

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**ESTUDO DE COADJUVANTES ORIUNDOS DE MATÉRIAS PRIMAS
RENOVÁVEIS NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS
E GORDURAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MATEUS DE AGUIAR MONTENEGRO

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2019

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

**ESTUDO DE COADJUVANTES ORIUNDOS DE MATÉRIAS PRIMAS
RENOVÁVEIS NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS
E GORDURAS**

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

MATEUS DE AGUIAR MONTENEGRO

Bacharel em Química Tecnológica

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - DF

2019



FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Mateus de Aguiar Montenegro**, matrícula nº **17/0178846**, intitulada "***Estudo de coadjuvantes oriundos de matérias primas renováveis no processo de polimerização térmica de óleos e gorduras***", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 30 de julho de 2019.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Titular

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues dos Santos
Membro Titular UNIP

Prof. Dr. Eduardo Ulisses Xavier Péres
Membro Suplente

Em 30 de julho de 2019.

*“o único homem que não erra
é aquele que não faz nada.”*

-Theodore Roosevelt

Agradecimento

Agradeço primeiramente à minha família, que sempre fez de tudo para que não me faltasse nada físico e, principalmente, que não me faltasse amor, princípios e exemplos.

Agradeço à minha namorada Marina, pela agradável companhia e apoio durante o tempo em que escrevi esta dissertação.

Agradeço a todos os amigos que fiz no laboratório de materiais e combustíveis durante esses anos. Renata, Romulo, Franc, Carol, Géssica, Kênia, Marina, Sara, Jefferson, Eduardo, Marcelo, Fábio, Osvaldo, Sara, Anderson, Lincoln, Christian, Helvia, Betânia, Antônio, Carlos, Paula, Luiza, Luana, Natalia, Vinícius, Yuri, Beatriz e outros tantos outros que compartilharam seus trabalhos, suas alegrias, seus percalços e sua energia naquele lugar que foi uma segunda casa para mim.

Agradeço a todos aqueles que me foram queridos e que passaram pela minha vida, pois há um pouco de cada um deles em mim. Meus amigos de infância, em especial o Felipe, todos os professores que se esforçaram em me ensinar, as meninas às quais amei, meus colegas de treino etc.

Agradeço em especial às duas pessoas sem as quais este trabalho não seria o que é, nem eu seria quem sou. Agradeço ao meu orientador Paulo - que me ensinou tantas coisas sobre química, pesquisa, plantas, e sobre tudo e um pouco- pelas conversas, pela atenção, pelas piadas infames, pelas risadas e pelos concelhos. Agradeço ao meu coorientador Guilherme, que sempre foi um exemplo o qual procurei (com pouco sucesso) emular, por todas as contribuições, pelos concelhos, pelas ajudas, pelas jogatinas, pelas zueiras, pela retidão no trato e pela amizade sincera que eu só consigo descrever como fraternal.

Agradeço à UnB, ao IQ e ao CNPq pela bolsa e pelos recursos utilizados na elaboração deste trabalho.

A todos, meu muito obrigado.

Resumo

A busca por alternativas renováveis para a substituição de insumos derivados de petróleo levou ao desenvolvimento de uma metodologia industrialmente utilizada para transformar óleos vegetais (OVs) em veículos para tintas de impressão *offset*. Entretanto, existe muito espaço para a otimização desse processo. Nesse contexto, este trabalho estudou o uso de cinco derivados de lipídeos - óleo de mamona (OM), óleo de chicha (OC), óleo de canola epoxidado (OCE), o líquido da castanha de caju (LCC) e o ácido graxo de óleo de soja (AG) - como possíveis coadjuvantes no processo de polimerização do óleo de soja. As reações foram conduzidas sob atmosfera inerte e agitação nas temperaturas de 260, 300 e 330 °C utilizando 5% (m/m) de coadjuvante e seus produtos foram comparados aos obtidos utilizando apenas óleo de soja no meio reacional. Os polímeros obtidos foram analisados por IVTF e quanto a sua acidez e viscosidade. O resultado das análises sugeriram que: (i) Os diferentes coadjuvantes promoveram o mesmo tipo de reação; (ii) O aumento de viscosidade se dá majoritariamente por reações radiculares; (iii) A eficiência dos coadjuvantes está diretamente ligada à sua capacidade de formar radicais; e (iv) A presença de ácidos graxos livres no meio inibe o aumento da viscosidade do polímero obtido a 330 °C. Apesar de, com a exceção do AG a 330 °C, todos os coadjuvantes terem apresentado aumento na viscosidade do produto obtido, os melhores resultados em todas as condições foi obtido pelo LCC, indicando que este derivado de OV tem potencial para uso nestes tipos de reação.

Palavras chave: Lipídeos, Polimerização térmica, coadjuvantes

Abstract

The search for renewable alternatives to replace fossil feedstock lead to the development of an industrial methodology to turn vegetable oils (VOs) in binders for offset impression ink. However, this process still has plenty of room for improvement. On this intent, this work studied the effects of five VOs byproducts – Castor oil (OM), Chicha oil (OC), epoxidized canola oil (OCE), the liquid from cashew nut (LCC) and the fatty acids from soybean oil (AG)- as possible “support actors” (SAs) on the polymerization of soybean oil. The reactions were conducted under inert atmosphere and mechanical stirring at the temperatures of 260, 300 and 330 °C with the SAs being present in 5% mass fraction. The reaction products were compared to the ones achieved with pure soybean oil. The polymers were analyzed by FTIR and regarding their acidity and viscosity. The data suggests that (i) The diverse SAs promote the same kind of reactions; (ii) The increase in the viscosity is mostly due to free radical reactions; (iii) The efficiency of the SAs is directly tied to their capacity of generate free radicals; and (iv) The presence of carboxylic acids in the reaction media inhibits growing the viscosity of the polymer at 330 °C. Despite that, except for AG at 330 °C, all the SAs promoted some increase on the viscosity of the achieved polymers, LCC was clearly the best of them, hinting that it is a promising prospect for this kind of reactions

Keywords: Vegetable oil, thermal polymerization, vegetable oils derivates.

Sumário

Lista de acrônimos	viii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xi
Capítulo 1: Introdução e Objetivos	1
1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos gerais.....	3
1.3 – Objetivos específicos.....	3
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	5
2.1 – Óleos e gorduras.....	6
2.1.1 – Definição e características físico-químicas.....	6
2.1.2 – O óleo de soja.....	8
2.1.3 – O óleo de chicha.....	9
2.1.4 – O líquido da castanha de caju.....	10
2.1.5 – O Óleo de canola e sua epoxidação.....	12
2.1.6 – O Óleo de mamona.....	13
2.2 – Processos térmicos em OV.....	15
2.2.1 – Reações de polimerização térmica.....	15
2.2.2 – Reações de craqueamento.....	21
Capítulo 3: Materiais e Métodos	24
3.1 – Obtenção dos óleos.....	25
3.2 – Epoxidação do óleo de canola.....	25

3.3 – Síntese do ácido graxo de soja.....	25
3.4 –Reações de polimerização.....	26
3.5 – Viscosidade.....	27
3.6 – Índice de acidez.....	27
3.7 – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (IVTF).....	28
3.8 – Ressonância magnética nuclear (RMN).....	28
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	29
4.1 – Epoxidação do óleo de canola.....	30
4.2 – Preparo do ácido graxo.....	31
4.3 – Reações de polimerização.....	32
4.3.1 – Aspecto dos polímeros.....	32
4.3.2 – Balanço de massa.....	34
4.3.3 – Análises dos polímeros.....	35
4.3.3.1 –IVTF.....	35
4.3.3.2 – Viscosidade dos polímeros.....	40
4.3.3.3 – Índice de acidez (I.A.) dos polímeros.....	44
5: Conclusão e perspectivas.....	47
5.1 – Conclusão.....	48
5.2 - Perspectivas.....	49
Bibliografia.....	50
ANEXO A: Comparação entre os espectros de IVTF das reações com AG e OC	55

ANEXO B: Comparação entre os espectros de IVTF das reações com OCE e OM.....	56
-------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Lista de acrônimos

ABIOVE- Associação Brasileira Indústrias Óleos Vegetais

ATR – *Attenuated total reflectance* (Reflectancia Total Atenuada)

IVTF – Infravermelho com Transformada de Fourier

LCC – Líquido da Castanha de Caju

OC – Óleo de chichá

OCE – Óleo de canola epoxidado

OGs – Óleos e gorduras

OM – Óleo de mamona

ONU – Organização das Nações Unidas

OVs – Óleos vegetais

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Lista de figuras

Figura 1 – Representação de acilglicerídeos, onde “R” é um fragmento de ácido graxo.	6
Figura 2 - Ácidos graxos comumente encontrados em OGS.....	7
Figura 3 - Estruturas químicas dos ácidos estercúlico e malválico.....	10
Figura 4 - Compostos fenólicos presentes no LCC, onde "R" é uma cadeia alquílica saturada ou contendo uma, duas ou três insaturações.....	11
Figura 5 - Epoxidação de olefina por meio de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio.....	13
Figura 6 - Quebra radicalar do anel oxirano.	13
Figura 7 - Representação do ácido ricinoléico.....	14
Figura 8 - Representação da reação de Diels Alder.....	16
Figura 9 - Abstração do hidrogênio bis-alílico e formação de ligação dupla conjugada.....	16
Figura 10 - Energia de dissociação de diferentes ligações C-H e radicais formados de suas quebras. ^{35,53}	18
Figura 11 - Possíveis sítios de clivagem homolítica e suas respectivas energias de dissociação em partes específicas de derivados de OV. dados estimados a partir da literatura. ^{35,54,55}	18
Figura 12 - Representação de uma reação radicalar exemplificando as etapas de iniciação (a), propagação (b) e terminação (c).	19
Figura 13 - Dois possíveis caminhos de reação gerando produtos diferentes a partir dos mesmos reagentes.	20
Figura 14 - Craqueamento primário de um triacilglicerídeo genérico pelo mecanismo de β -eliminação.....	21
Figura 15 - Mecanismos de descarboxilação (a) e descarbonilação (b) de ácidos graxos.	22
Figura 16 - Mecanismo de eliminação retro-eno	22
Figura 17 - Foto do sistema reacional usado.....	26
Figura 18 - ¹ H RMN do óleo de canola epoxidado em comparação com o óleo de canola refinado.....	30
Figura 19 - Sabão formado durante a saponificação do óleo de soja.....	31
Figura 20 - Início da acidificação do sabão, à esquerda, e separação de fases ao final da reação, à direita.	32
Figura 21 - Polímeros obtidos na reação com AG.....	33

Figura 22 - Polímeros obtidos com nas reações de controle, béqueres da esquerda, e utilizando OCE, béqueres da direita, nas temperaturas de 300 °C (A) e 330 °C (B).....	33
Figura 23 - Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 260 °C.....	36
Figura 24 - Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 300 °C.....	37
Figura 25 - Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 330 °C.....	38
Figura 26 - Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos na presença de LCC com destaque para as regiões: (a) entre 3400 e 2500 cm ⁻¹ , (b) entre 2900 e 3100 cm ⁻¹ , (c) entre 1600 e 1800 cm ⁻¹ e (d) entre 1100 e 1250 cm ⁻¹	39
Figura 27 - Detalhe das regiões de interesse exibidas na Figura 26.....	40
Figura 28 - Sítios propícios à reação radicalar nas moléculas de cardanol.....	42

Lista de tabelas

Tabela 1- Nome, número e conformação de insaturações e ponto de fusão de ácidos graxos com 18 carbonos. Dados retirados de ^{7,12}	8
Tabela 2- Composição graxa média do óleo de soja.	9
Tabela 3- Diferenças na composição do LCC natural e técnico, adaptado de ¹⁹	11
Tabela 4- Composição média dos ácidos graxos do óleo de canola.12	12
Tabela 5- Massas iniciais, finais e variação percentual de massa para as reações realizadas a 330 °C.	34
Tabela 6 - Bandas que apresentaram variação durante as análises de IVTF..	36
Tabela 7 – Viscosidade dos polímeros obtidos nas reações conforme a temperatura da reação e o coadjuvante utilizado.....	41
Tabela 8 – variação percentual na viscosidade dos polímeros obtidos quando comparados às reações de controle.	41
Tabela 9- Valores de acidez dos polímeros obtidos	44
Tabela 10- Comparação entre as variações de acidez e viscosidade em relação à reação de controle e perda de massa das reações conduzidas a 330°C.	45

Capítulo 1: Introdução e Objetivos

1.1– Introdução

Garantir a sustentabilidade e respeitar o meio ambiente e a natureza são objetivos globais assumidos junto à Organização das Nações Unidas (ONU) pela maioria dos países. Entretanto, este objetivo deve englobar, além dos aspectos ambientais, os aspectos sociais, como a melhora da qualidade de vida da população. Neste cenário é importante o desenvolvimento de novos processos e tecnologias, assim como o constante melhoramento das atuais, capazes de produzir bens de consumo de forma sustentável e de diminuir passivos ambientais.

Dentro desta ótica um dos caminhos trilhados é a substituição de insumos derivados do petróleo; que se tornaram não só fontes de energia, mas também matéria prima para a indústria química; por insumos renováveis.¹ Afinal os recursos fósseis são finitos e é importante que os usemos da melhor forma possível.

Dentre os insumos renováveis, destacam-se os óleos e gorduras, já amplamente inseridos no cotidiano da vida moderna. Seus usos variam, desde o setor alimentício, assim como para a produção de biocombustíveis, cosméticos e outros produtos industrializados. Estima-se que no ano de 2019 serão produzidos 123 milhões de toneladas de soja, dos quais apenas 43 milhões de toneladas serão processados para produção de óleo e farelo, sendo suficiente para suprir por completo o mercado interno de óleo de soja.² Dado o alto preço do farelo em comparação ao grão não processado, o beneficiamento de uma quantidade maior de soja esbarra na falta de mercado para o óleo produzido. A adoção de processos capazes de usar este óleo como insumo, seria benéfica, não só pelo fator sustentável de se utilizar matéria prima renovável, mas também pelo aproveitamento do potencial produtor de óleo de soja não explorado no Brasil.

