERREIRA, P.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catalysis Communications*. v.12, p. 573-576, 2011.
- FRUSTERI, F. A. F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A General*. v. 367, p. 77-83, 2009.

- GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J.C.; MOTA, C.J.A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids, *Catalysis Today*. v. 133 p.673–677, 2008.
- GONÇALVES, C. E.; LAIER, L. O.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. Bioadditive synthesis from H3PW12O40-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. *Fuel Processing Technology*. v. 102, p. 46–52, 2012.
- KHAYOON, M. S.; TRIWAHYONO, S.; HAMEED, B. H.; JALIL, A. A. Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. *Chemical Engineering Journal*. v. 243, p. 473-484, 2014.
- LAURIOL-GARBAY, P.; POSTOLE, G.; LORIDANT, S.; AUROUX, A.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; MILLET, J. Acid–base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation, *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 106, p. 94–102, 2011.
- LI, J.; WANG, T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate *Chem. Eng. Process: Process Intens.* v. 49, p. 530-535, 2010.
- LIANG, D., GAO, J., SUN, H., CHEN, P., HOU, Z., ZHENG, X.. Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environment*. v. 106, p. 423-432, 2011.
- LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S. –G.; CHEN, H.; LI, Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 94, p. 64–70, 2010.
- MEDEIROS, M. A.; ARAUJO, M. H.; AUGUSTI, R.; OLIVEIRA, L. C. A. de; LAGO, R. M. Acid-Catalyzed Oligomerization of Glycerol Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 20, p. 1667-1673, 2009.
- MELERO, J. A.; GRIEKEN, R. V.; MORALES, G.; PANIAGUA, M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. *Energy & Fuels*. v. 21, p.1782-1791, 2007.

MOLINERO, L.; LADERO, M.; TAMAYO, J. J.; GARCÍA-OCHOA, F. Homogeneous catalytic esterification of glycerol with cinnamic and methoxycinnamic acids to cinnamate glycerides in solventless medium: Kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*. v. 247, p.174–182, 2014.

OLIVEIRA, L. C.A.; PORTILHO, M. F.; SILVA, A. C.; TAROCO, H. A.; SOUZA, P. P. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.117– 118, p. 29– 35, 2012.

PATEL, A.; SINGH, S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. *Fuel*.v.118, p. 358–364, 2014.

HOO, P-Y.; ABDULLAH, A. Z. Direct synthesis of mesoporous 12-tungstophosphoric acid SBA-15 catalyst for selective esterification of glycerol and lauric acid to monolaurate. *Chemical Engineering Journal*. v. 250, p. 274–287, 2014.

SILVA, L. N.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. *Catalysis Communications*. v. 11, p.1036-1039, 2010.

ZHOU, L. -H.; NGUYENT, A.; ADESINA, A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. *Fuel Processing Technology*.v.104, p. 310–318, 2012.

ZHU, S.; GAO, X.; DONG, F.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. *Journal of Catalysis*. v. 306, p.155–163, 2013.

ARTIGO 2

**PREPARAÇÃO DE ADESIVOS DE MADEIRA A PARTIR DE TANINO
E ÉSTERES DE GLICEROL (TRACETATO)**

**Artigo redigido conforme norma da revista Ciência e
Agrotecnologia “Versão Preliminar”**

Anelise L. de A. Dessimoni*; Leydiane de O. Pereira; TattianeG. Costa,
Maria L. Bianchi.

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa
Postal 3037.

CEP 37200-000, Lavras - MG, Brasil

* Autor correspondente Tel +55 35 3829-1275 fax + 55 35 3829-1271

e-mail: anelisedessimoni@dqi.ufla.br

Abstract

The use of products obtained from gluing of wood can, directly, contribute to the conservation of forest resources, from the point of view of its full use. However, the synthetic resins used in the bonding are obtained by petroleum derivatives, whose price has grown steadily in recent years as a result of the reduction of fossil resources. An alternative would be the use of compounds derived from renewable sources, such as tannins, instead of phenol. Furthermore, driven by energy policies that encourage the use of renewable sources, we are in the midst of a biodiesel production surge. One of the co-products of biodiesel production is glycerin, which corresponds to 10% of the total mass of the obtained oil. Glycerin, or more specifically the glycerol, may be converted to glycerol triacetate. Thus, the objective herein was to prepare environmentally friendly adhesives, using glycerol triacetate and tannins. For preparation of the wood adhesives, glycerol triacetate and H_2SO_4 were mixed at $80^\circ C$ for one hour. After this procedure, the tannin was added and the material subjected to the curing process. Adhesives A and B were produced with 25 and 40% tannin, respectively. The analysis of the adhesives differed only in solids content and viscosity. The shear strength and rupture percentage values indicate that the prepared adhesives have great potential and can be used commercially in the future.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente aliado à redução de recursos fósseis tem proporcionado a busca por desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos e econômicos (RAMIRES; FROLLINI, 2012; GOULART et al., 2012).

Segundo Urbinati(2013), a colagem da matéria-prima madeira, sob qualquer forma (painéis, resíduos, etc.), tem contribuído indiretamente para a conservação da floresta nativa, uma vez que permite a fabricação de subprodutos com qualidade igual àqueles fabricados com a madeira maciça.

