



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Universidade Técnica de Lisboa

Síntese e caracterização de amostras de ASA

Nuno Filipe Fonseca Duarte

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química

Júri

Presidente: Prof. João Carlos Moura Bordado, Departamento de Engenharia Química e Biológica, IST

Orientação: Prof. João Paulo Nunes Cabral Telo, Departamento de Engenharia Química e Biológica, IST
Eng.º José Ataíde, Portucel – Empresa Produtora de Pasta e Papel, S.A.

Vogais: Prof. Pedro Paulo de Lacerda e Oliveira Santos, Departamento de Engenharia Química e Biológica, IST

Novembro 2008

Agradecimentos

Antes de mais, gostaria de começar por agradecer às instituições sem as quais este trabalho não teria sido possível: Instituto Superior Técnico, Portucel – Empresa Produtora de Papel, S.A e Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

Ao Professor João Carlos Moura Bordado por todas as orientações e valiosas informações que me transmitiu ao longo deste trabalho e que foram fundamentais para o seu desenvolvimento.

Ao Professor João Paulo Nunes Cabral Telo pelas ideias e conhecimentos que em muito contribuíram para a realização deste trabalho e também pelo excelente acolhimento no Laboratório de Química Orgânica do Instituto Superior Técnico.

Ao Eng.º José Ataíde por todo o apoio e informações prestadas e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Eng.ª Georgina Sarmiento e Dr.ª Ana Fernandes pela disponibilização do aparelho de GC-MS e por todo o auxílio prestado ao longo deste trabalho.

A todos os funcionários do Laboratório de Química do Instituto Superior Técnico por todo o auxílio prestado.

Ao meu irmão, cunhada, sobrinha, restante família e amigos por toda a amizade e compreensão.

Ao meu Pai e à minha esposa sem os quais todo este percurso nunca teria sido possível. Por todo o amor e carinho. Por todos os sacrifícios. Por tudo!

À minha Mãe, o teu último desejo está cumprido...

Resumo

Os anidridos alquenil succínico (ASA) são um dos agentes de colagem mais utilizados no processo de colagem interna do papel, dado que lhe conferem uma maior resistência e carácter hidrofóbico, impedindo que um líquido se espalhe na sua superfície e penetre nos poros da estrutura fibrosa do papel.

O objectivo deste trabalho consistiu na caracterização química de amostras comerciais de ASA não emulsionadas por cromatografia gasosa – espectrometria de massa (GC-MS) e optimização das condições reaccionais da síntese de ASA, de forma a contribuir para um maior conhecimento sobre o seu desempenho na produção de papel.

Pela análise dos resultados obtidos por GC-MS, foi possível verificar as diferenças de composição química entre as amostras analisadas, sendo que o anidrido octadecenil succínico (18-ASA) é o composto maioritário presente em todas as amostras comerciais de ASA analisadas.

Os ASA são sintetizados através de uma reacção do tipo eno entre o anidrido maleíco e uma olefina, verificando-se que a optimização das condições reaccionais da síntese de ASA permite obter um produto mais puro e com maior rendimento, para uma temperatura de 210°C, durante 6 a 8 horas, com uma razão molar olefina : anidrido maleíco entre 1.0 e 1.5 e 2.5% de massa de hidroquinona por anidrido maleíco. Nestas condições reaccionais obteve-se compostos puros e com rendimento entre 74.2% e 77.6% para a síntese de 16-ASA e entre 74.0% e 78.4% para a síntese de 18-ASA.

Palavras-chave: Anidrido alquenil succínico (ASA), reacção do tipo eno, GC-MS

Abstract

Alkenyl succinic anhydride (ASA) are widely used as paper sizing agents providing more resistance and hydrophobic character to the paper, overcoming the inherent wettability of cellulose by avoiding that a polar liquid spreads on his surface and penetration in the paper web.

The main goals of this work was to do a chemical characterization of comercial samples of ASA by gas cromatography-mass spectrometry (GC-MS) and optimization of the reaction conditions on the synthesis of ASA, as an initial contribution to a better understanding of the performance on the papermaking systems.

Results obtained by GC-MS, allowed to see the differences of chemical composition between the comercial samples of ASA. Analysis of the GC-MS data showed that octadecenyl succinic anhydride (18-ASA) is the main component of the commercial samples of ASA.

Alkenyl succinic anhydrides are prepared by ene-reaction between maleic anhydride and an alkene with an allylic hydrogen and after optimization of the reaction conditions, it was possible to obtain a product with a rather high yield and low side products content at a temperature of 210 °C, reaction time between 6 and 8 hours, molar ratio alkene : maleic anhydride between 1.0 and 1.5 and 2.5% weight of hydroquinone calculated on maleic anhydride. In these optimized synthesis conditions it was obtained rather pure products with a yield between 74.2% and 77.6% for the 16-ASA synthesis and 74.0% and 78.4% for the 18-ASA synthesis.

Keywords: Alkenyl succinic anhydride, ene-reaction, GC-MS

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice de figuras.....	vii
Índice de tabelas.....	x
Lista de abreviaturas.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Portucel.....	1
1.3 O papel.....	2
1.4 Colagem interna do papel.....	3
1.4.1 Dímero de alquil ceteno (AKD).....	4
1.4.2 Anidrido alquenil succínico (ASA).....	5
1.5 Mecanismo da reacção de síntese de ASA.....	7
1.6 Cromatografia gasosa – espectrometria de massa.....	11
2. Parte experimental.....	14
2.1 Materiais.....	14
2.1.1 Amostras comerciais de ASA.....	14
2.2 Síntese de ASA.....	14
2.2.1 Síntese de ASA sem aditivos.....	15
2.2.2 Síntese de ASA com aditivos.....	15
2.2.3 Síntese de ASA com xileno.....	16
2.3 Destilação fraccionada a pressão reduzida.....	16
2.4 Cromatografia em camada fina.....	17
2.5 Determinação de produtos secundários.....	17
2.6 Cromatografia gasosa – espectrometria de massa.....	17
3. Resultados e discussão.....	19
3.1 Destilação fraccionada de amostras comerciais de ASA.....	19
3.2 Caracterização das amostras comerciais de ASA por GC-MS.....	21
3.2.1 Amostra A.....	22
3.2.2 Amostra B.....	26
3.2.3 Amostra C.....	28

3.2.4 Amostra D.....	30
3.2.5 Amostra E.....	32
3.2.6 Amostra F.....	35
3.3 Optimização das condições reaccionais da síntese de ASA.....	37
3.3.1 Temperatura da reacção.....	38
3.3.2 Tempo da reacção.....	39
3.3.3 Razão molar olefina : anidrido male�ico.....	41
3.3.4 Aditivos.....	43
3.3.5 Xileno como solvente aromático.....	54
3.3.6 Sínteses optimizadas.....	55
4. Conclusões.....	65
4.1 Caracterização das amostras comerciais de ASA por GC-MS.....	65
4.2 Optimização das condições reaccionais da síntese de ASA.....	66
Referências bibliográficas.....	67
Anexo I – Espectros de massa das amostras comerciais de ASA.....	70
Anexo II – Cromatogramas (TIC) das amostras comerciais de ASA.....	85

Índice de figuras

Figura 1.1 – Estrutura molecular do AKD.....	4
Figura 1.2 – Reacção do AKD com celulose e reacção de hidrólise.....	5
Figura 1.3 – Estrutura molecular do ASA.....	6
Figura 1.4 – Reacção do ASA com celulose e reacção de hidrólise.....	7
Figura 1.5 – Esquema geral das reacções do tipo eno.....	8
Figura 1.6 – Interação orbitais fronteira da HOMO do eno e LUMO do enófilo.	8
Figura 1.7 – Reacção de uma α -olefina com anidrido maleíco.....	9
Figura 1.8 – Reacção de uma olefina interna com anidrido maleíco.....	10
Figura 1.9 – Esquema de um cromatógrafo gasoso com detector de massa.....	11
Figura 1.10 – Esquema de um espectrómetro de massa.....	12
Figura 1.11 – Identificação do espectro de massa através do TIC.....	13
Figura 2.1 – Montagem experimental usada para as sínteses de ASA.....	15
Figura 2.2 – Montagem experimental para destilação fraccionada.....	16
Figura 3.1 – Cromatograma da amostra E.....	19
Figura 3.2 – Cromatograma da 1ª fracção da amostra E.....	20
Figura 3.3 – Cromatograma da 2ª fracção da amostra E.....	20
Figura 3.4 – Cromatograma da 3ª fracção da amostra E.....	20
Figura 3.5 – Cromatograma da amostra A.....	22
Figura 3.6 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.93 min da amostra A..	23
Figura 3.7 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 12.14 min da amostra A..	23
Figura 3.8 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.24 min da amostra A..	23
Figura 3.9 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.93 min da amostra A..	24
Figura 3.10 – Cromatograma da amostra B.....	26
Figura 3.11 – Cromatograma da amostra C.....	28
Figura 3.12 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.71 min da amostra C..	28
Figura 3.13 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.92 min da amostra C..	28
Figura 3.14 – Cromatograma da amostra D.....	30
Figura 3.15 – Cromatograma da amostra E.....	32
Figura 3.16 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.61 min da amostra E.....	32
Figura 3.17 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 21.21 min da amostra E.....	33

Figura 3.18 – Cromatograma da amostra F.....	35
Figura 3.19 – Produto de síntese acabado de reagir (esquerda) e horas depois (direita).....	37
Figura 3.20 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA a temperatura variável.....	39
Figura 3.21 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA para um tempo de reacção variável.....	41
Figura 3.22 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.....	43
Figura 3.23 – Estrutura molecular da hidroquinona.....	44
Figura 3.24 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de hidroquinona variável.....	45
Figura 3.25 – Estrutura molecular da fenotiazina.....	46
Figura 3.26 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de fenotiazina variável.....	48
Figura 3.27 – Produtos de síntese com hidroquinona (esquerda) e com fenotiazina (direita)...	49
Figura 3.28 – Produtos de síntese sem aditivos (esquerda) e com hidroquinona (direita).....	50
Figura 3.29 – Estrutura molecular do trifenilfosfito.....	50
Figura 3.30 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de trifenilfosfito variável.....	52
Figura 3.31 – Produtos de síntese com hidroquinona (esquerda) e síntese com trifenilfosfito (direita)	53
Figura 3.32 – Produtos de síntese de 16-ASA usando xileno como solvente aromático.....	54
Figura 3.33 – Cromatograma da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	57
Figura 3.34 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.72 min da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	57
Figura 3.35 – Estrutura molecular do 1-hexadeceno.....	58
Figura 3.36 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.81 min da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	58
Figura 3.37 – Estrutura molecular do 16-ASA.....	58
Figura 3.38 – Estrutura do fragmento correspondente a m/z de 166.92.....	59
Figura 3.39 – Cromatograma da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada..	59
Figura 3.40 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.77 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.....	59

Figura 3.41 – Cromatograma da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	60
Figura 3.42 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.95 min da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	60
Figura 3.43 – Estrutura molecular do 1-octadeceno.....	61
Figura 3.44 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.37 min da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.....	61
Figura 3.45 – Estrutura molecular do 18-ASA.....	61
Figura 3.46 – Estrutura do fragmento correspondente a m/z de 166.91.....	62
Figura 3.47 – Cromatograma da amostra de 18-ASA sintetizada após destilação fraccionada..	62
Figura 3.48 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.36 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.....	63
Figura 3.49 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.87 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.....	63

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Amostras comerciais de ASA.....	14
Tabela 2.2 – Condições experimentais do GC-MS.....	18
Tabela 3.1 – Temperaturas de destilação das amostras comerciais de ASA.....	19
Tabela 3.2 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra A.....	25
Tabela 3.3 – Composição relativa da amostra A.....	25
Tabela 3.4 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra B.....	27
Tabela 3.5 – Composição relativa da amostra B.....	27
Tabela 3.6 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra C.....	29
Tabela 3.7 – Composição relativa da amostra C.....	30
Tabela 3.8 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra D.....	31
Tabela 3.9 – Composição relativa da amostra D.....	31
Tabela 3.10 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra E.....	34
Tabela 3.11 – Composição relativa da amostra E.....	34
Tabela 3.12 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra F.....	36
Tabela 3.13 – Composição relativa da amostra F.....	36
Tabela 3.14 – Sínteses de 16-ASA a temperatura variável.....	38
Tabela 3.15 – Sínteses de 18-ASA a temperatura variável.....	38
Tabela 3.16 – Sínteses de 16-ASA com duração variável.....	40
Tabela 3.17 – Sínteses de 18-ASA com duração variável.....	40
Tabela 3.18 – Sínteses de 16-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.....	42
Tabela 3.19 – Sínteses de 18-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.....	42
Tabela 3.20 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de hidroquinona variável.....	44
Tabela 3.21 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de hidroquinona variável.....	45
Tabela 3.22 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de fenotiazina variável.....	47
Tabela 3.23 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de fenotiazina variável.....	47
Tabela 3.24 – Experiências da síntese de 16-ASA com utilização de fenotiazina e hidroquinona.....	48
Tabela 3.25 – Experiências da síntese de 18-ASA com utilização de fenotiazina e hidroquinona.....	49
Tabela 3.26 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de trifenilfosfite variável.....	51
Tabela 3.27 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de trifenilfosfite variável.....	51

Tabela 3.28 – Experiências da síntese de 16-ASA com utilização de trifenilfosfito e hidroquinona.....	53
Tabela 3.29 – Experiências da síntese de 18-ASA com utilização de trifenilfosfito e hidroquinona.....	53
Tabela 3.30 – Sínteses otimizadas de 16-ASA.....	55
Tabela 3.31 – Sínteses otimizadas de 18-ASA.....	56
Tabela 4.1 – Quadro resumo das percentagens relativas dos compostos presentes nas amostras comerciais de ASA.....	65

Lista de abreviaturas

- AKD – Dímero de alquil ceteno
ASA – Anidrido alquenil succínico
16-ASA – Anidrido hexadecenil succínico
18-ASA – Anidrido octadecenil succínico
GC – Cromatografia gasosa
MS – Espectrometria de massa
TIC – Cromatograma de corrente total
TLC – Cromatografia em camada fina
HD – Hexadeceno
OD – Octadeceno
HQ – Hidroquinona
FT – Fenotiazina
TFF – Trifenilfosfite
°C - Graus Celsius
nm – Nanometro
Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno
m – Massa
h – Horas
min – Minuto

1 Introdução

1.1 Enquadramento

O trabalho realizado em parceria entre o Instituto Superior Técnico e a Portucel teve como objectivo a caracterização química de amostras comerciais de anidrido alquenil succínico (ASA) não emulsionadas e a optimização das condições reaccionais da síntese de ASA, de forma a contribuir para um maior conhecimento sobre as incidências no processo de controlo de produção de emulsões de ASA.

Pretendeu-se estudar o mecanismo de síntese de ASA de forma a obter um melhor conhecimento da formação de produtos secundários que, possam alterar o processo de colagem interna do papel e ainda optimizar a reacção de síntese de forma a obter o ASA com maior rendimento e pureza possível. Os compostos ASA sintetizados foram o anidrido hexadecenil succínico (16-ASA) e o anidrido octadecenil succínico (18-ASA), por serem os compostos ASA mais comuns para a colagem interna do papel.

1.2 Portucel

A Portucel iniciou a sua actividade em 1952 com a produção de pasta de pinho crua na fábrica de Cacia. Cinco anos depois, tornou-se pioneira a nível mundial ao introduzir a produção de pasta branqueada de eucalipto ao sulfato. Em 1964, a Inapa inicia a sua actividade de transformação de pasta em papel numa unidade fabril integrada com a Portucel na fábrica de Setúbal. A Papéis Inapa foi adquirida pela Portucel em 2000, representando um parceiro estratégico de enorme importância para o processo de reestruturação da indústria papelreira em Portugal, que iria continuar, em 2001, com a aquisição da Soporcel por parte da Portucel, criando assim o grupo Portucel Soporcel.

Com uma posição de grande relevo no mercado internacional de pasta e papel, o grupo Portucel Soporcel é o maior produtor europeu de pasta branca de eucalipto, sendo também um dos cinco maiores produtores de papéis finos não revestidos na Europa. O grupo Portucel Soporcel é uma peça fulcral do sector português de pasta e do papel, representando 0.8% do PIB nacional e 4.6% de todas as exportações de mercadorias. Os últimos dados disponíveis revelam que o grupo Portucel Soporcel, no 1º Semestre de 2008, gerou um volume de negócios de 594,5 milhões de euros ^[1], dispondo de uma capacidade produtiva anual de 1 milhão de toneladas de papel e 1,3 milhões de toneladas de pasta, produzidas nas 3 fábricas do grupo: a Fábrica de Pasta e Papel de Setúbal, a Fábrica de Pasta e Papel da Figueira da Foz e a Fábrica de Pasta de Cacia.

No segmento de papéis para utilização profissional no escritório ou uso doméstico, o grupo comercializa as marcas, Explorer, Inacopia, Navigator, Discovery, Pioneer e Target, sempre concebidos de forma a oferecer a melhor *performance* nos mais modernos equipamentos de impressão. Entre estas marcas destaca-se a marca Navigator que lidera as vendas à escala mundial no segmento *premium* de papéis de escritório.

O grupo Portucel Soporcel é líder no mercado europeu de fornecimento de pasta branca de eucalipto para o segmento de papéis especiais, representando mais de 50% das vendas do grupo.

1.3 O papel

O Homem, para se expressar através da escrita, utilizava superfícies de diferentes materiais oferecidos pela Natureza tais como, paredes rochosas, ossos ou folhas de plantas. As matérias primas utilizadas mais próximas do papel, foram o papiro e o pergaminho, de tal forma que a palavra papel é originária do latim *papyrus*, nome dado a uma planta da família *Cyperus papyrus*.

A invenção do papel é atribuída ao oficial chinês Ts'ai Lun no ano 105 antes de Cristo, por meios de polpação de redes de pesca e trapo e mais tarde através de fibras vegetais.

Após as técnicas terem sido aperfeiçoadas pelos chineses, o conhecimento da maneira de fazer papel espalhou-se pela Ásia Central e Índia. Os árabes durante a sua expansão para o Oriente, tomaram conhecimento da produção deste novo material e instalaram fábricas de papel em Bagdad, Damasco, Cairo e mais tarde na Espanha e Sicília.

O progresso técnico da produção do papel continuou na Europa, registando-se um aumento do fabrico do papel durante o século XVI devido à invenção da imprensa escrita, o que conduziu a uma enorme escassez da matéria-prima que seria apenas resolvida após a invenção da pasta mecânica de madeira e da pasta química.

Hoje em dia, o papel é produzido a partir de fibras com alto conteúdo de celulose, na grande maioria provenientes da polpa de madeira de eucalipto e pinheiro.^[2]

O papel é um material que faz parte do dia-a-dia da grande maioria das pessoas, sendo utilizado para inúmeras funções. Apesar das previsões, aquando do início da “era dos computadores” que o consumo de papel iria diminuir consideravelmente, estas não se confirmaram, verificando-se ao contrário um aumento no consumo do papel.^[3]

1.4 Colagem interna do papel

O papel é constituído maioritariamente por fibras celulósicas que quimicamente são hidrofílicas, o que faz com que em contacto com água esta se espalhe na superfície e penetre nos poros da estrutura fibrosa do papel. Este processo causa um enorme problema pois grande maioria dos fins a que se destina o papel, torna necessário que este seja resistente a líquidos polares. De forma a controlar este processo é necessário conferir ao papel uma maior resistência e carácter hidrofóbico e tal é conseguido com a introdução de aditivos químicos aquando da produção do papel.

Sem a utilização de agentes de colagem interna, a superfície do papel tem uma elevada energia, devido à facilidade com que a água forma ligações de hidrogénio com os grupos hidróxilo da celulose. A elevada energia de interacção faz com que o ângulo de contacto entre a superfície do papel e a água seja inferior a 90° e desta forma ocorra a penetração da água. ^[4]

O aumento do ângulo de contacto entre a superfície do papel e a água é conseguido através da orientação da cadeira hidrofóbica dos agentes de colagem interna, criando uma barreira à penetração da substância aquosa. É ainda necessário que o agente de colagem forme uma ligação forte com a estrutura fibrosa do papel e que esteja bem distribuída em toda a superfície.

Os agentes de colagem interna mais utilizados são as colas resínicas, dímeros de alquil ceteno (AKD) e anidridos alquenil succínicos (ASA).

Enquanto a colagem interna para as colas resínicas tem que ocorrer em condições ácidas, a utilização de AKD e ASA ocorre em condições neutras/alcálicas o que tem bastantes vantagens em comparação com a colagem interna em condições ácidas, tais como: (1) Aumento da estabilidade do processo; (2) Permite a utilização de carbonato de cálcio, que irá conferir um maior brilho e opacidade ao produto final; (3) Diminuição da corrosão dos equipamentos; (4) Aumento da resistência do papel ; (5) Aumento da rigidez do papel, o que favorece a alimentação de equipamentos de impressão e máquinas de equipamento; (6) Maior porosidade do papel, o que leva a uma secagem mais rápida da tinta; (7) Não necessita utilizar sulfato de alumínio como intermediário, pois AKD e ASA reagem directamente com a celulose através de ligações covalentes.

No entanto também existem desvantagens da colagem interna neutra/alcálica, como seja a possibilidade de ocorrer reacções de hidrólise ou *milking* (desprendimento das partículas de carbonato de cálcio do papel).

1.4.1 Dímero de alquil ceteno (AKD)

Os dímeros de alquil ceteno (AKD) são compostos por um anel lactona di-substituído com 2 cadeias carbonadas, normalmente cadeias com 14 ou 16 carbonos. Este agente de colagem é preparado por dimerização de cloreto do ácido esteárico.

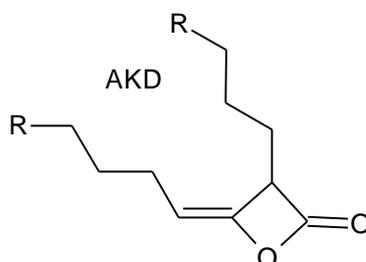


Figura 1.1 – Estrutura molecular do AKD.

O AKD à temperatura ambiente é um sólido solúvel em água de cor amarela pálida, sendo utilizados maioritariamente para papel de recipientes líquidos, papel de impressão *ink-jet* e outras classes de papel que necessitam de ser impermeáveis à água. A utilização de AKD é favorecida no caso de produtos que precisam de resistir à água durante um longo período de tempo.

Na reacção com a celulose, o anel lactona irá reagir com os grupos hidroxilo da celulose, formando um β -cetoéster. As condições de pH óptimas para esta reacção é entre 7,5 e 8. Para além desta reacção com a celulose, o AKD pode sofrer hidrólise, o que é desvantajoso pois irá originar um ácido carboxílico que após perder este grupo transforma-se numa cetona. Esta cetona poderá ficar retida na folha de papel e não irá ser eficiente como agente de colagem interna, mas também não irá comprometer a colagem. ^[5]

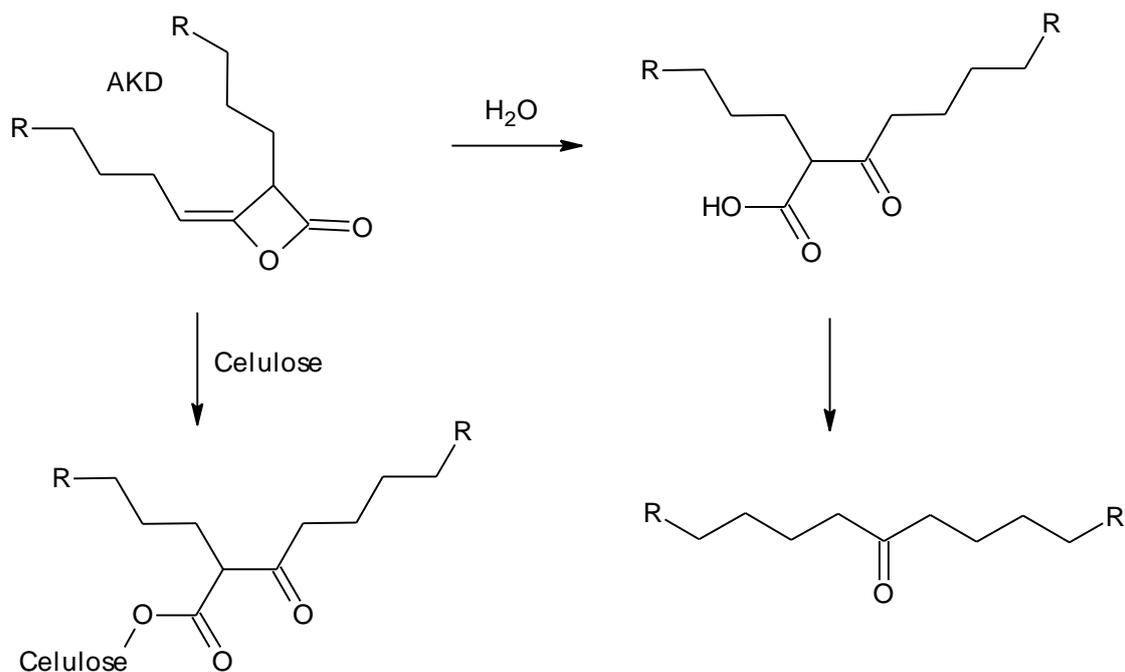


Figura 1.2 – Reacção do AKD com celulose e reacção de hidrólise

A emulsão do AKD é normalmente realizada a temperaturas entre os 75 °C e 90 °C, utilizando amido catiónico como estabilizador e uma pequena quantidade de surfactante, por exemplo, lignina de sulfato de sódio. Devido à baixa reactividade do AKD esta emulsão é estável durante vários meses, permitindo uma fácil armazenagem e transporte. Esta baixa reactividade também faz com que a colagem interna com AKD seja bastante morosa podendo mesmo desenvolver-se ao longo de várias semanas.

1.4.2 Anidrido alquenil succínico (ASA)

Os anidridos alquenil succínicos (ASA) são utilizados em diferentes áreas, tais como: aditivos em lubrificantes ^[6], intermediários em química orgânica ^[7], inibidores de corrosão ^[8] conservação de madeira ^[9] e como agentes de colagem interna.

A utilização de compostos ASA como agentes de colagem interna tem crescido consideravelmente desde a sua introdução por Wurzburg e Mazzarella. ^[5]

Os anidridos alquenil succínico (ASA) à temperatura ambiente são um líquido com aspecto semelhante a um óleo e pouco solúvel em água. Os ASA são normalmente preparados a partir da reacção de anidrido maleíco com uma mistura isomerizada de olefinas com cadeia entre entre 16 a 22 átomos de carbono, sendo que o mais comum é a utilização de olefinas isomerizadas como o hexadeceno (16 átomos de carbono) e octadeceno (18 átomos de

carbono), de forma a sintetizar anidrido hexadecenil succínico (16-ASA) e o anidrido octadecenil succínico (18-ASA).^[5]

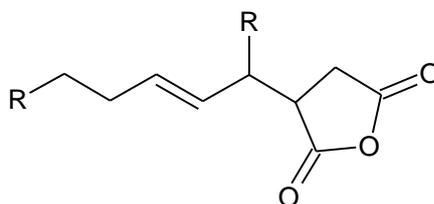


Figura 1.3 – Estrutura molecular do ASA.

A colagem com ASA desenvolve-se mais rapidamente do que usando AKD e tal deve-se à elevada reactividade do ASA, que pode ser justificada pela proximidade entre o grupo anidrido e a dupla ligação da cadeia carbonada e tensão anelar do grupo anidrido.^[5]

Na reacção com a celulose ocorre a formação de ligações éster com os seus grupos hidroxilo da celulose (Figura 1.4), que são estáveis em soluções alcalinas na presença de carbonato de cálcio. As condições de pH ideais para a colagem com ASA é entre 7,5 e 8,4.^[10] Para que o ASA seja eficiente nessas condições é necessário que a emulsão seja preparada momentos antes da sua adição para a máquina do papel.

Os compostos ASA reagem rapidamente com água, sendo que a velocidade da reacção de hidrólise de ASA aumenta com o tempo, temperatura e pH. De forma a minimizar a hidrólise na emulsão, o pH do meio deve ser reduzido imediatamente após a emulsificação através da adição de alumínio como é o caso do sulfato de alumínio.

A hidrólise de ASA ocorre na fronteira óleo-água visto que o ASA é insolúvel em água. O diácido de ASA formado na hidrólise irá baixar a tensão superficial dos líquidos polares, como a água, reduzindo desta forma a eficiência da colagem. Este diácido irá formar complexos com os catiões presentes na água branca o que leva à formação de depósitos de cálcio ou magnésio.^[11]

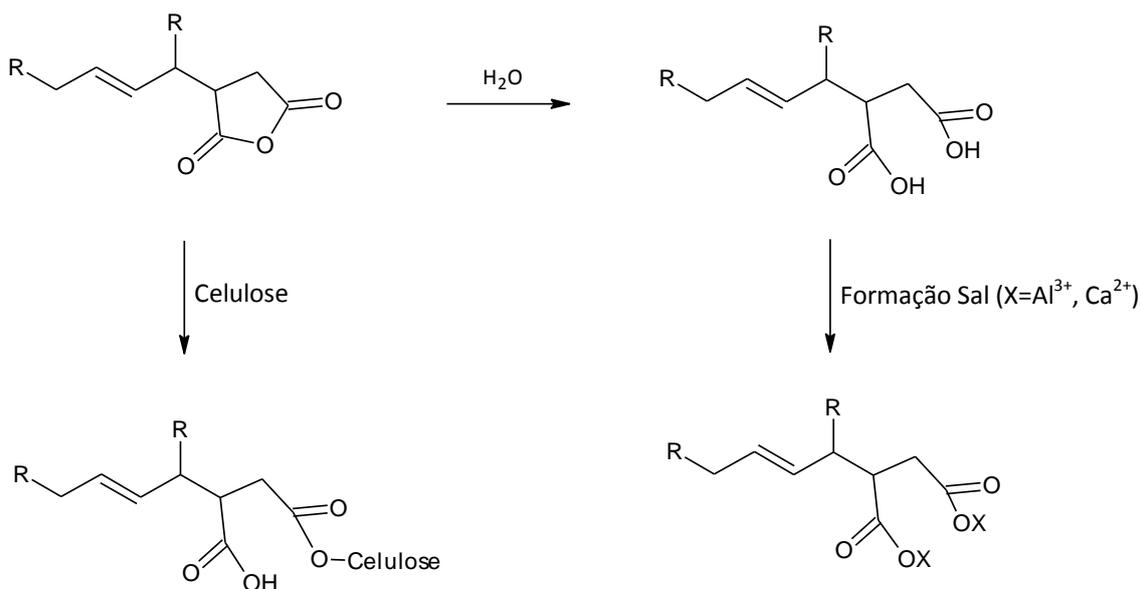


Figura 1.4 – Reacção do ASA com celulose e reacção de hidrólise.

A utilização de ASA como agente de colagem interna é favorecida quando se pretende produzir papéis com uma resistência satisfatória aos líquidos como é o caso dos papéis de escritório.