Um dos processos capazes de produzir materiais de alto valor agregado a partir do óleo de soja é o chamado processo “*Soy Ink*”. Este processo foi desenvolvido na década de 1980 pela *American Newspaper Publishers Association*, dentro do contexto da crise de abastecimento de petróleo ocorrida na década de 1970, visando utilizar óleos vegetais em suas formulações de tinta

de impressão. Neste processo, o óleo de soja é aquecido por longos períodos de tempo e em temperaturas acima de 275 °C. O produto obtido deve apresentar viscosidades entre 1,6 e 18 poises e baixa acidez, para que este não ataque o papel, para ser utilizado como veículo na elaboração de tintas. Ainda são adicionados diversos componentes ao veículo para produzir a tinta, como espessantes, pigmento e outros.³ As tintas à base de óleo de soja já são amplamente utilizadas em gráficas, pois apresentam diversas vantagens, como menor necessidade de pigmento, melhor biodegradabilidade e menor custo.⁴ Este processo, entretanto, ainda pode ser alvo de melhorias, em especial na redução do tempo e temperatura de reação. Alguns catalisadores já foram propostos, dentre eles: quinonas,⁵ antraquinonas,⁶ e catalisadores a base de níquel, estes últimos capazes de diminuir o tempo de reação em 60%, embora ao troco do aumento da acidez e da perda de massa.⁴

Nesse contexto, o grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais e Combustíveis tem estudado e melhorado nos últimos anos diversos aspectos da obtenção de veículos de tinta a partir de óleos e gorduras, tanto nos aspectos reacionais, quanto no beneficiamento do material obtido⁷.

1.2 – Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é avaliar os polímeros obtidos pela polimerização térmica de óleo de soja conduzida na presença de diversos derivados de lipídeos atuando como coadjuvantes e identificar quais destes são capazes de aprimorar as propriedades do produto formado.

1.3 – Objetivos específicos

- Obter e caracterizar o óleo de canola epoxidado.
- Aplicar o óleo de canola epoxidado na reação de polimerização do óleo de soja e avaliar o produto por meio de análises espectroscópicas e físico-químicas.

- Aplicar o óleo de mamona na reação de polimerização do óleo de soja e avaliar o produto por meio de análises espectroscópicas e físico-químicas.
- Aplicar o óleo de chichá na reação de polimerização do óleo de soja e avaliar o produto por meio de análises espectroscópicas e físico-químicas.
- Obter e caracterizar o ácido graxo do óleo de soja.
- Aplicar o ácido graxo do óleo de soja na reação de polimerização do óleo de soja e avaliar o produto por meio de análises espectroscópicas e físico-químicas.
- Aplicar o líquido da castanha de caju (LCC) na reação de polimerização do óleo de soja e avaliar o produto por meio de análises espectroscópicas e físico-químicas.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 – Óleos e gorduras

2.1.1 – Definição e características físico-químicas

Óleos e gorduras (OGs) são essencialmente formados por ácidos graxos, sejam em sua forma livre ou esterificada em moléculas de glicerol formando os acilglicerídios, representados na **Figura 1**. OGs ainda podem conter carotenoides, aldeídos, cetonas, terpenos e outras substâncias. Estes compostos são normalmente retirados durante o processo de beneficiamento do óleo, pois podem conferir propriedades palatáveis ou estéticas desagradáveis aos OGs.⁸

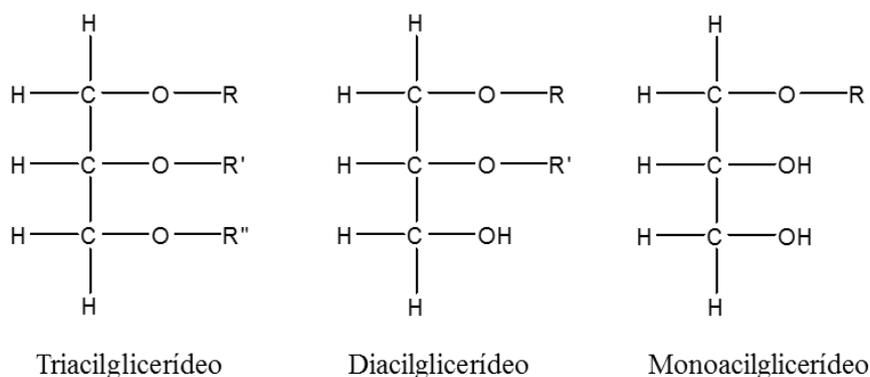


Figura 1 – Representação de acilglicerídeos, onde “R” é um fragmento de ácido graxo.

Comumente, os diferentes tipos de ácidos graxos e a proporção deles irão determinar as propriedades físico-químicas dos OGs. A grande diversidade de seres e ambientes leva a uma variedade igualmente grande de ácidos graxos que podem ser encontrados em fontes animais, vegetais ou microbianas. Dentre as possíveis variações em ácidos graxos, pode-se citar o número de carbonos na cadeia, a presença e quantidade de insaturações, assim como a presença de grupos funcionais, tais como hidroxilas⁹ e ciclopropenos.^{10,11} Alguns dos ácidos graxos comumente presentes em OGs estão representados na **Figura 2**.

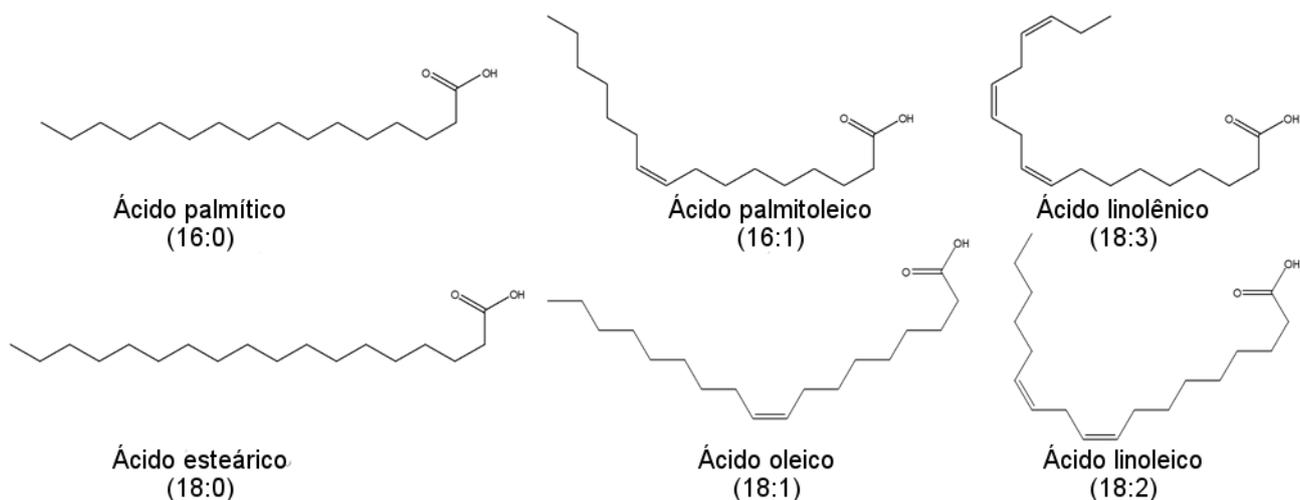


Figura 2 - Ácidos graxos comumente encontrados em OGS.

Dentre as variações supracitadas, a mais comum, e talvez a de maior influência nas propriedades de OGs, é a quantidade de insaturações presentes, ou sua ausência, nos ácidos graxos. Estas insaturações comumente estão presentes de zero até quatro, encontram-se separadas por um carbono e se apresentam na conformação *cis*.¹²

A quantidade de insaturações é usualmente medida pelo índice de iodo, que representa a quantidade de iodo consumida por 100 g de amostra. O valor do índice de iodo é responsável pela classificação dos óleos em não secativos, valores menores a 100 $\text{gl}_2/100\text{g}$, semi-secativos, valores entre 100 e 150 $\text{gl}_2/100\text{g}$, e secativos, valores superiores a 150 $\text{gl}_2/100\text{g}$.¹³

Diversas propriedades dos OGs decorrem da quantidade de insaturações neles presentes, por exemplo, o ponto de fusão. Cadeias carbônicas saturadas tendem a empacotar mais facilmente entre si devido à rotação livre de suas ligações. A introdução de uma ligação π , devido à sua rigidez, prejudica o empacotamento das cadeias e, conseqüentemente, as interações químicas entre elas. É importante citar que a conformação *cis* é mais prejudicial à interação porque apresenta os grupos mais volumosos da molécula para o mesmo lado.⁸ Na **Tabela 1** é possível verificar o efeito da presença e conformação de insaturações no ponto de fusão de ácidos graxos.

Tabela 1- Nome, número e conformação de insaturações e ponto de fusão de ácidos graxos com 18 carbonos.^{8,14}

<i>Nome</i>	<i>Número de insaturações</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>
Ácido esteárico	0	69,6
Ácido elaídico	1 (<i>trans</i>)	43,7
Ácido oleico	1 (<i>cis</i>)	16,3
Ácido linoleico	2 (<i>cis</i>)	-5
Ácido linolênico	3 (<i>cis</i>)	-11

A variação no ponto de fusão causada pelas insaturações também é a principal responsável pela classificação entre óleos e gorduras. Óleos são compostos líquidos na temperatura de 25 °C, tendem a ser ricos em ácidos graxos insaturados ao passo que gorduras são compostos sólidos na temperatura de 25 °C e tendem a apresentar maior quantidade de compostos saturados.

Outro ponto importante relacionado às duplas ligações, como será melhor discutido posteriormente, é a estabilidade térmica dos OGs. As duplas ligações são importantes sítios reacionais em altas temperaturas, por isso nesse trabalho não foi usada nenhuma gordura, apenas lipídeos líquidos em temperatura ambiente e seus derivados.

2.1.2 – O óleo de soja

A soja, *Glycine max*, é um destaque do agronegócio brasileiro. O país é o segundo maior produtor do mundo, perdendo apenas para os EUA, com 33.347 milhões de hectares dedicados ao cultivo da oleaginosa.¹⁵ Segundo os dados disponíveis no sítio da ABIOVE, a produção de soja no ano de 2018 totalizou 123 milhões de toneladas e rendeu um lucro bruto de 33 bilhões de dólares,² mostrando o enorme impacto que a soja possui em nossa economia.

A soja também é o principal insumo das plantas de processamento de óleo vegetal, das 139 plantas listadas nas estatísticas da ABIOVE 113 realizam processamento de soja e dessas 99 processam exclusivamente soja. Estas plantas produziram 8,8 milhões de toneladas de óleo e 33,2 toneladas de farelo no ano passado, que suprem com folga o consumo doméstico dos mesmos (7,4 milhões de toneladas para o óleo de soja e 16,7 milhões de toneladas para o farelo). Entretanto, apenas 43,5 milhões de toneladas de soja, aproximadamente 35% do total produzido, foram processadas no Brasil. Em tempos de instabilidade econômica, seria benéfico aumentar a quantidade de soja beneficiada nacionalmente, fornecendo empregos e agregando valor às nossas exportações.

A implementação de processos industriais capazes de utilizar o óleo de soja como insumo poderia levar a aumento da demanda interna e, conseqüentemente, incentivar o refino nacional da soja. O padrão de ácidos graxos do óleo de soja, descrito na **Tabela 2**, mostra que esse óleo é rico em ácidos graxos insaturados, principalmente em linoleico e oleico.

Tabela 2-Composição graxa média do óleo de soja.

<i>Ácidos Graxos</i>	<i>Teor (%)</i>
Linolênico	4-11
Linoleico	44-62
Oleico	19-30
Esteárico	1,4-5,5

2.1.3 – O Óleo de chicha

O chicha, *Sterculia striata*, é uma planta originária do Cerrado brasileiro,¹⁶ e tem sido usada para alimentação e produção de óleo apesar do ácido estercúlico ser potencialmente carcinogênico¹⁷. Esta planta também pode ser encontrada nas regiões central e nordeste do Brasil e suas sementes apresentam teores de óleo entre 25-30% (m/m), podendo chegar até 40% (m/m). Este óleo apresenta em sua fração, aproximadamente 15,5% em massa, de ácidos graxos dotados de anéis ciclopropenóicos, sendo os principais o ácido estercúlico e malvílico, representados na **Figura 3**.^{10,18-20}

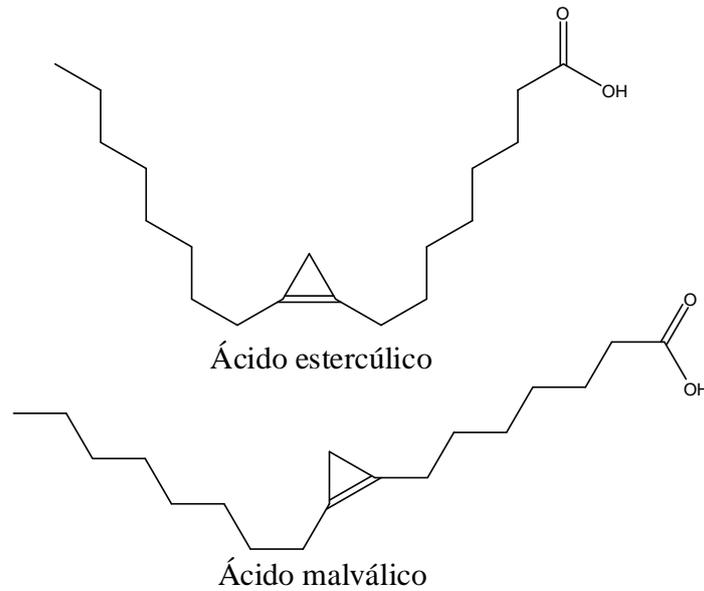


Figura 3- Estruturas químicas dos ácidos estercúlico e malvático.