O adesivo ou resina (agente aglutinante) apresentam grande importância na qualidade final dos diferentes tipos de painéis (PIZZI; MITTAL, 2003), uma vez que o balanço estrutural do produto é conferido através da ligação adesiva entre os elementos de madeira, sua distribuição e orientação na estrutura do composto (ALBINO; MORI; MENDES, 2012).

Os quatro principais tipos de adesivos atualmente empregados na indústria de painéis compostos à base de madeira são: uréia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF), fenol-formaldeído (FF) e resorcinol formaldeído (RF), sendo os adesivos de FF (Figura 1) e UF os mais utilizados (CARNEIRO et al., 2001; GOULART et al., 2012).

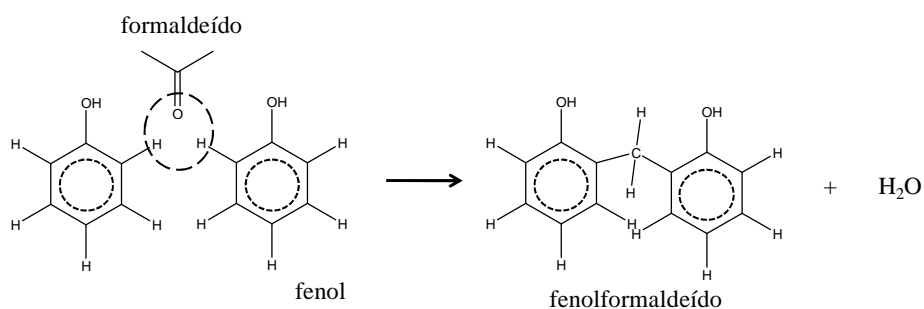


Figura 1 Formação de fenolformaldeído (Cardona; Ku; Chouzenoux, 2011)

As resinas sintéticas são fabricadas com derivados de petróleo, cujo preço tem crescido continuamente nos últimos anos. Em razão do alto valor da matéria-prima utilizada na fabricação dos adesivos, esses representam grande parte do custo final dos painéis (ALBINO; MORI; MENDES, 2012).

A colagem utilizando adesivos naturais, como taninos, e a própria lignina tem recebido atenção especial, pois além de ser fonte renovável, a sua utilização reduz a emissão de gases cancerígenos oriundos da colagem com fenol-formaldeído (MANSOURI et al., 2011; CARDONA; KU; CHOUZENOUX, 2011; SHIBATA et al., 2010).

Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, por si só, são uma mistura de prepolímeros prontos para a policondensação com o agente ligante (CARNEIRO et al., 2001).

Segundo Maminski et al. (2011), na literatura, há relatos sobre o uso de poliésteres como agentes de cura de revestimentos, sendo que ésteres de glicerol são usados para a obtenção de poligliceróis, que por sua vez são usados na síntese de poliésteres utilizados na preparação de adesivos.

O glicerol é um dos coprodutos da fabricação do biodiesel, formado em 10% da massa total de biodiesel produzido. Com a produção desse biocombustível em grande escala, haverá crescente oferta de glicerol, quantidades que não possuem mercado estabelecido, gerando um grande passivo ambiental (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

Recentemente, muitas pesquisas têm sido direcionadas para a utilização do excesso de glicerol, visando à produção de materiais de maior valor agregado (ISMAIL et al., 2010).

Para Ferreira et al., 2011; uma boa alternativa para o excedente de glicerol produzido na cadeia produtiva do biodiesel, é a esterificação do mesmo.

Assim, o objetivo deste trabalho foi reaproveitar o glicerol, a partir da preparação de adesivos de madeira utilizando taninos e éster de

glicerol(triacetato).Esses objetivos não visam apenas agregar valor a um resíduo da cadeia produtiva do biodiesel, mas também solucionar a problemática encontrada na toxicidade das resinas de formaldeído utilizadas na aglutinação de painéis de madeira.

2Material e Métodos

2.1 Matéria-prima

O tanino de acácia negra foi cedido pela TANAC, obtido em forma de pó e o glicerol obtido comercialmente (Merck).

2.2 Preparação dos adesivos

Diferentes combinações foram feitas neste estudo a fim de facilitar a mistura entre o glicerol e o tanino e as proporções escolhidas estão descritas na tabela 1. Foi adicionado 1mL de ácido sulfúrico para cada 100 g de mistura. Para preparar a mistura, o triacetato de glicerol e o ácido sulfúrico foram misturados a 80°C por 1 hora. Após esse período, o tanino foi cuidadosamente adicionado à mistura e esta foi agitada lentamente à 60°C por 50 min. O adesivo foi deixado por 12 horas para a “cura” à temperatura ambiente e em seguida foi deixado na estufa à 80°C por 4horas.

Tabela1 Composição em massa de cada adesivo

Adesivo	Triacetato de glicerol (TAG)	Tanino
A	75	25
B	60	40

2.3 Caracterizações dos adesivos

2.3.1 Análise elementar (CHNS-O)

Aproximadamente 3 mg do tanino e de cada adesivo preparado foi analisado quanto aos teores dos elementos C, H, N e S em um aparelho FLASH EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise do tanino e dos adesivos preparados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em equipamento ShimadzuIRAffinity-1, série FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr (3 mg de amostra para 97 mg de KBr).