Em comparação com o AKD, o ASA surgiu como uma alternativa de forma a resolver alguns dos problemas que ocorrem aquando da utilização de AKD como agente de colagem. A colagem com ASA é um processo rápido, onde mais de 90% da colagem é realizada antes da zona de prensagem e a reacção com os grupos hidroxilo da celulose ocorrem na zona de secagem.

No entanto existem algumas desvantagens aquando da utilização de ASA como agente de colagem, pois esta tem um reduzido tempo de conservação obrigando a que as unidades fabris façam a preparação da emulsão de ASA *in-situ*.^[12]

1.5 Mecanismo da reacção de síntese de ASA

Os anidridos alquenil succínico (ASA) são produtos de reacção entre olefinas e anidrido maleíco, designadas por reacções do tipo eno.

A literatura que menciona a reacção entre o anidrido maleíco e uma molécula com uma insaturação, pode ser dividida em três períodos. Durante a década de 40 e até ao início da década de 50 era utilizado um ácido gordo na síntese de ASA. No decorrer da década de 50, o grande desenvolvimento das empresas petrolíferas levou a que se produzisse ASA a partir de olefinas lineares e ramificadas, sendo que a partir desse momento e até à década de 90, os

estudos centraram-se em impedir a formação de produtos secundários, usando catalisadores, inibidores de polimerização ou um solvente aromático. ^[13]

A reacção do tipo eno é definida como um processo pericíclico de 6 electrões ^[14], entre uma olefina com um hidrogénio alílico (eno) e uma ligação dupla ou tripla electrodeficiente (enófilo) para formar 2 ligações σ com migração da ligação π (Figura 1.5).

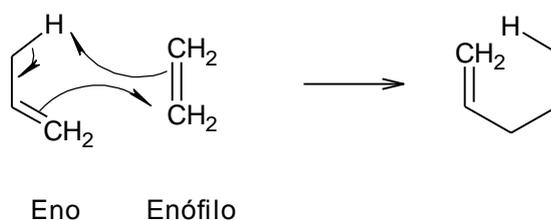


Figura 1.5 – Esquema geral das reacções do tipo eno.

A interacção das orbitais fronteira entre a HOMO do eno com a LUMO do enófilo (Figura 1.6) tem importância ao nível do mecanismo da reacção ^[15], pelo que a reacção do tipo eno é favorecida por um enófilo com substituintes atractores de electrões.

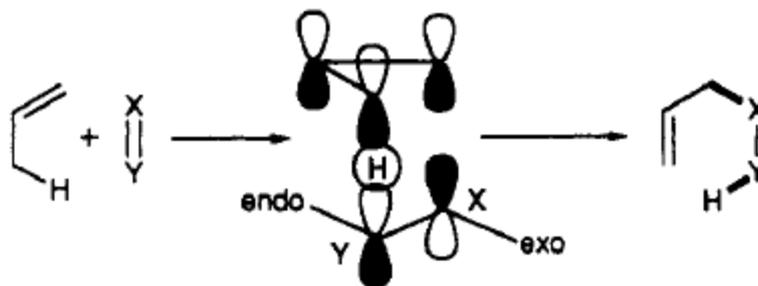


Figura 1.6 – Interação orbital fronteira da HOMO do eno e LUMO do enófilo.

Estas reacções são em termos de mecanismo, relacionadas com as reacções de Diels-Alder, visto que ambas as reacções são concertadas e ocorrem através de transição cíclica de 6 electrões, sendo que as reacções do tipo eno têm uma energia de activação elevada pelo que requerem a presença de um ácido de Lewis ^[16-17], catalisadores metálicos ^[18] ou altas temperaturas (superiores a 200 °C).

A velocidade da reacção aumenta bastante em função da temperatura e como tal é preferível usar uma temperatura elevada de modo a formar o produto com uma velocidade satisfatória. Por essas razões, as sínteses de ASA são realizadas a altas temperaturas o que também aumenta a probabilidade de ocorrerem reacções laterais, como, a oxidação da olefina e do anidrido maleíco, a polimerização do enófilo, a oligomerização da olefina, a

copolimerização entre enófilo e olefina e decomposição térmica do ASA (reacção de retro-*eno*), na qual o ASA se “parte” para formar os reagentes iniciais. ^[19]

Os produtos resultantes das reacções secundárias são normalmente compostos de cor escura e que não são adequados para as utilizações do ASA ^[20]. Estes produtos são responsáveis por uma descida do rendimento e qualidade do produto, pois forma-se um produto de cor escura e com sólidos em suspensão.

Para reduzir a formação de produtos secundários são adicionados diferentes aditivos nas sínteses de ASA com a intenção de obter um produto mais puro, maior rendimento, menos cor e mais produtos monoméricos. A utilização de aditivos é aconselhada visto que os compostos ASA geralmente têm um alto peso molecular o que faz com que na prática seja quase impossível purifica-los, por exemplo, por destilação. ^[21]

Os aditivos podem funcionar por diferentes mecanismos sejam, através de catálise da reacção principal ou por inibição das reacções laterais, no entanto, em relação aos aditivos utilizados para a síntese de ASA ainda não é conhecida a forma como os aditivos funcionam. ^[21]

Entre os aditivos utilizados na preparação de ASA, incluem-se compostos aromáticos com átomos de enxofre e/ou azoto, antioxidantes fenólicos e compostos metálicos. ^[22]

As sínteses de ASA a utilizar como agente de colagem interna do papel, podem ser feitas a partir de diferentes olefinas como, olefinas lineares, olefinas ramificadas, α -olefinas e olefinas internas.

As reacções do tipo eno a partir de reacção de α -olefinas com anidrido maleíco resultam na síntese de isómeros *cis* e *trans* (Figura 1.7).

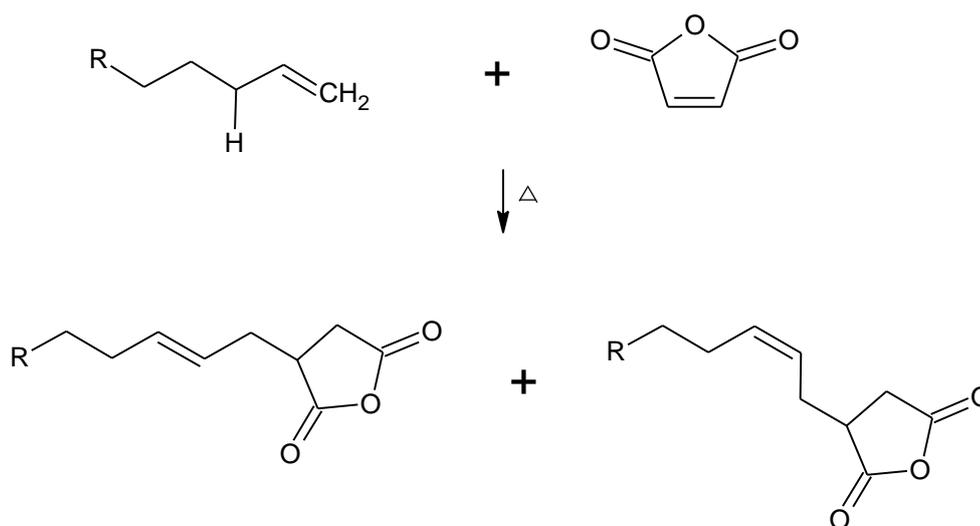


Figura 1.7 – Reacção de uma α -olefina com anidrido maleíco.

Para reacções do tipo eno em que o anidrido maleico reage com olefinas internas, obtém-se uma mistura de produtos mais complexa (Figura 1.8).

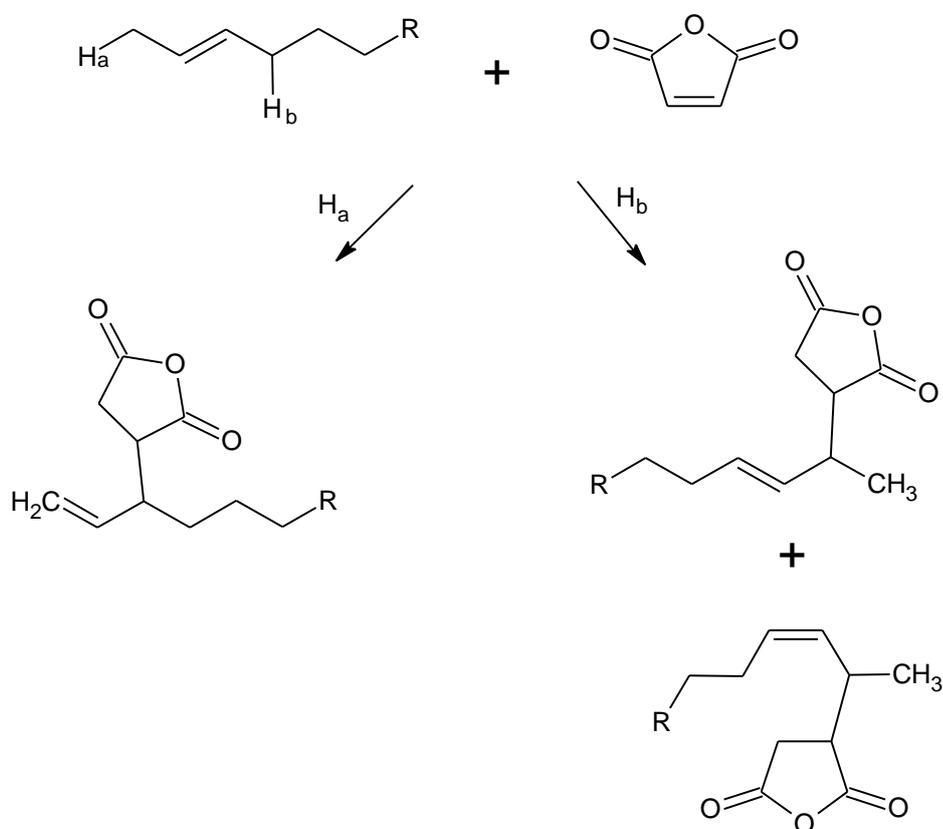


Figura 1.8 – Reacção de uma olefina interna com anidrido maleico.

Esta adição do anidrido maleico revela regioselectividade, correspondente à transferência do hidrogénio alílico de cada um dos lados da ligação dupla, sendo que em reacções de eno térmicas, os hidrogénios primários são abstraídos mais rapidamente que os hidrogénios secundários ou terciários. ^[15]

A regioselectividade da reacção é influenciada pelos substituintes na olefina, verificando-se que a adição à ligação dupla é preferencial no lado com menor impedimento estereoquímico, sendo este efeito menos pronunciado para olefinas cis em comparação com olefinas trans devido às diferenças no impedimento estereoquímico dos estados de transição.

A estereoselectividade cis/trans da olefina utilizada como reagente de partida também tem influência na estereoquímica do produto que se irá obter, apesar de se formar maioritariamente o produto trans em ambos os casos. Com efeito no caso de se usar olefina cis obtém-se um produto em que apenas existem isómeros trans, enquanto para uma olefina trans os produtos sintetizados terão uma pequena quantidade de isómeros cis. ^[23]

1.6 Cromatografia gasosa - espectrometria de massa

A cromatografia gasosa – espectrometria de massa (GC-MS) pertence ao grupo das técnicas analíticas hífenadas, isto é, uma técnica que consiste na junção de duas técnicas.

Na prática um método cromatográfico por si só apenas permite analisar qualitativamente e quantitativamente componentes de uma amostra que sejam conhecidos à priori. Se for possível dispor de um detector específico, isto é, de um sistema de detecção que gere para cada substância detectada, informação característica e susceptível de a distinguir de todas as outras, isso fará aumentar a aplicabilidade da técnica de cromatografia à análise de vários tipos de amostra, mesmo daquelas cujo conteúdo não seja totalmente conhecimento de antemão.

Em termos instrumentais este sistema consiste na junção de um cromatógrafo gasoso e de um espectrómetro de massa, em que este funciona como sistema de detecção altamente específico e universal. ^[24-25]

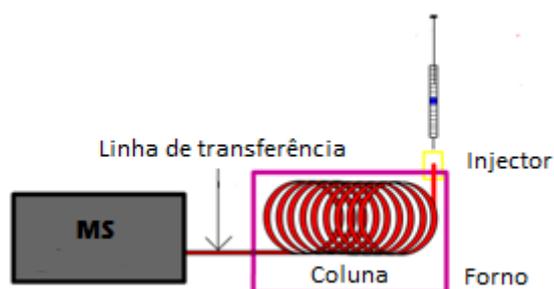


Figura 1.9 – Esquema de um cromatógrafo gasoso com detector de massa.

Os compostos à medida que eluem na coluna, entram no espectrómetro de massa através da linha de transferência, que se encontra aquecida de forma a manter os compostos na fase gasosa quando entram no espectrómetro de massa.

Resumidamente pode dizer-se que os compostos, quando entram no espectrómetro de massa, são ionizados na câmara de ionização, originando fragmentos com massas diferentes que como tal são característicos do composto em questão. Os fragmentos gerados atravessam o analisador de massa que consiste num sistema aonde através da acção de um campo magnético são seleccionados apenas iões com uma determinada razão massa / carga, que são detectados através de um sistema de detecção que consiste numa válvula fotomultiplicadora que gera um sinal eléctrico proporcional ao número de iões que incide sobre o elemento.

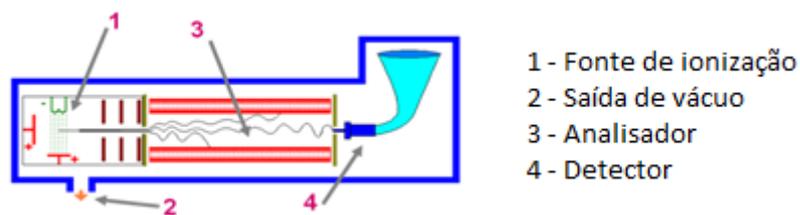


Figura 1.10 – Esquema de um espectrômetro de massa.

Os espectros de massa que se obtêm consistem num gráfico de barras cuja altura corresponde à abundância relativa dos íons mais intensos definidos em função da razão massa/carga, expressa em percentagem normalizada ou em percentagem de íons totais.

A ionização pode ocorrer de diferentes formas, sendo que neste trabalho o modo usado foi a ionização química, onde os electrões provenientes de um filamento incandescente (fonte de ionização) são focados e obrigados a atravessá-la por acção de um eléctrodo com potencial positivo de 70 eV.

A análise dos dados é controlada por um computador que, não se limita a aceitar os dados do espectrômetro, seguindo continuamente as condições de operação e que introduz as modificações necessários de acordo com as instruções pré-definidas. O controlo da função de varrimento é de extrema importância visto que desta resultam os dados necessários à caracterização dos produtos analíticos, sendo que no caso de se usar o modo de varrimento contínuo (*Full Scan*), o computador inicia varrimentos repetitivos no espectro pré-definido por um intervalo de valores massa/carga e um intervalo de tempo pré-definidos durante o tempo de análise, gerando um elevado número de espectros que podem ser resumidos sob a forma gráfica de um traçado da corrente iónica total (TIC).

O TIC é um gráfico das somas das abundâncias iónicas de cada membro de uma série de espectros de massa em função do tempo de retenção, reflectindo o perfil de eluição em termos da corrente total.

O espectro de massa correspondente ao composto deverá ser procurado a partir do sinal máximo do pico do cromatograma correspondente ao composto.

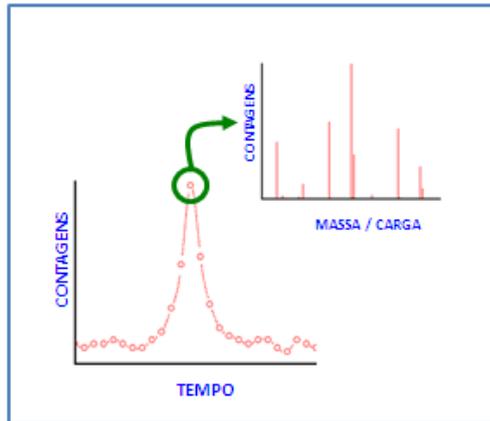


Figura 1.11 – Identificação do espectro de massa através do TIC.

2. Parte Experimental

2.1 Materiais

Todos os solventes utilizados ao longo deste trabalho eram de grau analítico ou superior, tendo sido utilizados sem qualquer purificação.

Para a síntese de ASA, utilizou-se anidrido maleíco da Merck com 99% de pureza, 1-hexadeceno da Aldrich com 92% de pureza, 1-octadeceno da Aldrich com 90% de pureza, fenotiazina da Fluka com pureza superior a 98%, hidroquinona da Sigma-Aldrich com 99% de pureza, xileno da Panreac com pureza de 98.5% e trifenilfosfito da BDH Laboratory Reagents.

2.1.1 Amostras comerciais de ASA

Neste trabalho foram usadas seis amostras comerciais de ASA fornecidas pela Portucel que foram identificadas de A a F.

2.2 Síntese de ASA

De forma a estudar o efeito de aditivos na formação de produtos secundários e pureza dos compostos sintetizados, realizaram-se sínteses de ASA sem adição de aditivos e com adição de aditivos.

Para otimizar a síntese de ASA, foram usadas diferentes condições reaccionais tais como o tempo de reacção (1 hora a 24 horas), razão olefina : anidrido maleíco (0.5 a 2.0 mol/mol) e temperatura da reacção (180 °C a 230 °C). Para reacções com aditivo, este foi variado entre 0.5 a 5.0 % massa/massa em relação a anidrido maleíco.

Na figura 2.1 está representada a montagem experimental usada para as sínteses de ASA.



Figura 2.1 – Montagem experimental usada para as sínteses de ASA.

2.2.1 Síntese de ASA sem aditivos

Num balão de 3 tubuladuras equipado com um termómetro, condensador de refluxo e entrada de azoto, adicionou-se a olefina (1-hexadeceno ou 1-octadeceno) e anidrido maleíco. A mistura foi colocada em refluxo à temperatura e tempo pretendido, após o qual se deixou a mistura em repouso até que a temperatura descesse até os 60 °C.

Os materiais de partida que não reagiram foram retirados do meio reaccional por destilação sob vácuo.

2.2.2 Síntese de ASA com aditivos

Num balão de 3 tubuladuras equipado com um termómetro, condensador de refluxo e entrada de azoto, adicionou-se a olefina (1-hexadeceno ou 1-octadeceno) e anidrido maleíco. O aditivo foi adicionado após colocar a mistura em agitação, sendo depois colocada em refluxo

à temperatura e tempo pretendido, após o qual se deixou a mistura em repouso até que a temperatura descesse até os 60 °C.

Os materiais de partida que não reagiram foram retirados do meio reaccional por destilação sob vácuo.

2.2.3 Síntese de ASA com xileno como solvente

Num balão de 3 tubuladuras equipado com um termómetro, condensador de refluxo e entrada de azoto, adicionou-se olefina (1-hexadeceno ou 1-octadeceno), xileno (50% massa/massa) e anidrido maleíco. A mistura foi colocada em refluxo à temperatura e tempo pretendido, após o qual se deixou a mistura em repouso à temperatura ambiente até que a temperatura descesse até aos 60 °C.

Num rotavapor a uma temperatura de 50 °C foi extraído o xileno da mistura reaccional, sendo que os reagentes de partida que não reagiram foram retirados do meio reaccional por destilação sob vácuo.

2.3 Destilação fraccionada a pressão reduzida

A montagem experimental usada para realizar a destilação fraccionada a pressão reduzida incluiu um balão, termómetro, condensador de refluxo e bomba de vácuo, como se encontra representado na Figura 2.2.

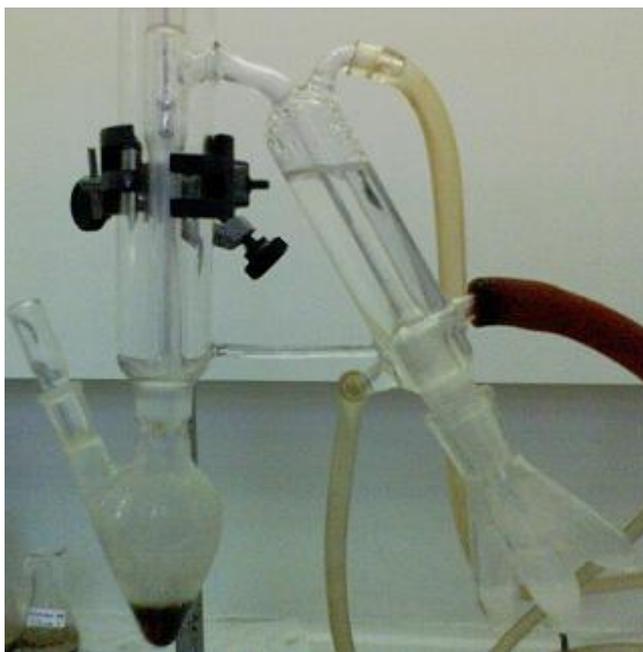


Figura 2.2 – Montagem experimental para destilação fraccionada.

De forma a não retirar o vácuo entre as destilações de cada fracção, utilizou-se uma “teta de vaca” para recolher o destilado, o que permitiu o isolamento de cada fracção.

2.4 Cromatografia em camada fina

As reacções de síntese de ASA foram seguidas através de cromatografia em camada fina em placas de alumínio com matriz de sílica gel de indicador fluorescente 254nm da Fluka. A eluição foi realizada com a utilização de diferentes misturas de eluentes, sobretudo éter de petróleo, tolueno, diclorometano e acetato de etilo. As placas foram depois reveladas por observação sob luz ultravioleta com comprimento de onda de 254nm.

Para detectar alguns compostos que não apareceram sob luz ultravioleta, colocou-se a placa numa atmosfera de iodo, tendo para isso sido depositado alguns cristais de iodo no fundo do copo, sendo a presença de compostos evidenciada pelo aparecimento de manchas de cor castanha.

2.5 Determinação de produtos secundários

Determinou-se a presença de produtos secundários nas amostras de ASA sintetizadas e comerciais, através de um método gravimétrico. Dissolveu-se 7.5 g de amostra a analisar em 135 mL de xileno, ocorrendo assim a precipitação de alguns produtos secundários no solvente. Agitou-se a mistura durante 30 minutos, em seguida filtrou-se para recuperar o sólido. A percentagem de produtos secundários existentes na amostra é determinada através da razão entre o peso do sólido recuperado e o peso total da amostra.

2.6 Cromatografia gasosa – espectrometria de massa

As amostras analisadas por esta técnica foram diluídas num factor de 1:20 em acetato de etilo, sendo injectados 1 µL da amostra diluída no cromatógrafo gasoso com detector de massa Finnigan Trace GC Ultra e Finnigan Trace DSQ da Thermo Electro Corporation, usando as seguintes condições instrumentais:

Tabela 2.2 – Condições experimentais do GC-MS.

Parâmetro	Condição
Coluna	Tr 5 ms de 30 m x 0.25 mm i.d. X 0.25 µm filme
Temperatura do injector	250 °C
Modo de injeção	Split com razão de 1:30
Fluxo do gás de arraste	1 mL/min de He
Rampa de temperatura do forno	90 °C a 310 °C (10 °C/min) 310 °C (5 min)
Temperatura da linha de transferência	200 °C
Temperatura da fonte de ionização	260 °C

3. Resultados e Discussão

3.1 Destilação fraccionada das amostras comerciais de ASA

De forma a tentar caracterizar os diferentes compostos presentes nas amostras comerciais de ASA, tentou-se isolá-los através de uma destilação fraccionada a pressão reduzida (0.05 a 0.1 mm Hg).

Este procedimento foi seguido para as 6 amostras comerciais de ASA e para todas elas foram obtidas 3 fracções, com as seguintes temperaturas de destilação para cada uma delas:

Tabela 3.1 – Temperaturas de destilação das amostras comerciais de ASA.

Amostra	Temperatura Destilação (°C)		
	1ªFracção	2ªFracção	3ªFracção
A	150	215-220	230-240
B	150	210-220	230-240
C	145-150	215-220	230-240
D	150	210-215	230-240
E	150	215-220	230-245
F	145-150	215-220	230-240

De forma a confirmar que o isolamento dos diferentes compostos tinha sido alcançado, realizou-se um GC-MS de todas as fracções e da amostra comercial. Comparando os cromatogramas das amostras comerciais e das fracções dessas mesmas amostras verificou-se que a destilação fraccionada não é eficiente no isolamento dos diferentes compostos presentes nas amostras comerciais de ASA, como se pode ver por exemplo, nos cromatogramas apresentados em seguida relativos à amostra E (amostra comercial e fracções obtidas por destilação fraccionada):

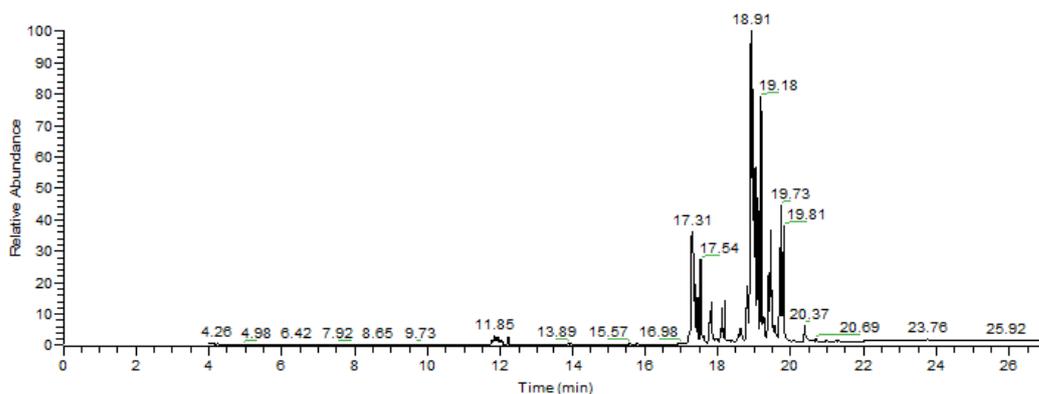


Figura 3.1 – Cromatograma da amostra E.

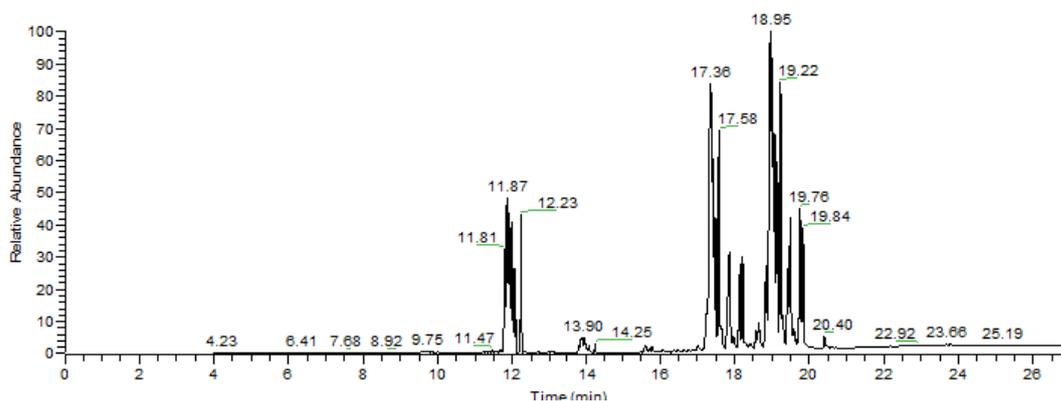


Figura 3.2 – Cromatograma da 1ª fração da amostra E.

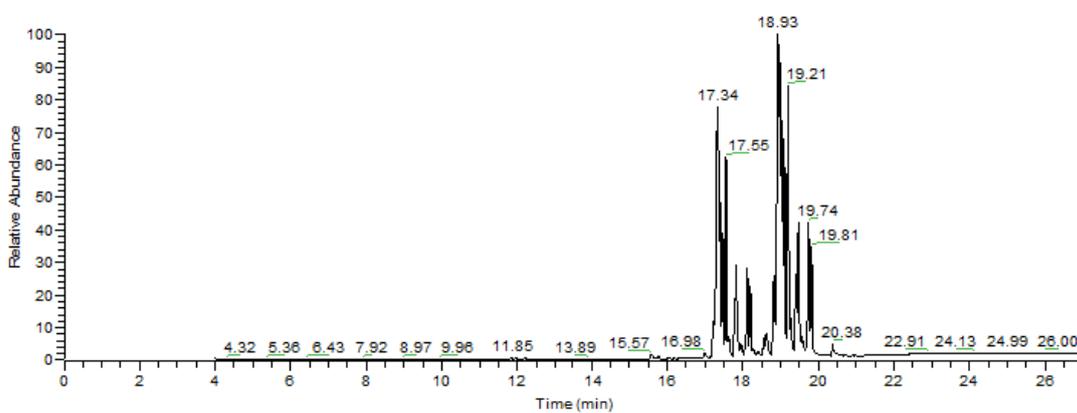


Figura 3.3 – Cromatograma da 2ª fração da amostra E.

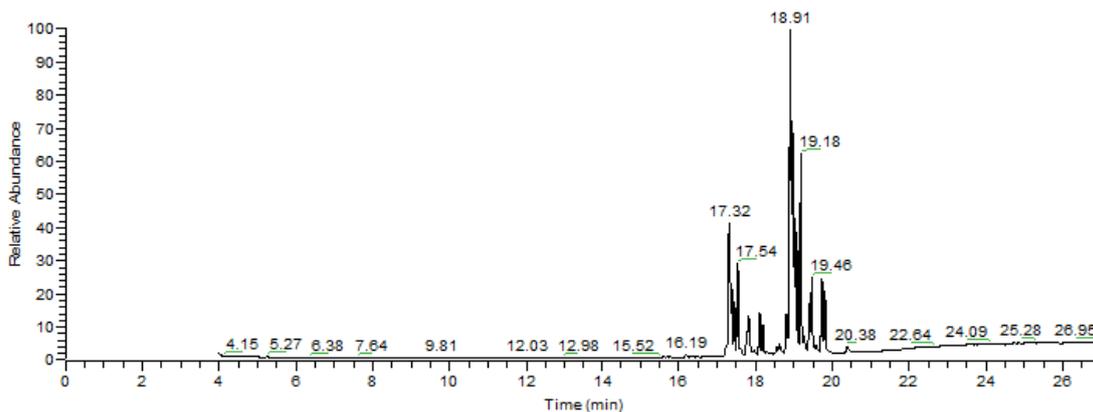


Figura 3.4 – Cromatograma da 3ª fração da amostra E.

Comparando os quatro cromatogramas, observou-se que as olefinas residuais da amostra só se encontravam presentes na 1ª fração, tal como era pretendido. No entanto verificou-se que não foi possível realizar o isolamento das mesmas, pois temos outros compostos na 1ª fração. Esta ocorrência é explicada pelo aquecimento dentro do sistema aquando da destilação fraccionada, ser bastante brusco e irregular.

Pode-se ver ainda que os cromatogramas da 2ª fracção e 3ª fracção indicam a presença dos mesmos compostos em ambas as fracções, facto que é justificado pelas razões apresentadas para a 1ª fracção.