2.1.4 – Líquido da castanha de caju

Nativa da região nordeste do Brasil, o cajueiro, *Anacardium occidentale*, é planta é capaz de lidar com temperaturas altas, estresse hídrico e solos de fertilidade baixa. Apesar do nome da planta remeter ao termo “caju”, o nome dado ao pedúnculo floral, o fruto desta é sua castanha e o principal produto obtido do cajueiro é a amêndoa que fica dentro deste.²¹

A castanha do caju é composta de duas partes: a casca e a amêndoa. A casca é porosa e embebida de um líquido escuro, o líquido da castanha de caju (LCC), rico em lipídeos fenólicos os quais estão ilustrados na **Figura 4**. Dentre os fenóis presentes na composição do LCC, destaca-se os ácidos anacárdicos, também representados na **Figura 4**. A amêndoa dentro da castanha é a parte comestível do fruto.²² Durante o processo de beneficiamento da castanha de caju é necessário separar casca e amêndoa. Industrialmente este é processo feito por intermédio de prensas e em alta temperatura, o chamado processo termomecânico.²³

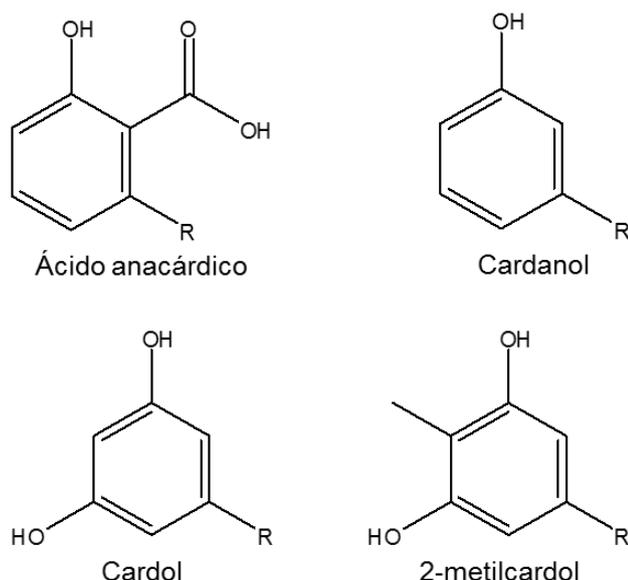


Figura 4- Compostos fenólicos presentes no LCC, onde "R" é uma cadeia alquílica saturada ou contendo uma, duas ou três insaturações.

A alta temperatura do processo industrial promove alterações químicas na composição do LCC. Os ácidos anacárdicos sofrem descarboxilação e são transformados em cardanol e, além disso, os diversos compostos presentes começam a se ligar, formando polímeros. O produto obtido recebe a denominação de LCC técnico em contraste com o LCC natural encontrado dentro da casca da castanha do caju, a diferença entre as composições pode ser observada na **Tabela 3**.

Tabela 3- Diferenças na composição do LCC natural e técnico, adaptado de ²².

	<i>LCC Natural (%)</i>	<i>LCC Técnico (%)</i>
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,2	3,05 – 3,98
Material Polimérico	---	0,34 – 21,63

Os ácidos carboxílicos, fenóis, e as insaturações nas cadeias carbônicas presentes nos componentes do LCC, uma vez que mais de 95% destas são

insaturadas,²² fazem deste um insumo com grande potencial para diversas indústrias. Encontra-se relatos do uso de LCC na produção de polímeros, resinas, vernizes, fármacos, biocidas e outras.^{24,25}

2.1.5 – O Óleo de canola e sua epoxidação

A canola não é uma planta e sim um cultivar desenvolvido no Canadá a partir de plantas da família Brassicaceae, em especial a colza, *Brassicaceae napus*, para fornecer óleos vegetais contendo baixo teor de ácido euríico. Atualmente canola é o nome dado a qualquer planta da família Brassicaceae que produza óleo com teores de ácido euríico inferiores a 2% e contenha menos de 30 µmol de glicosinolato por grama de farelo.²⁶

A composição do óleo de canola pode variar muito, dado que diversas plantas e condições podem ser utilizadas, mas a composição média dos ácidos graxos que compõe o óleo de canola está representada na **Tabela 4** ²⁷

Tabela 4-Composição média dos ácidos graxos do óleo de canola.

<i>Ácidos Graxo</i>	<i>Teor (%)</i>
Ácido palmítico	3,6%
Ácido esteárico	1,5%
Ácido oleico	61,6%
Ácido linoléico	21,7%
Ácido linolênico	9,6%
Outros ácidos graxos	2,0%

É possível observar que a maior parte dos ácidos graxos que compõem o óleo de canola é insaturada, sendo seu principal componente o ácido oleico. Essa predominância de ácidos graxos insaturados faz com que diversos estudos utilizem o óleo de canola como material de partida para modificações químicas.²⁸⁻³⁰

Uma das modificações químicas possíveis ao óleo de canola é a epoxidação de suas insaturações. Diversas metodologias foram descritas na literatura visando essa modificação³¹⁻³³ incluindo um que envolve o emprego de

ácido fórmico e peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente,³⁴ como mostrado na **Figura 5**.

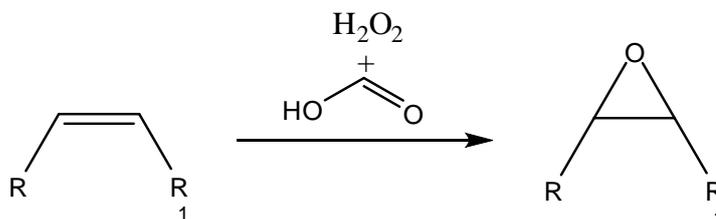


Figura 5 - Epoxidação de olefina por meio de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio.

Este epóxido formado apresenta uma gama de reações possíveis, dada a tensão de seu anel de três membros, sendo um valioso intermediário para futura modificações.³⁰

Além de reações com outras moléculas, o epóxido, em altas temperaturas, também pode se degradar sozinho através de mecanismos radiculares, como ilustrado na **Figura 6**.³⁵

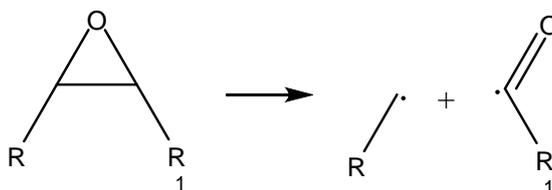


Figura 6 - Quebra radicalar do anel oxirano.

2.1.6 – O Óleo de mamona

A mamona, *Ricinus communis*, é uma espécie original do leste da África, na área onde hoje se encontra a Etiópia, capaz de prosperar em ambientes secos, quentes e de salinidade moderada ³⁶. Devido a essa resistência, esta planta é cultivada predominantemente nas regiões áridas e semiáridas do mundo ³⁷ incluindo a região nordeste do Brasil.

Chegada nas mãos dos colonizadores portugueses no século XVI, a mamona, dada as supracitadas qualidades, encontrou sucesso na região nordeste, tendo como seu maior produtor nacional o estado da Bahia. Recentemente, dentro do contexto do programa nacional de produção de biodiesel e do selo combustível social, o governo federal deu incentivos para a produção de mamona por agricultores familiares no nordeste e norte do Brasil. O objetivo era o desenvolvimento das regiões mais pobres do país e a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona.³⁸ Entretanto, este objetivo falhou em ser alcançado devido a diversos fatores técnicos, como a elevada viscosidade do biodiesel de mamona devido à sua composição química e o baixo valor agregado do biodiesel, e logísticos, como a dificuldade de coletar a produção de polos dispersos (como agricultores familiares) e a falta de organização/ instrução dos pequenos produtores frente aos grandes produtores.³⁹

O óleo de mamona é diferente dos demais por ser um dos poucos que apresenta grupos álcoois em suas cadeias de ácido graxo e a única fonte comercial deste tipo de composto. O ácido graxo em questão é o ácido ricinoléico, representado na **Figura 7**, responsável por cerca de 90% em massa dos triacilglicerídeos presentes no óleo de mamona. Este ácido graxo apresenta uma hidroxila em seu carbono 12 separada por um carbono de uma insaturação no carbono 9.

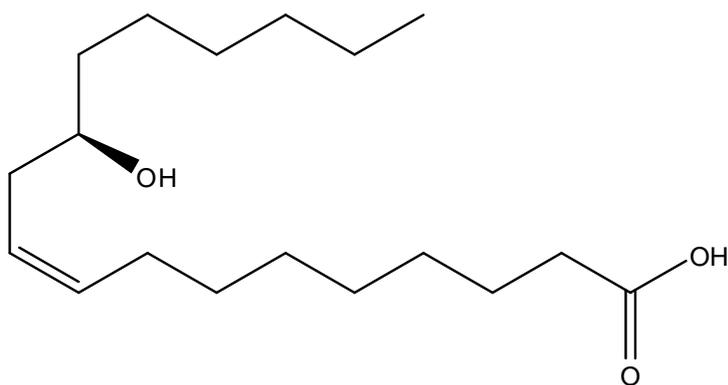


Figura 7- Representação do ácido ricinoléico.

A hidroxila presente no ácido ricinoléico é responsável pela alta viscosidade do óleo de mamona, que inviabiliza a produção de biodiesel.

Entretanto, este óleo é promissor para diversas aplicações, como produção de polímeros, fármacos e lubrificantes, entre outras aplicações.^{36,37,40,41}

2.2 – Processos térmicos em OV's

Quando expostos a temperaturas altas, OV's passam por uma série de reações químicas. O mercado de tintas, por exemplo, vem utilizando OV's como insumo para processos térmicos desde o período renascentista, onde os irmãos Van Eyck utilizaram óleo de linhaça aquecido na presença de oxigênio para desenvolver o veículo das tintas a óleo. Atualmente, uma parte considerável das tintas usadas no processo de impressão *offset* são obtidas aquecendo óleo de soja na ausência de oxigênio.⁴²

Estas transformações químicas resultam na junção de cadeias e aumento da massa molecular média, que, neste trabalho, serão denominadas reações de polimerização. Em menor proporção, juntamente às reações de polimerização, ocorrem quebras de ligações e consequente diminuição da massa molecular média do material, doravante denominadas de reações de pirólise. Estes dois processos podem acontecer de forma concomitante em função das condições reacionais utilizadas, onde uma reação de pirólise pode ser um prelúdio para uma reação de polimerização. Entretanto ressalta-se que é possível beneficiar um tipo de reação em detrimento do outro controlando a temperatura, o insumo e outros parâmetros reacionais.⁴³

2.2.1 – Reações de polimerização térmica

As reações de polimerização térmica são as diversas reações pelas quais as diferentes cadeias carbônicas presentes no óleo se modificam e se ligam umas às outras, gerando moléculas de elevada massa molecular e resultam em aumento da viscosidade do material. Existem diversas hipóteses que buscam explicar as reações que ocorrem, algumas de forma concertada e algumas por via radicalar. Uma das primeiras explicações apresentadas foi a condensação

de cadeias através de reações de Diels Alder,¹³ onde um dieno conjugado reage com uma dupla ligação, conforme representado na **Figura 8**.

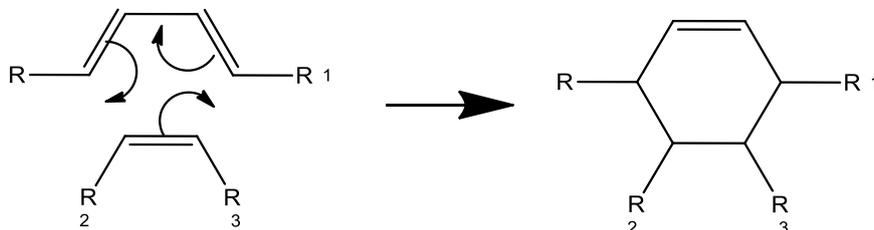


Figura 8- Representação da reação de Diels Alder.

Este mecanismo pressupõe que houve a isomerização das ligações presentes nas cadeias de ácidos graxos transformando as ligações *cis* não conjugadas em ligações *trans* conjugadas, o que é possível a partir de 220 °C pela abstração do hidrogênio bis-alílico e rearranjo do radical formado, como mostrado na **Figura 9**.

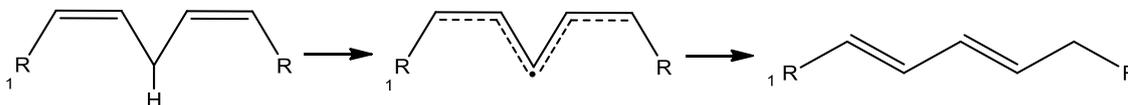


Figura 9- Abstração do hidrogênio bis-alílico e formação de ligação dupla conjugada.

Entretanto, existem na literatura estudos que promoveram a polimerização térmica de OGs, apresentando aumento de viscosidade, e, por meio da técnica de RMN, não conseguiram identificar o anel ciclohexênico que deveria ter sido formado durante a reação Diels-Alder. Desta forma, não há evidências empíricas deste mecanismo no processo de polimerização de OV_s.⁴⁴

Uma miríade de outras reações se tornam possíveis ao se inserir diferentes grupos funcionais no sistema. Esses grupos funcionais podem estar presentes em OV_s cujos ácidos graxos que já os possuem naturalmente, como o grupamento hidroxila no ácido ricinoléico, em derivados de OV_s que foram

modificados para a inserção dos grupos, ou em moléculas que não são provenientes de OV_s.^{45,46} Na literatura é possível encontrar diversos estudos que utilizam uma ou mais dessas abordagens para produzir diversos polímeros baseados em OV_s.⁴⁷⁻⁵¹

Outros possíveis mecanismos direcionados para a polimerização térmica em OV_s envolvem a formação de radicais. Estas reações ocorrem em temperaturas elevadas, pois é necessário uma quantidade grande de energia para romper ligações, e de forma geral, em três etapas: Iniciação, Propagação e Terminação.⁴²

A etapa de iniciação consiste na clivagem homolítica de ligações com aumento no número de radicais livres. Essas quebras de ligação, teoricamente, podem acontecer em qualquer ligação, porém é mais provável que elas ocorram nas ligações mais frágeis.³⁵ Esta fragilidade expressa-se na energia de dissociação, que podem ser assumidas como um reflexo da estabilidade dos radicais formados após a cisão. Diversos fatores influenciam na estabilidade dos radicais, como a eletronegatividade dos átomos envolvidos, a hibridização deles, a presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons nas proximidades e a possibilidade de deslocalização dos elétrons nos radicais formados.⁵² Este último tem papel de destaque quando consideramos a predominância dos ácidos graxos insaturados nos OV_s.

Quando um radical é formado em um carbono, este elétron ocupa parcialmente um orbital “p” puro que, quando adjacente e alinhado a outros orbitais “p” puros irão se sobrepor e criar um sistema conjugado aonde esses elétrons se encontram deslocalizados. Esse fenômeno explica, por exemplo, o porquê é mais fácil a abstração de um hidrogênio alílico do que um hidrogênio de alcano, como representado na **Figura 10**.