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA)

As análises termogravimétricas do tanino e dos adesivos preparados foram realizadas em um analisador termomecânico SHIMADZU DTG-60AH. Foram utilizados aproximadamente 5 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a 10°C min^{-1} de 30°C a 900°C, sob ar atmosférico em um fluxo de 30mL min^{-1} .

2.3.4 Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O tanino e os adesivos foram submetidos à análise de DSC, realizada em um analisador termomecânico SHIMADZU DSC-60A. Foram utilizados

aproximadamente 5 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30°C a 500°C , sob ar atmosférico em fluxo de 30mL min^{-1} .

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir da curva de DSC. T (onset) e ΔH foram determinados por meio do programa Ta-60 ws collection monitor. Inicialmente foi traçada uma linha de base, a partir da qual se determinou a temperatura inicial e a temperatura final do processo de cura exotérmico. A integração da área do pico exotérmico representa o calor total (ΔH) envolvido na reação.

Para cada amostra utilizaram-se três taxas de aquecimento 10, 15 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e foram avaliados os seguintes parâmetros cinéticos: energia de ativação, entalpia e temperatura de cura do adesivo. A energia de ativação (E_a) foi determinada usando o método de Barrett (1967) e calculada pela equação proposta por Kissinger (1957):

$$\ln (\varnothing/Tp^2) = \ln (A_0R/T) - E_a/ RTp$$

Em que \varnothing é a taxa de aquecimento; T_p é a temperatura absoluta do pico (T_{onset}) em cada taxa de aquecimento, A_0 é o fator pré-exponencial de Arrhenius, R é a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e E_a a energia de ativação da reação.

Nesse método, o logaritmo da taxa de aquecimento (\varnothing) sobre temperatura do pico absoluta (T_p) ao quadrado é plotado em função do inverso da temperatura absoluta do pico (T_p).

2.3.5 Teor de sólidos e determinação do pH

A determinação do teor de sólidos foi realizada pelo método gravimétrico. Um grama do adesivo foi seco em estufa à temperatura de

103±3°C. Após esse período, o material ficou em dessecador, por 15 minutos. Em seguida procedeu-se novamente apesagem. O teor de sólidos percentual foi calculado pela diferença entre a massa inicial e final dividida pela massa inicial.

A determinação do pH do tanino, do triacetato e dos adesivos foram feitas pela leitura direta em pHmetro ou potenciômetro.

2.3.6 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada pelo equipamento Physica MCR 301 (Anton Paar), utilizando-se o programa Rheoplus /32 V3.31. A determinação foi realizada a temperatura ambiente e a espessura do adesivo utilizado foi de 1mm.

2.3.7 Análise mecânica

A análise de resistência ao cisalhamento foi realizada seguindo a Norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 2000), para juntas coladas. Essas juntas foram produzidas utilizando dois sarrafos sobrepostos de *Pinus spp.*

Os adesivos sintetizados neste trabalho foram utilizados com gramatura de 250 gm⁻². A fim de distribuir uniformemente o adesivo em toda a área, o mesmo foi aplicado de forma manual com o auxílio de uma espátula em um dos sarrafos. Com o objetivo de melhorar o contato entre as chapas, facilitar a transferência e a penetração do adesivo na madeira, os sarrafos foram colocados um sobre o outro e levados para montagem por 2 minutos, após a aplicação do adesivo.

Para a polimerização do adesivo, as juntas foram submetidas à prensa hidráulica com pressão de 10Kg/cm² à temperatura de 170°C durante 10 minutos. Foi utilizado a mesma pressão, temperatura e tempo para todos os adesivos sintetizados.

3 Resultados

3.1 Caracterização dos adesivos preparados

3.1.1 Análise elementar (CHNS-O)

A análise elementar (Tabela 2) permite quantificar, em relação à molécula inicial (tanino), as mudanças nas proporções C:O e assim avaliar a formação do adesivo preparado.

Tabela 2 Análise elementar CHNS-O do tanino, do triacetato e dos adesivos.

Material	%N	%C	%H	%S	%O
Adesivo A	1,0	44,4	6,2	0,4	48,2
Adesivo B	1,1	43,5	5,9	0,2	49,3
Tanino	1,1	48,7	5,3	0,1	44,9
Triacetato	0,0	47,9	6,1	0,0	46,0

Observa-se na Tabela 2, que as porcentagens de carbono no adesivo são menores que os valores encontrados nos taninos e no triacetato e as quantidades de oxigênio são maiores, o que é explicado pelo fato dos adesivos serem formados por uma maior porcentagem de triacetato (75% e 60 %). No éster de glicerol a relação de C:O é menor, o que explica o aumento do teor de oxigênio no adesivo preparado. Além disso, o adesivo é formado pela condensação de duas moléculas de tanino e uma de triacetato e a molécula final do adesivo (Figura 2) também apresenta a relação C:O menor que o tanino.

3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A produção de adesivos a partir da condensação de taninos com o éster de glicerol (triacetato) pode ser observada por bandas características do tanino e do triacetato persistentes no espectro do adesivo (Figura 2).