Aquando da realização das destilações fraccionadas, verificou-se que a temperaturas elevadas ocorria formação de dióxido de carbono no interior do sistema. Este dióxido de carbono forma-se através da descarboxilação do anidrido dos compostos ASA, pelo que mesmo que fosse possível resolver o problema do aquecimento brusco e irregular, a destilação fraccionada nestas condições, não será adequada para a separação dos diferentes compostos presentes nas amostras, pois levaria à degradação dos mesmos durante o processo de separação.

3.2 Caracterização das amostras comerciais de ASA por GC-MS

O objectivo deste trabalho é realizar a determinação e comparação quantitativa da composição química de seis amostras comerciais de ASA por GC-MS, recorrendo à síntese de padrões de referência sintetizados.

Para confirmar a viabilidade do procedimento de análise quantitativa das fracções procedeu-se à destilação fraccionada (vd. 3.1) das amostras de ASA que revelou que esse método de separação não é eficiente pois não se consegue separar as fracções e ainda provoca a descarboxilação do ASA das amostras.

As amostras comerciais de ASA a analisar foram diluídas em 1:20 em acetato de etilo e foram analisadas num cromatografo gasoso com detector de massa.

Por análise dos cromatogramas verificou-se a existência de uma grande quantidade de picos, o que significa que as amostras comerciais de ASA foram sintetizadas a partir de uma mistura de olefinas que segundo a literatura deverá ser composta de α -olefinas, olefinas internas, olefinas ramificadas e olefinas lineares.

Devido a este facto é impossível proceder à análise quantitativa das amostras comerciais de ASA, visto que para tal seria necessário que houvesse no mercado padrões puros correspondentes a todos os compostos presentes no cromatograma ou proceder à síntese de cada um dos compostos que iriam servir de padrões, o que não é viável, dada a impossibilidade de obter compostos puros, pois a reacção para alguns casos teria que ser realizada com olefinas internas que já de si são impuras e a separação dos vários compostos sintetizadas por essa via é inviável.

No entanto, é possível realizar a análise qualitativa das amostras comerciais de ASA, calculando a percentagem relativa de cada um dos picos no cromatograma. Tal é conseguido

por integração das áreas de cada pico no cromatograma em relação à integração de todos os picos presentes.

As análises dos espectros de massa obtidos para as amostras comerciais de ASA não são suficientes para proceder à identificação da estrutura química detalhada de alguns dos compostos. Esta limitação deve-se ao facto de com o método utilizado não se conseguir identificar a posição relativa das ligações duplas, para além de que a gama de varrimento de massas usada é de 60 a 400 m/z o que irá causar que o espectro apresente todos os fragmentos detectados nessa gama de massas, o que torna quase impossível identificar os fragmentos originados pela molécula original.

Todos os espectros de massa das amostras comerciais de ASA encontram-se no Anexo I e os cromatogramas em tamanho normal estão representados no Anexo II.

3.2.1 Amostra A

Para a amostra A obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.5.

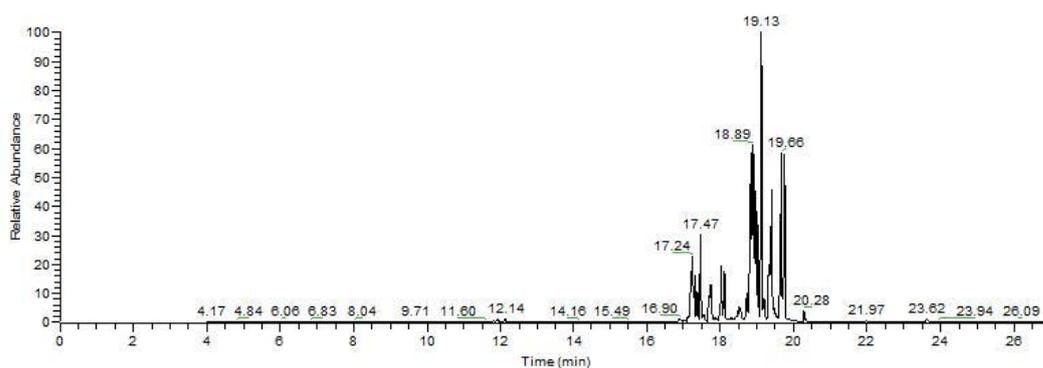


Figura 3.5 – Cromatograma da amostra A.

Analisando o cromatograma observa-se a presença de 2 picos com tempo de retenção de 11.93 minutos (Figura 3.6) e 12.14 minutos (Figura 3.7), o que através dos tempos de retenção deverá indicar que se trata de uma olefina.

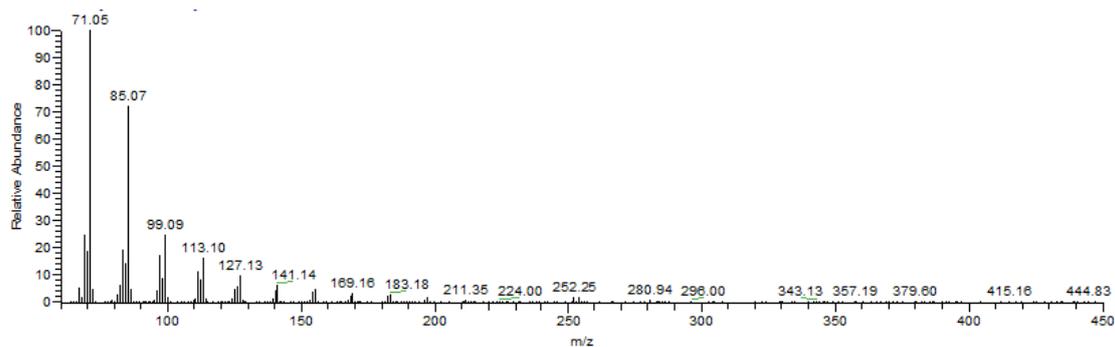


Figura 3.6 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.93 min da amostra A.

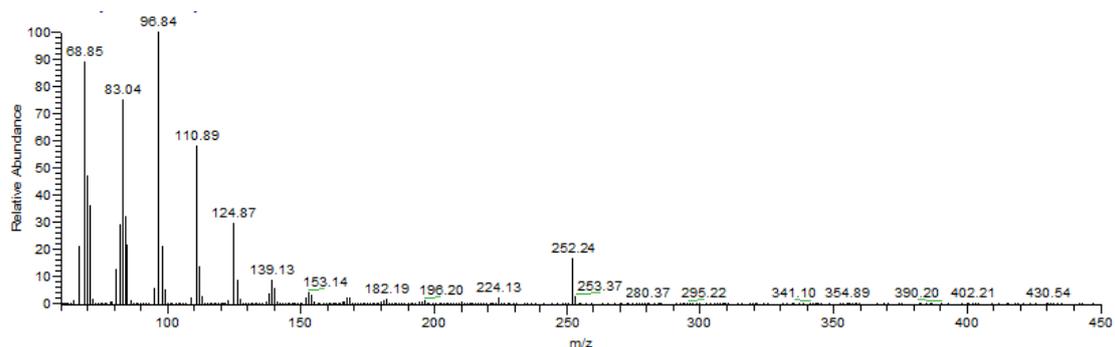


Figura 3.7 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 12.14 min da amostra A.

Pelos espectros de massa verifica-se que temos o mesmo composto para os dois espectros visto que a massa molecular (252.24 g/mol) é idêntica, como tal os dois picos correspondem a dois isómeros desse composto. Pelo valor de massa molecular é possível identificar que o composto presente nos dois picos é o octadeceno.

Para os picos do cromatograma com tempos de retenção entre 17.24 minutos e 18.11 minutos são obtidos espectros de massa cujo pico do ião molecular é 322.22 m/z, o que significa que estes picos são correspondentes aos diferentes isómeros de 16-ASA presentes na amostra, como se pode ver no exemplo em seguida:

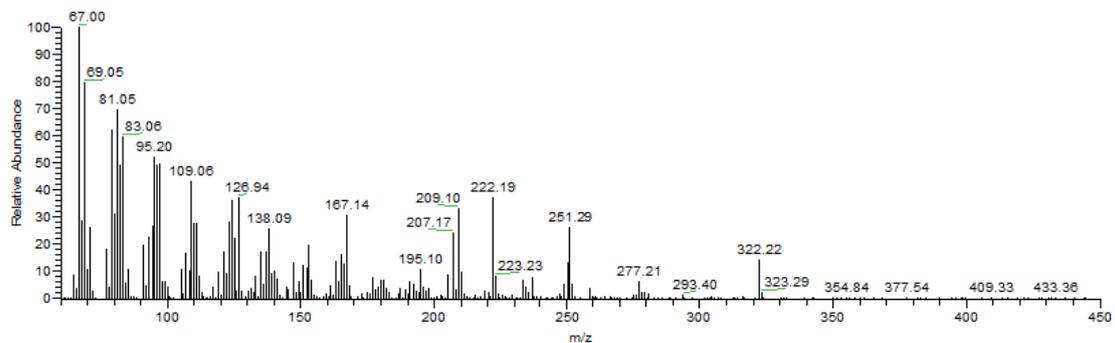


Figura 3.8 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.24 min da amostra A.

Num espectro de 16-ASA, existem vários fragmentos bastante comuns e que se podem retirar para confirmar que se trata de um 16-ASA, como é o caso do pico com m/z de 222 que corresponde ao fragmento resultante da quebra do anidrido.

No cromatograma os picos com tempos de retenção entre 18.73 minutos e 20.28 minutos são obtidos espectros de massa cujo pico do ião molecular é de 350 m/z. Esta observação permite identificar os picos do cromatograma como sendo correspondentes aos diferentes isómeros de 18-ASA existentes na amostra, como se pode ver no exemplo em seguida:

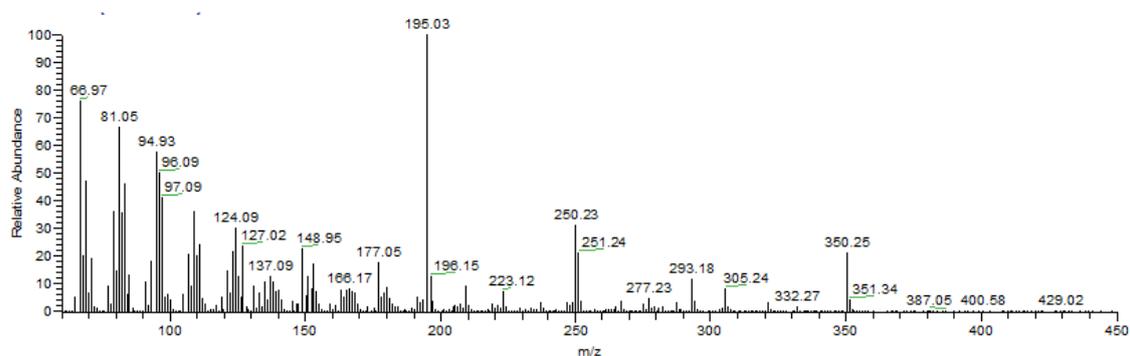


Figura 3.9 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.93 min da amostra A.

Os espectros de massa dos compostos 18-ASA, podem ser identificados facilmente pelo pico do ião molecular, podendo-se confirmar que se trata de um 16-ASA, como é o caso do pico com m/z de 222 que corresponde ao fragmento originado pela quebra do anidrido.

Através da integração dos picos cromatográficos usando o software XCalibur, foi possível determinar a percentagem relativa de cada um dos picos presentes no cromatograma da amostra A (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra A.

tr (min)	Composto	%
11,93	Octadeceno	0,45
12,14	Octadeceno	0,23
17,24	16-ASA	4,19
17,31	16-ASA	0,79
17,38	16-ASA	1,55
17,47	16-ASA	4,32
17,74	16-ASA	3,54
18,03	16-ASA	1,60
18,11	16-ASA	1,86
18,73	18-ASA	1,99
18,83	18-ASA	11,67
18,89	18-ASA	8,63
18,93	18-ASA	4,13
18,97	18-ASA	4,56
19,02	18-ASA	5,04
19,13	18-ASA	14,64
19,19	18-ASA	1,83
19,39	18-ASA	11,69
19,66	18-ASA	9,97
19,74	18-ASA	6,87
20,28	18-ASA	0,44

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra A (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Composição relativa da amostra A.

Composto	%
Octadeceno	0.68
16-ASA	17.86
18-ASA	81.46

3.2.2 Amostra B

Para a amostra B obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.10.

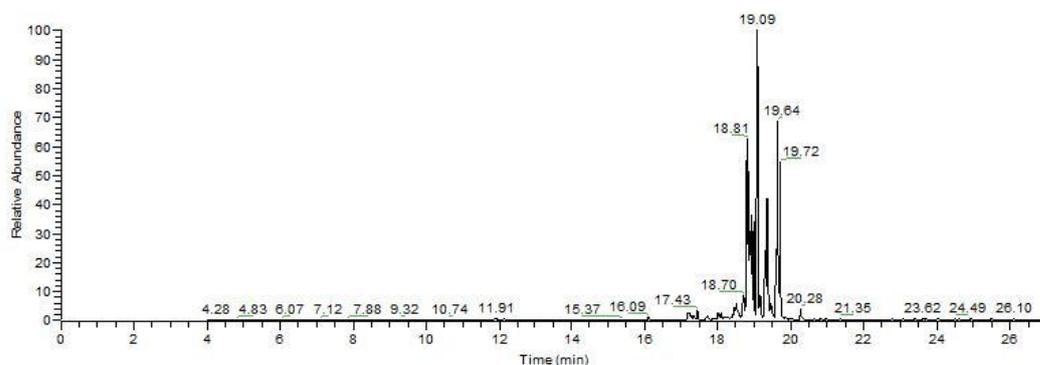


Figura 3.10 – Cromatograma da amostra B.

Analisando o cromatograma verifica-se que tal como na amostra A, existem 2 picos com tempo de retenção de 11.91 minutos (Figura 3.6) e 12.13 minutos (Figura 3.7) e pelos seus espectros de massa verifica-se que o pico do ião molecular é 252 m/z, o que identifica os picos como sendo relacionados com o octadeceno.

Os picos do cromatograma com tempos de retenção entre 17.22 minutos e 18.10 minutos, com espectros de massa cujo pico do ião molecular é 322.22 m/z, que como tal correspondem aos isómeros do 16-ASA existentes na amostra.

Para os picos com tempos de retenção entre 18.73 minutos e 20.28 minutos são obtidos espectros de massa cujo pico do ião molecular é de 350 m/z, facto que permite identificar o composto como sendo os diferentes isómeros de 18-ASA da amostra.

Após integração dos picos cromatográficos usando o software XCalibur, foi possível determinar a percentagem relativa de cada um dos picos presentes no cromatograma da amostra B (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra B.

tr (min)	Composto	%
11,91	Octadeceno	0,49
12,13	Octadeceno	0,11
17,22	16-ASA	1,12
17,35	16-ASA	0,32
17,43	16-ASA	0,65
17,73	16-ASA	0,59
18,01	16-ASA	0,44
18,10	16-ASA	0,62
18,51	18-ASA	2,88
18,70	18-ASA	2,05
18,81	18-ASA	12,76
18,85	18-ASA	7,61
18,89	18-ASA	4,82
18,94	18-ASA	5,20
18,99	18-ASA	6,16
19,09	18-ASA	16,07
19,17	18-ASA	2,23
19,32	18-ASA	5,66
19,36	18-ASA	9,19
19,64	18-ASA	12,11
19,72	18-ASA	8,03
20,28	18-ASA	0,88

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra B (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Composição relativa da amostra B.

Composto	%
Octadeceno	0.59
16-ASA	3.75
18-ASA	95.66

3.2.3 Amostra C

Para a amostra C obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.11.

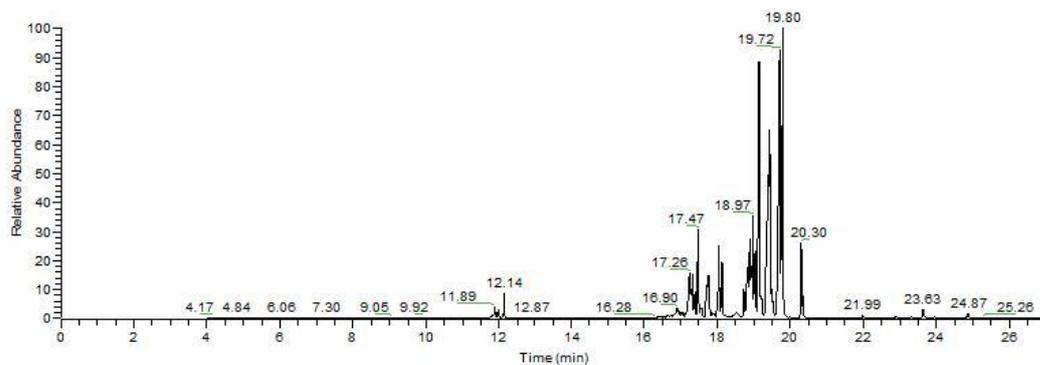


Figura 3.11 – Cromatograma da amostra C.

No cromatograma verifica-se 2 picos de pequenas dimensões com tempos de retenção de 9.71 minutos (Figura 3.12) e 9.92 minutos (Figura 3.13).

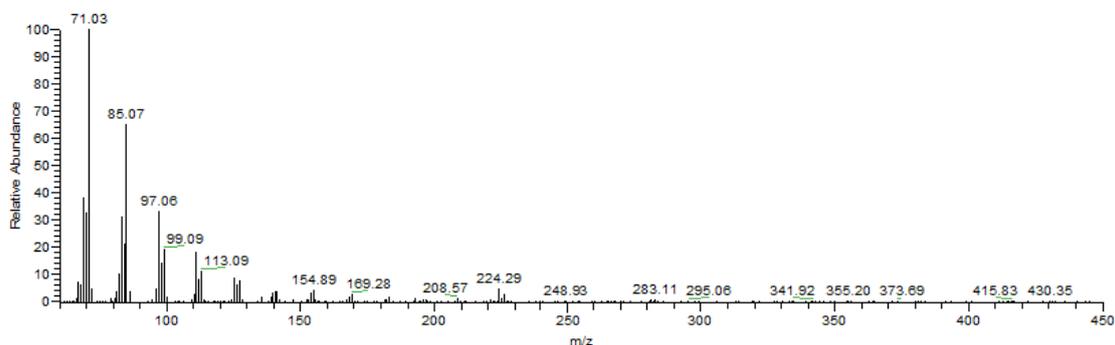


Figura 3.12 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.71 min da amostra C.

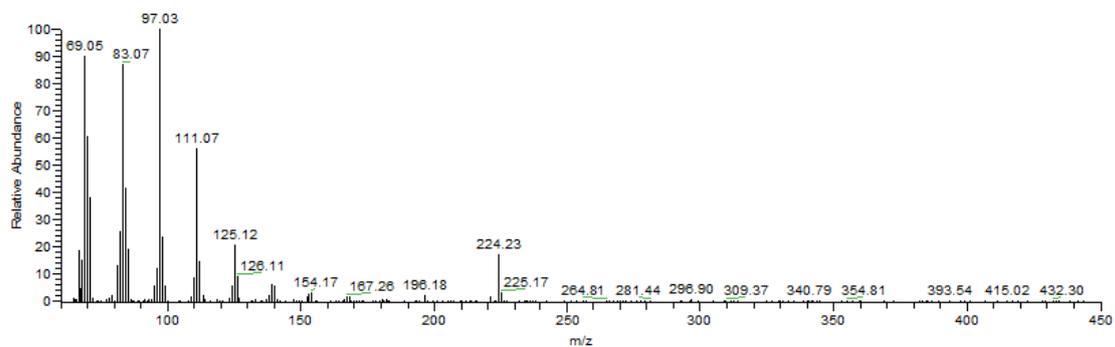


Figura 3.13 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.92 min da amostra C.

Pela análise dos espectros de massa verifica-se que o pico do ião molecular é 224 m/z, pelo que estes espectros correspondem a dois isómeros do hexadeceno.

Os dois picos do cromatograma com tempos de retenção de 11.89 minutos e 12.14 minutos correspondem a isómeros do octadeceno visto que os espectros de massa têm o pico do ião molecular de 252 m/z (vd. 3.2.1).

Para os picos com tempos de retenção entre 17.26 minutos e 18.13 minutos os espectros de massa têm o pico do ião molecular de 322 m/z, como tal os picos correspondem aos isómeros de 16-ASA.

Para os picos com tempos de retenção entre 18.73 minutos e 20.30 minutos são obtidos espectros de massa cujo pico do ião molecular é 350 m/z e esse facto permite identificar o composto como sendo isómeros de 18-ASA da amostra.

Através do software XCalibur procedeu-se à integração dos picos cromatográficos sendo possível determinar a percentagem relativa de cada um dos picos presentes no cromatograma da amostra C (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra C.

tr (min)	Composto	%
9,71	Hexadeceno	0,08
9,92	Hexadeceno	0,03
11,89	Octadeceno	1,07
12,14	Octadeceno	0,68
17,26	16-ASA	3,44
17,32	16-ASA	2,05
17,39	16-ASA	1,22
17,47	16-ASA	3,79
17,55	16-ASA	0,79
17,77	16-ASA	3,47
18,05	16-ASA	2,95
18,13	16-ASA	2,08
18,73	18-ASA	1,03
18,83	18-ASA	2,62
18,89	18-ASA	2,97
18,97	18-ASA	5,53
19,03	18-ASA	3,38
19,14	18-ASA	14,04
19,44	18-ASA	17,19
19,72	18-ASA	16,04
19,80	18-ASA	12,68
20,30	18-ASA	2,85

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra C (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 – Composição relativa da amostra C.

Composto	%
Hexadeceno	0.11
Octadeceno	1.76
16-ASA	19.79
18-ASA	78.34

3.2.4 Amostra D

Para a amostra D obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.14.

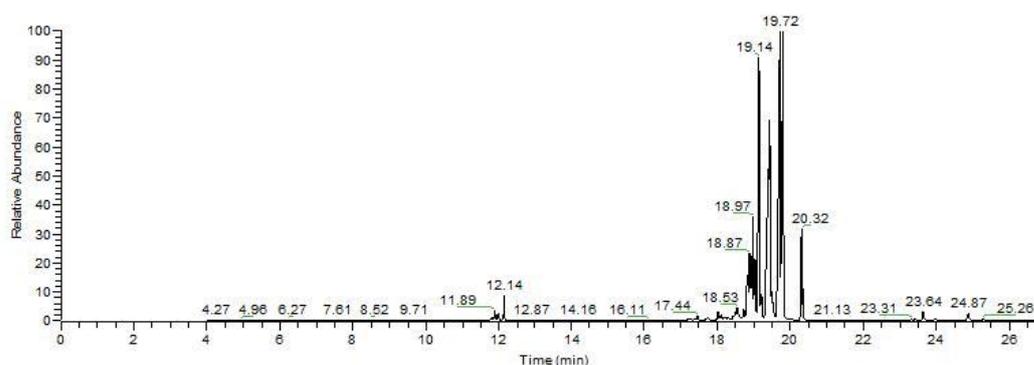


Figura 3.14 – Cromatograma da amostra D.

Para a amostra D existem três conjuntos de picos no cromatograma e que já foram analisados em amostras anteriores. Os picos com tempos de retenção 11.89 minutos e 12.14 minutos correspondem aos isómeros do octadeceno (vd. 3.2.1), os picos com tempo de retenção entre 17.23 minutos e 18.10 minutos são picos que são identificados como sendo isómeros do 16-ASA (vd 3.2.1) enquanto que os picos com tempos de retenção entre 18.53 minutos e 20.32 minutos são identificados como isómeros do 18-ASA (vd. 3.2.1).

Neste cromatograma foram identificados outros dois picos com tempos de retenção de 23.64 minutos e 24.87 minutos e que correspondem a compostos presentes na fase estacionária da coluna cromatográfica.

Após integração dos picos cromatográficos usando o software XCalibur, foi possível determinar a percentagem relativa de cada um dos picos presentes no cromatograma da amostra D (Tabela 3.8), sendo que os picos correspondentes aos compostos da fase

estacionária da coluna cromatográfica foram excluídos dos cálculos visto que são interferentes que não faziam parte da amostra analisada.

Tabela 3.8 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra D.

tr (min)	Composto	%
11,89	Octadeceno	0,93
12,14	Octadeceno	0,72
17,23	16-ASA	0,14
17,30	16-ASA	0,10
17,44	16-ASA	0,27
17,72	16-ASA	0,29
18,02	16-ASA	0,38
18,10	16-ASA	0,36
18,53	18-ASA	1,55
18,71	18-ASA	0,82
18,82	18-ASA	2,58
18,87	18-ASA	3,21
18,93	18-ASA	1,99
18,97	18-ASA	3,63
19,02	18-ASA	3,43
19,14	18-ASA	14,98
19,21	18-ASA	1,69
19,43	18-ASA	22,41
19,72	18-ASA	21,03
19,80	18-ASA	14,97
20,32	18-ASA	4,53

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra D (Tabela 3.9).

Tabela 3.9 – Composição relativa da amostra D.

Composto	%
Octadeceno	1.65
16-ASA	1.54
18-ASA	96.81

3.2.5 Amostra E

Para a amostra E obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.15.

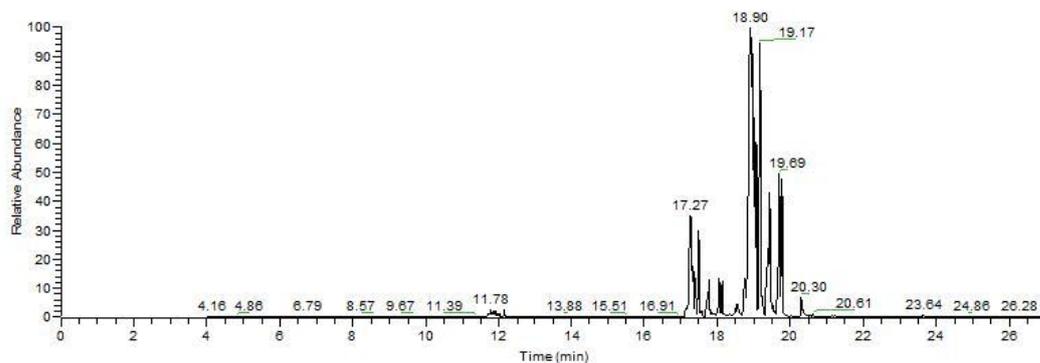


Figura 3.15 – Cromatograma da amostra E.

No cromatograma da amostra E existem três conjuntos de picos que já foram analisados em amostras anteriores. Os picos com tempos de retenção de 11.78 minutos e 12.15 minutos, correspondem a isômeros do octadeceno (vd. 3.2.1), os picos com tempo de retenção entre 17.27 minutos e 18.14 minutos, correspondem a isômeros do 16-ASA (vd 3.2.1) e os picos com tempos de retenção entre 18.54 minutos e 20.30 minutos correspondem a isômeros do 18-ASA (vd. 3.2.1).

No cromatograma os picos com tempos de retenção de 20.61 minutos (Figura 3.16) e 21.21 minutos (Figura 3.17), originaram espectros de massa, cujo pico do íão molecular é de 378 m/z. Esta observação permite identificar os picos do cromatograma como sendo correspondentes a isômeros de 20-ASA existentes na amostra.

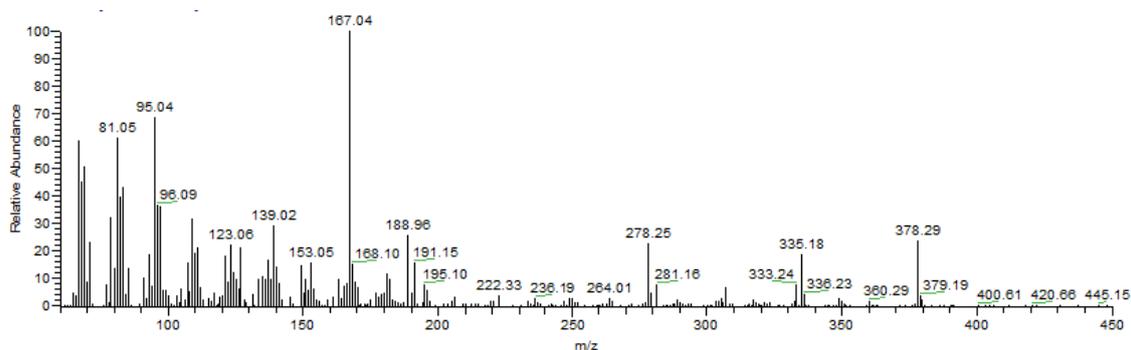


Figura 3.16 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.61 min da amostra E.

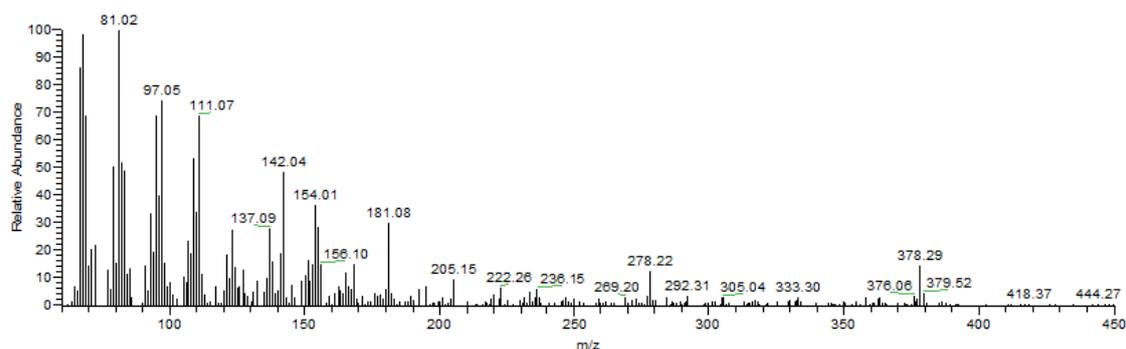


Figura 3.17 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 21.21 min da amostra E.

Os espectros de massa dos compostos 20-ASA, são identificados com facilidade através do pico do íon molecular e ainda pela presença do pico com m/z de 278, que corresponde ao fragmento originado pela quebra do anidrido.

No cromatograma desta amostra foi detectado um pico com tempo de 23.64 minutos, que está relacionado com compostos presentes na fase estacionária da coluna cromatográfica.

Após integração dos picos cromatográficos usando o software XCalibur, foi possível determinar a percentagem relativa de cada um dos picos presentes no cromatograma da amostra E (Tabela 3.10), sendo que o pico correspondente ao composto da fase estacionária da coluna cromatográfica foi excluído pois é um interferente que não fazia parte da amostra.

Tabela 3.10 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra E.

tr (min)	Composto	%
11,78	Octadeceno	0,97
12,15	Octadeceno	0,16
17,27	16-ASA	6,81
17,31	16-ASA	1,18
17,35	16-ASA	1,44
17,40	16-ASA	1,45
17,48	16-ASA	3,00
17,77	16-ASA	2,20
18,05	16-ASA	1,36
18,14	16-ASA	1,18
18,54	18-ASA	1,18
18,75	18-ASA	2,33
18,90	18-ASA	22,13
18,95	18-ASA	9,08
18,98	18-ASA	5,91
19,02	18-ASA	4,92
19,07	18-ASA	4,91
19,17	18-ASA	11,26
19,38	18-ASA	3,06
19,44	18-ASA	4,84
19,69	18-ASA	5,48
19,77	18-ASA	3,91
20,30	18-ASA	0,77
20,61	20-ASA	0,13
21,21	20-ASA	0,32

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra E (Tabela 3.11).