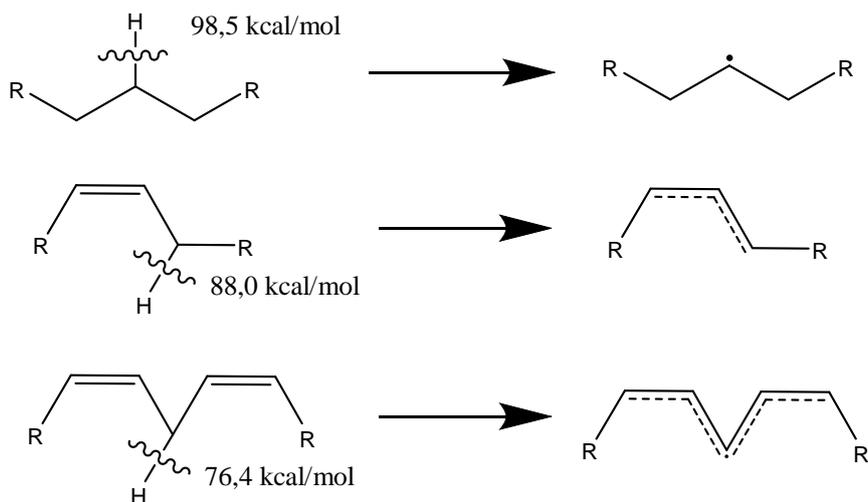


Figura 10- Energia de dissociação de diferentes ligações C-H e radicais formados de suas quebras.^{35,53}

Também é possível verificar uma diminuição na energia de dissociação da ligação C-H em outros ácidos graxos mencionados anteriormente, como representado na **Figura 11** para o cardanol presente no LCC; para o ácido estercúlico presente no óleo de chicha e para o ácido ricinoléico presente no óleo de mamona.

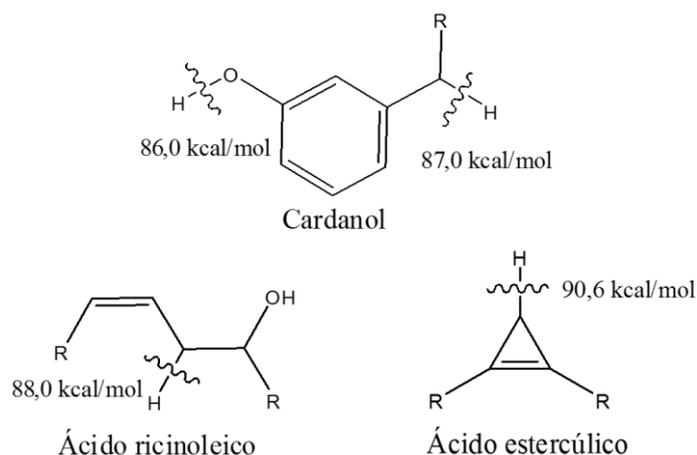


Figura 11 - Possíveis sítios de clivagem homolítica e suas respectivas energias de dissociação em partes específicas de derivados de OV. dados estimados a partir da literatura.^{35,54,55}

Os radicais gerados durante a iniciação são extremamente reativos e, ao encontrar outra molécula tem a chance de reagir. Caso este radical encontre uma molécula estável e reaja ocorrerá uma etapa de propagação, pois o número de radicais no sistema antes e depois da reação é constante. Um bom exemplo é a inserção de um radical hidrogênio ao carbono de uma ligação dupla transferindo o radical para o outro carbono, como ilustrado na **Figura 12 (b)**.

Caso o radical reaja com outro radical, eles combinarão seus elétrons solitários em uma ligação covalente. Como o número de radicais no sistema diminui após a reação, essa é denominada terminação. Uma possível ilustração para esse tipo de reação é a junção de dois radicais carbônicos formando uma ligação C-C, como ilustrado na **Figura 12 (c)**.

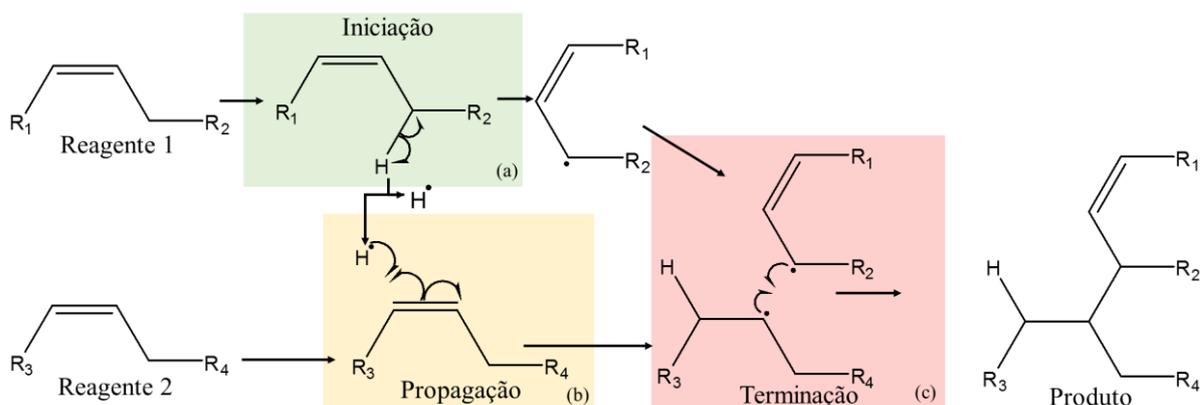


Figura 12 - Representação de uma reação radicalar exemplificando as etapas de iniciação (a), propagação (b) e terminação (c).

A sucessão de reações mostrada na **Figura 12** não é a única possível para esses dois reagentes. Caso o hidrogênio radicalar formado na **Figura 12(a)** promovesse a abstração do hidrogênio alílico ao invés de inserir-se na dupla

ligação, como mostrado em **12(b)**, o produto formado seria diferente, como mostrado na **Figura 13**.

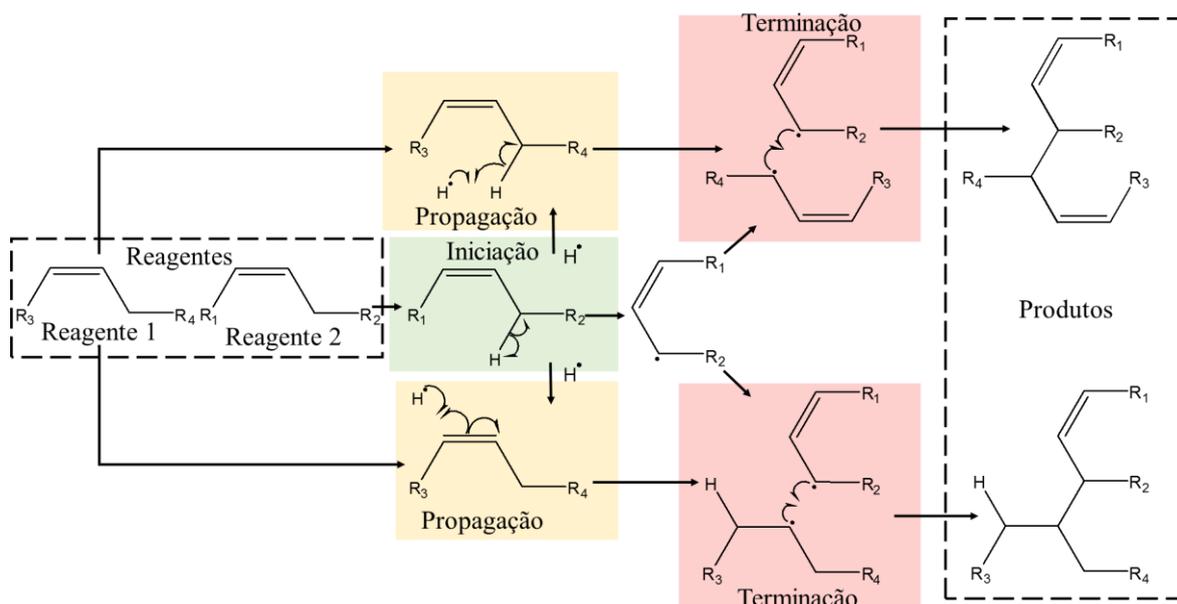


Figura 13- Dois possíveis caminhos de reação gerando produtos diferentes a partir dos mesmos reagentes.

Considerando apenas as regiões explicitadas nas duas moléculas e assumindo que ocorra apenas uma clivagem homolítica, ainda seria possível gerar diversos outros compostos como produtos. Quando consideramos os diversos compostos presentes em OV's e seus diversos sítios propícios a reações radiculares, as diversas etapas de propagação possíveis e a presença de diversos radicais no meio, os possíveis compostos se tornam incontáveis.

Dado a natureza caótica das reações radiculares e das reações de craqueamento abordadas no próximo tópico, não é possível estabelecer uma estrutura de repetição de partes iguais. Sendo assim, os produtos obtidos nesta reação são mais bem caracterizados como macromoléculas do que polímeros. Entretanto, o jargão utilizado na literatura específica convencionalmente chama estes materiais de polímeros^{4,6,7,43,56,57} e neste trabalho adotaremos esta nomenclatura.

2.2.2 – Reações de craqueamento

Ao passo que as reações de polimerização juntam moléculas as reações de craqueamento, também chamadas de reações de pirólise, como sugere a onomatopeia “crac”, quebram as moléculas e as separam. O craqueamento térmico dos triacilglicerídeos, já bastante descrito na literatura^{58–60}, ocorre de forma apreciável a partir de 350 °C, embora aconteçam em menor frequência em temperaturas menores, e divide-se em duas etapas: o craqueamento primário e o craqueamento secundário.

O craqueamento primário é caracterizado pela separação dos ácidos graxos da glicerina. É importante salientar que o termo separação está aplicado com certa liberdade, pois a glicerina e um terço dos ácidos graxos nela esterificados são degradados durante o processo, transformando-se em acroleína e cetenos, respectivamente.⁶¹ O mecanismo mais aceito pela literatura para o craqueamento primário é o de eliminação do hidrogênio do carbono que se encontra na posição β em relação ao éster (pelo lado da glicerina), como pode ser observado na **Figura 14**⁴²

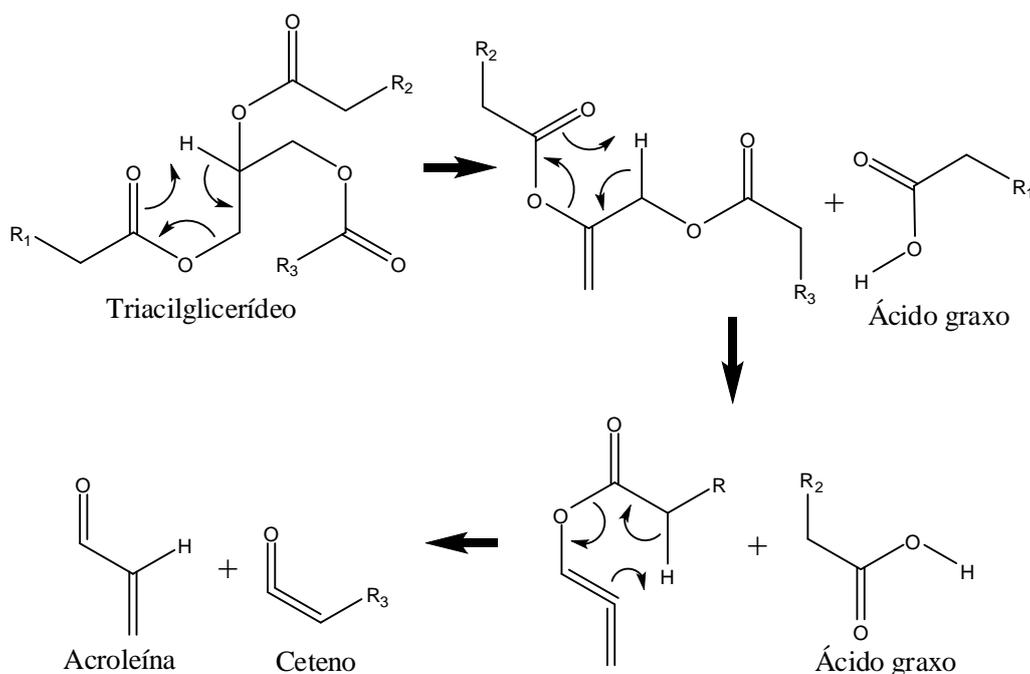


Figura 14- Craqueamento primário de um triacilglicerídeo genérico pelo mecanismo de β -eliminação.

O craqueamento secundário é um desdobramento do craqueamento primário, pois os ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário serão consumidos nesta nova etapa. Essa degradação envolve a desoxigenação dos ácidos graxos, que pode ocorrer pela eliminação direta da carboxila gerando dióxido de carbono e um alceno, a chamada descarboxilação, ou pela eliminação de água e monóxido de carbono gerando um alceno, a chamada descarbonilação.³⁵ Ambas as reações estão descritas na **Figura 15**.

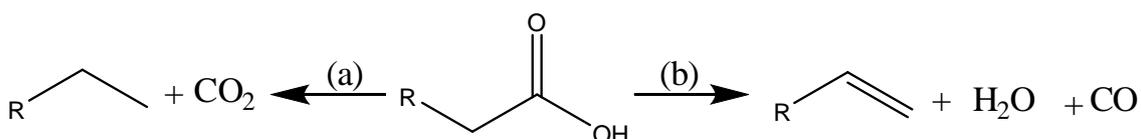


Figura 15- Mecanismos de descarboxilação (a) e descarbonilação (b) de ácidos graxos.

Os compostos gerados pelas reações de craqueamento se tornam, então, palco para novas reações de craqueamento ou de polimerização. Os alcenos produzidos durante o craqueamento secundário podem tomar parte em reações do tipo Diels-Alder, os cetenos produzidos durante o craqueamento primário, por exemplo, podem reagir liberando duas moléculas de monóxido de carbono e formando uma ligação C=C entre os remanescentes da cadeia.³⁵

Em tempos de reação maiores ou temperaturas mais elevadas, diversas reações de craqueamento se tornam possíveis. É possível que ocorram reações concertadas que levem à diminuição das cadeias, a exemplo do mecanismo de eliminação retro-eno, mostrado na **Figura 16**.³⁵

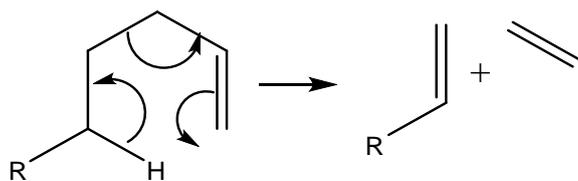


Figura 16 - Mecanismo de eliminação retro-eno

É possível também que ocorra clivagem homolítica nas ligações C-C das cadeias dos ácidos graxos. Qualquer uma das ligações pode sofrer esta quebra, porém algumas delas tem maior probabilidade de ser alvo do que outras. As ligações na posição β à duplas ligações, por exemplo, são sítios preferenciais para clivagem, pois geram radicais estabilizados por deslocalização, tendo essa reação sido relatada na temperatura de 280 °C.⁶²

Capítulo 3: Materiais e Métodos

3.1 – Obtenção dos óleos

Os óleos de soja, canola e mamona utilizados foram obtidos a partir de fontes comerciais. O óleo de chichá foi obtido por meio de extração por solvente (hexano) descrita em um trabalho anterior do grupo¹⁰ e o LCC técnico foi doado pela Iracema Indústria e Comércio de Castanha de Caju Ltda., locada na cidade de Fortaleza, CE.