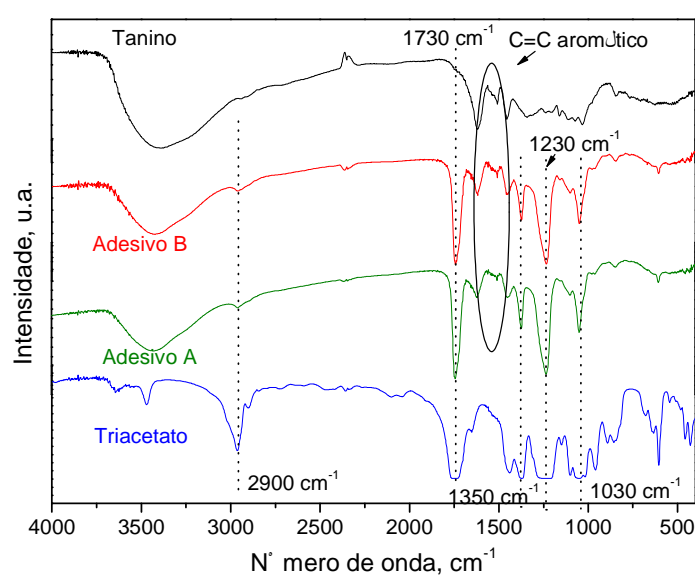


Figura 2 Espectro de infravermelho do tanino, do triacetato e dos adesivos A e B

Segundo Ismail et al. (2010); as bandas em 1730 e 1230 cm^{-1} , presentes no espectro dos adesivos e do triacetato, são características de grupo éster.

As bandas em 1620 e 1450 cm^{-1} correspondem a C=C de aromáticos presentes em ambos os espectros, exceto no espectro do triacetato (RAMIRES; FROLLINI, 2012).

A banda em 1350 cm^{-1} aparece nos espectros do triacetato e dos adesivos, e está relacionada a ligações C-O-C nos mesmos (RAMIRES; FROLLINI, 2012).

Em 1030 cm^{-1} observa-se bandas referentes à ligação C-O de alcoóis primários com intensidade muito maior no espectro dos adesivos e do triacetato.

Segundo Ramires; Frollini (2012), a banda observada em ambos os espectros próxima a 2900 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial -C-H.

Baseado nos espectro de infravermelho, uma possível estrutura para os adesivos preparados é proposta na figura 3.

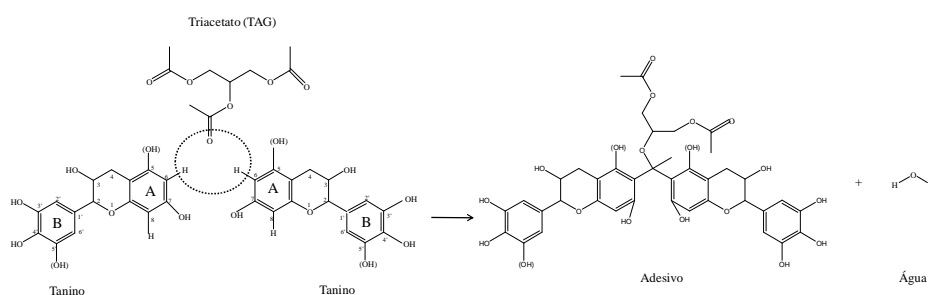


Figura 3 Esquema de formação do adesivo a base de triacetato de glicerol e taninos

A esterificação do glicerol aumentou a sua compatibilidade com os taninos e é devido ao forte caráter nucleofílico das carbonilas presentes no triacetato, que este reage com os taninos nos carbonos C6 ou C8 do anel A. Segundo Carneiro et al. (2011) são as posições C6 e/ou C8 livres das unidades flavonóides que constituem os sítios reativos do tanino.

3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA)

A Figura4 mostra ascurvas termogravimétricas (TGA e DTA) do tanino e dos adesivos A e B.

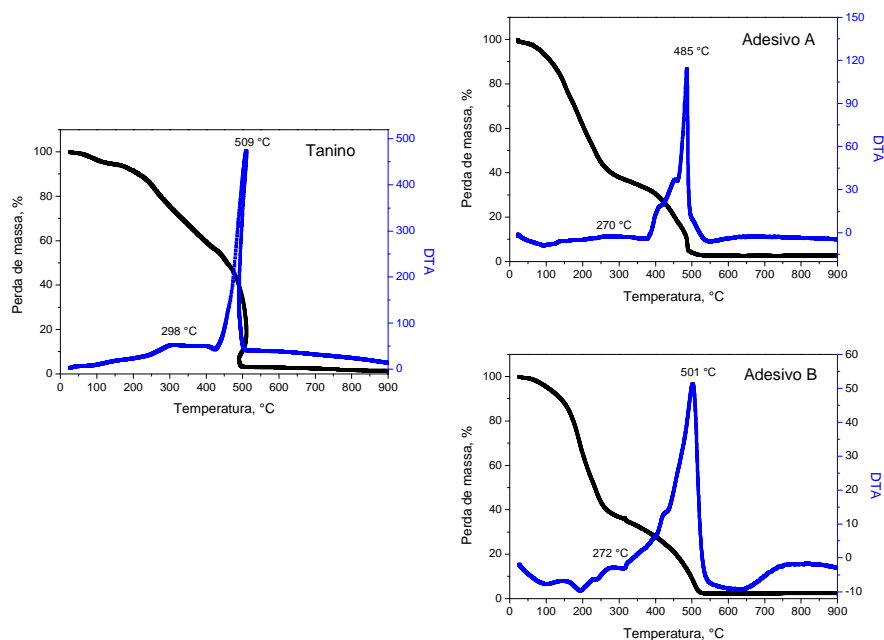


Figura 4 Análise termogravimétrica do tanino e dos adesivos A e B (TGA e DTA)