Tabela 3.11 – Composição relativa da amostra E.

Composto	%
Octadeceno	1.13
16-ASA	18.62
18-ASA	79.80
20-ASA	0.45

3.2.6 Amostra F

Para a amostra F obteve-se o cromatograma representado na Figura 3.18.

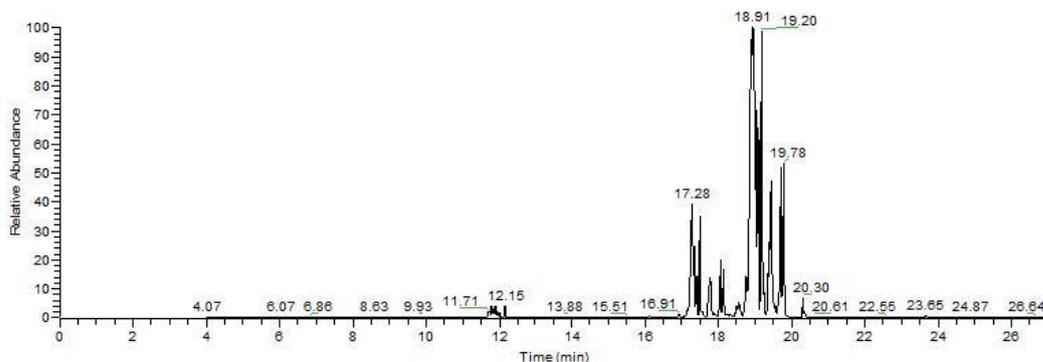


Figura 3.18 – Cromatograma da amostra F.

Na amostra F existem quatro conjuntos de picos no cromatograma que já foram analisados para amostras anteriores. Os picos com tempos de retenção de 9.67 minutos e 9.93 minutos, correspondem aos isómeros do hexadeceno (vd. 3.2.3), os picos com tempos de retenção de 11.78 minutos e 12.15 minutos são isómeros do octadeceno (vd. 3.2.1), os picos com tempo de retenção entre 16.91 minutos e 18.14 minutos são picos que são identificados como sendo isómeros do 16-ASA (vd 3.2.1) e os picos com tempos de retenção entre 18.55 minutos e 20.30 minutos são identificados como isómeros do 18-ASA (vd. 3.2.1).

Após integração dos picos cromatográficos usando o software XCalibur, determinou-se a percentagem relativa de cada um dos picos do cromatograma da amostra F (Tabela 3.12).

Tabela 3.12 – Percentagem relativa dos picos cromatográficos da amostra F.

tr (min)	Composto	%
9,67	Hexadeceno	0,07
9,93	Hexadeceno	0,02
11,78	Octadeceno	1,34
12,15	Octadeceno	0,22
16,91	16-ASA	0,16
17,28	16-ASA	8,07
17,35	16-ASA	1,32
17,42	16-ASA	1,38
17,50	16-ASA	3,22
17,78	16-ASA	2,24
18,06	16-ASA	1,43
18,14	16-ASA	1,20
18,55	18-ASA	1,46
18,75	18-ASA	2,17
18,91	18-ASA	23,45
18,97	18-ASA	11,78
19,05	18-ASA	5,17
19,09	18-ASA	5,30
19,20	18-ASA	11,57
19,45	18-ASA	8,53
19,70	18-ASA	5,45
19,78	18-ASA	3,89
20,30	18-ASA	0,55

tr – tempo de retenção; min – minutos

Através das percentagens relativas de cada um dos picos cromatográficos é possível determinar a composição relativa da amostra F (Tabela 3.13).

Tabela 3.13 – Composição relativa da amostra F.

Composto	%
Hexadeceno	0.09
Octadeceno	1.56
16-ASA	19.00
18-ASA	79.35

3.3 Optimização das condições reacç onais da síntese de ASA

Com o objectivo de otimizar todas as condições reacç onais que influenciam a síntese de compostos ASA, na literatura ^[21] é mencionado que o baixo rendimento da síntese, a formação de produtos secundários e a cor e viscosidade, são bastante afectados pela temperatura e duração da reacção e também pela razão molar olefina : anidrido male ico, pelo que se procedeu ao estudo do efeito de cada uma dessas variáveis.

Como se utilizou α -olefinas como reagente de partida para as sínteses de ASA, os produtos obtidos solidificavam depois de ficarem algumas horas à temperatura ambiente (Figura 3.19). Esta ocorrência deve-se ao facto do ponto de solidificação dos compostos ASA sintetizados a partir de α -olefinas ser superior ao ponto de solidificação dos compostos ASA sintetizados a partir de olefinas internas.



Figura 3.19 – Produto de síntese acabado de reagir (esquerda) e horas depois (direita).

Tendo em conta que o material   disposição s  permitia a realização das sínteses a partir de α -olefinas não foi possível contornar este problema. No entanto para minimizar os efeitos desta transição para o estado sólido, as destilações fraccionadas, para remoção dos reagentes que não reagiram, foram realizadas logo após o meio reacç onal chegar   temperatura ambiente, deste modo foi possível retirar os dados necessários para o cálculo do rendimento e percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno sem que a amostra solidificasse.

3.3.1 Temperatura da reacção

Foram realizadas várias experiências a diferentes temperaturas, mantendo constantes as outras variáveis da reacção, tais como, razão olefina : anidrido maleíco (1:1), tempo de reacção (6 horas) e sem adição de aditivos.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.14 – Sínteses de 16-ASA a temperatura variável.

Temperatura (°C)	Razão HD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
180	1.0	0.0	6	38.4	0.0
190	1.0	0.0	6	44.1	0.0
200	1.0	0.0	6	58.6	0.1
210	1.0	0.0	6	71.5	0.3
220	1.0	0.0	6	76.1	0.8

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Pelos resultados obtidos verificou-se que o rendimento é superior para temperaturas de reacção mais elevadas, mas que também ocorreu uma maior formação de produtos secundários, dado que a temperaturas mais elevadas podem ocorrer várias reacções secundárias, principalmente a decomposição térmica do anidrido originando dióxido de carbono. Verificou-se ainda que o produto sintetizado à temperatura de 220 °C apresentava uma coloração ligeiramente mais escura que as restantes e tal deveu-se ao facto da formação de produtos secundários aquando da síntese.

Realizaram-se as mesmas experiências para a síntese de 18-ASA, de forma a descartar possíveis diferenças no efeito de temperatura, usando diferentes olefinas como material de partida.

Tabela 3.15 – Sínteses de 18-ASA a temperatura variável.

Temperatura (°C)	Razão OD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
180	1.0	0.0	6	40.1	0.0
190	1.0	0.0	6	46.9	0.0
200	1.0	0.0	6	56.1	0.1
210	1.0	0.0	6	72.3	0.3
220	1.0	0.0	6	74.8	1.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

É possível concluir que os rendimentos das sínteses de 18-ASA são similares aos obtidos para a síntese de 16-ASA, como se observa no gráfico da figura 3.20.

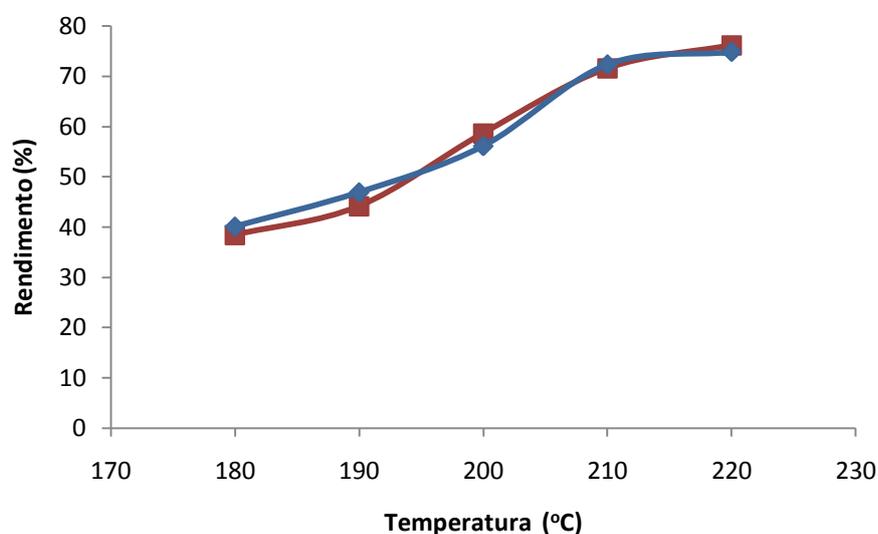


Figura 3.20 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA a temperatura variável.

É assim possível deduzir que apesar de se obter um maior rendimento à temperatura mais elevada (220 °C), essa não deverá ser a temperatura a utilizar para a síntese de ASA, visto que implica um aumento significativo de produtos secundários, como se pode verificar pela percentagem de produtos insolúveis em xileno e pela coloração mais escura que é um indicador da presença de produtos secundários na amostra.

Sendo assim é aconselhável entrar num compromisso entre rendimento e formação de produtos secundários, pelo que se deve realizar a reacção a uma temperatura de 210 °C.

3.3.2 Tempo da reacção

Realizaram-se várias experiências com duração variável, mantendo constantes as outras variáveis da reacção, tais como, razão olefina : anidrido maleíco (1:1), temperatura (210 °C) e sem adição de aditivos.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários para cada uma das sínteses.

Tabela 3.16 – Sínteses de 16-ASA com duração variável.

Tempo (h)	Razão HD/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
2	1.0	0.0	210	34.0	0.0
4	1.0	0.0	210	60.3	0.0
6	1.0	0.0	210	71.5	0.3
8	1.0	0.0	210	73.9	0.5
12	1.0	0.0	210	75.4	1.2
16	1.0	0.0	210	76.1	1.9
24	1.0	0.0	210	77.0	3.1

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Estes resultados revelam que o rendimento da reacção aumenta para tempos de reacção maiores, no entanto verifica-se que este aumento é significativo até uma duração de reacção de 8 horas, sendo que para tempos de reacção superiores se verifica um aumento de rendimento quase desprezável, e um aumento significativo da percentagem de produtos secundários formados, cuja presença também foi possível verificar através de uma coloração consideravelmente mais escura dos produtos sintetizados para tempos de reacção superiores.

Novamente realizaram-se as mesmas experiências para a síntese de 18-ASA, de forma a confirmar que não existem quaisquer diferenças no efeito do tempo de reacção para diferentes olefinas como material de partida.

Tabela 3.17 – Sínteses de 18-ASA com duração variável.

Tempo (h)	Razão OD/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
2	1.0	0.0	210	37.8	0.0
4	1.0	0.0	210	58.1	0.0
6	1.0	0.0	210	72.3	0.3
8	1.0	0.0	210	75.0	0.5
12	1.0	0.0	210	75.8	1.5
16	1.0	0.0	210	76.6	2.0
24	1.0	0.0	210	77.2	3.5

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

A análise dos resultados para a síntese de 18-ASA com tempo da reacção variável, mostra resultados idênticos aos verificados na síntese de 16-ASA, como se pode ver no gráfico da figura 3.21.

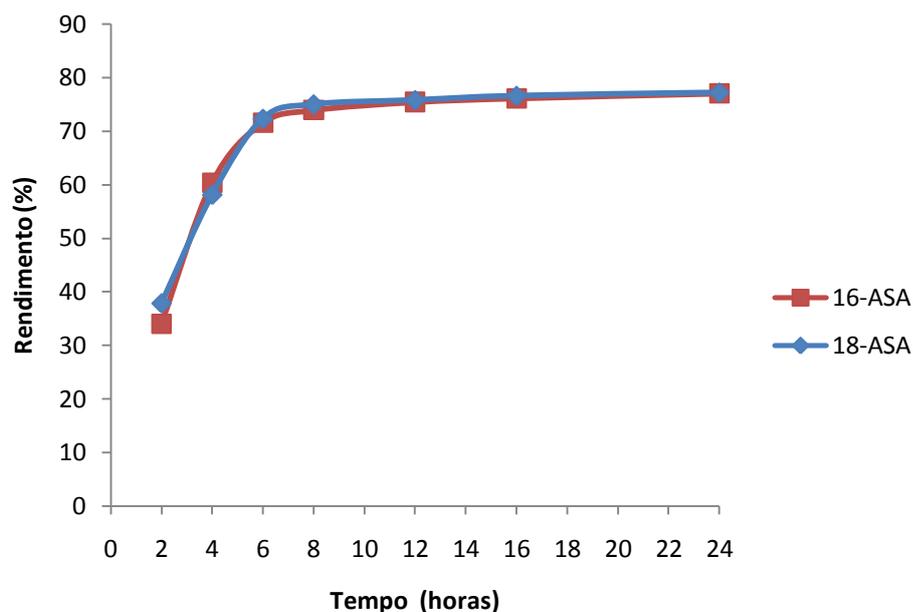


Figura 3.21 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA para um tempo de reacção variável.

Por análise dos resultados, verifica-se que a reacção deverá ter pelo menos 6 horas de duração, visto que o rendimento da reacção aumenta consideravelmente entre a reacção durante 4 a 6 horas. Para tempos de reacção superiores a 8 horas existe um aumento muito pequeno de rendimento mas que resulta num aumento considerável de produtos secundários, pelo que se pode dizer que o tempo de reacção entre 6 a 8 horas aparenta ser um bom compromisso.

3.3.3 Razão olefina : anidrido maleíco

Foram realizadas múltiplas experiências com a razão olefina : anidrido maleíco variável, mas mantendo constantes as outras variáveis da reacção, tais como, tempo de reacção (6 horas), temperatura (210 °C) e sem adição de aditivos.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.18 – Sínteses de 16-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.

Razão HD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.5	0.0	6	210	75.2	0.8
1.0	0.0	6	210	71.5	0.3
1.5	0.0	6	210	68.6	0.2
2.0	0.0	6	210	65.0	0.3

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários

insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Estes resultados revelam que o rendimento da reacção aumenta quando a olefina é o reagente limitante, como tal, quando a razão olefina : anidrido maleíco é menor. No entanto, verificou-se também que a percentagem de produtos secundários é substancialmente superior quando o anidrido maleíco é o reagente em excesso.

De forma a excluir que possa haver alguma diferença no efeito da razão molar entre a olefina e o anidrido maleíco quando se utiliza 1-octadeceno como material de partida, realizou-se o mesmo conjunto de experiências com essa olefina.

Tabela 3.19 – Sínteses de 18-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.

Razão OD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.5	0.0	6	210	74.4	1.1
1.0	0.0	6	210	72.3	0.3
1.5	0.0	6	210	69.8	0.1
2.0	0.0	6	210	64.2	0.2

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários

insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Os resultados obtidos para a síntese de 16-ASA e 18-ASA encontram-se representados no gráfico da figura 3.22.

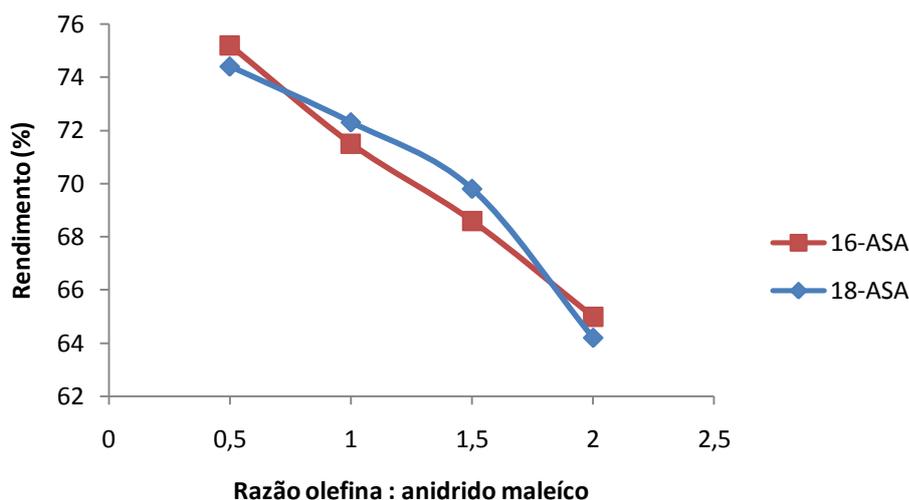


Figura 3.22 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com razão olefina : anidrido maleíco variável.

Apesar de haver diferenças na forma como o rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA diminuem com o aumento da razão olefina : anidrido maleíco, é possível verificar que para ambos os casos o rendimento diminui quando a razão olefina : anidrido maleíco é maior. No entanto verificou-se também, que quando o anidrido maleíco é o reagente em excesso, o produto sintetizado continha bastante anidrido maleíco por reagir em suspensão, o que obriga a que a nível industrial se tenha que proceder a uma recuperação por destilação, fazendo assim que os custos de produção sejam consideravelmente superiores. Visto que a percentagem de produtos secundários também é superior quando temos excesso de anidrido maleíco, é aconselhável realizar as sínteses de ASA com uma razão olefina : anidrido maleíco entre 1.0 e 1.5.

3.3.4 Aditivos

A utilização de aditivos na preparação de ASA como, compostos aromáticos que contém átomos de enxofre ou azoto e antioxidantes, minimizam a formação de produtos secundários contribuindo para a síntese de compostos ASA com coloração clara e com bom rendimento. Os aditivos mais eficientes para a síntese de ASA são a fenotiazina e hidroquinona.^[21]

Para estudar o efeito da hidroquinona (Figura 3.23) foram realizadas várias experiências com diferentes quantidades de hidroquinona e mantendo constantes o tempo de reacção (6 horas), temperatura (210 °C) e razão olefina : anidrido maleíco (1:1).

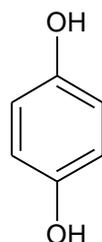


Figura 3.23 – Estrutura molecular da hidroquinona.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.20 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de hidroquinona variável.

%m HQ/AM	Razão HD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	71.5	0.3
0.5	1.0	6	210	71.2	0.1
1.0	1.0	6	210	73.8	0.0
2.5	1.0	6	210	76.2	0.0
5.0	1.0	6	210	77.7	0.0

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Dos resultados deduz-se que a hidroquinona contribui para a redução da percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno, visto que quando se adiciona hidroquinona ao meio reaccional temos uma percentagem inferior, em comparação da síntese em que não se adicionou hidroquinona. Para uma percentagem de massa hidroquinona : anidrido maleíco de 1.0 ou superior, não se detectou presença de produtos secundários insolúveis em xileno.

Para excluir a possibilidade de haver alguma diferença de comportamento na variação do rendimento e percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno, procedeu-se à realização do mesmo conjunto de experiências usando 1-octadeceno como material de partida de forma a sintetizar 18-ASA.

Tabela 3.21 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de hidroquinona variável.

%m HQ/AM	Razão OD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	72.3	0.3
0.5	1.0	6	210	73.0	0.0
1.0	1.0	6	210	74.1	0.0
2.5	1.0	6	210	77.8	0.0
5.0	1.0	6	210	78.0	0.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Tal como já se verificou para as sínteses de 16-ASA, a hidroquinona tem um efeito positivo na redução de produtos secundários insolúveis em xileno presentes nas amostras sintetizadas. Para as sínteses de 18-ASA nenhuma das amostras sintetizadas na presença de hidroquinona tinham produtos secundários insolúveis em xileno.

Os resultados de rendimento obtidos para a síntese de 16-ASA e 18-ASA encontram-se representados no gráfico da figura 3.23.

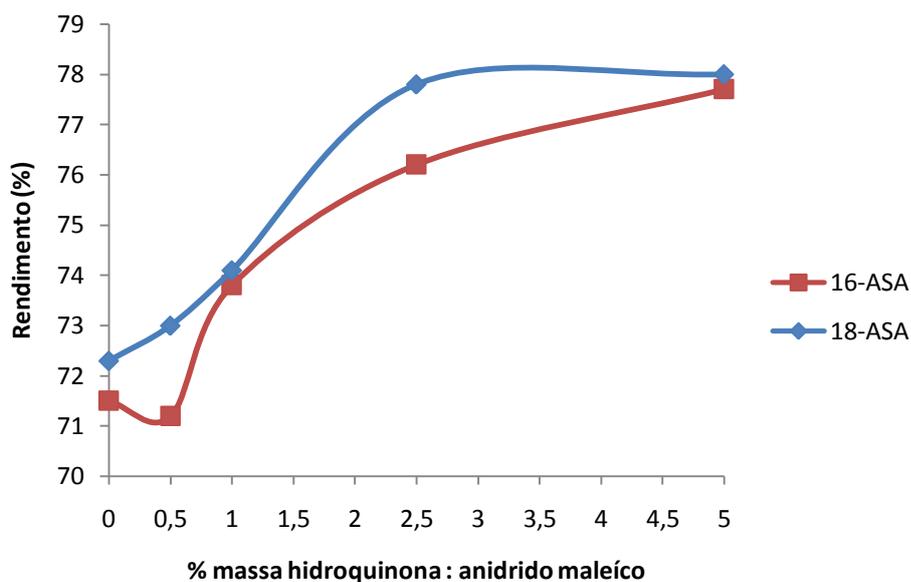


Figura 3.24 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de hidroquinona variável.

Do gráfico é possível observar uma anormalidade na progressão do rendimento, visto que para a síntese de 16-ASA ocorreu uma diminuição do rendimento quando a síntese continha 0.5% de massa de hidroquinona por anidrido maleíco. A experiência foi repetida e o rendimento foi embora inferior à síntese sem a presença de hidroquinona, a diferença não é significativa, sendo mais provável que esta diferença resulte de mínimas alterações de condições experimentais, erro do utilizador e/ou dos aparelhos.

Excluindo essa anormalidade, verifica-se uma subida no rendimento das sínteses de ASA com o aumento de hidroquinona utilizada, no entanto a diferença entre uma percentagem de massa de hidroquinona por anidrido maleíco de 2.5 e 5.0, não resulta numa grande diferença no rendimento das sínteses, pelo que em termos económicos não compensa utilizar o dobro de hidroquinona para ter uma diferença de rendimento bastante pequena, sendo portanto aconselhável realizar as sínteses com uma percentagem de massa de hidroquinona por anidrido maleíco de 2.5.

Esta subida no rendimento com a utilização da hidroquinona não tem uma explicação teórica sobre o seu funcionamento concreto ^[21], apesar de se saber que tal se deve à inibição de reacções laterais, que resultam na decomposição térmica e polimerização do anidrido maleíco e oligomerização da olefina.

Para estudar o impacto da fenotiazina (Figura 3.24) nas sínteses de ASA, realizaram-se experiências com diferentes quantidades de fenotiazina e mantendo constantes o tempo de reacção (6 horas), temperatura (210 °C) e razão olefina : anidrido maleíco (1:1).

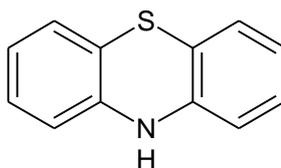


Figura 3.25 – Estrutura molecular da fenotiazina.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.22 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de fenotiazina variável.

%m FT/AM	Razão HD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	71.5	0.3
0.5	1.0	6	210	72.0	0.1
1.0	1.0	6	210	72.6	0.0
2.5	1.0	6	210	73.5	0.0
5.0	1.0	6	210	73.4	0.0

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; FT - Fenotiazina; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Das sínteses de 16-ASA com quantidade de fenotiazina variável, verifica-se que este aditivo tem um efeito positivo na redução de produtos secundários insolúveis em xileno mas que o rendimento não é significativamente afectado por uma maior quantidade de fenotiazina em reacção.

Procedeu-se à síntese de 18-ASA de forma a confirmar que não existe qualquer variação de rendimento e percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno que se pudesse explicar pelo facto de se partir de olefinas diferentes como reagente de partida.

Tabela 3.23 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de fenotiazina variável.

%m FT/AM	Razão OD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	72.3	0.3
0.5	1.0	6	210	72.5	0.2
1.0	1.0	6	210	73.1	0.0
2.5	1.0	6	210	73.8	0.0
5.0	1.0	6	210	74.1	0.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; FT - Fenotiazina; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Os resultados de rendimento e produtos secundários insolúveis em xileno para as sínteses de 18-ASA são idênticos ao que se verificaram para as sínteses de 16-ASA, em que o rendimento não sofre grande alteração mas em que há uma diminuição de produtos secundários insolúveis em xileno formados durante a reacção.

Os resultados de rendimento obtidos para a síntese de 16-ASA e 18-ASA encontram-se representados na figura 3.26.

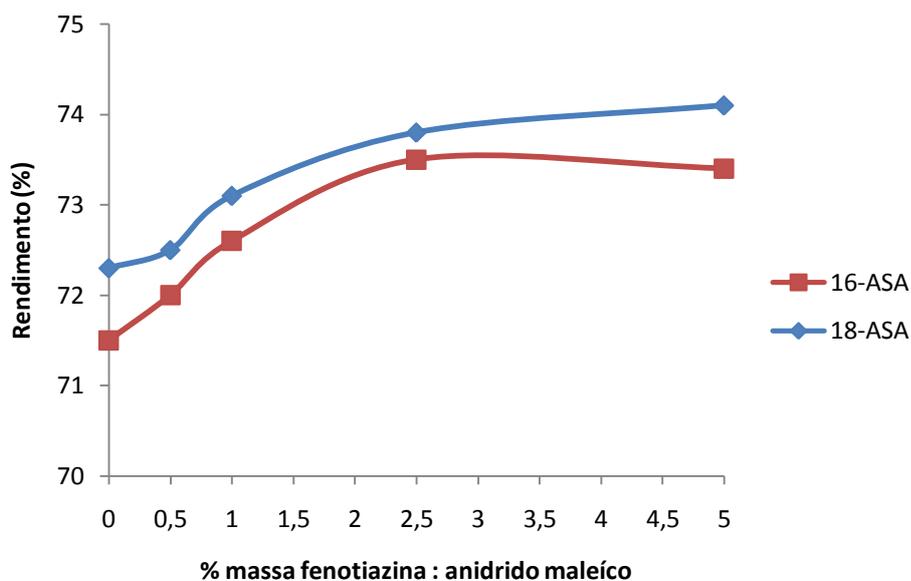


Figura 3.26 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de fenotiazina variável.

Através do gráfico é possível confirmar que a fenotiazina provoca uma subida do rendimento das reacções, embora sem grande impacto.

Para validar que a fenotiazina e hidroquinona adicionados em conjunto tinham um efeito positivo no rendimento, realizaram-se experiências de forma a comparar o efeito que cada um dos aditivos causava em comparação com a sua adição em conjunto. Aquando destas experiências, devido a limitações do material de trabalho, só foi possível que a temperatura do meio reaccional chegasse aos 190 °C, o que apesar de não ser a temperatura ideal não afecta a comparação que se pretende fazer visto que já foi provado que a reacção ocorre a esta temperatura apenas com um rendimento inferior do que quando é efectuada à temperatura ideal.

Tabela 3.24 – Experiências da síntese de 16-ASA com utilização de fenotiazina e hidroquinona.

Razão HD/AM	%m FT/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1.0	0	2.5	190	6	45.2
1.0	2.5	0	190	6	38.4
1.0	2.5	2.5	190	6	37.8

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleico; FT – Fenotiazina; HQ - Hidroquinona; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Efectuaram-se também o mesmo conjunto de experiências mas para a síntese de 18-ASA.

Tabela 3.25 – Experiências da síntese de 18-ASA com utilização de fenotiazina e hidroquinona.

Razão OD/AM	%m FT/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1.0	0	2.5	190	6	48.0
1.0	2.5	0	190	6	41.6
1.0	2.5	2.5	190	6	42.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; FT – Fenotiazina; HQ - Hidroquinona; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Pela análise dos rendimentos obtidos verifica-se que quando se utilizou apenas hidroquinona se obtiveram rendimentos superiores do que quando se utilizou apenas fenotiazina, ou hidroquinona e fenotiazina em conjunto. É possível concluir que a fenotiazina não contribui para o aumento do rendimento da síntese de ASA visto que a sua utilização, quer em separado, quer em conjunto com hidroquinona, resultou numa diminuição do rendimento comparado com a síntese em que se utilizou apenas hidroquinona.

Verificou-se ainda que a utilização de fenotiazina resultava em produtos bastante escuros (Figura 3.26).

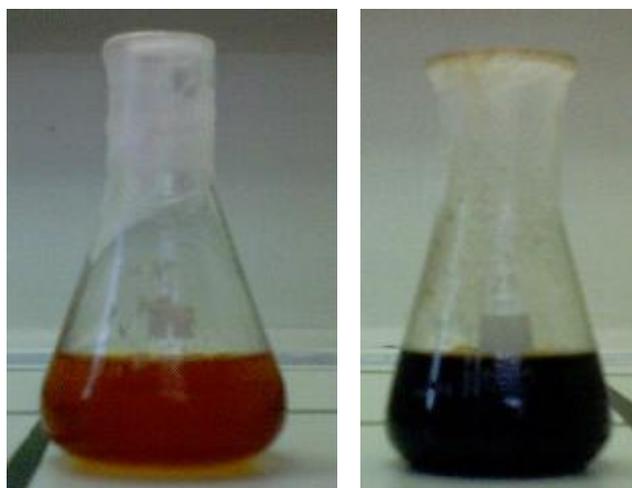


Figura 3.27 – Produtos de síntese com hidroquinona (esquerda) e com fenotiazina (direita).

Para confirmar que a hidroquinona não provocava um efeito adverso na coloração do produto sintetizado, comparou-se com um produto obtido através de uma síntese sem utilização de aditivos (Figura 3.27).



Figura 3.28 – Produtos de síntese sem aditivos (esquerda) e com hidroquinona (direita).

Confirmado que apenas a fenotiazina provoca uma alteração na coloração dos produtos sintetizados e atento a que provoca uma diminuição do rendimento, considera-se que a sua utilização nas sínteses de ASA não é aconselhada.

Realizaram-se também experiências usando trifetilfosfito (Figura 3.28) como aditivo ^[22], seguindo o mesmo protocolo utilizado para as experiências com hidroquinona e mantendo constantes o tempo de reacção (6 horas), temperatura (210 °C) e razão olefina : anidrido maleíco (1:1).

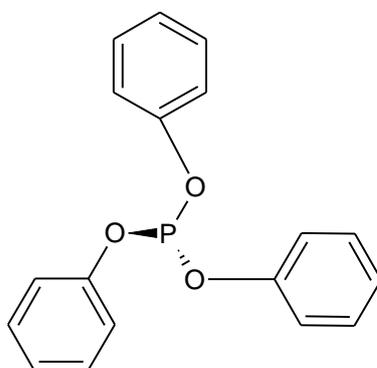


Figura 3.29 – Estrutura molecular do trifetilfosfito.

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.26 – Sínteses de 16-ASA com quantidade de trifetilfosfite variável.