3.2 – Epoxidação do óleo de canola

Para a epoxidação do óleo de canola foi usada uma adaptação de um método já descrito na literatura.³⁴ Em um balão com 500 g do óleo de canola foi adicionado 1150 mL de peróxido de hidrogênio (50%) e 115 mL de ácido fórmico. O balão foi então colocado em um sistema de refluxo. A mistura foi aquecida até 80 °C até o ponto onde a solução começou a borbulhar, nesse ponto foi desligado o aquecimento e esperou-se que o sistema resfriasse até a temperatura ambiente. A mistura foi colocada em um funil de separação e o óleo de soja epoxidado separado da fase aquosa e lavado com solução de carbonato de sódio para neutralizar o ácido fórmico.

3.4 – Síntese do ácido graxo de soja

O Ácido graxo de soja (AG) foi sintetizado em duas etapas. Primeiro foi realizada a saponificação do óleo de soja utilizando NaOH na proporção molar de 1:3 (Óleo: NaOH). O NaOH foi dissolvido em um pequeno volume de água dentro de um béquer e o óleo de soja foi adicionado em seguida. A mistura foi aquecida até 85 °C e mantida sob agitação com o auxílio de uma chapa de aquecimento. A reação prosseguiu por 12 h com a eventual adição de água quando o produto se tornava muito viscoso para o agitador magnético. O sabão produzido foi separado da água e imediatamente submetido à uma etapa de acidificação utilizando HCl. O produto foi então lavado com água destilada em um funil de separação, separado e seco utilizando sulfato de magnésio e em

seguida por meio de um sistema uma bomba de vácuo. O produto foi então titulado para estabelecer seu teor de ácidos graxos.

3.4 – Reações de polimerização

A reação de polimerização ocorreu em um sistema formado por um balão de vidro de cinco bocas aquecido por uma manta de aquecimento, como mostrado na **Figura 17**. Pela boca central do balão, passou-se a pá de um agitador mecânico, nas quatro bocas laterais foram colocados: i) um dedo frio com um termopar ligado ao termostato usado para controlar a temperatura da manta; ii) um cachimbo para permitir a passagem de N₂ gasoso de forma a garantir a ausência de gás oxigênio no sistema; iii) um sistema de destilação para a condensação e coleta de voláteis eventualmente formados; iv) uma tampa de vidro. Todas as reações tiveram duração de 6 h e utilizaram uma massa total de 600 g.



Figura 17- Foto do sistema reacional usado.

Os coadjuvantes - que recebem essa nomenclatura por não poderem ser chamados de catalisador, dado que participam da reação formando produtos, ou de iniciadores, pois não produzem radicais em condições brandas e estão presentes em grande quantidade, afetando a estrutura do material formado - foram adicionados na fração de 5% em massa, tendo sido testados como coadjuvantes o óleo de canola epoxidado (OE) o óleo de mamona (OM), o óleo de chichá (OC), o ácido graxo do óleo de soja (AG) e o líquido da castanha de caju técnico (LCC). Sabendo que o processo de polimerização térmica em OV's torna-se mais perceptível a partir dos 300 °C e que o processo de craqueamento começa a se tornar predominante a partir de 350 °C ⁴², foram abordadas três temperaturas: 260 °C, como forma de testar se algum dos coadjuvantes seria capaz de diminuir significativamente a temperatura necessária para que as reações de polimerização ocorressem; 300 °C, por ser a temperatura base onde é atribuído o começo do processo de polimerização; e 330 °C, como forma de testar como os coadjuvantes atuam quando as moléculas possuem maior energia, mas ainda abaixo dos 350 °C. Além dessas, foram realizadas reações de controle utilizando apenas o óleo de soja

3.5 – Viscosidade

A viscosidade final dos polímeros foi medida com o auxílio de um viscosímetro de Ostwald na temperatura de 40 °C, garantida por um banho térmico da marca Herzog modelo HVB 438, segundo a norma ASTM D445.

3.6 – Índice de acidez

O índice de acidez foi aferido por meio de titulação usando uma solução alcoólica de KOH como titulante, conforme a norma AOCS CD 3d-63. E os valores foram calculados usando a Equação 1.

$$\text{Equação 1: } I. A. = \frac{(V_{KOH} * C_{KOH} * MM_{KOH})}{m}$$

Onde “I. A.” é o valor do índice de acidez, “ V_{KOH} ” é o volume da solução titulante usado, “ C_{KOH} ” é a concentração da solução titulante, MM_{KOH} é a massa molar do KOH e “m” é a massa de amostra utilizada. Os valores de índice de acidez são usualmente expressados em miligramas de KOH por grama de amostra (mgKOH/g)

3.7 – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de infravermelho dos polímeros obtidos e os iniciadores utilizados foram obtidos usando uma célula de ATR modelo MIRacle com prisma de ZnSe em um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier modelo IR Prestige-21, ambos da marca Shimadzu, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.8 – Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H e ^{13}C do produto da epoxidação do óleo de canola foram obtidos por um equipamento de 300 MHz da marca Varian com um magneto modelo Oxford YH300 e console Mercury Plus 300.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1 – Epoxidação do óleo de canola

Após a separação do produto da reação de epoxidação utilizou-se a análise de RMN para verificar se houve a conversão das duplas ligações presentes no óleo de canola em epóxido. O espectro do produto da epoxidação, representado pela cor vermelha na **Figura 18**, apresenta uma série de deslocamentos químicos entre 2,9 e 3,3 ppm, os quais correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos do epóxido, não apresentando os picos característicos dos hidrogênios ligados aos carbonos de ligação dupla ou os deslocamentos químicos associados aos hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos à ligações duplas; aqueles podem ser contemplados no espectro do óleo de canola na região entre 5,3 e 5,4 ppm e estes na região entre 2,0 e 2,1. É importante notar que a presença os multipletos são causados pela presença de fragmentos de ácido oleico, linoleico e linolênico, levando à hidrogênios com ambientes químicos similares, mas ligeiramente diferentes.

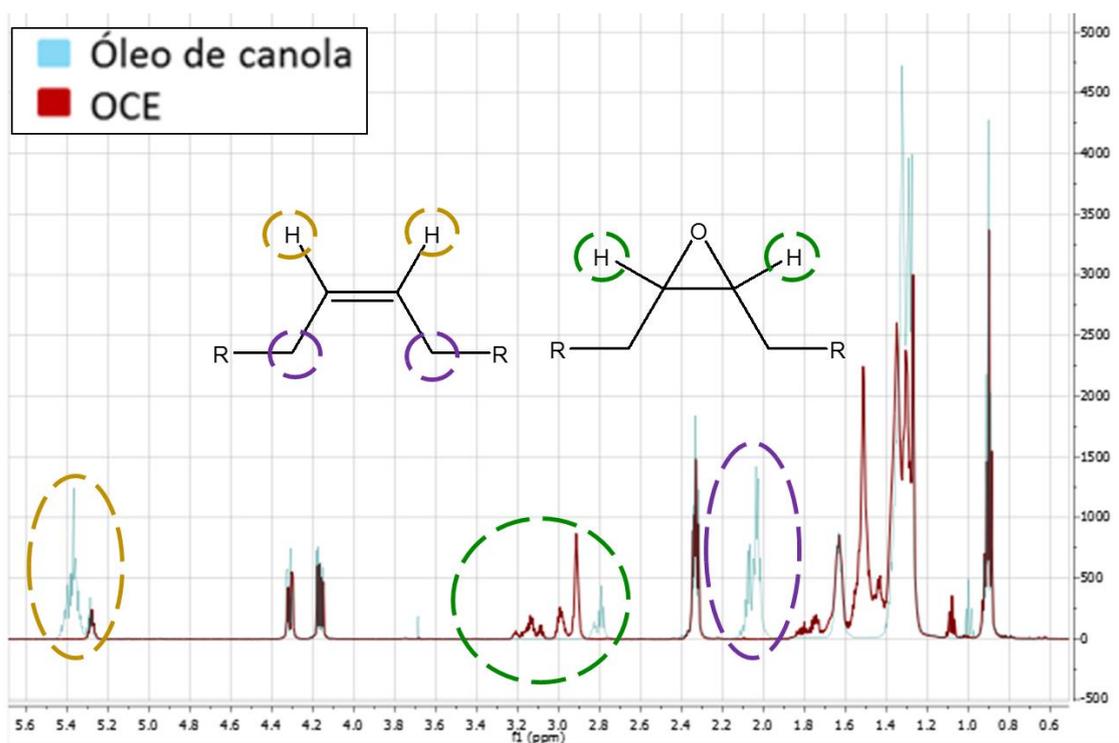


Figura 18 - 1H RMN do óleo de canola epoxidado em comparação com o óleo de canola refinado.

4.2 – Preparo do ácido graxo de óleo de soja

O sabão de óleo de soja formado durante a saponificação, apresentou um aspecto pastoso e esbranquiçado, como mostrado na **Figura 19**.



Figura 19 - Sabão formado durante a saponificação do óleo de soja.

A acidificação do sabão resultou em uma separação nítida de fases, como mostrado na **Figura 20**. O índice de acidez medido após a lavagem e secagem do material, que doravante será denominado AG, foi de 158,8 mgKOH/g. O índice de acidez do ácido graxo de soja puro é de,⁶³ logo é possível estabelecer que o teor de ácidos graxos do produto é de aproximadamente 75% em massa. Esse fato foi levado em consideração durante as reações utilizando o ácido graxo de soja como coadjuvante, de forma que foram utilizados 40 g de AG e 560 g de óleo de soja, ao invés de 30 g de coadjuvante e 570 g de óleo de soja, como nos outros casos.



Figura 20- Início da acidificação do sabão, à esquerda, e separação de fases ao final da reação, à direita.

4.3 – Reações de polimerização

4.3.1 – Aspecto visual dos polímeros

A tendência geral das reações foi apresentar um escurecimento progressivo nos polímeros obtidos conforme o aumento da temperatura. A cor dos polímeros obtidos a 260 °C é praticamente igual à do óleo de soja apenas um pouco mais claros que os polímeros obtidos a 300 °C. A grande diferença de cor encontra-se nos polímeros obtidos em 330 °C, como exemplificado na **Figura 21**, que são muito mais escuros que os demais.

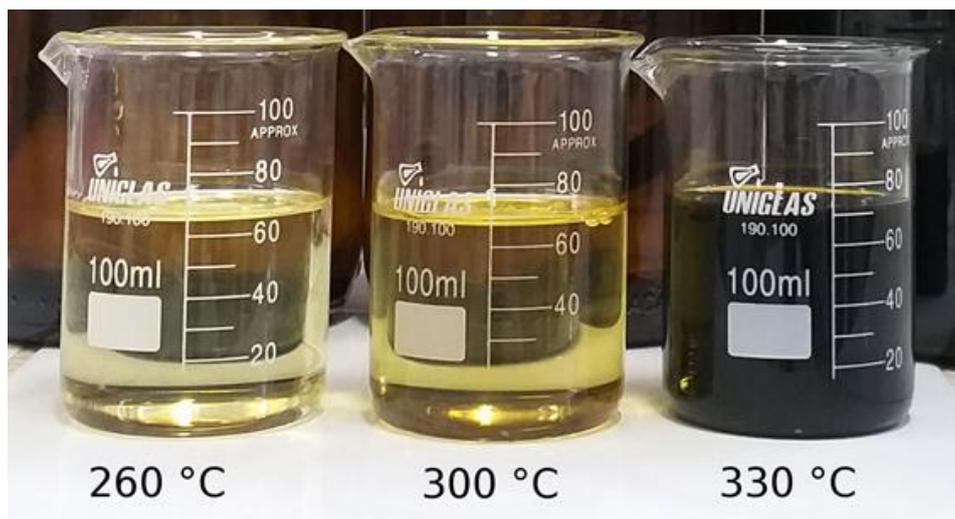


Figura 21- Polímeros obtidos na reação com AG.

Durante as reações três coadjuvantes apresentaram particularidades em suas reações ou produtos, o OCE, o OC e o AG.

Os polímeros obtidos nas reações com OCE são turvos em relação aos outros, como ilustrado na **Figura 22**. Essa turbidez, inicialmente, lembrou o aspecto turvo de derivados de OV's contendo pequenas quantidades de água neles dissolvida, entretanto as temperaturas em que a reação acontece não são condizentes com a presença de água e não foram percebidas bandas relacionadas a hidroxilas nos espectros de infravermelho das reações conduzidas a 260 ou 300 °C.

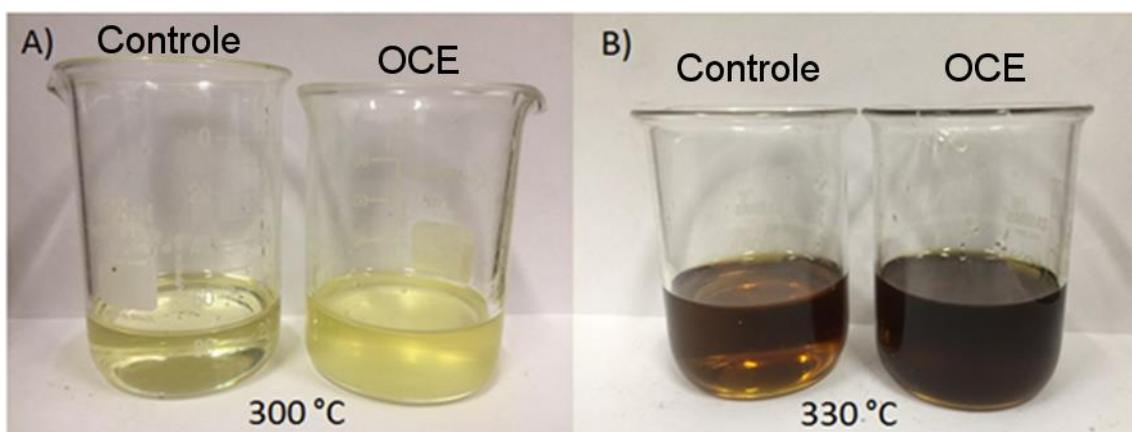


Figura 22 - Polímeros obtidos com nas reações de controle, béqueres da esquerda, e utilizando OCE, béqueres da direita, nas temperaturas de 300 °C (A) e 330 °C (B).