As curvas de TG e DTA apresentadas na Figura 4 apresentam um perfil bastante similar com duas perdas de massa. Segundo Ramires; Frollini(2012),isso acontece porque a degradação do tanino começa em aproximadamente 230 °C e a decomposição dos anéis aromáticos próximo a 485 °C.

Observa-se nas curvas de TG dos adesivos o início de perda de massa a temperaturas inferiores a 200 °C. Essa perda de massa à temperatura inferior a 200 °C está relacionado ao estágio de condensação do pré-polímero, que ocorre durante a formação dos adesivos que é acompanhada pela liberação de água. (RAMIRES; FROLLINI, 2012).

3.1.3 Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A degradação do tanino começa em aproximadamente 230 °C, o que pode ser observado pelo pico exotérmico na curva de DSC, Figura 5. O pico endotérmico próximo a 435 °C também presente no DSC do tanino é devido à vaporização dos voláteis oriundos da decomposição de anéis aromáticos (RAMIRES; FROLLINI, 2012)

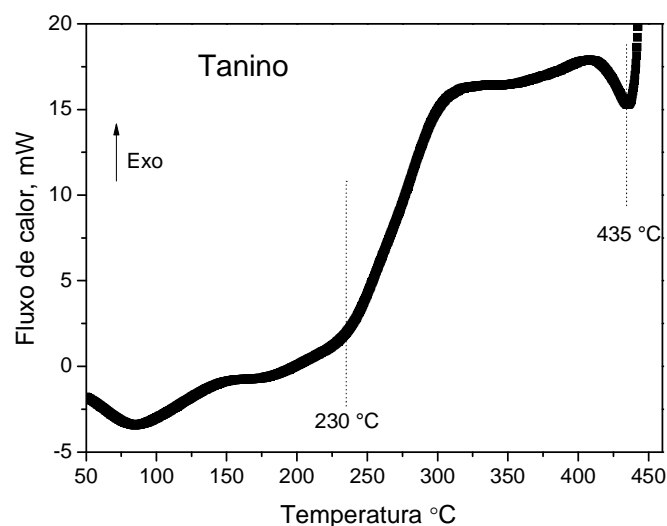


Figura 5 Análise de calorimetria exploratória do tanino

Segundo Mori et al. (2002); a reatividade dos adesivos pode ser estudada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que permitiu determinar os parâmetros cinéticos das reações de polimerização durante a cura dos adesivos.

Analisando as Figura 6 e 7, observa-se que os adesivos produzidos à base de taninos apresentam vários picos largos na temperatura de cura (tabela

3).O mesmo foi observado no trabalho de Mori et al. (2002) ao analisar a cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *eucalyptus* por calorimetria exploratória diferencial. Neste mesmo trabalho, Mori constatou que o adesivo comercial de tanino de acácia-negra apresenta dois picos de cura, 126 e 216 °C.