%m TFF/AM	Razão HD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	71.5	0.3
0.5	1.0	6	210	71.9	0.2
1.0	1.0	6	210	71.9	0.1
2.5	1.0	6	210	72.2	0.0
5.0	1.0	6	210	72.3	0.0

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; TFF – Trifenilfosfite; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Procedeu-se à realização do mesmo conjunto de experiências com 1-octadeceno como reagente de partida para sintetizar 18-ASA, de forma a confirmar o efeito da trifetilfosfite no rendimento e percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno.

Tabela 3.27 – Sínteses de 18-ASA com quantidade de trifetilfosfite variável.

%m TFF/AM	Razão OD/AM	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
0.0	1.0	6	210	72.3	0.3
0.5	1.0	6	210	71.0	0.1
1.0	1.0	6	210	71.8	0.1
2.5	1.0	6	210	72.5	0.0
5.0	1.0	6	210	72.5	0.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; TFF – Trifenilfosfite; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com trifetilfosfite como aditivo, é possível verificar que a percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno diminui na presença de trifetilfosfite, mas sem que tenha a mesma eficiência que a hidroquinona.

Os resultados do rendimento obtidos para a síntese de 16-ASA e 18-ASA encontram-se representados no gráfico da figura 3.29.

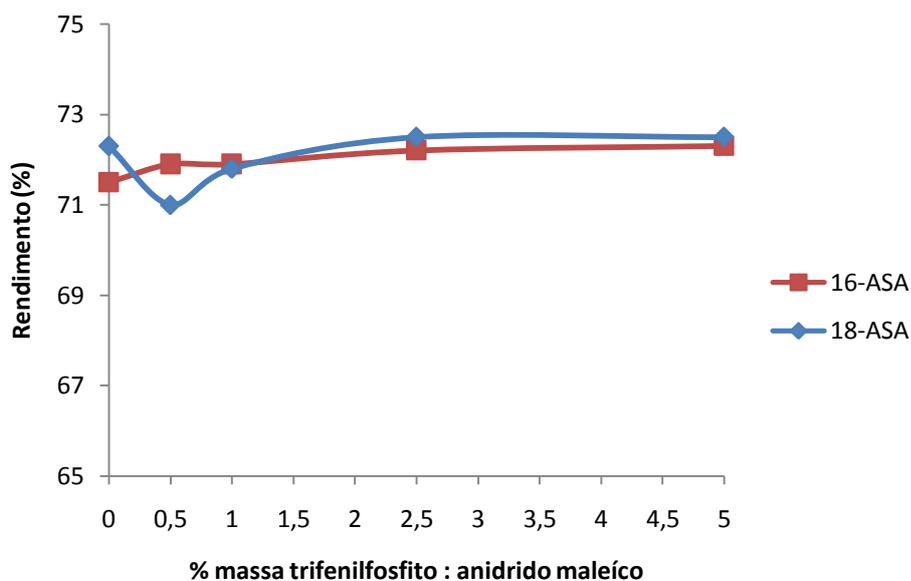


Figura 3.30 – Representação gráfica do rendimento das sínteses de 16-ASA e 18-ASA com quantidade de trifetilfosfite variável.

Novamente verifica-se uma anormalidade, desta vez relacionada com a síntese de 18-ASA na presença de 0.5% e 1.0% de massa de trifetilfosfite por anidrido maleico em comparação com o rendimento para a reacção sem trifetilfosfite. No entanto, neste caso a diferença já é consideravelmente superior, visto que o rendimento diminui mais de 1% e mesmo na presença de 2.5% e 5.0% de massa de trifetilfosfite por anidrido maleico, o rendimento da síntese de 18-ASA é apenas 0,2% superior à síntese de 18-ASA sem este aditivo.

Para a síntese de 16-ASA com fenotiazina, a presença deste aditivo também não teve um impacto significativo visto que mesmo com 5,0% de massa de trifetilfosfite por anidrido maleico, o rendimento apenas aumentou 0,8% em relação à síntese de 18-ASA sem fenotiazina. Deste modo é possível deduzir que a fenotiazina apesar de contribuir para uma menor percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno, não tem qualquer impacto no rendimento da reacção de síntese de ASA.

Tentou-se ainda verificar se a fenotiazina teria um impacto positivo como aditivo secundário, para tal realizaram-se experiências em que se utilizou hidroquinona e trifetilfosfite em conjunto e comparou-se com os resultados obtidos para sínteses em que foram adicionados os reagentes em separado.

Tabela 3.28 – Experiências da síntese de 16-ASA com utilização de trifetilfosfite e hidroquinona.

Razão HD/AM	%m TFF/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1.0	0	2.5	210	6	76.2
1.0	2.5	0	210	6	72.2
1.0	2.5	2.5	210	6	71.0

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; TFF – Trifenilfosfite; HQ - Hidroquinona; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Tabela 3.29 – Experiências da síntese de 18-ASA com utilização de trifetilfosfite e hidroquinona.

Razão OD/AM	%m TFF/AM	%m HQ/AM	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1.0	0	2.5	210	6	77.8
1.0	2.5	0	210	6	72.5
1.0	2.5	2.5	210	6	73.1

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; TFF – Trifenilfosfite; HQ - Hidroquinona; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Analisando as tabelas é possível observar que os rendimentos são superiores quando as sínteses de ASA apenas têm a hidroquinona como aditivo em comparação com as sínteses com trifetilfosfite ou hidroquinona e trifetilfosfite em conjunto. Desta forma é possível concluir que o trifetilfosfite não tem um impacto positivo no rendimento das sínteses de ASA quer em separado, quer em conjunto com outro aditivo. No entanto, o trifetilfosfite aparenta contribuir negativamente para o rendimento da síntese, visto que anula o efeito positivo da hidroquinona quando é utilizada em separado. Tal facto pode eventualmente resultar das amostras sintetizadas terem uma coloração bastante escura, o que significa que ocorreu a formação de produtos secundários (Figura 3.30).

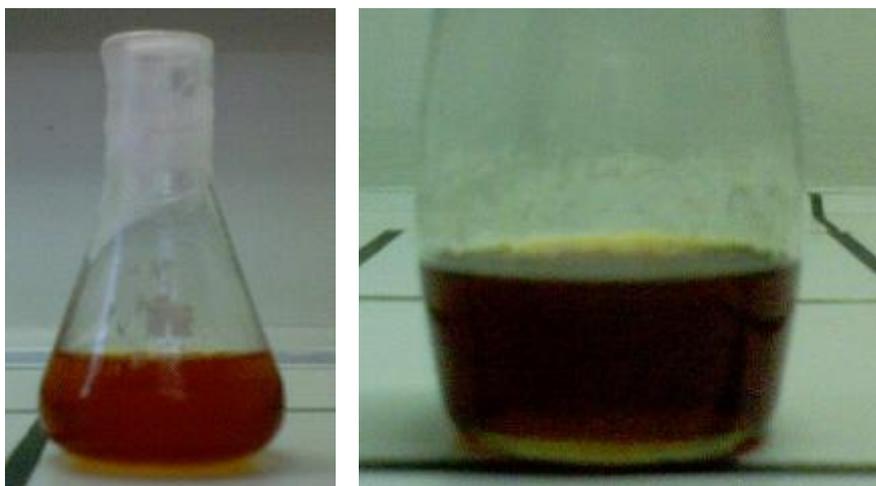


Figura 3.31 – Produtos de síntese com hidroquinona (esquerda) e síntese com trifetilfosfite (direita).

3.3.5 Xileno como solvente aromático

Alguns estudos referem que a presença de um solvente aromático (como o xileno) numa reacção de tipo eno, facilita o contacto entre os reagentes e desta forma contribui para limitar a formação de produtos que resultam de reacções laterais. ^[23, 26, 27]

Para estudar o efeito da utilização de xileno como solvente aromático nas sínteses de ASA pretendeu-se realizar sínteses de 16-ASA e 18-ASA com este solvente, de forma a que o meio tenha 50% massa/massa de xileno, com tempo de reacção de 6 horas, temperatura de 210 °C, percentagem de massa de hidroquinona por anidrido maleíco de 2.5% e 0% e razão olefina : anidrido maleíco (1:1).

No entanto em todas as sínteses com xileno, a temperatura do meio reaccional nunca subiu para além dos 160 °C, verificando-se que o xileno estava em refluxo, isto apesar de na literatura ser referido que é possível fazer esta reacção a uma temperatura de 250 °C. ^[20]

Ainda assim, procedeu-se à destilação do xileno num rotavapor, após a qual foram removidos reagentes que não reagiram por destilação fraccionada e calculou-se o rendimento e percentagem de produtos secundários insolúveis em xileno.

Para estas reacções com xileno obtiveram-se rendimentos de 8.1% para a síntese de 16-ASA e 12.4% para a síntese de 18-ASA. Ambos os produtos não tinham vestígios de produtos secundários insolúveis em xileno.

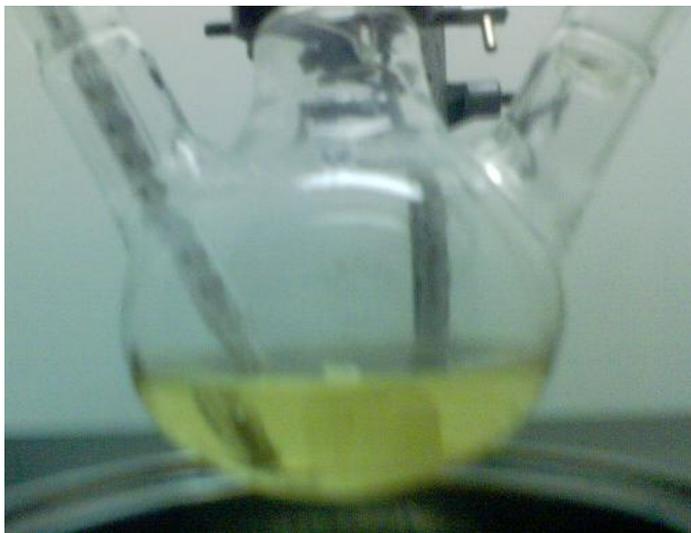


Figura 3.32 – Produtos de síntese de 16-ASA usando xileno como solvente aromático.

Este baixo rendimento resulta da reacção de síntese ter decorrido a uma temperatura demasiado baixa para que a reacção do tipo eno ocorra, o que inviabiliza qualquer conclusão do efeito do xileno nas reacções de síntese de ASA. Com efeito, as condições de trabalho não permitiram que a reacção tenha ocorrido em condições aceitáveis.

3.3.6 Sínteses optimizadas

Realizaram-se novas sínteses utilizando todas as condições reaccionais optimizadas, com o objectivo de caracterizar os produtos sintetizados por GC-MS.

Para as sínteses de 16-ASA apenas se fez variar os parâmetros em que se determinou que poderia haver um intervalo para a sua utilização, como o tempo de reacção (entre 6 a 8 horas) e razão molar de olefina : anidrido maleíco (entre 1.0 a 1.5).

No final de cada experiência determinou-se o rendimento e formação de produtos secundários em cada uma das sínteses.

Tabela 3.30 – Sínteses optimizadas de 16-ASA.

Temperatura (°C)	Razão HD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
210	1.0	2.5	6	76.2	0.0
210	1.0	2.5	8	77.6	0.0
210	1.5	2.5	6	74.2	0.0
210	1.5	2.5	8	76.5	0.0

HD – 1-hexadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Os resultados obtidos comprovam novamente que existe um maior rendimento se a reacção tiver a duração de 8 horas em vez de 6 horas, no entanto neste caso verificou-se que a presença da hidroquinona nas reacções com duração de 8 horas faz com que não haja presença de produtos secundários insolúveis em xileno na amostra sintetizada. Apesar desta vantagem, o rendimento não tem uma subida significativa por mais 2 horas de reacção e em termos económicos não aparenta compensar realizar a reacção durante 8 horas.

As diferenças entre as razões molares de 1-hexadeceno utilizadas nas reacções mostram uma ligeira descida no rendimento, no entanto para produção em larga escala é preferível realizar a síntese com excesso de olefina visto que é mais fácil destilar o excesso de olefina da amostra do que o anidrido maleíco residual que fica na amostra quando a razão molar entre olefina e anidrido maleíco é de 1:1.

Seguiu-se a mesma metodologia para as sínteses de 18-ASA em que as únicas variáveis foram o tempo de reacção (entre 6 a 8 horas) e razão molar de olefina : anidrido maleíco (entre 1.0 a 1.5).

Tabela 3.31 – Sínteses optimizadas de 18-ASA.

Temperatura (°C)	Razão OD/AM	%m HQ/AM	Tempo (h)	Rendimento (%)	Prod. Sec. (%)
210	1.0	2.5	6	77.8	0.0
210	1.0	2.5	8	79.5	0.1
210	1.5	2.5	6	74.0	0.0
210	1.5	2.5	8	78.4	0.0

OD – 1-octadeceno; AM – Anidrido Maleíco; HQ – Hidroquinona; Prod. Sec. – Produtos secundários

insolúveis em xileno; %m – Percentagem de massa; h – horas.

Verifica-se uma diferença de rendimento superior, caso as sínteses se realizem durante 8 horas ou 6 horas. Observou-se ainda a formação de 0.1% de produtos secundários insolúveis em xileno para a síntese com razão 1-octadeceno : anidrido maleíco de 1:1 e a duração de 8 horas, que se deve ao tempo que o meio esteve a reagir que, como já tinha sido mostrado acima, tem um efeito prejudicial na formação de produtos secundários. Para este caso e visto que a diferença de rendimento entre os diferentes tempos de reacção chegou a ser de 4.4%, numa produção à larga escala é possível que as 2 horas extra da reacção possam compensar em termos económicos.

Para o 18-ASA é possível ver que houve uma maior descida do rendimento quando o meio reaccional tem uma razão molar de 1-octadeceno por anidrido maleíco de 1.5:1. Para sínteses em reacção durante 6 horas, existe uma diferença de 3.8% no rendimento, ainda assim continua a ser aconselhado realizar a reacção com um excesso de olefina, devido à facilidade com que estas podem ser destiladas em comparação com a remoção do anidrido maleíco de um reactor.

Para a caracterização por GC-MS das amostras resultantes destas sínteses optimizadas, analisaram-se um produto de síntese de 16-ASA e um produto da síntese de 18-ASA. Para verificar que a destilação fraccionada utilizada para extrair os reagentes que ficaram por reagir da amostra de ASA sintetizada, analisaram-se as amostras cujas reacções foram realizadas com uma razão molar de olefina por anidrido maleíco de 1.5:1.

As amostras a caracterizar foram diluídas num factor de 1:20 em acetato de etilo e foram analisadas num cromatografo gasoso com detector de massa.

Para a amostra de 16-ASA sintetizada analisou-se uma fracção que não foi sujeita a destilação fraccionada (Figura 3.32) e a fracção resultante da destilação fraccionada (Figura 3.38), teoricamente sem reagentes de partida.

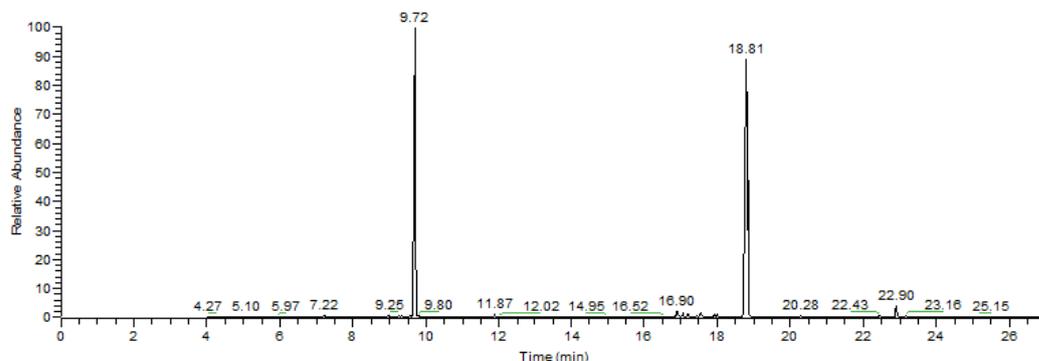


Figura 3.33 – Cromatograma da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

Para o pico no cromatograma com tempo de retenção de 9.72 minutos corresponde o espectro de massa da figura 3.33.

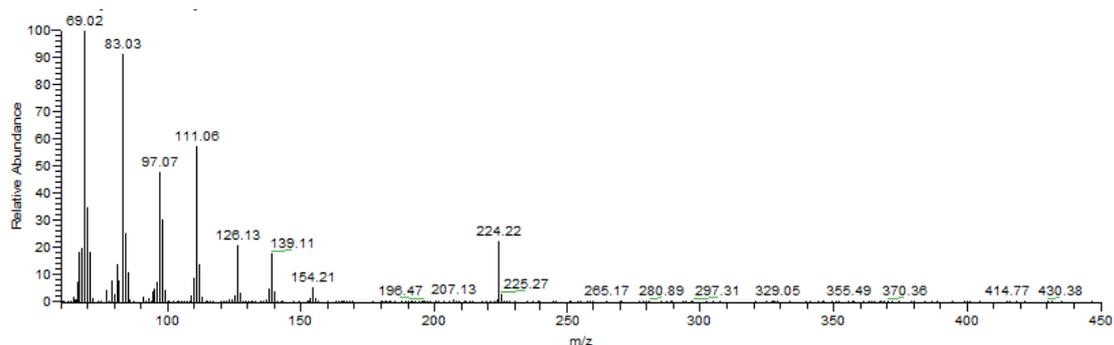


Figura 3.34 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.72 min da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

O espectro de massa mostra que o composto para o tempo de retenção de 9.72 minutos tem massa molecular de 224.22 g/mol, que é exactamente a massa molecular do 1-hexadeceno (Figura 3.34) que foi utilizado como reagente de partida nesta reacção e os restantes fragmentos identificados na massa estão em acordo com os fragmentos esperados para uma α -olefina.

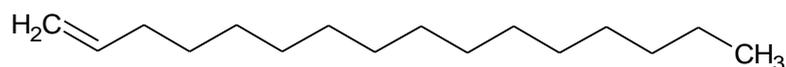


Figura 3.35 – Estrutura molecular do 1-hexadeceno.

No cromatograma existe outro pico com tempo de retenção de 18.81 minutos cujo espectro de massa está representado na figura 3.35.

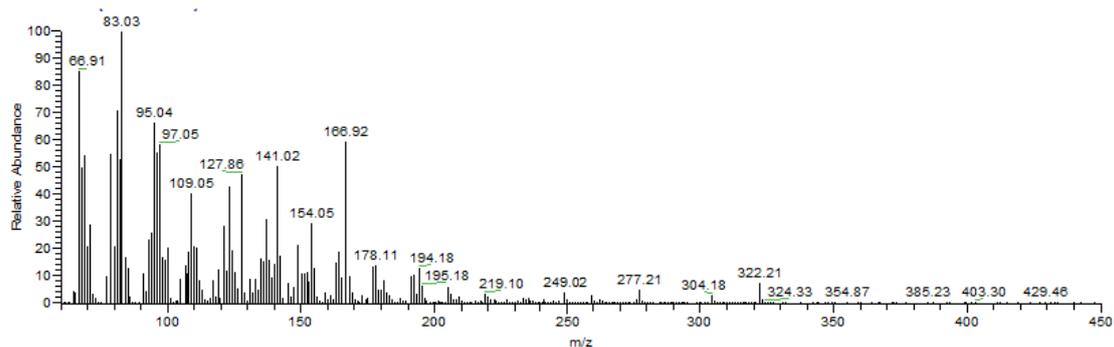


Figura 3.36 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.81 min da amostra de 16-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

Pelo espectro de massa verifica-se que a massa molecular do composto detectado para este tempo de retenção é de 322.21 g/mol que identifica este composto como sendo o 16-ASA (Figura 3.36) visto que este tem a mesma massa molecular.

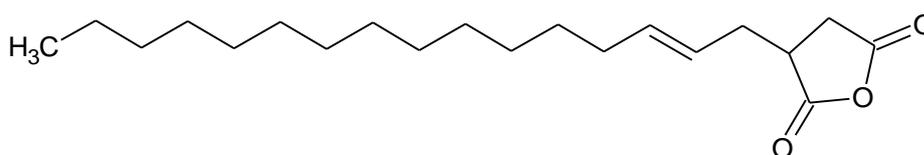


Figura 3.37 – Estrutura molecular do 16-ASA.

A confirmação da posição da dupla no carbono β é conseguida a partir da análise dos picos de massa com maior intensidade e neste caso um dos picos mais intensos é o pico com m/z de 166.92 e que corresponde a um dos fragmentos mais estáveis (Figura 3.37) para quando o 16-ASA tem a dupla ligação no carbono β .

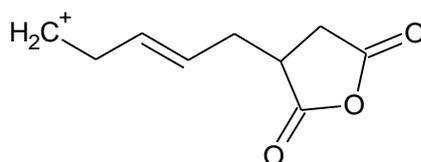


Figura 3.38 – Estrutura do fragmento correspondente a m/z de 166.92.

Para a amostra que tinha sido sujeita a destilação fraccionada, obteve-se o cromatograma da figura 3.38.

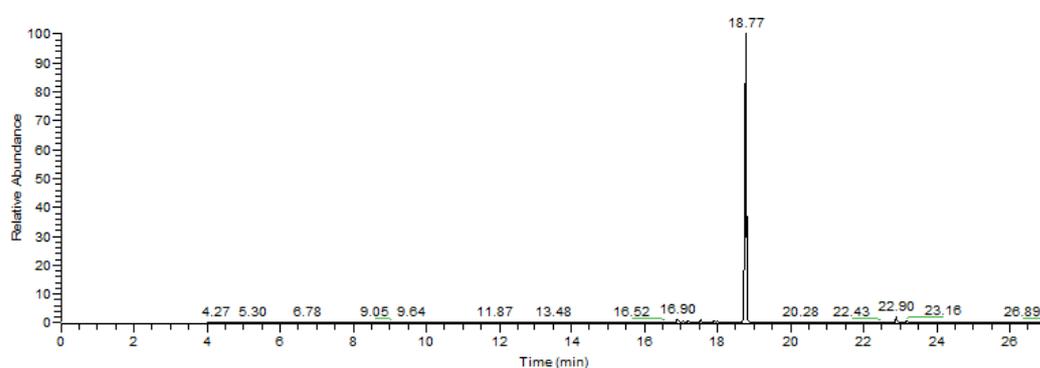


Figura 3.39 – Cromatograma da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.

O único pico no cromatograma tem um tempo de retenção de 18.77 minutos e o espectro de massa desse composto (Figura 3.39).

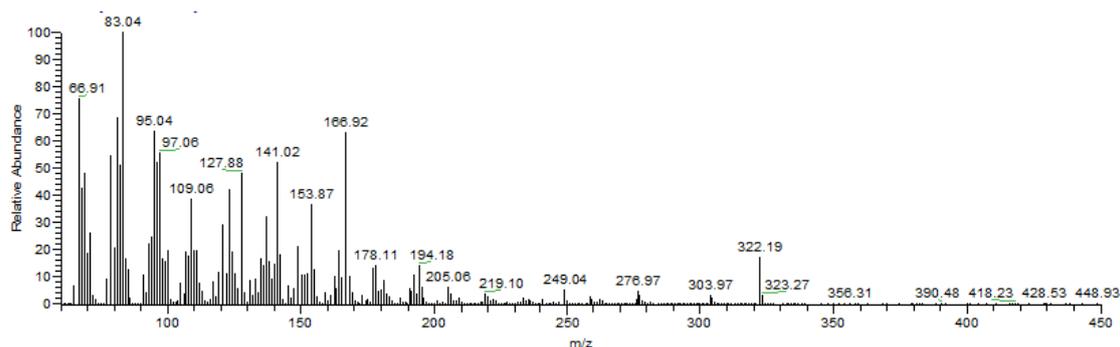


Figura 3.40 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.77 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.

Visto que este espectro de massa é idêntico ao espectro de massa do composto com tempo de retenção de 18.81 minutos para a amostra antes de ser sujeita à destilação

fraccionada, é possível afirmar que se trata do mesmo composto, ou seja, 16-ASA com a ligação dupla no carbono β (Figura 3.36).

Comparando o espectro de massa da amostra destilada (Figura 3.39) com o espectro da amostra sem ser destilada (Figura 3.35), verifica-se que o composto ASA mantém-se inalterado e não sofre qualquer alteração estrutural durante a destilação e também que todo o 1-hexadeceno que não reagiu é retirado da amostra, pelo que se pode concluir que a destilação fraccionada é eficaz.

Caracterizou-se também a amostra de 18-ASA seguindo o mesmo procedimento, que consistiu em analisar a fracção que não foi sujeita a destilação fraccionada (Figura 3.40) e a fracção resultante da destilação fraccionada (Figura 3.46).

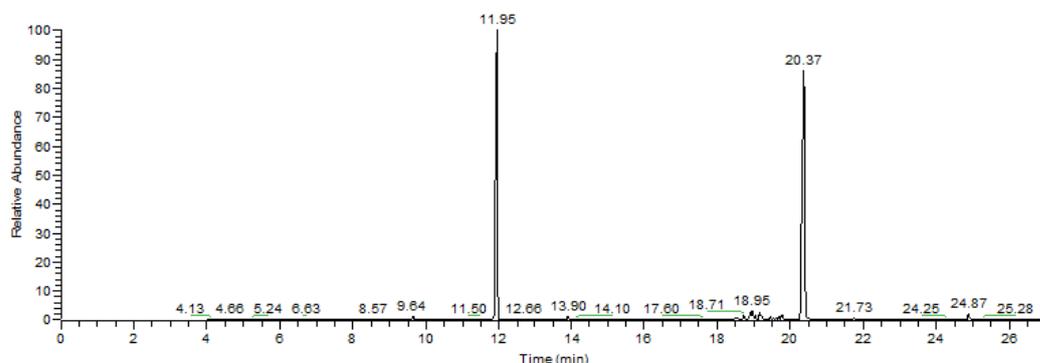


Figura 3.41 – Cromatograma da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

Analisando o cromatograma observa-se a presença de 2 picos com tempo de retenção 11.95 minutos e 20.37 minutos.

A figura 3.41 corresponde ao espectro de massa correspondente ao pico com tempo de retenção de 11.95 minutos.

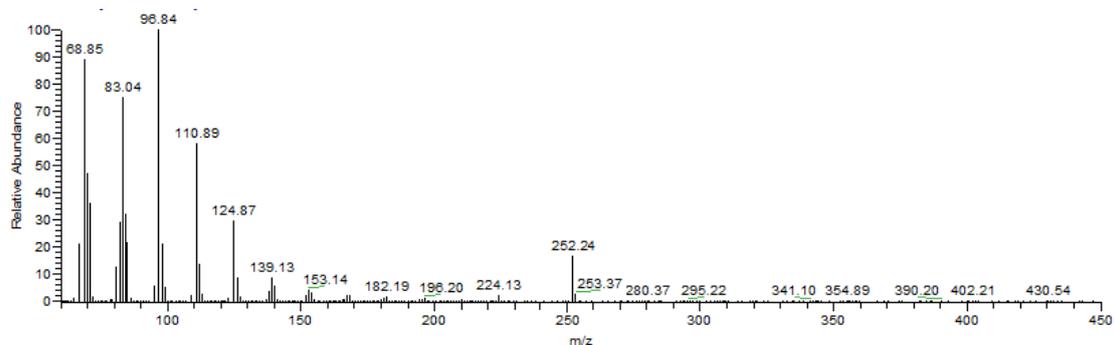


Figura 3.42 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.95 min da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

Pelo espectro de massa obtém-se que o composto para o tempo de retenção de 11.95 minutos tem massa molecular de 252.24 g/mol, que corresponde à massa molecular do 1-octadeceno (Figura 3.42) correspondente à olefina utilizada como reagente de partida para a síntese de 18-ASA.

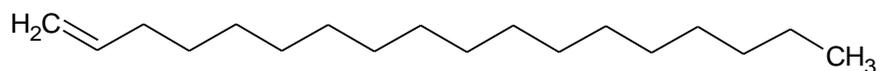


Figura 3.43 – Estrutura molecular do 1-octadeceno.

O outro pico no cromatograma da amostra de 18-ASA tem tempo de retenção de 20.37 minutos ao qual corresponde o espectro de massa da Figura 3.43.

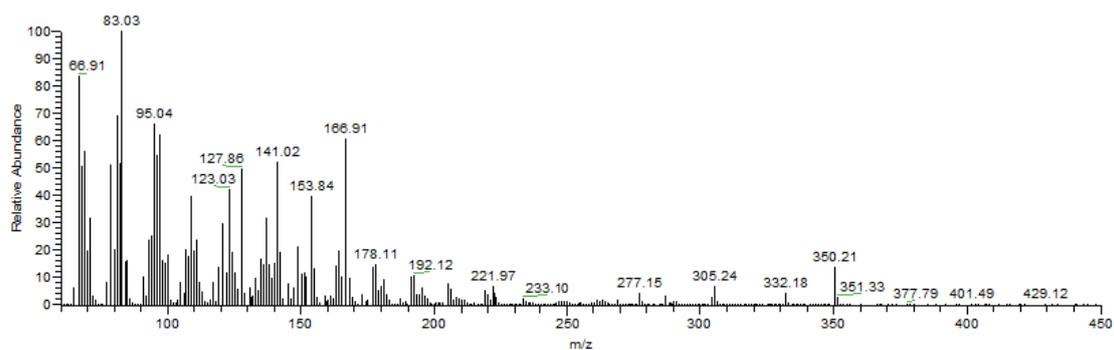


Figura 3.44 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.37 min da amostra de 18-ASA sintetizada sem ser sujeita a destilação fraccionada.

Pelo espectro de massa da amostra é possível retirar que a massa molecular do composto detectado para este tempo de retenção é de 350.21 g/mol, que é a massa molecular do 18-ASA (Figura 3.44).

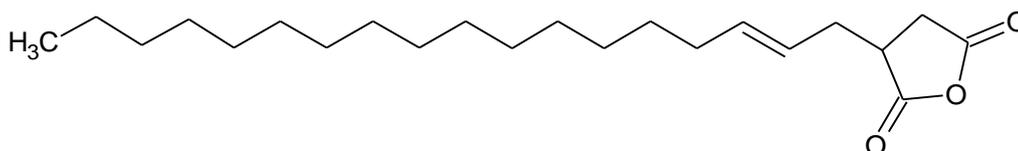


Figura 3.45 – Estrutura molecular do 18-ASA.

Para confirmar a posição da ligação dupla, foram analisados os fragmentos mais estáveis para o caso da ligação dupla se encontrar no carbono β e comparou-se com as massas obtidas para os picos mais intensos no espectro de massa. Deste modo foi possível identificar que um dos fragmentos mais estáveis do 18-ASA com a dupla no carbono β (Figura 3.45) corresponde a um dos picos mais intensos no espectro de massa (m/z de 166.91) pelo que se pode afirmar que o produto sintetizado é o 18-ASA representado na figura 3.44.

