



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação  
Laboratório de Matérias e Combustíveis



## **ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS E GORDURAS**

**Vinicius Moreira Mello**

Orientador: Prof. Paulo A. Z. Suarez

2011, Brasília, Distrito Federal



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação  
Laboratório de Matérias e Combustíveis



## **ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS E GORDURAS**

Dissertação de Mestrado, área de  
concentração Físico-Química,  
Apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade de Brasília, Como  
requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Química.

Vinicius Moreira Mello  
Bacharel em Química

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

Folha de aprovação

“Penso que cumprir a vida  
Seja simplesmente  
Compreender a marcha  
E ir tocando em frente.”

## **Agradecimentos**

Aos meus pais que me apoiaram e me auxiliaram nos projetos que me propus a realizar

Aos meus amigos que convivem comigo todos os dias e os amigos que fiz durante minhas andanças

As pessoas que fazem ou já fizeram parte Laboratório de Materiais e Combustíveis, pela dedicação a química, pelo auxílio e pela amizade criada durante vários anos de trabalho em conjunto

Ao Prof. Paulo Suarez, pela orientação, amizade e a confiança depositada em mim e no meu trabalho

Aos demais parceiros de projeto, Mercedes, Gustavo Valadão, Simoni Meneghetti e demais companheiros que auxiliaram de forma direta ou indireta

Aos demais professores, que me auxiliaram na minha formação profissional

A UnB e o Instituto de Química por proporcionar a possibilidade da graduação e do mestrado

Ao CNPq: Pelo suporte financeiro e bolsa de estudo

A Embrapa: Pelo Apoio financeiro

## Resumo

Complexos divalentes de íons metálicos Fe(II), Ni(II), Co(II), Sn(II) e Cu(II) foram sintetizados utilizando carboxilatos derivados do óleo de soja e de gordura de dendê, e utilizados como catalisadores no processo de polimerização térmica. Todos os catalisadores sintetizados foram ativos com os óleos refinados e residuais. Em reações a 300 °C por 3 h e 12 h obtiveram viscosidades de 115 e 1200 cSt, respectivamente. O uso de catalisador reduziu drasticamente o tempo para se obter a mesma viscosidade. Dentre os estudados os complexos de Ni(II) demonstraram ser mais eficientes, sendo observado uma redução de tempo superior a 50%. Utilizando óleo residual, a atividade catalítica demonstrou ser menos intensa, reduzindo o tempo em aproximadamente 19%. Utilizando um fluxo constante de nitrogênio, a polimerização do óleo de soja na presença de Ni(II) demonstrou ser mais ativa, obtendo uma redução de tempo para a viscosidade Z-Z1 (aprox. 2.289- 2.909 cSt, padrão Gardner Holdt) de aproximadamente 90%. Para se estudar o mecanismo reacional, foram realizadas reações de 12 h com os óleos de canola, soja, e seus derivados mono ésteres metálicos. Podendo ser observado que a reação ocorre seguindo três diferentes perfis para a viscosidade, inicialmente houve um aumento rápido, seguido por um período de baixo aumento e posteriormente um incremento drástico na viscosidade do material. Através de espectroscopia no infravermelho, foi observado um aumento da concentração de duplas ligações na configuração *trans* nos momentos iniciais da reação, porém com consumo após 3 h, observou-se uma redução de duplas ligações na configuração *cis* nos momentos iniciais com relativa estabilização nos períodos finais e um incremento de concentração na configuração *trans-cis* durante todo o período reacional. Foram obtidos dados que sugerem que a rota preferencial de polimerização é via Diels-Alder e de decomposição (pirólise) dos óleos é por eliminação Beta.

## Abstract

Metal complexes using the ions Fe(II), Ni(II), Co(II), Sn(II) and Cu(II) and carboxylates derived from soybean oil and palm oil were synthesized and used as catalysts for thermal polymerization. All synthesized catalysts showed catalytic activity using refined soybean oil and residual oil. Polymerization of soybean oil without catalyst was carried out at 300 °C in 3 h and 12 h, achieving, respectively, 115 cSt and 1200 cSt. The use of catalyst drastically reduced the time to achieve the same viscosities, being the most active the Ni(II) complexes. Indeed, it was observed a reduction of time up to 50%. Using residual oil the catalyst activity was less intense, being observed a reduction in time up to 19 %. By using a constant nitrogen flowrate, the polymerization of soybean oil in the presence of Ni(II) was even faster, being obtained a reduction in the time to achieve the Z-Z1 viscosity (2.289- 2.909 cSt , Gardner Holdt) of 90 %. The mechanism of the polymerization of canola and soybean oils and their methylester derivatives were studied during 12 h. It was observed three different reaction stages: an initial fast reaction, followed by a slow one and at the end a new period of drastic increase in the viscosity of the material. Infrared studies showed in the initial times an isomerization of the non-conjugated *cis* double bonds into conjugated *trans* conformation. After 3 h the conjugated *trans* isomers were consumed to produce conjugated *trans-cis* conformers. These results suggest that the preferred route is via Diels-Alder and the route of decomposition (pyrolysis) via Beta elimination.