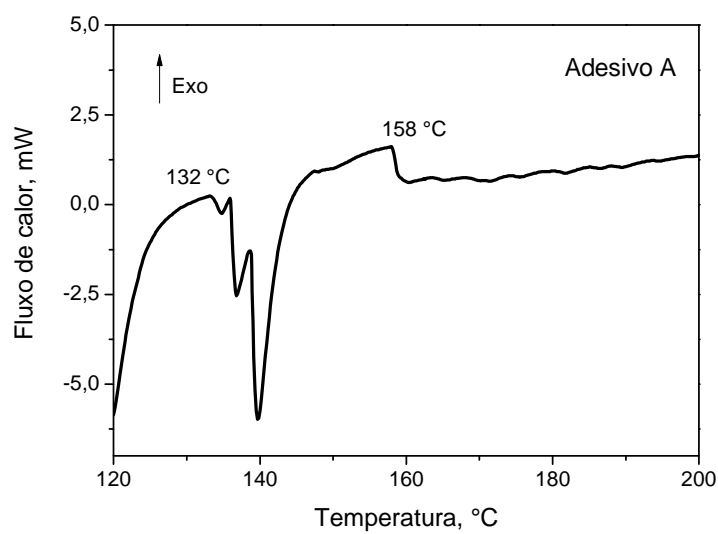


Figura 6 Análise de calorimetria exploratória do Adesivo A

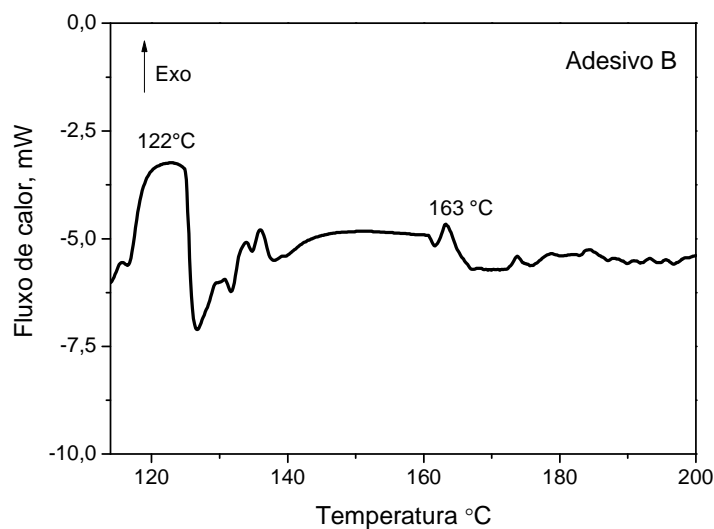


Figura 7 Análise de calorimetria exploratória do Adesivo B

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de DSC dos adesivos preparados neste trabalho são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros cinéticos da cura dos adesivos A e B, Ea: energia de ativação, ΔH : entalpia, T: temperatura

Parâmetros cinéticos/ Adesivos	Ea (kJ mol ⁻¹)**	ΔH (Jg ⁻¹)*	T pico (°C)*
Adesivo A	18,07	41,59	132,76 158,61
Adesivo B	17,49	28,79	122,86 163,24

* média das três taxas de aquecimento (10, 15 e 20°C).

** referente às curvas obtidas com a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

Os valores determinados para os parâmetros cinéticos são menores que os valores encontrados por Mori et al. (2002), que encontrou valor de

28,3 kJmol⁻¹ para adesivo comercial à base de taninos de acácia-negra (*Acaciamolissima*). Menores valores de energia de ativação garantem menor consumo de energia e menor tempo durante as condições de trabalho, permitindo a escolha do melhor adesivo com base na sua formulação.

3.1.5 Teor de sólidos totais e determinação do pH

Na Tabela 4 encontram-se os valores de teor de sólidos para os adesivos A e B.

Tabela 4 Valores de teor de sólidos para os Adesivos A e B

Amostra	Teor de sólidos (%)
Adesivo A	31,87
Adesivo B	19,82

O teor de sólidos encontrado para o adesivo A é superior ao encontrado para o adesivo B, no entanto; ambos os valores são inferiores aos valores sugeridos por Almeida et al. (2010). Para estes mesmos autores, o teor de sólido em adesivos deve ser superior a 40%. Segundo Iwakiri (2005), baixos teores de sólidos podem ocasionar problemas relativos à penetração do adesivo, produzindo a linha de cola “faminta”.

Na tabela 5 observa-se que os adesivos preparados apresentam pH próximo a 3, ideal para a produção da melhor linha de cola, pois segundo Carneiro et al. (2001), de um modo geral, observa-se que os adesivos preparados com pH inferior a 3 reagem mais rapidamente e, por isso, produzem os piores resultados.

Tabela 5 Valores de pH para o tanino, adesivos e triacetato

Amostra	pH
Tanino	5,2
Adesivo A	3,1
Adesivo B	3,3
Triacetato	6,2

A acidez dos adesivos preparados é explicada pela reação de formação dos mesmos (Figura 2), que ocorre pela condensação das moléculas de triacetato e de tanino, durante a condensação ocorre à liberação de água, que reage com triacetato formando ácido acético.

3.1.6 Estudo reológico/ Determinação da viscosidade

O comportamento do fluxo dos adesivos A e B são apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Os adesivos A e B apresentam aumento das taxas de cisalhamento proporcionais a tensão de cisalhamento, sendo que o adesivo B apresenta a mesma taxa de cisalhamento em maiores tensões, o que é explicado pela sua alta viscosidade.