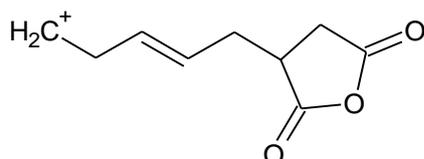


Figura 3.46 – Estrutura do fragmento correspondente a m/z de 166.91.

O cromatograma para a fracção de 18-ASA está representado na figura 3.46.

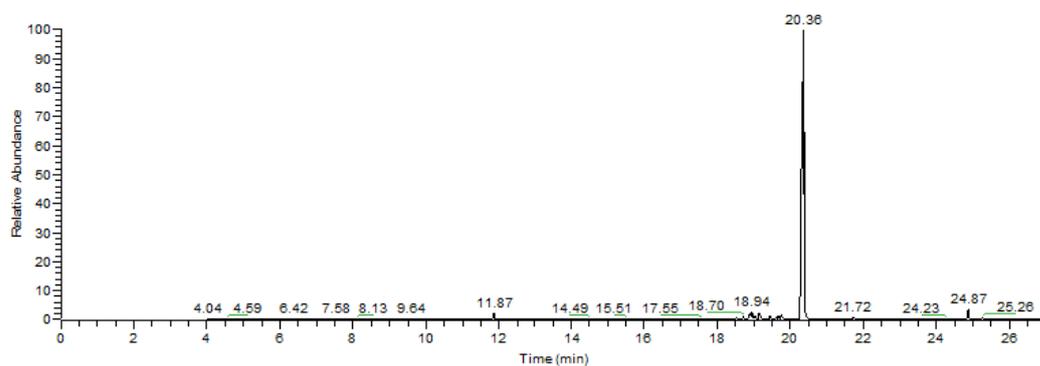


Figura 3.47 – Cromatograma da amostra de 18-ASA sintetizada após destilação fraccionada.

O maior pico detectado no cromatograma tem um tempo de retenção de 20.36 minutos e o seu espectro de massa está representado na figura 3.47.

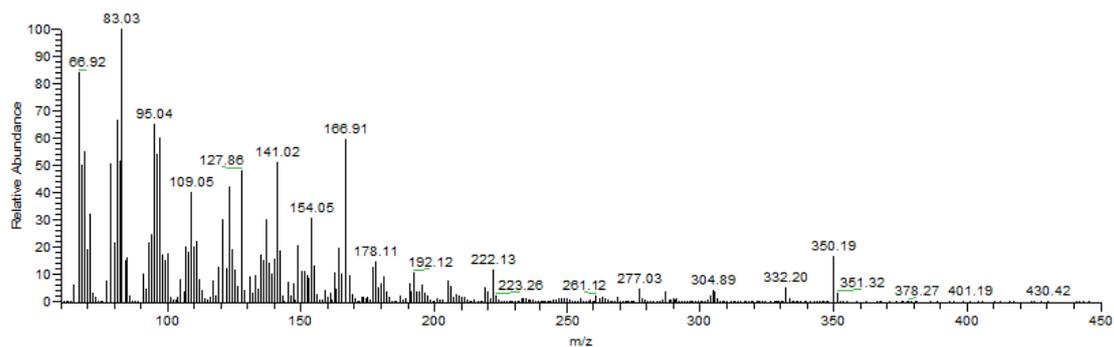


Figura 3.48 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.36 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.

Este espectro de massa é igual ao espectro de massa do composto com tempo de retenção de 20.37 minutos para a amostra não destilada de 18-ASA, pelo que este pico corresponde ao mesmo composto.

No entanto, ao contrário do que aconteceu com a amostra de 16-ASA verificou-se a presença de um pico com tempo de retenção de 11.87 minutos ao qual corresponde o espectro de massa da figura 3.48.

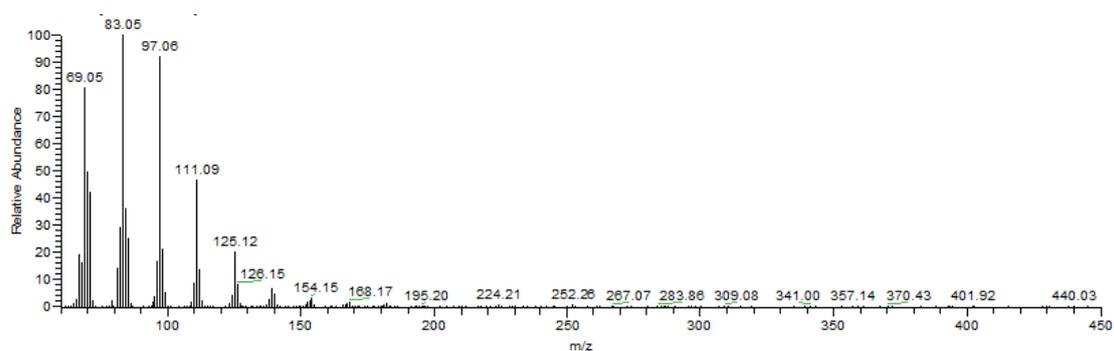


Figura 3.49 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.87 min da amostra de 16-ASA sintetizada após destilação fraccionada.

O composto identificado por este espectro é o 1-octadeceno que apesar da destilação fraccionada continua presente na amostra destilada.

Por integração das áreas do cromatograma verificou-se que o 1-octadeceno corresponde a apenas 0.8% da amostra, pelo que esta situação anómala se explica por uma destilação fraccionada que tenha sido interrompida antes de estar completa.

Por comparação dos espectros de massa da amostra destilada (Figura 3.47) com o espectro da amostra sem destilação (Figura 3.43), tal como se verificou para a amostra de 16-ASA, é possível concluir que não há diferenças estruturais do composto ASA e que a quase

totalidade da olefina que não reagiu é retirada por destilação fraccionada. Como a destilação foi totalmente eficiente para a amostra de 16-ASA pode-se concluir que o método é eficaz para a extracção das olefinas por reagir das amostras de ASA.

Nos cromatogramas destas amostras é possível observar a presença de outros picos com intensidade baixa e que são resultado de interferências da matriz e da própria coluna utilizada.

4. Conclusões

4.1 Caracterização das amostras comerciais de ASA por GC-MS

Neste trabalho pretendia-se caracterizar as amostras comerciais de ASA numa forma qualitativa e quantitativa através da técnica de cromatografia gasosa – espectrometria de massa (GC-MS).

Não foi possível realizar a análise quantitativa visto que não é possível isolar todos os diferentes compostos presentes na amostra, devido a terem uma temperatura de ebulição semelhante e não haver padrões puros dos compostos presentes nas amostras comerciais de ASA.

No entanto, através da integração dos picos presentes nos cromatogramas obtidos das amostras comerciais de ASA, foi possível determinar a percentagem relativa de cada um dos compostos das amostras (Tabela 4.1), sendo que a identificação das estruturas químicas detalhadas de cada um dos compostos é impossível devido à gama de varrimento de massas utilizada e à complexidade dos compostos em questão.

Tabela 4.1 – Quadro resumo das percentagens relativas dos compostos presentes nas amostras comerciais de ASA.

Amostra	Hexadeceno	Octadeceno	16-ASA	18-ASA	20-ASA
A	0.00	0.68	17.86	81.46	0.00
B	0.00	0.59	3.75	95.66	0.00
C	0.11	1.76	19.79	78.34	0.00
D	0.00	1.65	1.54	96.81	0.00
E	0.00	1.13	18.62	79.80	0.45
F	0.09	1.56	19.00	79.35	0.00

A análise dos resultados obtidos, permite concluir que todas as amostras comerciais de ASA têm o 18-ASA como o seu composto maioritário, variando entre 78.34% e 96.81%, pelo que todas as sínteses das amostras comerciais de ASA usam o octadeceno como olefina de partida, sendo a presença de 16-ASA justificada pelo facto da impureza mais comum do octadeceno industrial ser o hexadeceno.

Em todas as amostras de ASA existe 16-ASA, sendo que as amostras B e D revelaram uma quantidade bastante pequena deste composto enquanto as restantes quatro amostras são constituídas entre 17.86% a 19.79% de 16-ASA. Deste modo é possível concluir que a síntese das amostras B e D são realizadas a partir de uma olefina mais pura que a olefina utilizada para a síntese das restantes amostras comerciais de ASA analisadas.

A amostra E foi a única amostra comercial de ASA que revelou indícios da presença de 20-ASA, apesar de ser numa quantidade bastante pequena (0.45%).

Para todas as amostras comerciais de ASA foi detectada a existência de olefinas residuais que são usadas na síntese numa quantidade relativa inferior a 2%.

4.2 Optimização das condições reaccionais da síntese de ASA

Neste estudo as condições reaccionais da síntese de ASA optimizadas foram, a temperatura, tempo da reacção, razão olefina : anidrido maleíco e a utilização de aditivos (hidroquinona, fenotiazina e trifenilfosfito).

Foi possível concluir que a temperatura tem um grande impacto no rendimento da síntese de ASA, existindo um aumento considerável deste com a subida da temperatura da reacção. Verificou-se ainda que o aumento da temperatura também provoca uma maior formação de produtos secundários pelo que a temperatura ideal para a realização da síntese é 210 °C.

A reacção de síntese de ASA deverá ter uma duração entre 6 a 8 horas, pois nesse intervalo obtem-se o melhor compromisso entre o rendimento e a formação de produtos secundários, visto que para tempos de reacção superiores a 8 horas, ocorre um aumento da formação de produtos secundários sem um considerável aumento do rendimento.

Pelo estudo da razão olefina : anidrido maleíco, conclui-se que se deverá ter uma razão entre 1 a 1.5, isto apesar do rendimento ser maior para razões mais pequenas. Tal deve-se ao facto de para razões inferiores a 1, se obter uma maior quantidade de produtos secundários e um produto com excesso de anidrido maleíco que num reactor industrial é mais difícil de separar do produto final.

Entre os aditivos estudados neste trabalho, conclui-se que o único aditivo eficaz é a hidroquinona visto que a sua utilização resultou num maior rendimento e em compostos mais puros, sendo que este aditivo deverá ser utilizado em 2,5% de massa em relação ao anidrido maleíco. Utilizando a fenotiazina ou trifenilfosfito como aditivo obteve-se um produto de cor escura e não se verificou um aumento significativo do rendimento da reacção.

Para as reacções de síntese de ASA com as condições optimizadas obtiveram-se compostos puros e com rendimento entre 74.2% e 77.6% para a síntese de 16-ASA e entre 74.0% e 78.4% para a síntese de 18-ASA.

No futuro seria aconselhável estudar tanto o impacto de outros antioxidantes, como a utilização de desactivadores metálicos nas sínteses de ASA.

5. Referências Bibliográficas

1. <http://www.portucelsoporcel.com/downloads/public/Resultados1S2008PT.pdf>, Consultado em Setembro 2008
2. <http://faostat.fao.org>, Consultado em Setembro 2008
3. <http://www.celpa.pt>, Consultado em Setembro 2008
4. McCarthy, W. R., *An Investigation of the mechanism of alkaline sizing with alkenyl succinic anhydride*, The Institute of Paper Science and Technology, 1987
5. Hubbe, M. A., *Paper's resistance to wetting – A review of internal sizing chemicals and their effects*, Bioresources, 2006, 2 (1), 106-145
6. Williamson, W. F., Landis, P. S., Rhodes, B. N., *Fuel lubricity additives*, Patente WO 99/61563, 1999
7. Wool, R., Kusefoglou, S., Palmese, G., Khot, S., Zhao, R., *High modulus polymers and composites from plant oils*, Patente US 6121398, 2000
8. Fischer, E. R., Alford, J. A., Boyd, P. G., *Acid anhydride esters as oil field corrosion inhibitors*, Patente US 5292480, 1994
9. Candy, L., Vaca-Garcia, C., Borredon, E., *Synthesis of characterization of oleic succinic anhydrides: Structure-property relations*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 2005, Vol. 82, 4, 271
10. Savolainen, R. M., *The effects of temperature, pH and alkalinity on ASA sizing in alkaline papermaking*, Proc. Tappi Papermaker Conf., TAPPI Press, 289-295, 1996
11. Seppanen, R., *On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry wettability and friction*, KTH Chemical Science and Engineering, 2007
12. Gess, J. M., *Carboxylic acids in neutral/alkaline papermaking and the potential for deposits*, Tappi Papermaker Conf., TAPPI Press, 1994
13. Quesada, J., Morard, M., Vaca-Garcia, C., Borredon, E., *Preparation of alkenyl succinic anhydrides from vegetable oil FAME*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 2003, Vol. 80, 3, 281
14. Goldstein, M. J., Hoffman, R. J., *Symmetry, topology and aromaticity*, J. Am. Chem. Soc., 1973, Vol. 93, 23, 6193
15. Kami, K. M., Shimizu, M., *Assymmetric ene reactions in organic synthesis*, Chem. Rev., 1992, 92, 1021-1050
16. Biermann, U., Metzger, J. O., *Lewis acid induced additions to unsaturated fatty compounds*, Fat. Sci. Technol., 1993, 95, 326-328
17. Snider, B. B., *Lewis acid catalyzed ene reactions*, Acc. Chem. Res., 1980, 13, 426-432

18. Behr, A., Handwerk, H. P., Transition metal catalyzed addition of maleic anhydride on fatty derivatives, *Fat. Sci. Technol.*, 1992, 94, 204-208
19. Leinweber, D., Rau, T., *Method for producing alkenyl succinic anhydrides*, Patente CA 2590633, 2006
20. Candy, L., Vaca-Garcia, C., Borredon, E., *Synthesis of alkenyl succinic anhydrides from methyl esters of high oleic sunflower oil*, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2005, Vol. 107, 3-11
21. Maekipeura, P., Kapanen, M., Tulisalo, J., Koskimies, S., *Additives usable in preparation of alkenyl succinic anhydride*, Patente WO 97/30039, 1997
22. Leinweber, D., Rau, T., *Method for producing alkenyl succinic anhydrides*, Patente WO 2006/066720, 2006
23. Nahm, S. H., Cheng, H. N., *Transition state geometry and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride*, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5093-5100
24. Chaves das Neves, H. J., Costa Freitas, A. M., *Introdução à cromatografia gás-líquido de alta resolução*, Dias de Sousa Lda., 1996
25. <http://www.shsu.edu/~chemistry/primers/gcms.html>, Consultado em Novembro 2008
26. Binet, D., Gateau, P., Durand, J. P., *Process for production of polyisobutenylsuccinic anhydrides without formation of resins*, Patente US 5739355, 1998
27. Binet, D., Paille, F., Gateau, P., Durand, J. P., *Simplified process for production of alkenylsuccinimides or polyalkenylsuccinimides*, Patente EP 785219, 1997

Anexos

Anexo I – Espectros de massa das amostras comerciais de ASA

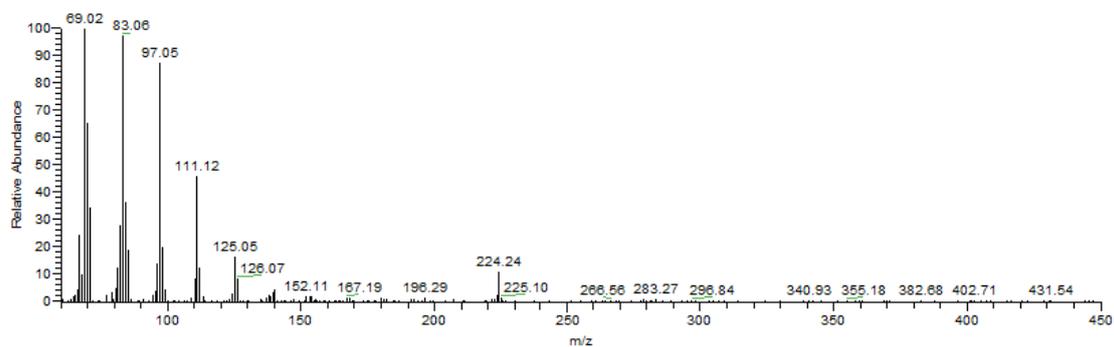


Figura A.1 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.67 min para a amostra F.

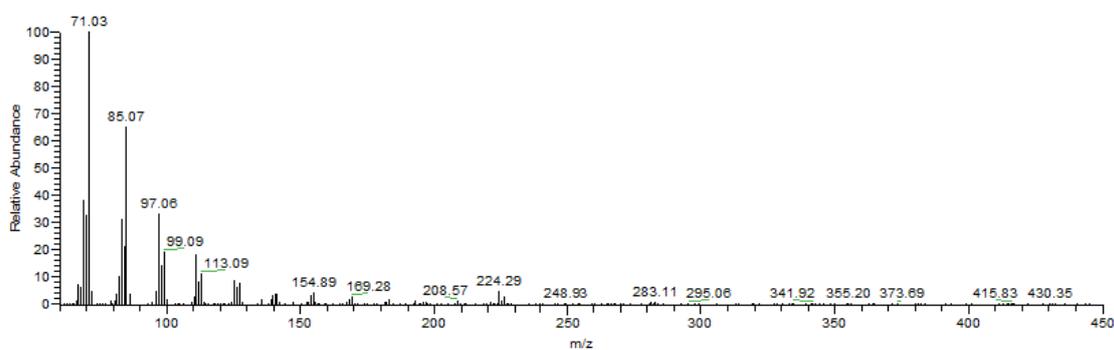


Figura A.2 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.71 min para a amostra C.

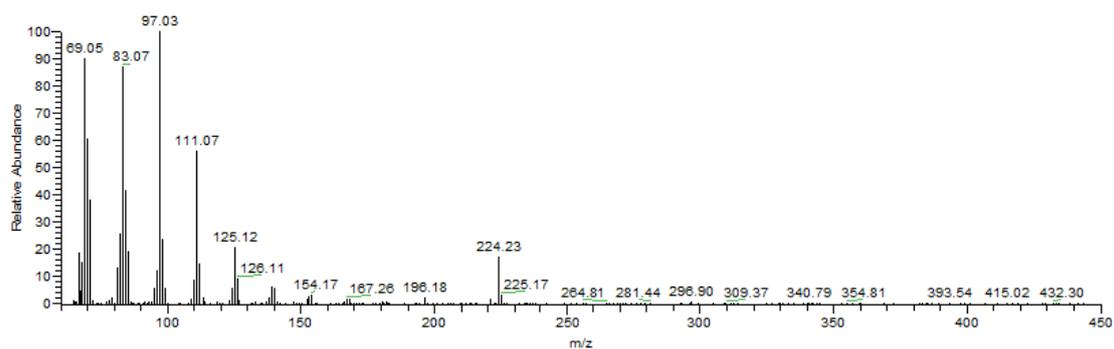


Figura A.3 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 9.92 min para a amostra C e 9.93 min para a amostra F.

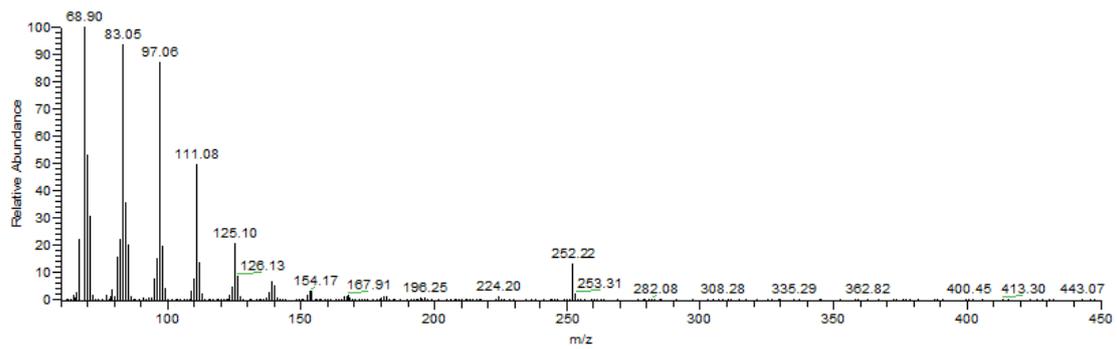


Figura A.4 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.78 min para a amostra E e F.

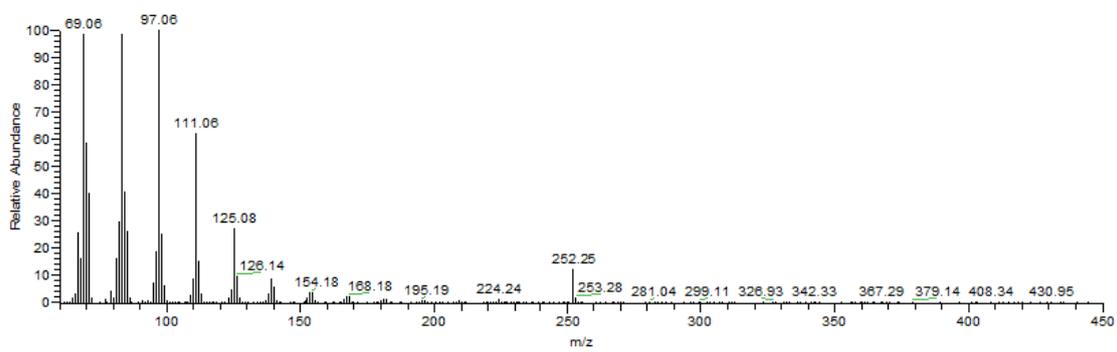


Figura A.5 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.89 min para a amostra C e D.

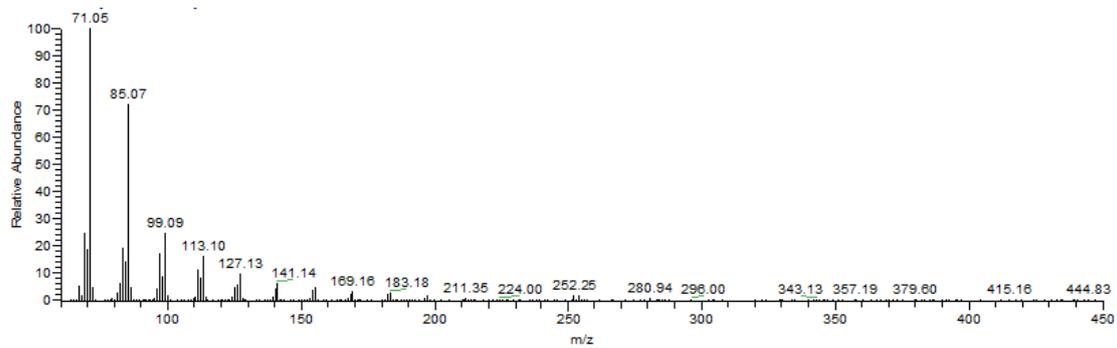


Figura A.6 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 11.93 min para a amostra A e 11.91 min para a amostra B.

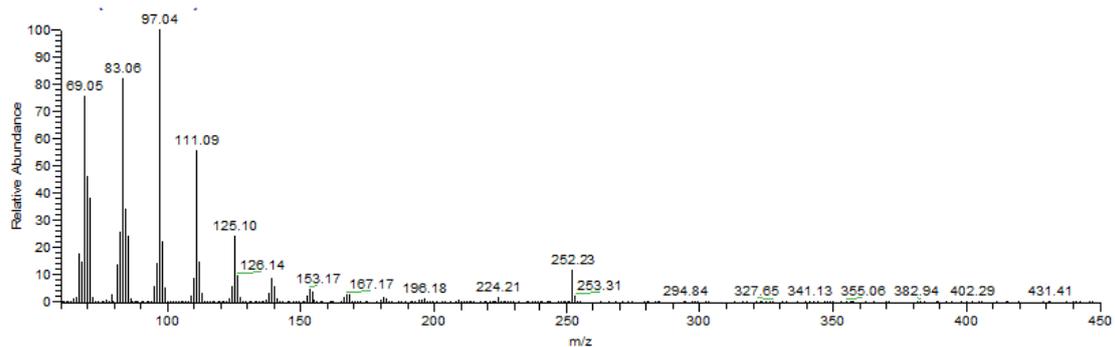


Figura A.7 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 12.14 min para a amostra A, C, D e 12.15 min para a amostra B, E e F.

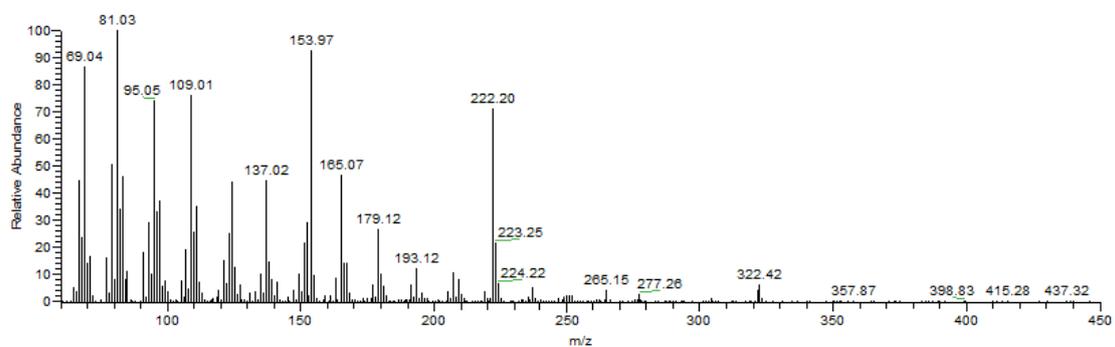


Figura A.8 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 16.91 min para a amostra F.

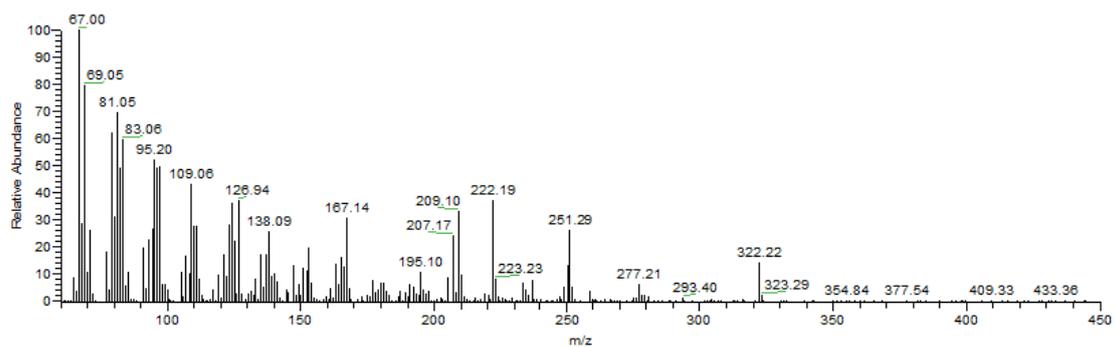


Figura A.9 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.24 min para a amostra A, 17.22 min para a amostra B e 17.23 min para a amostra D.

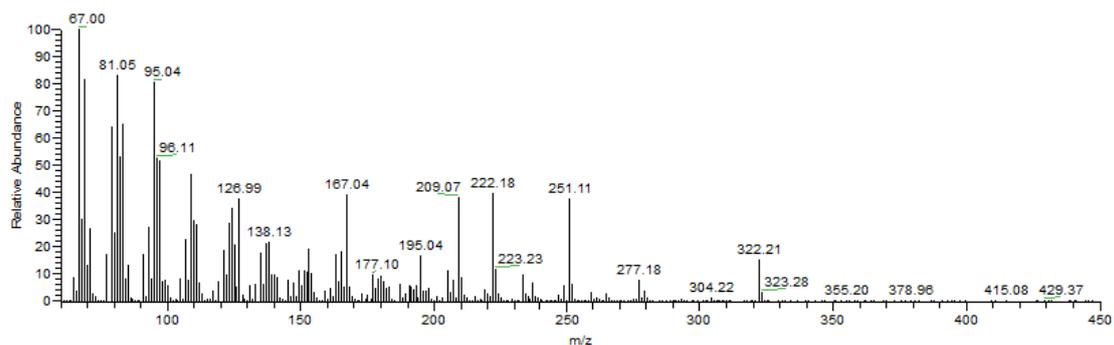


Figura A.10 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.26 min para a amostra C, 12.27 min para a amostra E e 17.28 min para a amostra F.

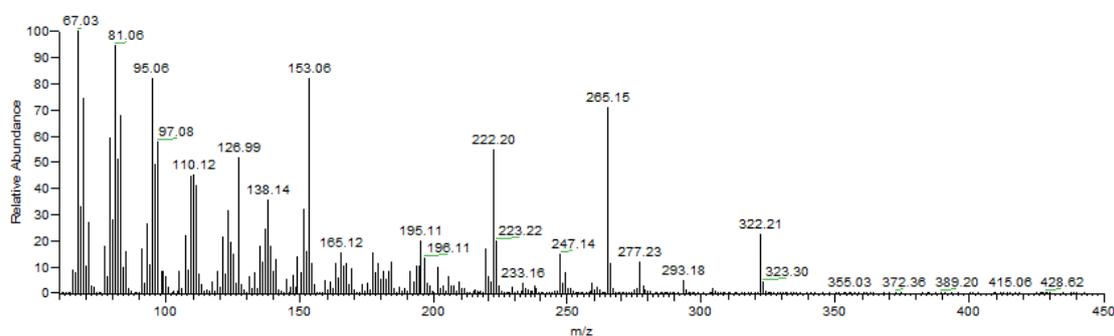


Figura A.11 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.31 min para a amostra A e E, 17.32 min para a amostra C e 17.30 min para a amostra D.

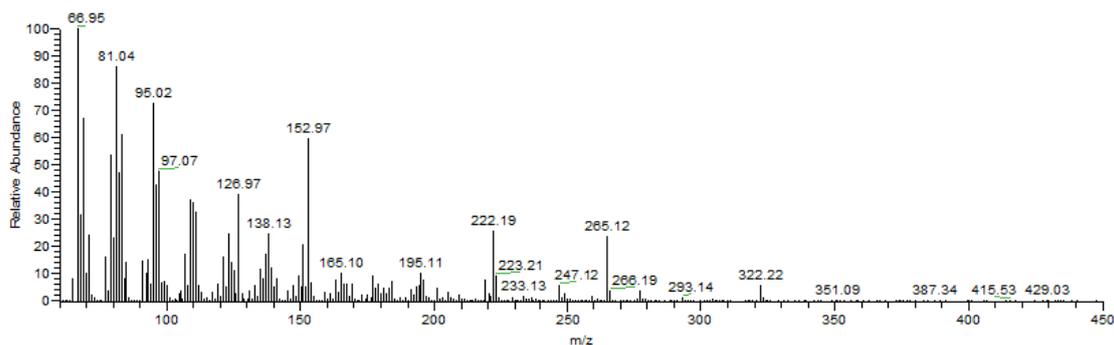


Figura A.12 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.35 min para a amostra E e F.