A reação na presença de OC se diferenciou das outras, pois o meio reacional apresenta mudança de cor ao atingir 180 °C, ao passo que os demais polímeros só apresentam variação nítida de cor depois de horas em temperaturas além de 300 °C. É relatado na literatura⁶⁴ que próximo à temperatura de 200 °C o anel ciclopropênico de decompõe gerando dois radicais, caracterizando uma etapa de iniciação radicalar.

A reação na presença de AG diferenciou-se apenas na reação conduzida a 330 °C, pois o há uma formação grande de bio-óleo no início da reação que depois diminui, ao contrário das demais, onde a formação de bio-óleo ocorre predominantemente no fim da reação e de forma gradual.

4.3.2 – Balanço de massa

Apenas as reações que ocorreram a 330 °C apresentaram variação significativa na em sua massa e formação de bio-óleo, o que era de se esperar, pois a população de moléculas que possuem energia suficiente para passar pelo processo de craqueamento primário e secundário quando a temperatura do meio é de 260 °C ou 300 °C é muito baixa. As massas inicial e final para cada reação a 330 °C estão relacionadas na **Tabela 5**.

Tabela 5- Massas iniciais, finais e variação percentual de massa para as reações realizadas a 330 °C.

<i>Coadjuvante</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Variação percentual</i>
Controle	600	575	4,2%
AG	600	556	7,3%
OC	602	567,5	5,7%
OCE	600	564	6,0%
OM	600	554,6	7,6%
LCC	600	555	7,5%

O aumento na perda de massa na reação contendo AG pode estar ligado ao fato dos ácidos graxos não estarem esterificados ao glicerol, por dois motivos: i) Seu baixo peso molecular, quando comparado com os triacilglicerídeos combinado ao fluxo de nitrogênio presente no sistema tornam grandes as chances que os ácidos graxos destilem ; e ii) Ser um ácido graxo livre faz com que ele esteja suscetível às reações do craqueamento secundário, gerando alcenos de peso molecular ainda menor que, por sua vez, tem maior chance de deixar o meio reacional. Esta hipótese também é capaz de explicar a diferença na produção de bio-óleo entre a reação contendo AG a 330 °C e as demais na mesma temperatura, pois os ácidos graxos livres presentes começam a evaporar ao atingir a temperatura, ao passo em que nas outras reações eles precisam ser formados no craqueamento primário antes de evaporar.

A perda de massa nos demais coadjuvantes também pode ser explicada pelos grupos funcionais presentes nos ácidos graxos dos coadjuvantes, pois seus ambientes químicos propensos à estabilização de radicais também irá facilitar a formação de radicais pela clivagem homolíticas das ligações C-C, causando a saída de moléculas menores.

4.3.3 – Análises dos polímeros

4.3.3.1 – IVTF

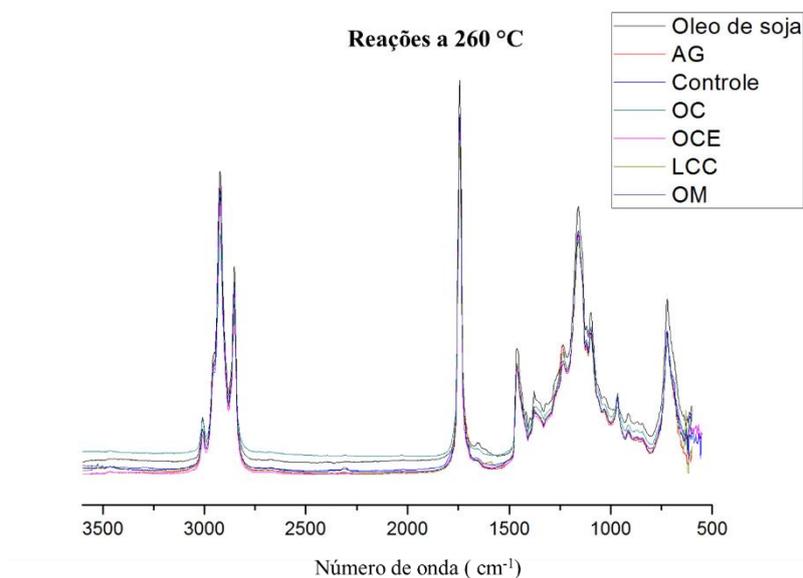
Existem duas formas de agrupar os espectros de infravermelho dos materiais obtidos. A primeira é comparar os espectros dos produtos obtidos pelos diversos coadjuvantes em uma mesma temperatura, gerando as **Figuras 23, 24 e 25**, e a segunda é comparar os produtos obtidos pelo uso de um mesmo coadjuvante nas três temperaturas trabalhadas, gerando gráficos como o da **Figura 26**.

As bandas onde foram observadas as principais variações nos espectros de infravermelho estão relacionadas às ligações duplas e a grupos funcionais oxigenados e foram dispostas na **Tabela 6**

Tabela 6 - Bandas que apresentaram variação durante as análises de IVTF.

Número de onda (cm^{-1})	Natureza da ligação
1160	Estiramento da ligação C-O
1710	Estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico
1745	Estiramento da ligação C=O de éster
2400-3400	Estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico
3008	Estiramento da ligação C-H de carbono sp^2

A comparação entre as reações realizadas a 260 °C, **Figura 23** não revela nenhuma diferença substancial entre os polímeros obtidos. Isto sugere que não foram formados novos grupos funcionais na presença dos coadjuvantes.

**Figura 23-** Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 260 °C.

A comparação entre as reações realizadas a 300 °C, **Figura 24**, também não apresenta variação entre os espectros e nem diferenças muito pronunciadas dos espectros anteriores

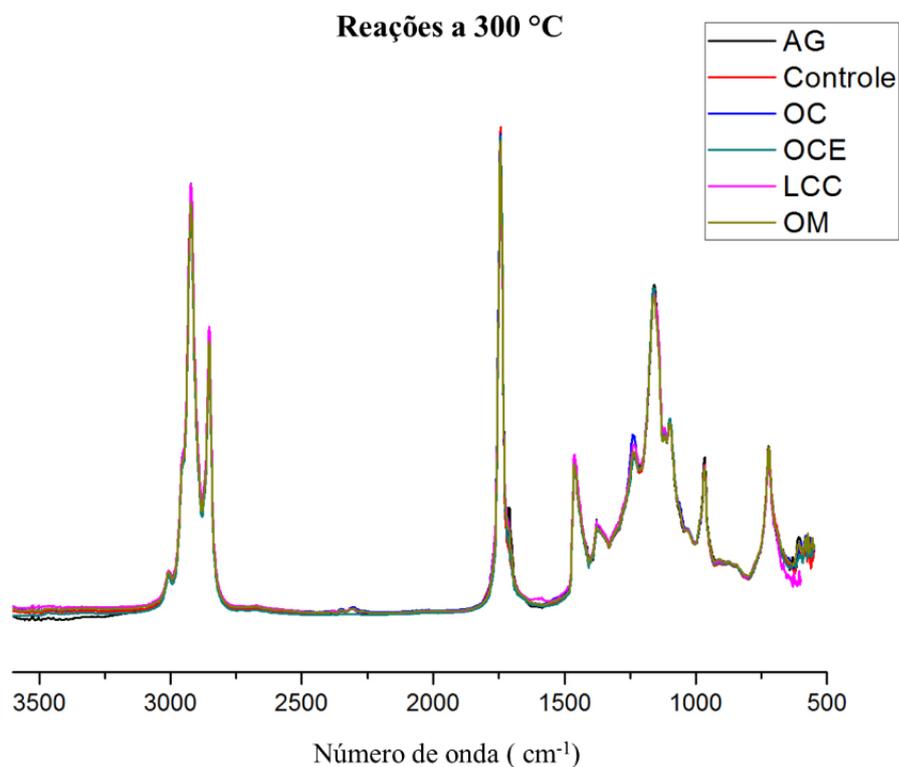


Figura 24- Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 300 °C

A comparação entre as reações realizadas a 330 °C, **Figura 25**, também não revela diferenças nos grupos funcionais presentes. Entretanto, é possível observar diferenças mais pronunciadas entre este grupo de espectros e o anterior.

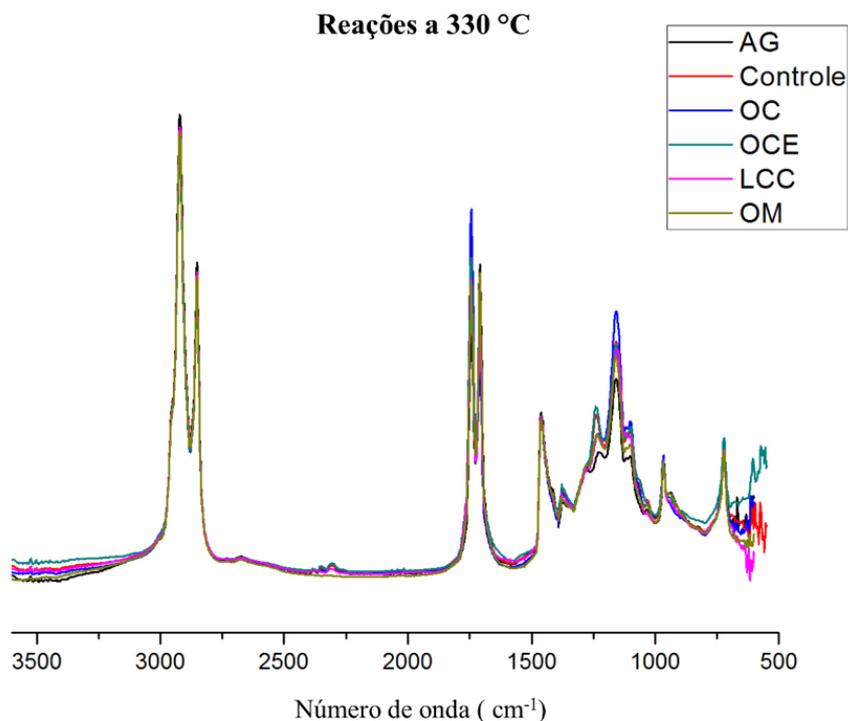


Figura 25- Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos a 330 °C.

As comparações entre as reações de mesma temperatura podem não revelar diferenças substanciais nos espectros, mas revelam uma informação importante: as variações na viscosidade observadas entre os produtos não podem ser atribuídas ao surgimento de novos grupos funcionais. O que, por sua vez, sugere que as reações obedeceram aos mesmos mecanismos para incremento da viscosidade.

Todas as comparações entre as reações realizadas com um mesmo coadjuvante em temperaturas diferentes seguem o mesmo padrão, que será ilustrado pelos produtos obtidos na reação feita na presença de LCC (**Figura 26**). É possível observar mudanças nas três regiões destacadas nesta figura.

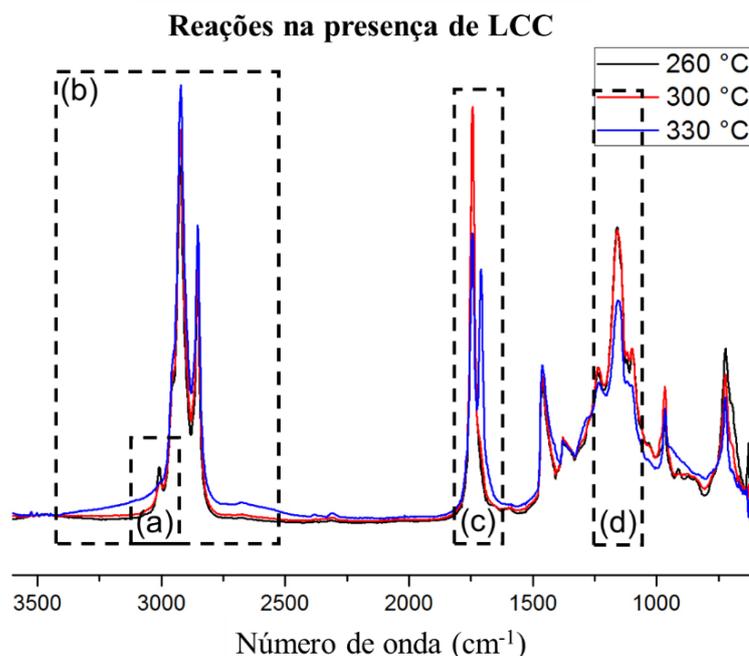


Figura 26- Espectros de infravermelho dos polímeros obtidos na presença de LCC com destaque para as regiões: (a) entre 3400 e 2500 cm^{-1} , (b) entre 2900 e 3100 cm^{-1} , (c) entre 1600 e 1800 cm^{-1} e (d) entre 1100 e 1250 cm^{-1} .

A região (a) da **Figura 26** apresenta a diminuição progressiva das ligações C=C entre os espectros, sugerindo que houve um consumo destas conforme aumentou-se a temperatura.

As regiões (b) e (c) devem ser interpretadas em conjunto. Na região (b) é possível observar o aparecimento de uma banda larga entre 3400 e 2400 cm^{-1} Relativa ao grupo OH de ácido carboxílico. Este surgimento se comunica com a região (c) onde também surge uma banda relacionada a ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} . Estas bandas em conjunto indicam que houve a formação de ácidos carboxílicos com o aumento da temperatura.

O outro acontecimento importante na região (c) é a diminuição da banda relacionada a carbonila de éster, em 1740 cm^{-1} , que reflete na região (d) onde é possível notar a diminuição da banda em 1160 cm^{-1} , relacionada às ligações C-O. Estas bandas estipulam que houve o consumo dos grupos éster com o aumento da temperatura. As regiões citadas encontram-se com maior detalhe na **Figura 27**.

O surgimento de ácidos carboxílicos e a diminuição de ésteres conforme o aumento da temperatura vai ao encontro da literatura, pois é um indício das reações de craqueamento primário que desfazem ésteres e produzem ácidos graxos. Já a diminuição das ligações C=C pode ser atribuída a reações radiculares como a representada na **Figura 11**.