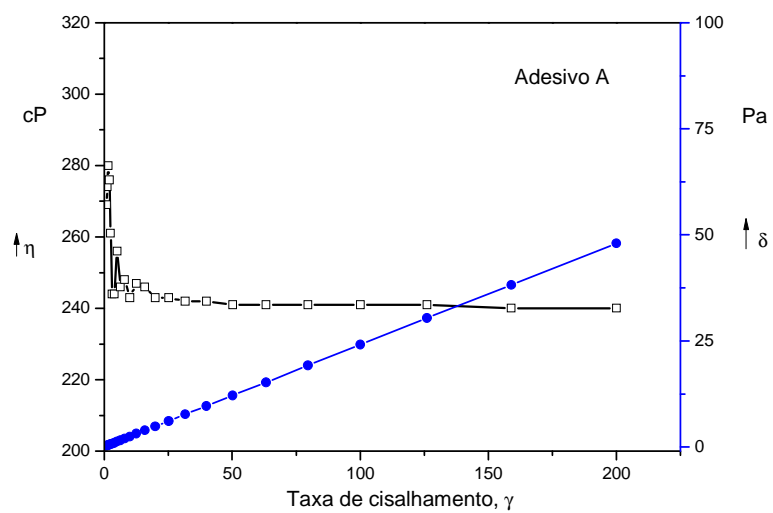


Figura 8 Gráfico do estudo reológico do Adesivo A

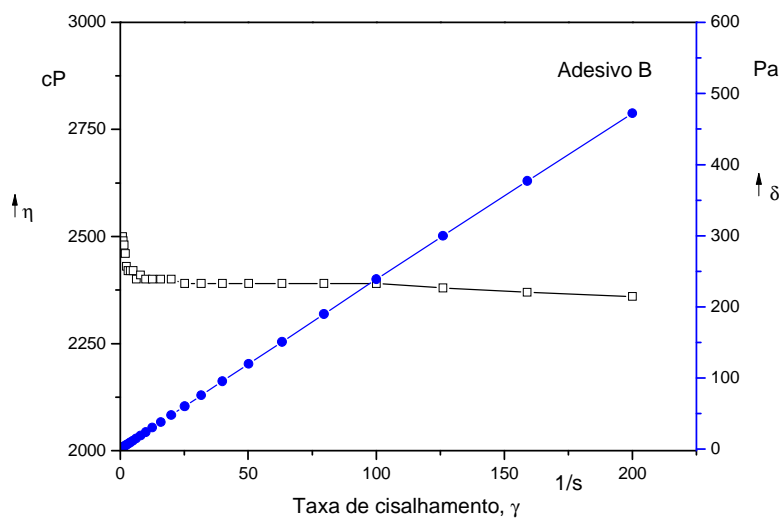


Figura 9 Gráfico do estudo reológico do Adesivo B

Pelos gráficos do estudo reológico (Figura 8 e 9), as viscosidades para os adesivos A e B são 240 e 2388 cP, respectivamente.

De acordo com valores de viscosidade apresentados na Tabela 6, o Adesivo A apresenta viscosidade inferior às resinas sintéticas UF, FF, RF; e o adesivo B, valores superiores às resinas UF e FF.

Tabela 6 Valores de viscosidade para as resinas sintéticas e para o adesivo tanino-formaldeído

Adesivo	Viscosidade (cP) 25° C	Referência
fenol-formaldeído (FF)	574	Goulart et al., 2012
uréia-formaldeído (UF)	380	Tostes et al., 2004
resorcinol-formaldeído (RF)	5500	Albino; Mori; Mendes, 2012
tanino-formaldeído (TF)	superior a 6000	Carneiro et al., 2001.

A alta viscosidade apresentada pelo adesivo B é devido ao maior teor de tanino em sua composição, o que é esperado, pois segundo Mori et al. (2012); a utilização de tanino na produção de adesivos aumenta a viscosidade do mesmo. O que condiz com dados de Carneiro et al. (2001); que também encontrou elevados valores de viscosidade quando preparou adesivos de tanino e formaldeído (Tabela 6).

O valor de viscosidade do adesivo é um fator determinante para uma boa colagem, visto que adesivos muito viscosos apresentam maiores dificuldades no espalhamento e adesivos pouco viscosos podem vir a formar uma linha de cola “faminta” (GOULART et al. 2012).

3.1.7 Análise mecânica

Na Tabela 7 estão os valores de resistência encontrados para os adesivos A e B.

Tabela 7 Valores médios para resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira

Adesivo	Resistência (Mpa)	CV (%)	Falha na madeira (%)
A	1,79	27,52	5
B	1,49	16,13	5

Em que: CV = coeficiente de variação

Os baixos valores de resistência ao cisalhamento observados nos adesivos preparados neste trabalho (A e B) se deve a presença do tanino na composição dos mesmos. Nos estudos relatados por Carneiro et al. (2001); todos os adesivos tânicos foram menos resistentes que os adesivos fenólicos.

Albino, Mori e Mendes (2010) avaliando a anatomia de juntas coladas com madeiras de *Eucalyptus grandis* observaram valores de resistência ao cisalhamento entre 3,81 e 5,73, utilizando como adesivo o resorcinol - formaldeído (Cascofen- RS-216) com adição de endurecedor (FM), na proporção de uma para cinco partes de adesivo. Estes valores foram superiores ao encontrado no estudo, o que ocorre devido ao adesivo resorcinol-formaldeído ser um termo-endurecedor forte.

A média calculada para as juntas de paricá (*Schizolobium parahybavar. amazonicum*) analisadas por Urbinati (2013) é de 2,80 MPa, utilizando o fenol-formaldeído estendido em 22,5% de farinha de trigo.

Observa-se ainda na Tabela 7, que ambos os adesivos apresentaram baixos valores de porcentagem de falha da madeira. Para Urbinati (2013)

opercentual de falhas na madeira dá o índice da resistência da madeira em relação à resistência da linha de cola. O mais adequado é que a resistência da madeira seja equivalente à resistência da linha de cola. Porém, na prática isso é difícil de ocorrer, em função das variáveis envolvidas no processo.

Mesmo assim vale ressaltar que os requisitos de colagem da norma EN 314-2 (CEN,1993) (Tabela 8), expõe que os painéis com resistência acima de 1,04 MPa não precisam ser classificados quanto à falha na madeira, concluindo que os Adesivos A e B se mostram aptos à utilização.