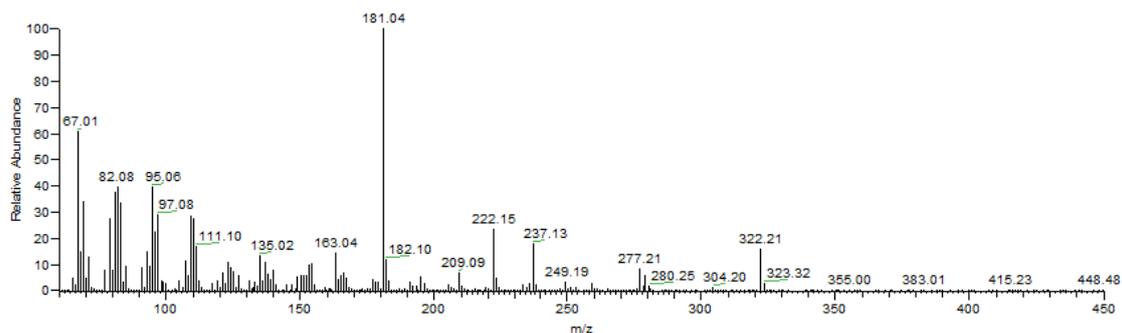


Figura A.13 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.38 min para a amostra A, 17.35 min para a amostra B, 17.39 min para a amostra C, 17.40 min para a amostra E e 17.42 min para a amostra F.

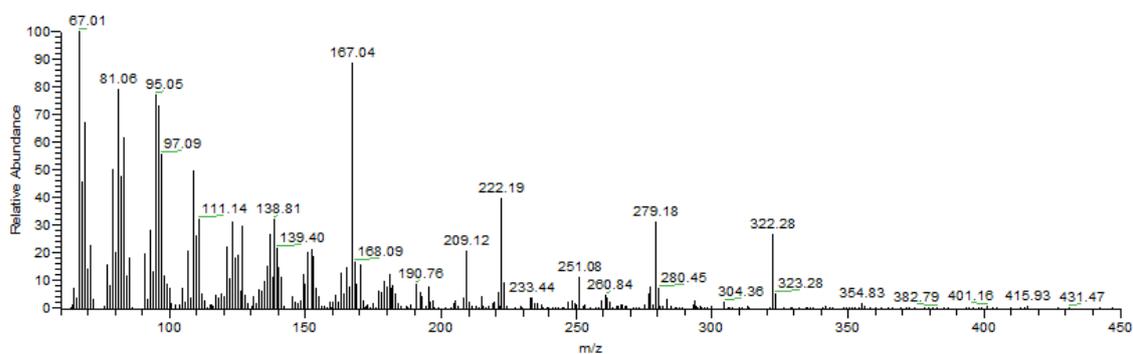


Figura A.14 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.43 min para a amostra B e 17.44 min para a amostra D.

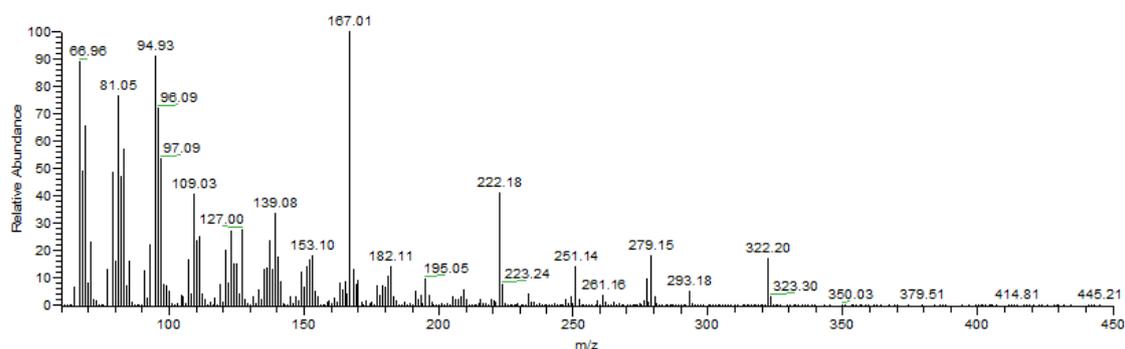


Figura A.15 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.47 min para a amostra A e C, 17.48 min para a amostra E e 17.50 min para a amostra F.

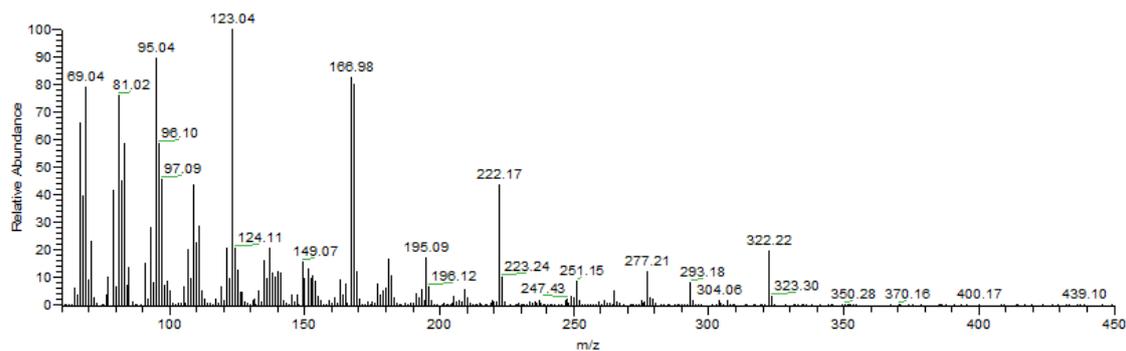


Figura A.16 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.55 min para a amostra C.

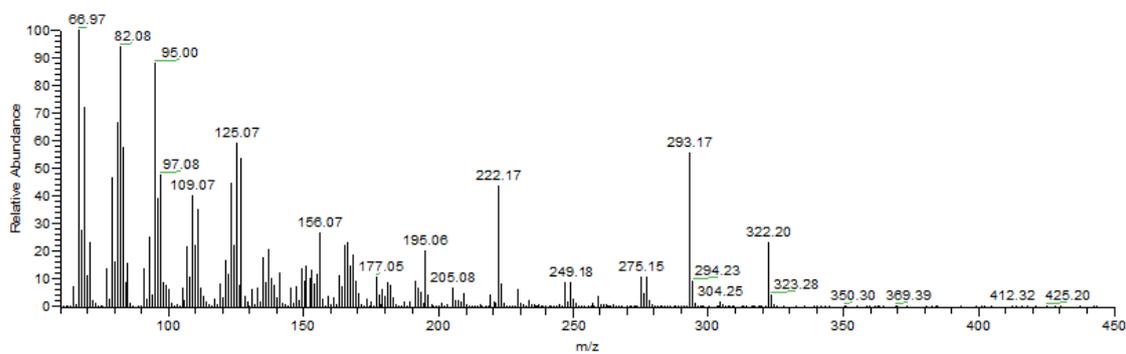


Figura A.17 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 17.74 min para a amostra A, 17.73 min para a amostra B, 17.77 min para a amostra C e E, 17.72 min para a amostra D e 17.78 min para a amostra F.

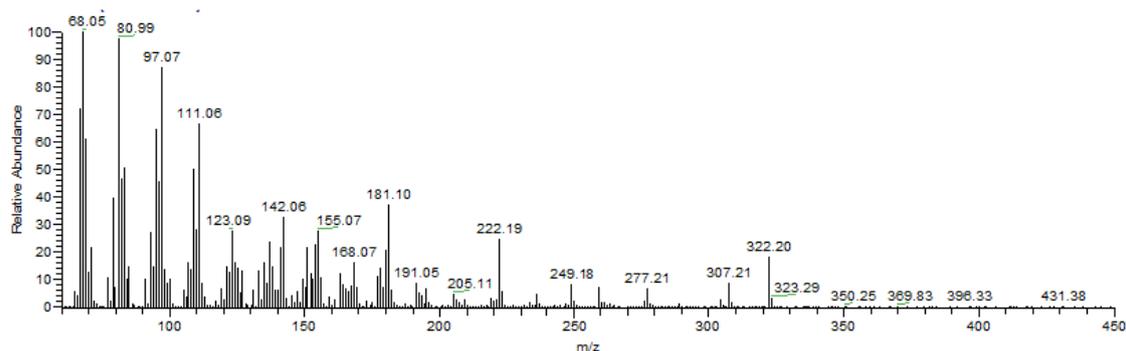


Figura A.18 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.03 min para a amostra A, 18.01 min para a amostra B, 18.05 min para a amostra C e E, 18.02 min para a amostra D e 18.06 min para a amostra F.

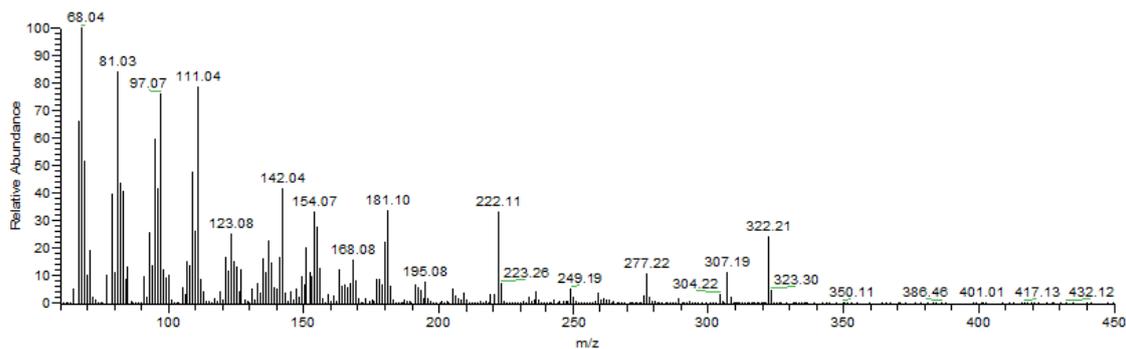


Figura A.19 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.11 min para a amostra A, 18.10 min para a amostra B e D, 18.13 min para a amostra C, 18.14 min para a amostra E e F.

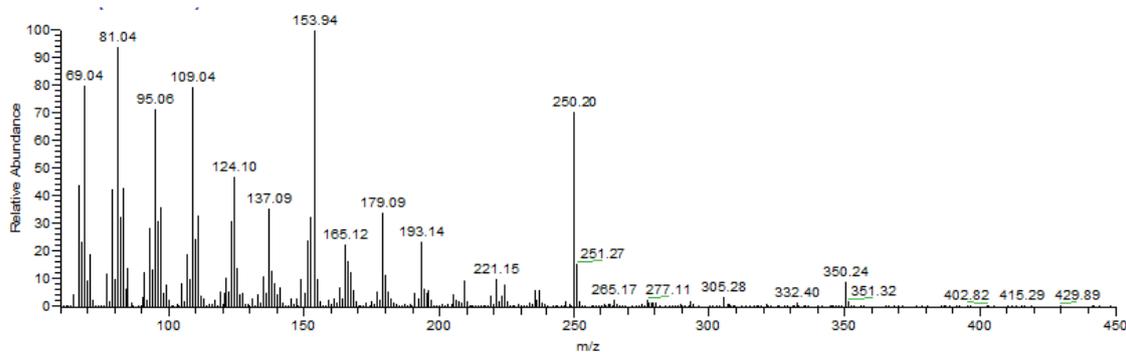


Figura A.20 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.51 min para a amostra B, 18.53 min para a amostra D, 18.54 min para a amostra E e 18.55 min para a amostra F.

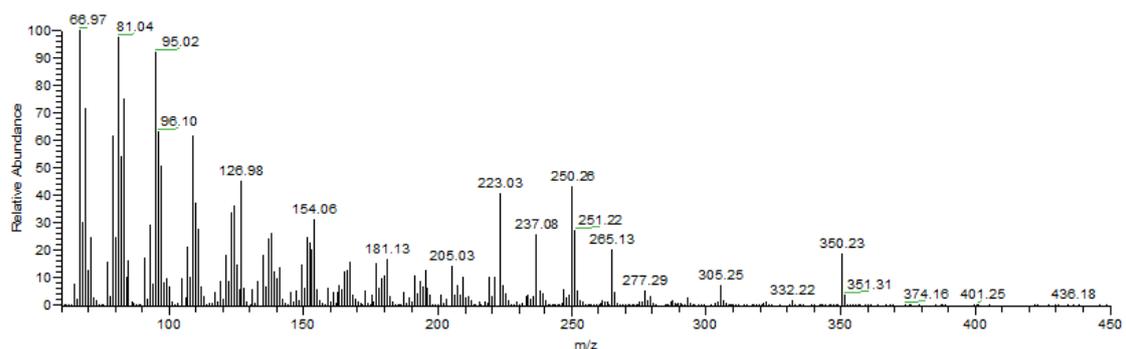


Figura A.21 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.73 min para a amostra A e C, 18.70 min para a amostra B, 18.71 min para a amostra D, 18.75 min para a amostra E e F.

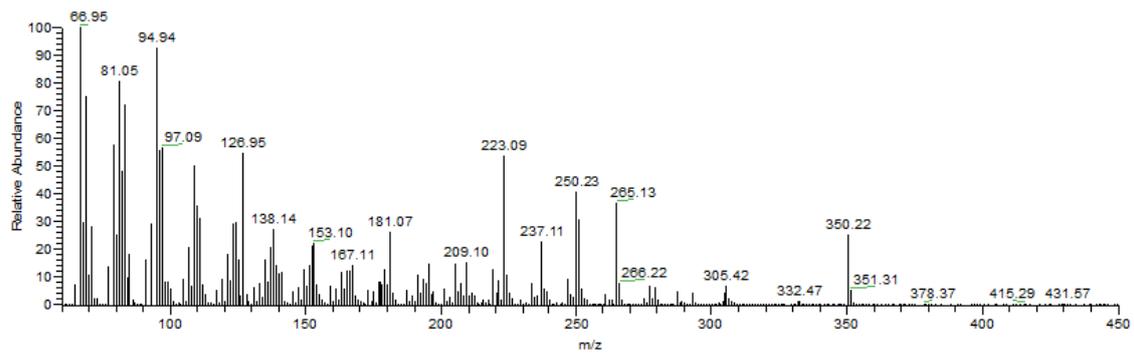


Figura A.22 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.83 min para a amostra A e C, 18.81 min para a amostra B e 18.82 min para a amostra D.

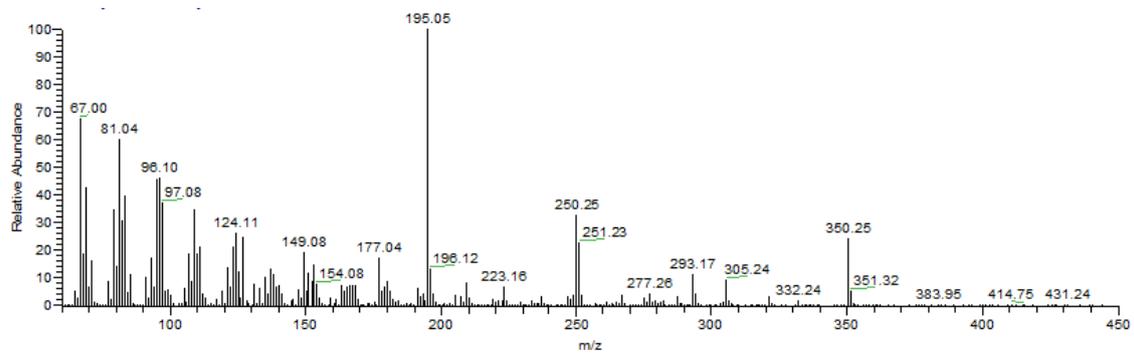


Figura A.23 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.85 min para a amostra B.

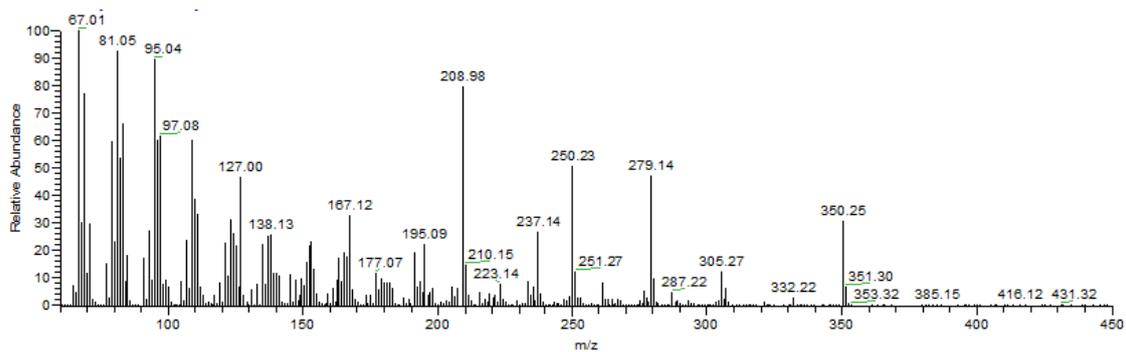


Figura A.24 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.89 min para a amostra A, B e C e 18.87 min para a amostra D.

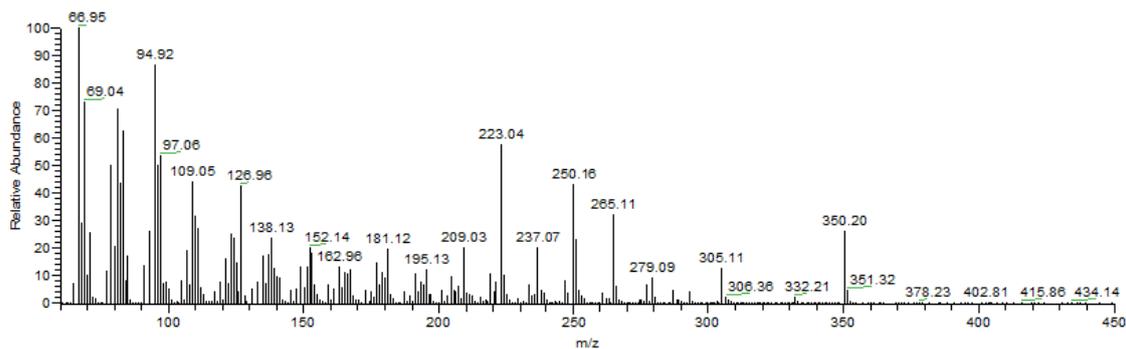


Figura A.25 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.90 min para a amostra E e 18.91 min para a amostra F.

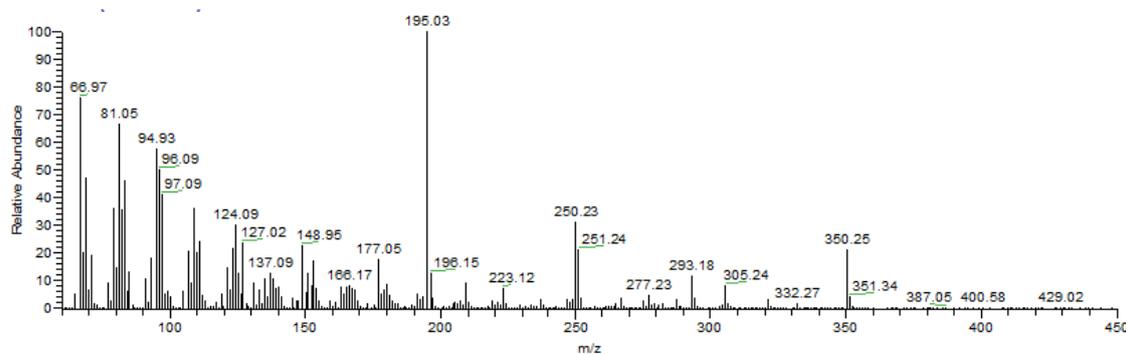


Figura A.26 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.93 min para a amostra A e D.

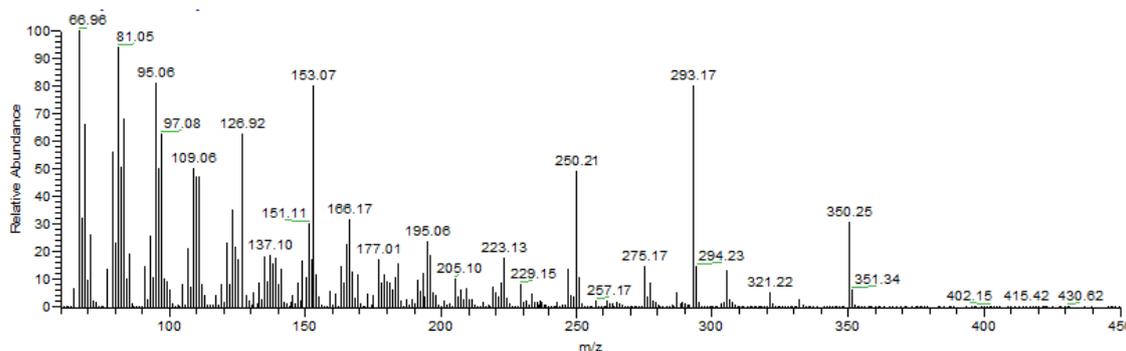


Figura A.27 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.97 min para a amostra A, C e D, 18.94 min para a amostra B.

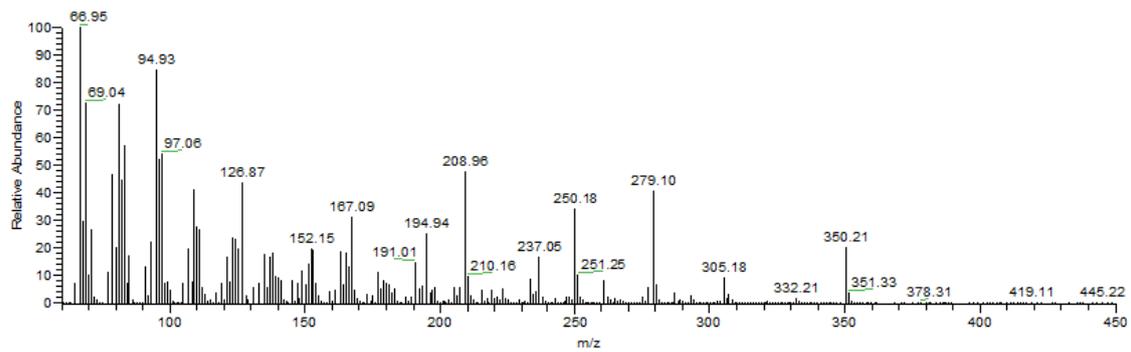


Figura A.28 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.95 min para a amostra E e 18.97 min para a amostra F.

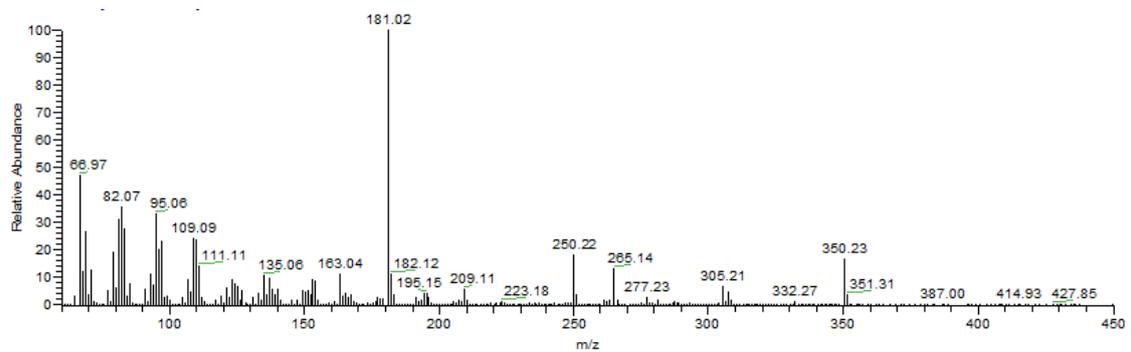


Figura A.29 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.02 min para a amostra A e D, 18.99 min para a amostra B e 19.03 min para a amostra C.

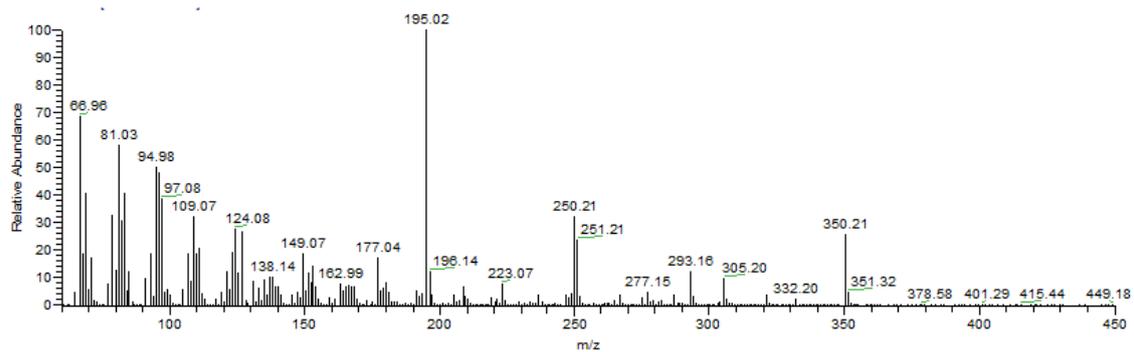


Figura A.30 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 18.98 min para a amostra E.

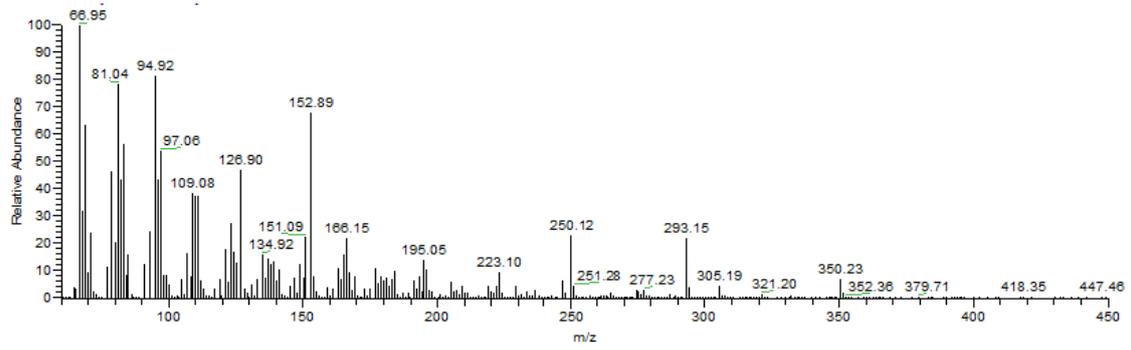


Figura A.31 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.02 min para a amostra E e 19.05 min para a amostra F.

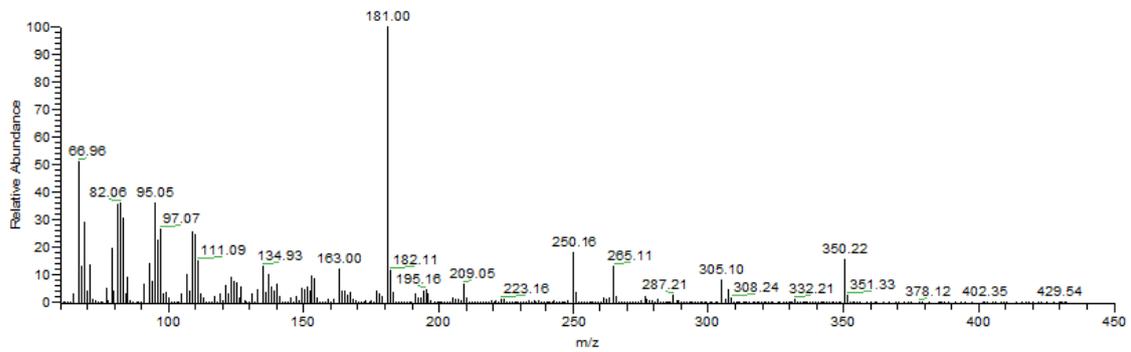


Figura A.32 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.07 min para a amostra E e 19.09 min para a amostra F.

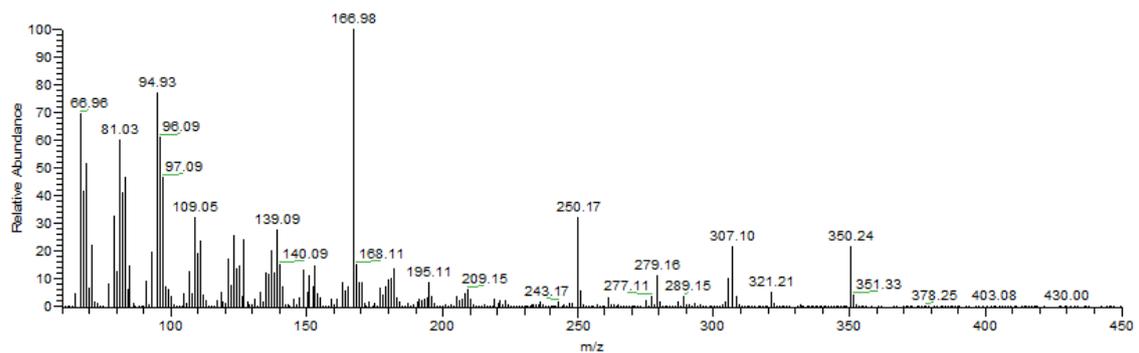


Figura A.33 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.13 min para a amostra A, 19.09 min para a amostra B, 19.14 min para a amostra C e D, 19.17 min para a amostra E e 19.20 min para a amostra F.

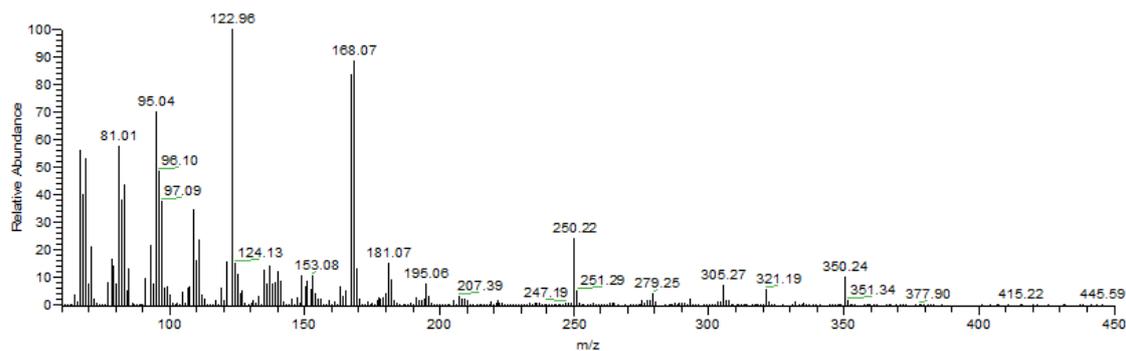


Figura A.34 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.19 min para a amostra A, 19.17 min para a amostra B e 19.21 min para a amostra D.

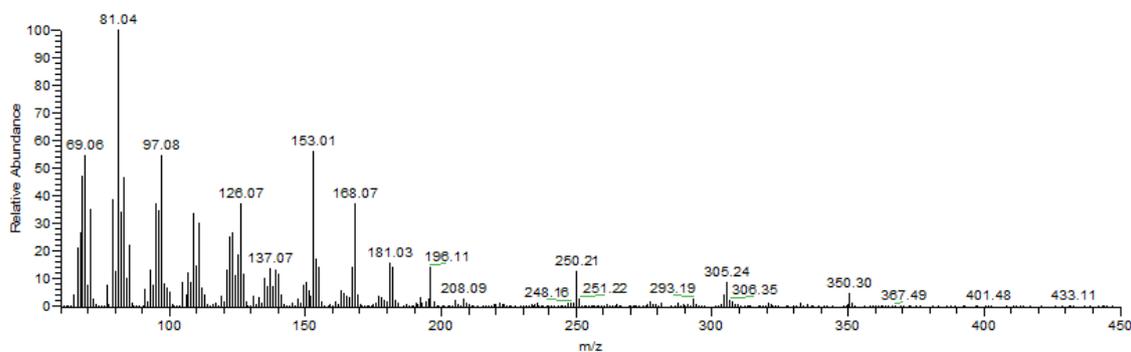


Figura A.35 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.32 min para a amostra B.