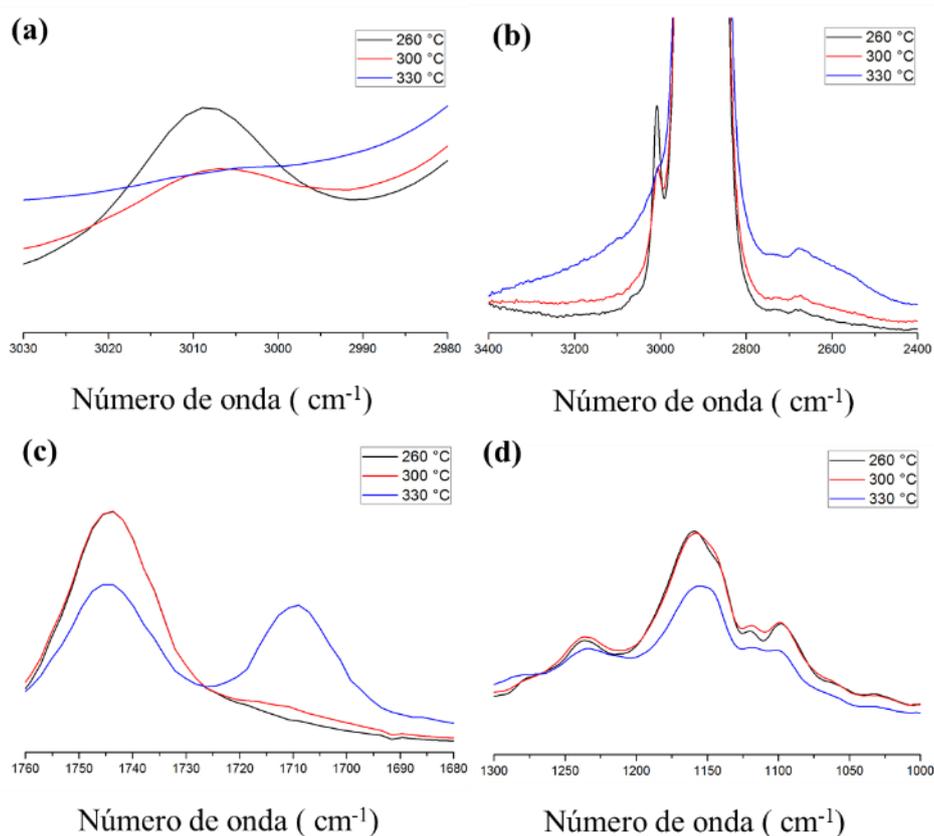


Figura 27- Detalhe das regiões de interesse exibidas na Figura 26.

Os demais espectros se encontram em anexo ao final do trabalho.

4.3.3.2 – Viscosidade dos polímeros

A viscosidade dos polímeros obtidos está apresentada na **Tabela 7**. É possível observar com estes resultados que existe uma relação diretamente proporcional entre a viscosidade do material com a temperatura da reação.

Tabela 7 – Viscosidade dos polímeros obtidos nas reações conforme a temperatura da reação e o coadjuvante utilizado.

Coadjuvante	Viscosidade (cSt)		
	260 °C	300 °C	330 °C
Controle	36,0	108,7	977,5
AG	36,3	158,0	858,2
OC	38,2	166,0	982,1
OCE	38,4	130,6	1306,6
OM	39,3	147,9	1011,1
LCC	44,0	238,4	1445,0

Outro possível modo de se representar estes dados é organizando-os segundo a variação percentual de viscosidade comparada à reação de controle, como exposto na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Variação percentual na viscosidade dos polímeros obtidos quando comparados às reações de controle.

Coadjuvante	Variação da viscosidade em relação ao controle (%)		
	260 °C	300 °C	330 °C
AG	0,8%	45,4%	-12,2%
OC	6,1%	52,7%	0,5%
OCE	6,7%	20,1%	33,7%
OM	9,2%	36,1%	3,4%
LCC	22,2%	119,3%	47,8%

É possível observar que, para as três temperaturas testadas, as maiores variações percentuais foram obtidas na presença do LCC. O segundo coadjuvante mais efetivo, no entretanto, varia conforme a temperatura da reação, tendo sido o OM nas reações a 260 °C, o OC nas reações a 300 °C e o OCE nas reações a 330 °C. Além disso, com exceção da reação na presença de

AG a 330°C, todos os coadjuvantes apresentaram variação positiva na viscosidade do produto final obtido.

A superioridade do LCC provavelmente está relacionada a facilidade que este tem de formar radicais perto de seu anel aromático e ao número de sítios diferentes capazes de formar radicais, sendo esses representados na **Figura 28**. Sua estrutura possibilita que ele faça até três ligações antes de ter sua reatividade diminuída devido a impedimentos estéreos.

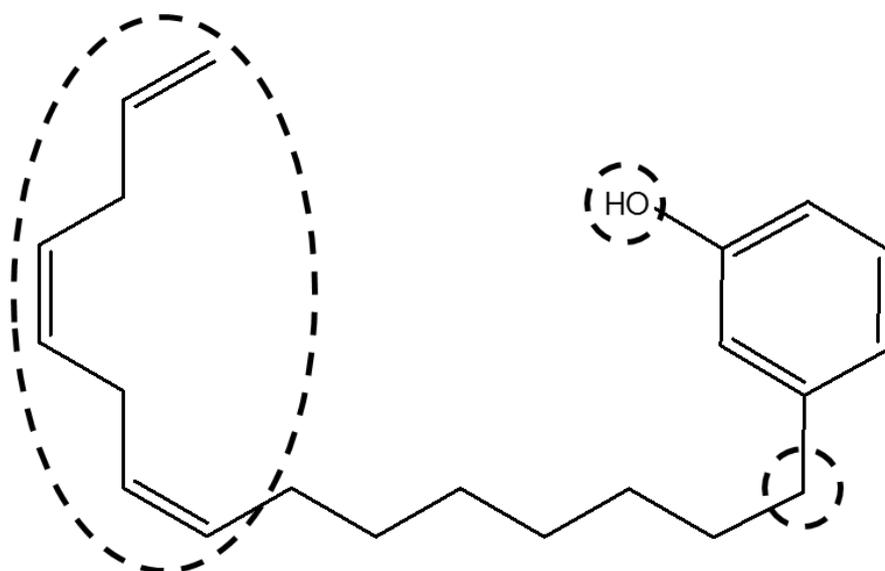


Figura 28- Sítios propícios à reação radicalar nas moléculas de cardanol.

Nas reações a 260 °C, não foram observadas grandes variações de viscosidade entre as amostras. Salvo a reação utilizando OC como coadjuvante, a viscosidade dos produtos seguiu a mesma ordem da viscosidade dos coadjuvantes. Isto sugere que, provavelmente, nenhum dos coadjuvantes testados conseguiu promover de forma efetiva o aumento de viscosidade nesta temperatura, sendo a variação de viscosidade relacionada a viscosidade do próprio coadjuvante.

Nas reações a 300 °C, já é possível notar uma variação maior de viscosidades. O principal aumento foi observado na reação utilizando LCC, 119,3% em relação ao controle, tendo sido muito mais acentuado que os demais.

O segundo maior aumento foi observado na reação com OC, 52,7%, seguida pela reação utilizando AG, 45,4%, a reação utilizando OM, 36,1% e, por último, a reação utilizando OCE, que registrou 20,1% de aumento na viscosidade quando comparada à reação de controle. Como mencionado anteriormente o OC é capaz de se decompor sozinho formando dois radicais. À primeira vista não haveria motivo para o AG apresentar o segundo melhor resultado, uma vez que sua parte propícia a formar radicais é a mesma já presente no óleo de soja, entretanto, é possível que sua menor cadeia possa diminuir os impedimentos estéreos envolvidos nas reações de terminação e as ligações de hidrogênio entre o hidrogênio de sua carboxila e as carbonilas presentes no meio também favorecem o aumento da viscosidade. O aumento de viscosidade ao utilizar-se o OM pode ser atribuído a maior facilidade de se formar um radical ao adicionar um grupo OH ao carbono vizinho ao carbono alílico e, apesar de não terem sido encontrados dados para a energia de dissociação de ligações para anéis oxirânicos, os dados sugerem que a reação de quebra radicalar do epóxido, descrita na **Figura 6**, não ocorre de forma apreciável nessa temperatura.

Nas reações a 330 °C observa-se uma queda acentuada na efetividade do AG e do OC frente aos demais coadjuvantes. O maior aumento de viscosidade foi protagonizado pelo LCC, 47,8%, seguido (em ordem decrescente) do OCE, 33,7%, do OM, 3,4%, OC, 0,5% e do AG que gerou produtos com viscosidade menor que a reação de controle.

A diminuição da efetividade do OC sugere que, na temperatura de 330 °C, novas possibilidades de reação se tornam viáveis e mais determinantes na viscosidade final que a decomposição do anel ciclopropênico do ácido estercúlico. O baixo teor de ácido estercúlico no óleo de chichá também deve ser levado em conta.

O bom desempenho do OCE sugere que em 330 °C a decomposição radicalar do epóxido já se mostra relevante. Possibilitando mais sítios para ligação de cadeias.

Um fator importante para o aumento da viscosidade também é a presença de hidroxilas e carboxilas no meio, pois estas são capazes de realizar ligações de hidrogênio, aumentando consideravelmente a viscosidade do meio, nas

reações a 260 °C, por exemplo, onde não há muita modificação do material de partida, os maiores aumentos de viscosidade foram observados nas reações com LCC e OM, ambos contendo compostos hidroxilados.

4.3.3.3 – Índice de acidez (I.A.) dos polímeros

Os valores dos I.A.s medidos para os polímeros obtidos encontram-se dispostos na **Tabela 9**. É possível observar, salvo algumas exceções, uma maior acidez dos polímeros obtidos com o auxílio dos coadjuvantes quando comparados aos obtidos nas reações de controle e um aumento da acidez dos produtos conforme a temperatura reacional aumenta.

Tabela 9- Valores de acidez dos polímeros obtidos

<i>Coadjuvante</i>	<i>I.A. 260 °C (mgKOH/g)</i>	<i>I.A. 300 °C (mgKOH/g)</i>	<i>I.A. 330 °C (mgKOH/g)</i>
Controle	0,9	7,3	55,7
AG	7,6	15,7	60,8
OC	1,0	12,6	48,4
OCE	0,8	8,3	58,2
OM	1,7	11,9	61,0
LCC	2,0	12,0	50,7

Esta pequena variação entre as reações de 260 °C e 300 °C e o grande aumento de acidez entre as reações de 300 °C e 330 °C são condizentes com os espectros de infravermelho. É possível observar que, mesmo com o aumento da acidez dos produtos obtidos a 300 °C em relação aos obtidos a 260 °C, o craqueamento primário é praticamente negligenciável nessas duas temperaturas.

O cruzamento das informações discutidas até agora acerca dos produtos das reações a 330 °C resulta na **Tabela 10**. É possível observar três dados onde houve variação negativa nas propriedades em relação ao controle: as viscosidades da reação com AG e o I.A das reações com OC e LCC.

Tabela 10- Comparação entre as variações de acidez e viscosidade em relação à reação de controle e perda de massa das reações conduzidas a 330 °C.

<i>Coadjuvante</i>	<i>Variação do I.A. (%)</i>	<i>Variação da viscosidade (%)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>
Controle	0%	0%	4,2%
AG	9%	-12,2%	7,3%
OC	-13%	0,5%	5,7%
OCE	4%	33,7%	6,0%
OM	10%	3,4%	7,6%
LCC	-9%	47,8%	7,5%

A presença de AG na reação foi responsável por um aumento na acidez e pela diminuição da viscosidade do polímero formado. Duas possíveis explicações surgem para este fato.

A primeira é a de que a presença do ácido graxo irá catalisar a etapa de craqueamento primário, favorecendo a quebra das moléculas e aumentando ainda mais a acidez do meio e diminuindo o tamanho das cadeias. Esta explicação também fornece lastro à diminuição da acidez nas reações na presença de LCC e OC, pois, uma vez que os dois forneceram os maiores aumentos de viscosidade na temperatura de 300 °C, é possível que estes coadjuvantes sejam capazes de gerar moléculas maiores de forma mais rápida (ou mesmo durante o aquecimento do meio reacional) dificultando o acesso dos ácidos graxos formados aos sítios do craqueamento primário. Ainda nesse diapasão é possível que a reação com OM também tenha diminuído o tamanho médio das cadeias, porém as hidroxilas do ácido ricinoléico estejam mascarando a diminuição de viscosidade.

Outra possível explicação é relacionada ao tamanho das cadeias de ácido graxo. Neste cenário, o ácido graxo se ligaria a cadeia alquílica de um triacilglicerídeo e ocuparia um sítio em que, na reação de controle, ligou-se a cadeia alquílica de outro triacilglicerídeo. A molécula resultante possui menor peso molecular, explicando a menor viscosidade, e um grupo ácido carboxílico,

explicando o aumento da acidez. Esta hipótese, no entanto, não traz explicação para a diminuição da acidez nas reações na presença de LCC e OC.

Embora todos os coadjuvantes testados, com a exceção do AG tenham apresentado incremento nas viscosidades atingidas, o coadjuvante que obteve melhor resultado nas condições abordadas foi o LCC, pois propiciou o maior aumento de viscosidade em relação a reação de controle associado à uma redução da acidez (que pode ser prejudicial dependendo da aplicação desejada). O OC se mostrou bastante efetivo na temperatura intermediária e pode ser uma boa opção pra reações com temperaturas abaixo de 330 °C. Ao contrário do OCE, que se mostra vantajoso em temperaturas altas que possibilitem a quebra de seu epóxido formando radicais novos.

5: Conclusão e perspectivas

5.1 - Conclusão

Foi possível obter ou sintetizar todos os coadjuvantes propostos nos objetivos específicos deste trabalho, assim como realizar todas as reações programadas.

Fora o AG, todos os coadjuvantes estudados foram capazes de provocar aumento na viscosidade dos polímeros obtidos na polimerização térmica do óleo de soja em todas as temperaturas, tendo o LCC se destacado como o mais promissor dos coadjuvantes testados para uma possível aplicação no processo “*soy ink*”, gerando produtos de maior viscosidade e menor acidez o que possivelmente implicaria em menor adição de espessantes.

As análises de IVTF revelam que, mesmo que tenha havido mudanças na viscosidade dos polímeros, o tipo de ligação formado era o mesmo para todas as amostras

A grande variação na efetividade relativa entre os coadjuvantes revela a complexidade do processo em si, pois trata-se de um sistema de alta energia térmica onde uma série de reações acontece de forma concomitante, de forma que estabelecer os mecanismos exatos pelos quais as reações ocorrem talvez não seja tão proveitoso quanto identificar as tendências do sistema na presença de diferentes insumos e em diferentes condições por meio de estudos práticos.

Por fim, conclui-se que nas reações com temperatura superior a 260 °C, uma vez que nenhum dos coadjuvantes testados conseguiu diminuir a temperatura do processo, foi observado uma relação estreita da capacidade dos coadjuvantes em formar radicais e sua eficácia no aumento de viscosidade dos produtos, assim como a maior tendência a perder massa nas reações a 330 °C. Sugerindo que a polimerização térmica do óleo de soja ocorre, de fato, por vias predominantemente radicalares.