Tabela 8 Requisitos de colagem da norma EN 314-2 (CEN, 1993)

Resistência ao cisalhamento (MPa)	Falha na madeira (%)
$0,20 \leq f_v < 0,42$	≥ 80
$0,42 \leq f_c < 0,62$	≥ 60
$0,62 \leq f_c < 1,04$	≥ 40
$1,04 \leq f_v$	Sem exigência

4 Considerações Finais

Os espectros de infravermelho mostram bandas características do tanino e do triacetato persistentes no espectro dos adesivos preparados.

Os adesivos preparados apresentaram valores relativamente baixos de energia de ativação, o que garante menor consumo de energia e menor tempo gasto nos processos de cura e colagem.

O teor de sólidos totais, os valores de viscosidade e tensão de cisalhamento são dependentes da quantidade de taninos presente nos adesivos. Pelos valores da resistência ao cisalhamento e porcentagem de ruptura, que mostram que os adesivos são aptos a utilização, observa-se que o baixo teor de sólidos no adesivo B foi compensado pela alta viscosidade do mesmo, não

produzindo a linha de cola “faminta”, causada pelo baixo teor de sólidos, ou “espessa”, causada pela alta viscosidade do mesmo.

Os adesivos preparados neste trabalho apresentam grandes potenciais uma vez que os mesmos não possuem, em sua composição, o formaldeído, que é considerado cancerígeno e, portanto, representa riscos à saúde humana.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.16, p. 2671– 2686, 2012.

ALBINO, V. C. do S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Estudo da interface madeira-adesivo de juntas coladas com resorcinol-formaldeído e madeira de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden. *Scientia Forestalis*, v. 38, p. 509-516, 2010.

ALBINO, V. C. do S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da madeira de *eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden na qualidade da Colagem. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 22, p. 803-811, 2012.

ALMEIDA, N. F.; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L. M. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. *Scientia Forestalis*, v.38, p. 401-408, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Annual book of ASTM standards: adhesives. Philadelphia, 2000. 600 p. D2339-98. Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading.

BARRETT, K. E. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 11, p.1617, 1967.

CARDONA, F.; KU, H.; CHOUZENOUX, L. Effect of tannin on flexural properties of phenol formaldehyde glycerol reinforced composites: preliminary results. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 29, p. 3543-3553, 2011.

CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; MORI, F. A. Reatividade dos taninos da casca de *eucalyptus grandis* para produção de adesivos. *Cerne*, v.7, p.001-009, 2001.

European Committee for Standardization – CEN. *EN 314-2: plywood - bonding quality - part 2 - requirements*. Geneva: CEN; 1993b.

FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catalysis Communications*. v.12, p. 573-576, 2011.

GOULART, S. L.; MORI, F. A. DE ALMEIDA, N. F.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *stryphnodendron adstringens* (barbatimão). *Floresta e Ambiente*. v. 19, p. 308-315, 2012.

ISMAIL, T. N. M. T.; HASSAN, H. A.; HIROSE, S.; TAGUCHI, Y.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Synthesis and thermal properties of ester-type crosslinked epoxy resins derived from lignosulfonate and glycerol. *Polym Int*. v. 59, p. 181–186, 2010.

IWAKIRI, S. (Ed.). *Painéis de madeira reconstituída*. Curitiba: FUPEF, 2005. 247 p.

KISSINGER, H. E. *Analytical Chemistry*. v. 29, p.17, 1957.

MAMINSKI, M. Ł.; PARZUCHOWSKI, P. G.; TROJANOWSKA A.; DZIEWULSKI, S. Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols e The effect of macromonomer structure. *Biomass and bioenergy*. v. 35, p. 4461-4468, 2011.

MANSOURI, H. R. et al. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *European Journal of Wood and Wood Products*, Berlin. v. 69, p. 221-229, 2011.

MORI, F. A., VITAL, B. R., PIMENTA, A. S., TRUGILHO, P. F., JAHM, G. N., LUCIA, R. M. D. Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *eucalyptus* por calorimetria diferencial exploratória (dsc). *R. Árvore*, Viçosa-MG, v.26, n.4, p.493-497, 2002.

PIZZI, A.; MITTAL, K.L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcell Dekker, 1994. 680p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. *Handbook of adhesive technology*. 7th ed. New York: M. Dekker; 2003. [http:// dx.doi.org/10.1201/9780203912225](http://dx.doi.org/10.1201/9780203912225).

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. *Composites: Part B*. v. 43, p. 2851–2860, 2012.

SHIBATA, M.; TERAMOTO, N.; TAKADA, Y.; YOSHIHARA, S. Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Glycerol-Based Epoxy Resins, Tannic Acid and Wood Flour. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 118, p. 2998–3004, 2010.

TOSTES, A. de S.; LELIS, R. C. C.; PEREIRA, K. R. M.; BRITO, E. O. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivo uréiaformaldeído (uf) modificado com tanino da casca de *eucalyptus pellita* f. muell. *Floresta e ambiente*. v. 11, p. 14-19, 2004.

URBINATI, C. V. Influência das características anatômicas em juntas coladas de *schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (huber ex. Ducke) barneby (paricá). 2013. 162 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira)— Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.