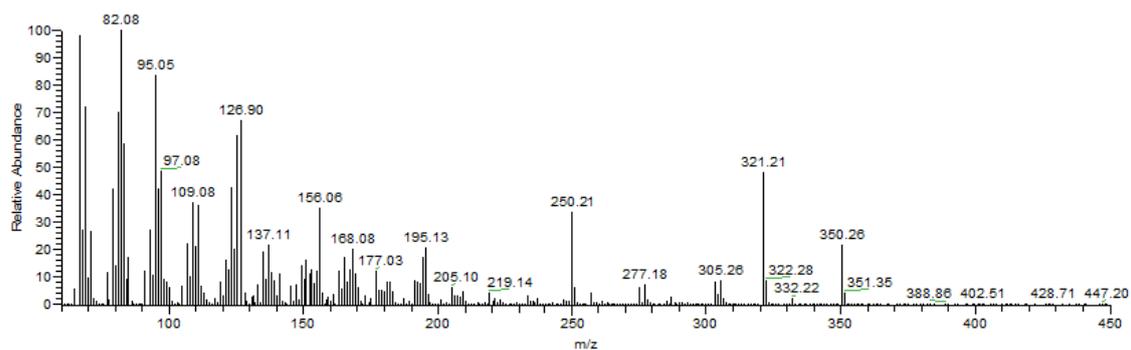


Figura A.36 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.39 min para a amostra A, 19.36 min para a amostra B, 19.44 min para a amostra C, 19.43 min para a amostra D, 19.38 min para a amostra E e 19.45 min para a amostra F.

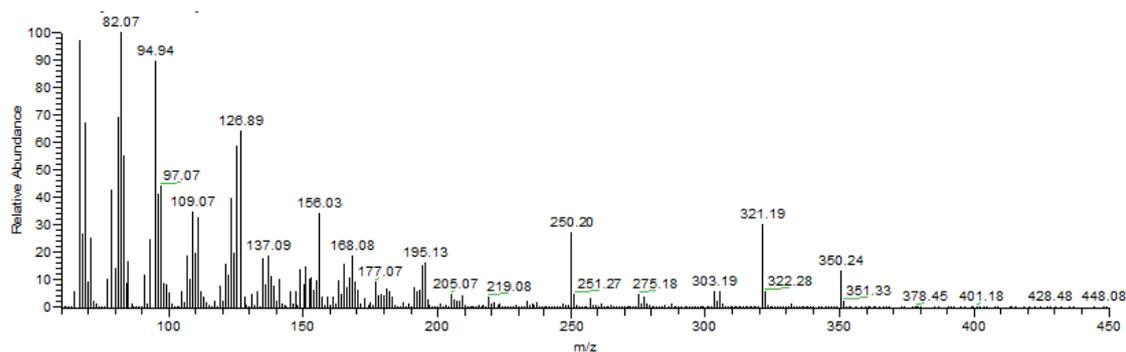


Figura A.37 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.44 min para a amostra E.

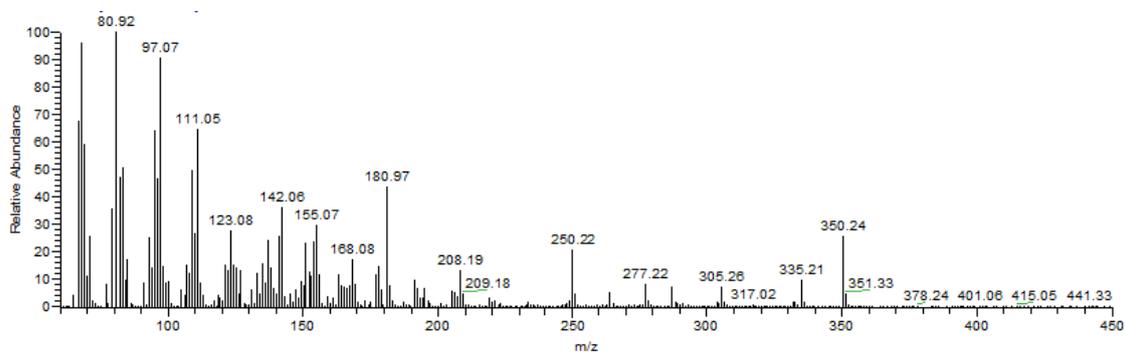


Figura A.38 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.66 min para a amostra A, 19.64 min para a amostra B, 19.72 min para a amostra C e D, 19.69 min para a amostra E e 19.70 min para a amostra F.

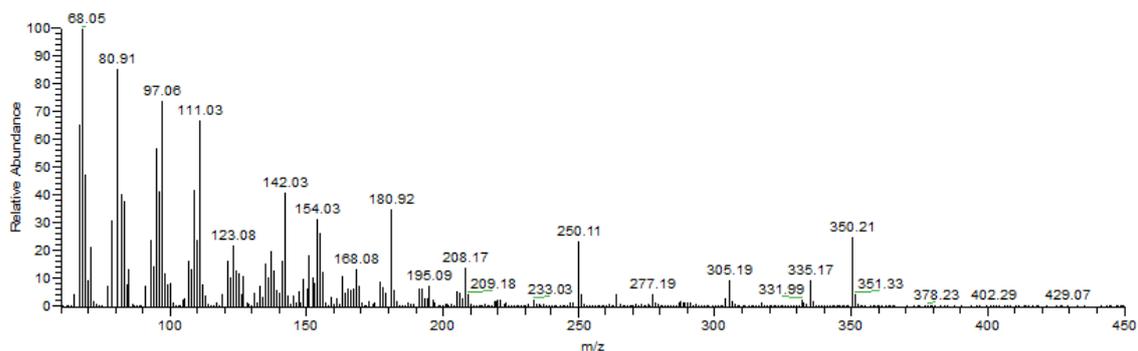


Figura A.39 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 19.74 min para a amostra A, 19.72 min para a amostra B, 19.80 min para a amostra C e D, 19.77 min para a amostra E e 19.78 min para a amostra F.

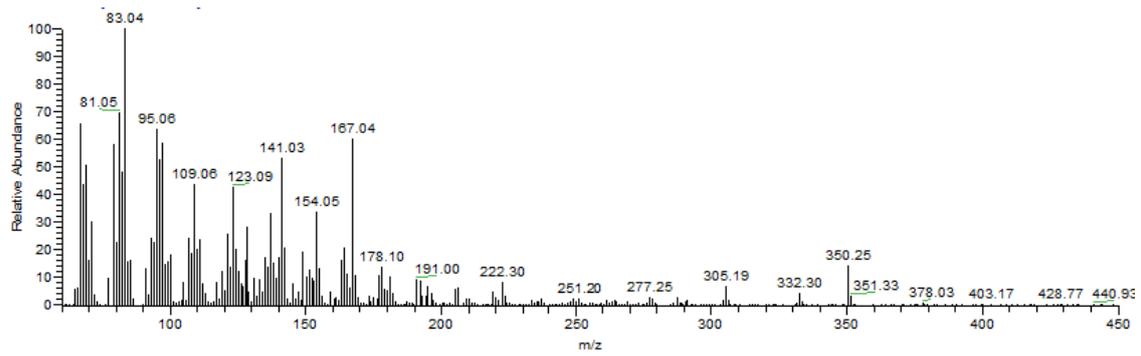


Figura A.40 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.28 min para a amostra A e B, 20.30 min para a amostra C e 20.32 min para a amostra D.

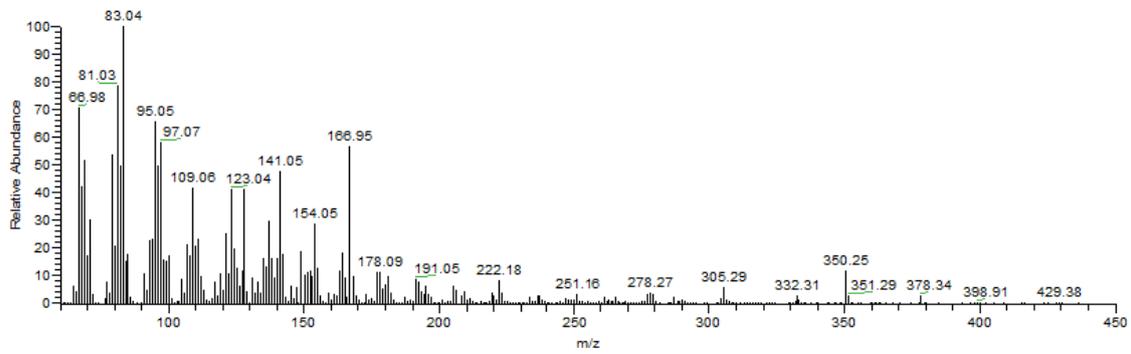


Figura A.41 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.30 min para a amostra E e F.

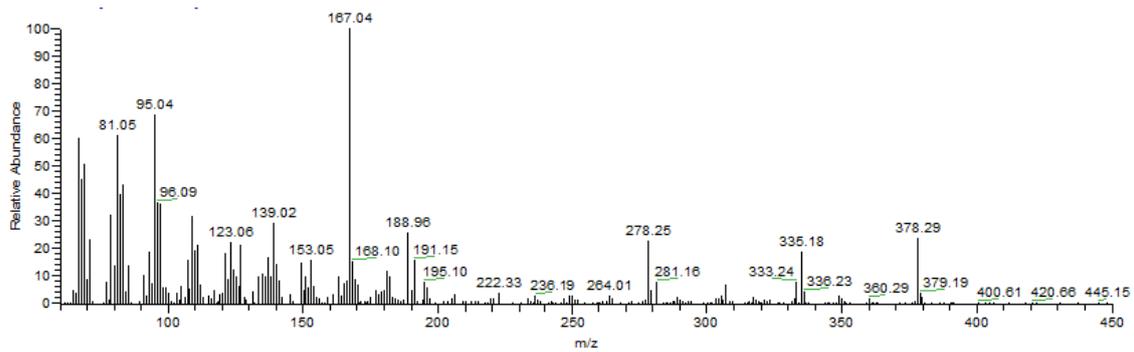


Figura A.42 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 20.61 min para a amostra E.

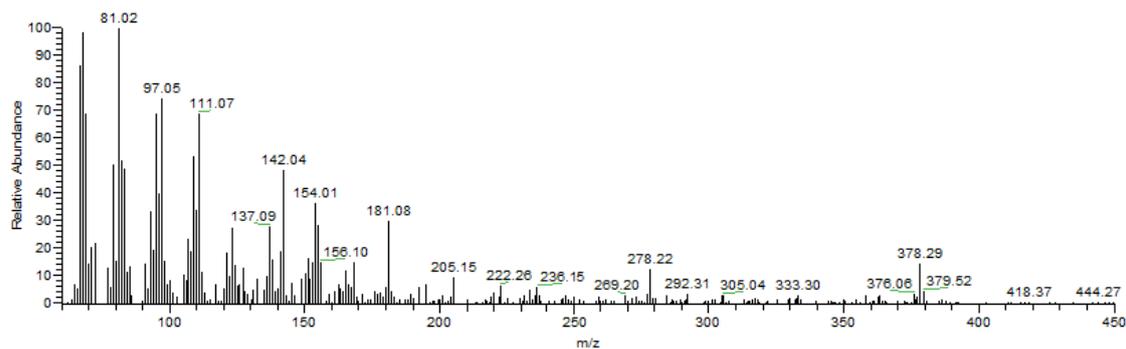


Figura A.43 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 21.21 min para a amostra E.

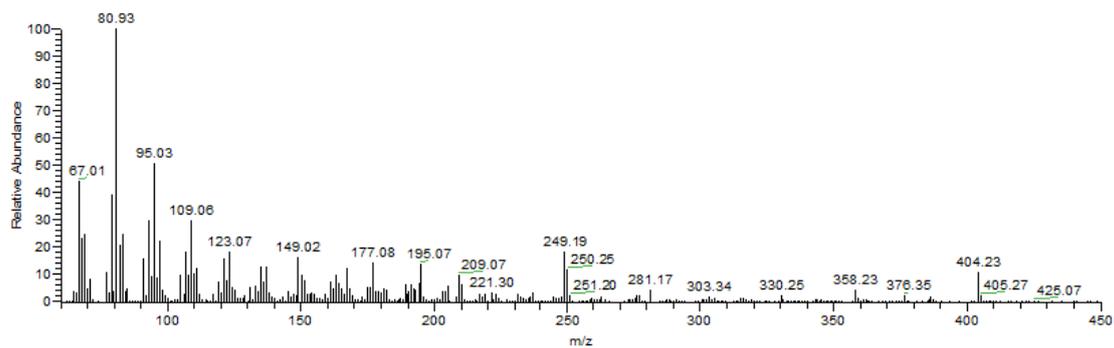


Figura A.44 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 23.64 min para a amostra D e E.

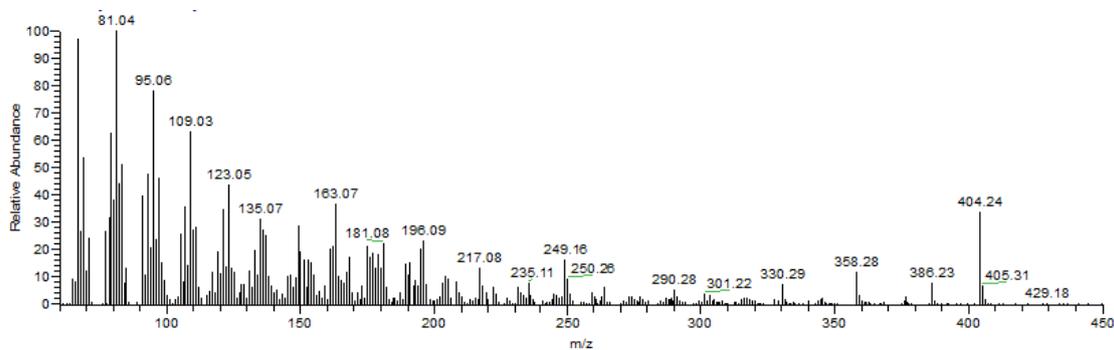


Figura A.45 – Espectro de massa referente ao tempo de retenção de 24.87 min para a amostra D.

Anexo II – Cromatogramas (TIC) das amostras comerciais de ASA

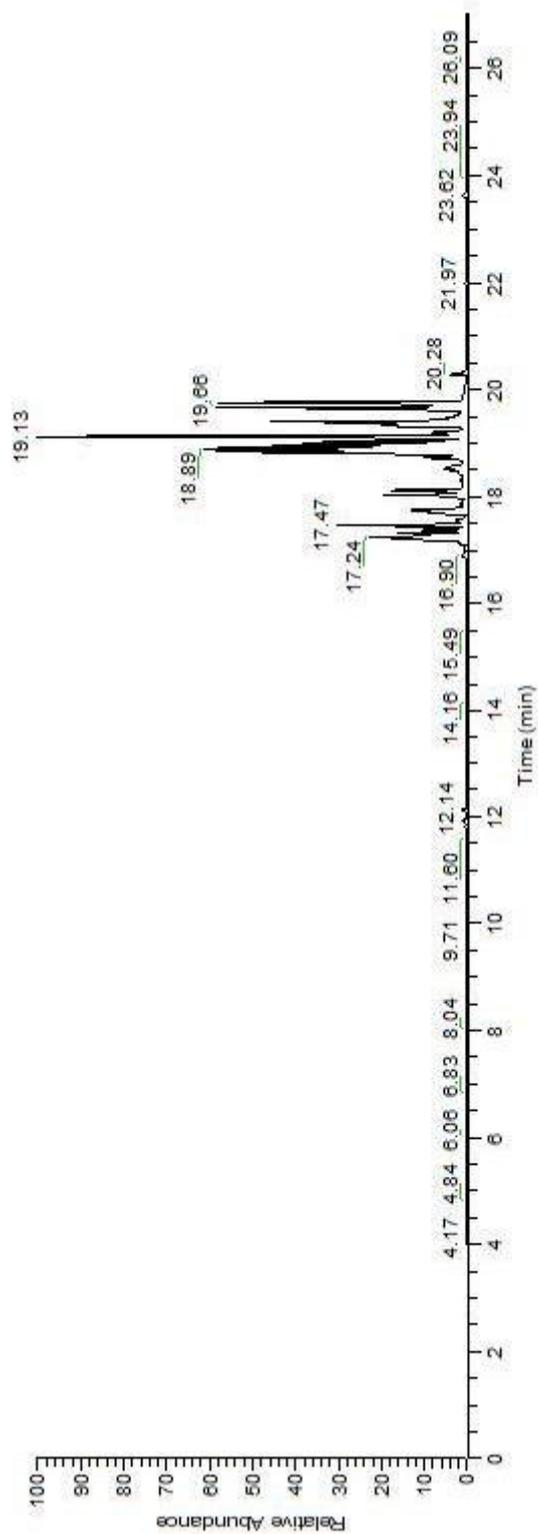


Figura A.46 – Cromatograma da amostra A.

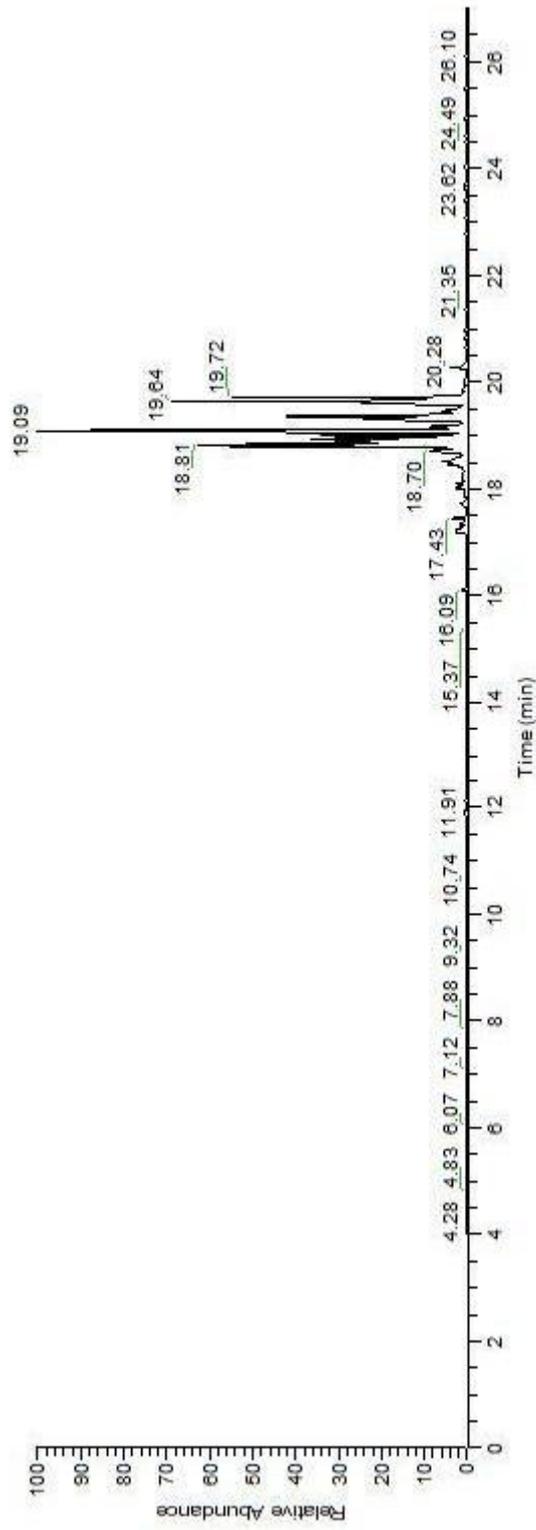


Figura A.47 – Cromatograma da amostra B.

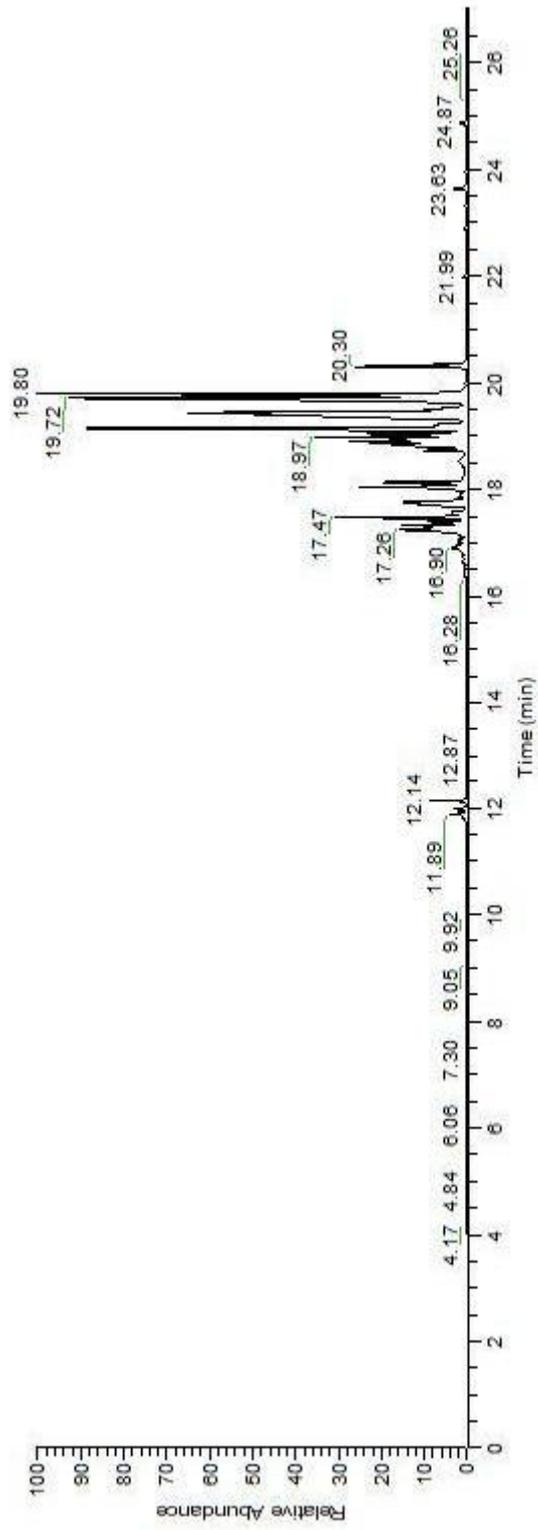


Figura A.48 – Cromatograma da amostra C.

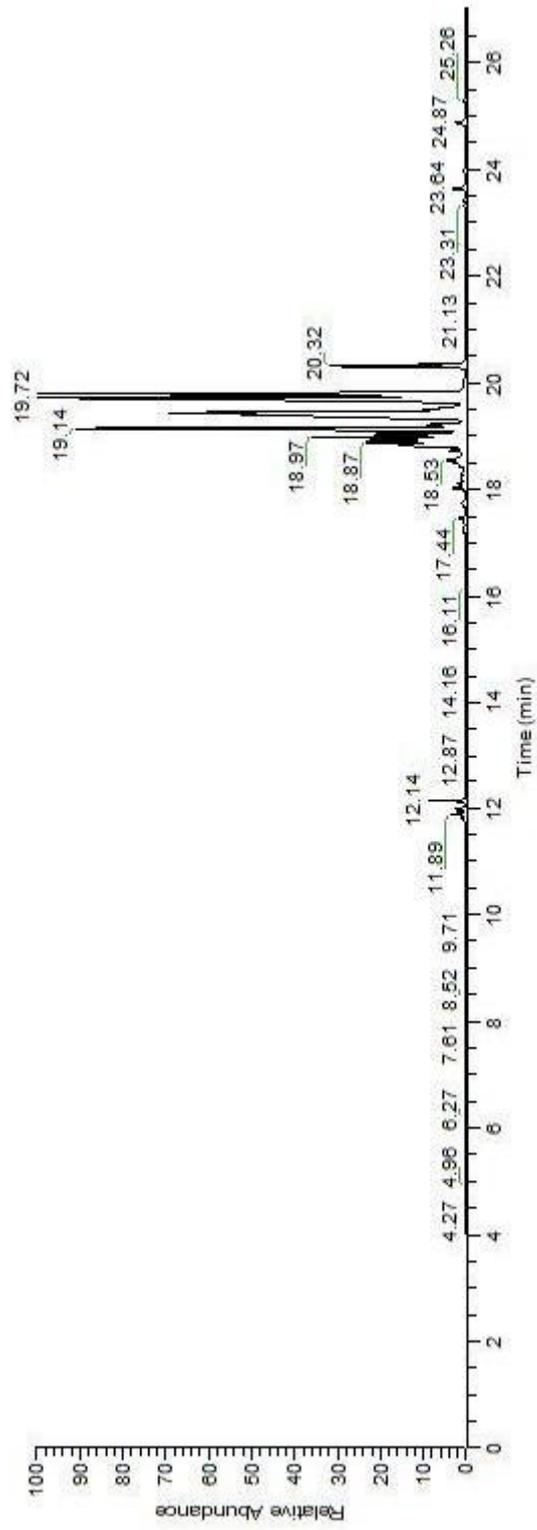


Figura A.49 – Cromatograma da amostra D.

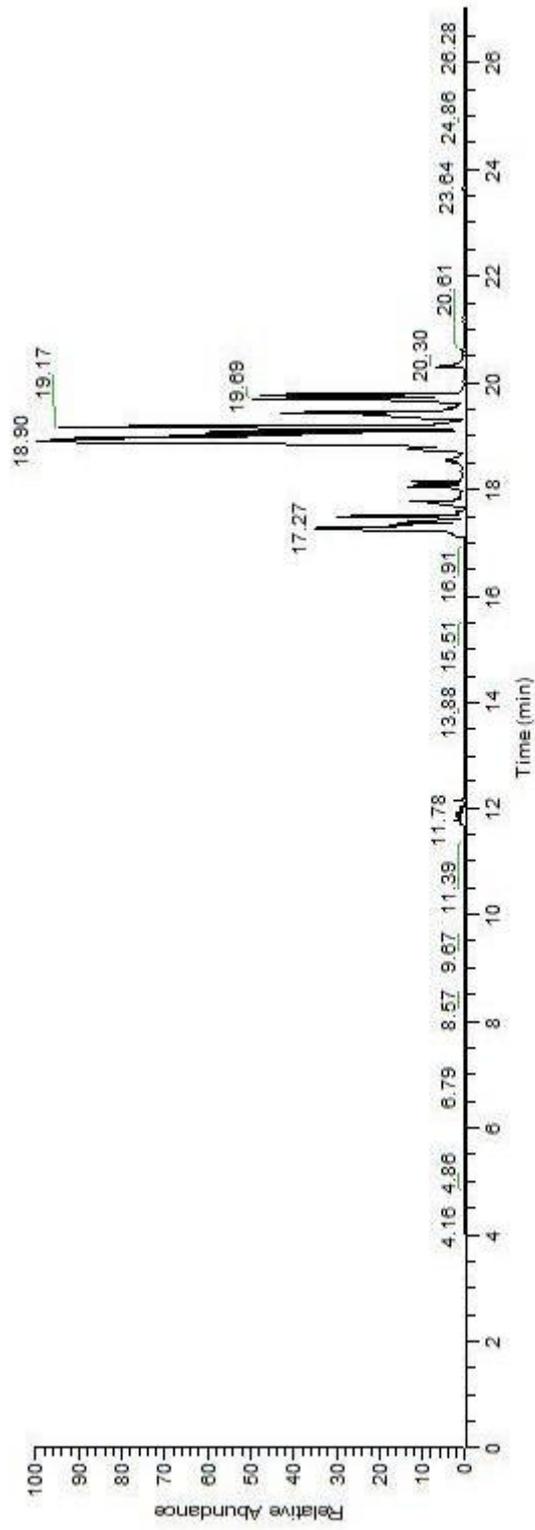


Figura A.50 – Cromatograma da amostra E.

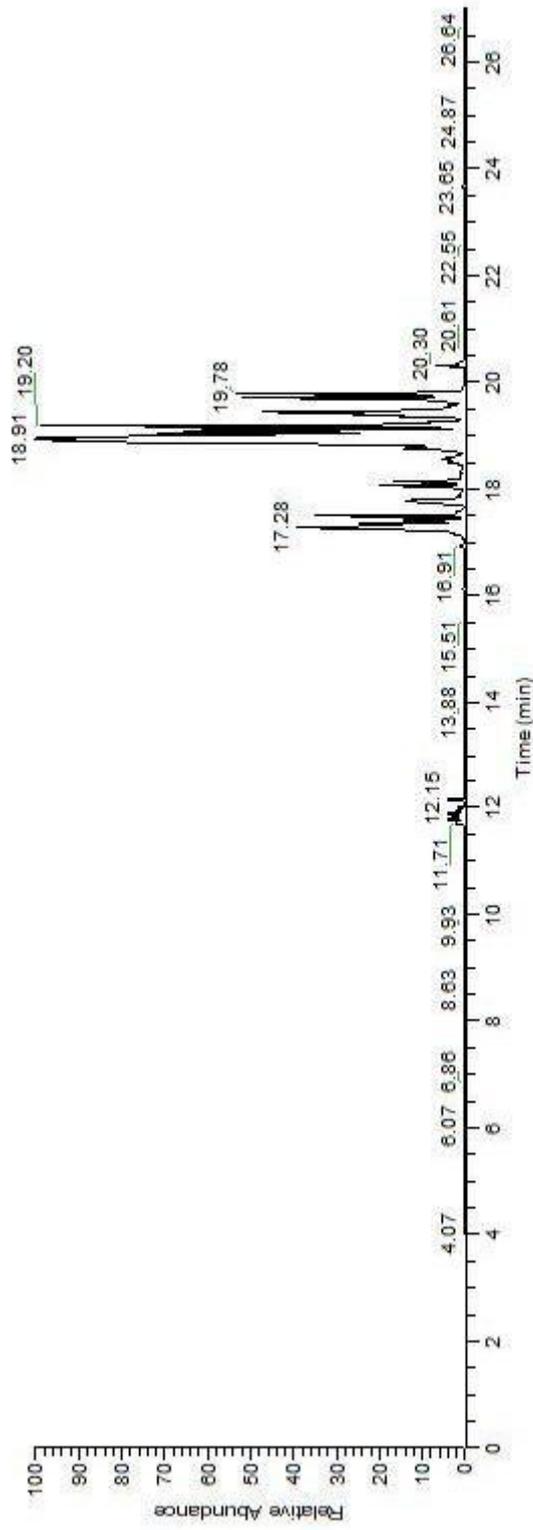


Figura A.51 – Cromatograma da amostra F.