5.2 - Perspectivas

- Realizar novas reações alterando a quantidade dos coadjuvantes utilizados para obter concentrações molares iguais dos grupos de interesse em cada um deles na reação.
- Analisar os produtos formados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas para identificar o tamanho médio das macromoléculas sendo formadas e obter mais informações acerca dos mecanismos principais operando nas reações.
- Realizar experimentos com tempos de reação mais elevados para verificar se as viscosidades continuarão subindo na mesma taxa ou irão estagnar.
- Realizar análises de RMN dos produtos obtidos para melhor entender as ligações formadas entre as cadeias dos triacilglicerídeos.

Bibliografia

1. de Torresi, S. I. C.; Pardini, V. L.; Ferreira, V. F. ; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1714.
2. Sítio da Associação Brasileira das Industrias de Oleo Vegetal
<http://www.abiove.org.br> (acessado 01/06/2019).
3. Erhan, S. Z.; Bagby, M. O. M.; US Pat. 5122188, **1992** .
4. Mello, V. M.; Oliveira, G. V.; Mandarino, J. M. G.; Carrão-Panizzi, M. C.; Suarez, P. A. Z. ; *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 56.
5. Sorensen, S.O.; Konen, J. C. Catalytic Process for Polymerizing Fatty oils. US Pat. 2213935, **1938**.
6. Erhan, S. Z.; Bagby, M. O. ; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1223.
7. Suarez, P.A.Z.; MARTINS, G. B. C. ; MONTENEGRO, M. A. ; VALERIO, M. G. ; COUTO, M. L. B. G. Processo para obtenção de biopolímero iônico a partir de biopolímeros provenientes do tratamento térmico de materiais graxos, biopolímeros iônico e suas aplicações **2014**.
8. Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z. ; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 2.
9. Ogunniyi, D. S. ; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086.
10. Mangas, M. B. P.; Rocha, F. N.; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Barbosa, D. C.; Santos, R. B.; Carvalho, S. H. V; Soletti, J. I. ; *Ind. Crop. Prod.* **2012**, *36*, 349.
11. Ahmad, M. S.; Ahmad, M. U.; Osman, S. M.; Ballantine, J. A. ; *Chem. Phys. Lipids* **1979**, *25*, 29.
12. Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*; Varela: São Paulo, 1998.
13. Fazenda, J. M. R. *Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia*; 2a ed.; Abrafati: São Paulo, 1995.

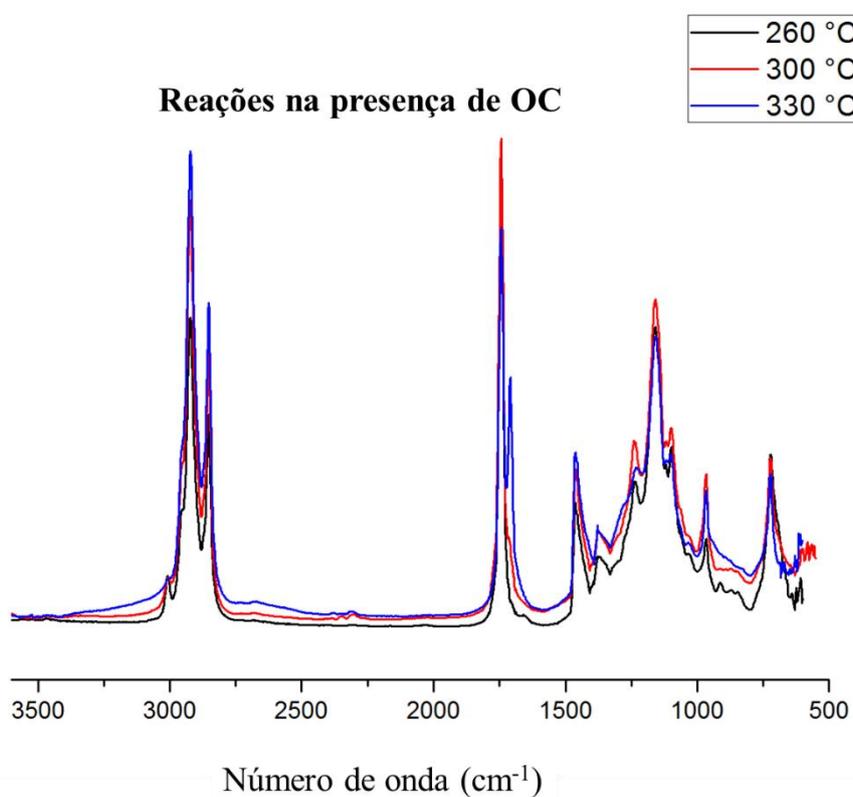
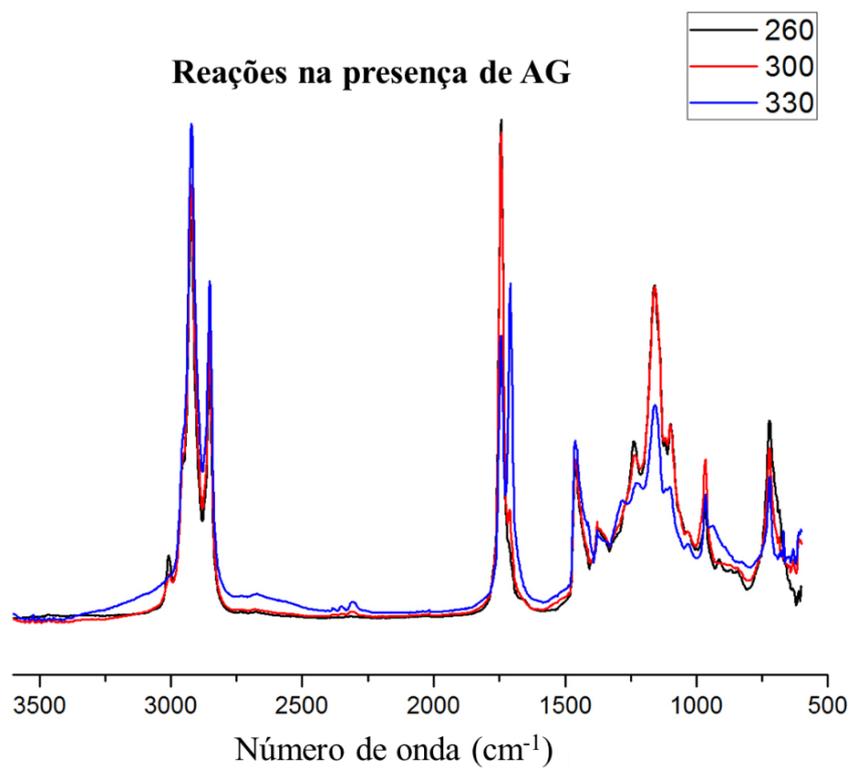
14. F.D. GUNSTONE *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, 1^a ed.; London : Blackie Academic & Professional, 1996.
15. Lima, M.; Antonio, C.; Adriani, J.; Rausch, L.; Gibbs, H. K. ; *Land use policy* **2019**, *82*, 349.
16. Silva, A. G. M.; Fernandes, K. F. ; *Rev. Nutr.* **2011**, *24*, 305.
17. Pawlowski, N. E.; Hendricks, J. D.; Bailey, M. L.; Nixon, J. E.; Bailey, G. S. **1985**, 767.
18. Beatriz, M.; Mangas, P.; Mello, V. M.; Anselmo, P.; Suarez, Z. ; *Thermochim. Acta* **2013**, *564*, 39.
19. Britto, P. De; Turcatto, L.; Demoliner, F.; Aparecida, R.; Lúcia, V.; Frescura, A.; Carvalho, J.; Jachmanián, I.; Vitali, L.; Amadeu, G.; Mara, J. ; *Food Res. Int.* **2018**, *106*, 736.
20. Chaves, M. H.; Barbosa, A. S.; Neto, M. M.; Lago, J. H. G.; Química, I. De; Paulo, U. D. S.; Sp, S. P. ; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 404.
21. EMBRAPA Sistema de Produção do Caju
https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=7705&p_r_p_-996514994_topicold=1
(acessado 06/04/2018).
22. Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D.; Mele, G. *Quim. Nova* **2009**, *32* 732-741.
23. Mazzetto, S. E.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, 1177.
24. Polaczek, J.; Shishlov, O. F. *Oil Gas Europ. Mag.* **2018**.
25. Furtado, L. B.; Nascimento, R. C.; Seidl, P. R.; Guimarães, M. J. O. C.; Costa, L. M.; Rocha, J. C.; Ponciano, J. A. C. P. ; *J. Mol. Liq.* **2019**.
26. Barthet, V. J. ; *Encycl. BARTHET, V. J. Canola Overview. Encycl. Food Grains*, p. 237–241, 1 jan. 2016. *Food Grains* **2016**, 237.

27. Przybylski, R. ; *Canola: Chemistry, Production, Processing, and Utilization*; Academic Press. **2011**, 189.
28. Madankar, C. S.; Dalai, A. K.; Naik, S. N. ; *Ind. Crops Prod.* **2013**.
29. Omonov, T. S.; Curtis, J. M. ; *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 1.
30. Mungroo, R. , Goud, V. V., Pradhan, N. C. and Dalai, A. K. ; *Asia-Pacific Jrnl Chem. Eng* **2011**, 6, 14.
31. Silva, W. S. D.; Lapis, A. A. M.; Suarez, P. A. Z.; Neto, B. A. D. ; *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2011**, 68, 98.
32. Kleiner, J.; Hinrichsen, O. ; *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2019**, 136, 152.
33. Nieuwenhuizen, T. M. ; *Chem. Rev.* **1949**, 45, 1.
34. Oliveira, R. S.; Machado, P. M. A.; Ramalho, H. F.; Rangel, E. T.; Suarez, P. A. Z. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 104, 201.
35. Moldoveanu, S. C. *Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environmental*; Elsevier Science, 2010.
36. Ezzeddine Saadaoui, José J. Martín, Nizar Tlili, E. C. In *Oilseed Crops Yield and Adaptations under Environmental Stress*; Ahmad, P., Ed.; Wiley & Sons, 2017; pp. 19–33.
37. Kallamadi, R. P.; Nadiglata, V. P. R. G. R.; Mulpuri, S. *Ind. Crops Prod* **2015**, 66, 271.
38. Costa, O. Y. A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F.; Bergmann, J. C.; Tupinamba, D. D. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 21, 411.
39. Oliveira, F. C. De; Lopes, T. S. A.; Parente, V.; Bermann, C.; Coelho, S. T. ; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, 102, 121.
40. Severino, L. S.; Auld, D. L.; Baldanzi, M.; Cândido, M. J. D.; Chen, G.; Crosby, W.; Tan, D.; He, X.; Lakshmamma, P.; Lavanya, C.; Machado, O.

- L. T.; Mielke, T.; Milani, M.; Miller, T. D.; Morris, J. B.; Morse, S. A.; Navas, A. A.; Soares, D. J.; So, V.; Wang, M. L.; Zanotto M. D.; Zieler, H. *Agronomy Journal*, **2012**, 104, 853.
41. Péres, U. E. X.; F. G. de Souza Jr.; Silva, F. M. ; Chaker, J. A. ; Suarez, P. A. Z.; *Ind. Crops Prod.* **2014**, 59, 260.
42. Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. ;*Rev. Virtual Quim.* **2013**, 5, 16.
43. Mello, V. M.; Martins, G. B. C.; Montenegro, M. D. A.; Suarez, P. A. Z. ;*Ind. Crop. Prod.* **2015**, 66, 255.
44. Arca, M.; Sharma, B. K.; Price, N. P. J.; Perez, J. M.; Doll, K. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, 89, 987.
45. Zhang, C.; Garrison, T. F.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. ;*Prog. Polym. Sci.* **2017**, 71, 91.
46. Liang, H.; Feng, Y.; Lu, J.; Liu, L.; Yang, Z.; Luo, Y.; Zhang, Y.; Zhang, C. ;*Ind. Crops Prod.* **2018**.
47. Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. ;*Acta Biomater.* **2014**, 10, 1692.
48. Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S. ;*Arab. J. Chem.* **2014**, 7, 469.
49. Supanchaiyamat, N.; Shuttleworth, P. S.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Matharu, A. S.; *Green Chem.* **2012**, 1759.
50. Mauldin, T. C.; Haman, K.; Sheng, X.; Henna, P.; Larock, R. C.; Kessler, M. R.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, 6851.
51. Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Naqvi, F.; Yadav, S.; Zafar, F.; *Prog. Org. Coat.* **2006**, 56, 1.
52. Blanksby, S. J.; Ellison, G. B.; *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255.
53. Pratt, D. A.; Mills, J. H.; Porter, N. A. **2003**, *J. Am. Chem. Soc.* 5801.
54. Senosiain, J. P.; Han, J. H.; Musgrave, B.; Golden, D. M.; *Faraday*

- Discuss.*, **2001**, 173.
55. Kranenburg, M.; Ciriano, M. V.; Cherkasov, A.; Mulder, P.; *J. Phys. Chem.* **2000**, 915.
56. Wang, C.; Erhan, S. ;*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 1211.
57. Montenegro, M. A.; Pereira, R. C.; Hofmann-Gatti, T.; Martins, G. B. C.; Suarez, P. A. Z. ;*Rev. Virtual Química* **2013**, 5, 26.
58. Wako, F. M.; Reshad, A. S.; Bhalerao, M. S.; Goud, V. V. ;*Ind. Crops Prod.* **2018**.
59. Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; Silva, C. R. P.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. ;*Ind. Crops Prod.* **2014**.
60. Oliveira, L. P.; de A. Montenegro, M.; Lima, F. C. A.; Suarez, P. A. Z.; da Silva, E. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. ;*Ind. Crops Prod.* **2019**, 127, 158.
61. Santos, A. L. F.; Martins, D. U.; Iha, O. K.; Ribeiro, R. A. M.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z. ;*Bioresour. Technol.* **2010**.
62. Nawar, W. W. ;*J. Agric. Food Chem.* **1969**, 17, 18.
63. Lira, H. N. F.; Dissertação de mestrado: Determinação dos parâmetros físico químicos na reação de esterificação do ácido graxo do óleo de soja.; Universidade de Brasília, **2014**.
64. Walsh, R. ;*Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 714.

ANEXO A: Comparação entre os espectros de IVTF das reações com AG e OC



ANEXO B: Comparação entre os espectros de IVTF das reações com OCE e OM