## Sumário

<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introdução Geral e Objetivos.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução Geral.....	6
2.2 Óleos e Gorduras.....	7
2.3 Polimerização Térmica.....	10
2.4 Catalisadores.....	14
<b>3. Experimental.....</b>	<b>16</b>
3.1 Materiais.....	17
3.2 Síntese de Ácidos Carboxílicos.....	17
3.3 Síntese do Éster Metílico.....	17
3.4 Síntese de Catalisadores.....	18
3.5 Sistema Reacional.....	19
3.6 Viscosidade Cinemática.....	20
3.7 Viscosidade de Bolha.....	21
3.8 Índice de Iodo.....	21
3.9 Índice de Acidez (IA).....	22
3.10 Termogravimetria (TGA).....	23
3.11 Infravermelho (IV).....	23
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>24</b>
4.1 Catalisadores.....	25
4.2 Efeito da Temperatura Reacional.....	26
4.3 Efeito da Massa de Óleo no Sistema Reacional.....	27
4.4 Efeito da Contaminação com Oxigênio.....	28
4.5 Reação com Gás de Arraste.....	29
4.6 Estudo das Reações com Catalisadores por 3 h.....	30
4.7 Estudo das Reações com Catalisadores por 12 h.....	33
4.8 Variação da Massa do Catalisador Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	34
4.9 Reação com Gás de Arraste e Catalisador Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	35

<b>4.10</b>	Varição da Temperatura com Catalisador de Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	<b>37</b>
<b>4.11</b>	Varição dos Óleos com Catalisador de Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	<b>38</b>
<b>4.12</b>	Estudo do Mecanismo Reacional.....	<b>38</b>
<b>4.13</b>	Estudo do Mecanismo Reacional com Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	<b>45</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>49</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>51</b>

## Lista de Abreviaturas

<b>OGs</b>	Óleos ou gorduras vegetais ou animais
<b>Offset</b>	Impressão indireta
<b>TG</b>	Análise termogravimétrica
<b>k'</b>	Constante aparente da viscosidade cinemática
<b>k'<sub>(cat)</sub></b>	Constante aparente da viscosidade cinemática da reação com catalisador
<b>k'<sub>(s Cat)</sub></b>	Constante aparente da viscosidade cinemática da reação sem catalisador
<b>CHN</b>	Análise elementar
<b>IV</b>	Infravermelho médio
<b>(Dendê)<sub>2</sub></b>	Ligante à base de carboxilatos obtidos do óleo de dendê
<b>(Soja)<sub>2</sub></b>	Ligante à base de carboxilatos obtidos do óleo de soja
<b>EM</b>	Éster metílico

## Listas de Tabelas

<b>Tabela 1-</b> Composição dos principais óleos vegetais, índice de iodo e classificação de secatividade.....	<b>9</b>
<b>Tabela 2-</b> Massa dos cloretos utilizados na síntese dos catalisadores correspondente a 0,01 mol .....	<b>18</b>
<b>Tabela 3-</b> Rendimento do processo de síntese e teor de metal dos catalisadores .....	<b>19</b>
<b>Tabela 4-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações a 280, 300 e 310 °C.....	<b>27</b>
<b>Tabela 5-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com 500 e 700 g.....	<b>28</b>
<b>Tabela 6-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Atmosfera de N <sub>2</sub> e contaminada com O <sub>2</sub> .....	<b>28</b>
<b>Tabela 7-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Atmosfera de N <sub>2</sub> e com gás de arraste com os óleos de soja refinado e residual.....	<b>30</b>
<b>Tabela 8-</b> Constante aparente de velocidade obtida para reações sem catalisador e com catalisador; relação entre a k'(Cat) e k'(s Cat.); redução de tempo reacional em %.....	<b>31</b>
<b>Tabela 9-</b> Reações de polimerização térmica a 300 °C analisada com padrões Gardner Holdt, com 0,1 % em massa de catalisador e 500 g de óleo de soja refinado. Θ- Sem Catalisador, ◇-Ni(Soja) <sub>2</sub> , •- Cu(Dendê) <sub>2</sub> , △-Ni(Dendê) <sub>2</sub> e □-Fe(Dendê) <sub>2</sub> versus tempo.....	<b>33</b>
<b>Tabela 10-</b> Reações de polimerização térmica a 300 °C analisada pela escala Gardner Holdt, utilizando 0,1 % de catalisador e 500 g de óleo de soja de fritura. Θ- Sem Catalisador, △-Ni(Soja) <sub>2</sub> , ◇-Ni(Dendê) <sub>2</sub> , e □-Fe(Dendê) <sub>2</sub> versus tempo.....	<b>34</b>
<b>Tabela 11-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações contendo 0,2, 0,1, 0,04, 0,001 e 0,0002 % .....	<b>35</b>
<b>Tabela 12-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê) <sub>2</sub> com atmosfera de N <sub>2</sub> , com gás de arraste e viscosidade obtida no final da reação.....	<b>36</b>
<b>Tabela 13-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê) <sub>2</sub> com atmosfera de N <sub>2</sub> , gás de arraste e viscosidade obtida no final da reação.....	<b>36</b>

<b>Tabela 14-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê) <sub>2</sub> nas temperaturas de 280, 300 e 310 °C.....	<b>37</b>
<b>Tabela 15-</b> Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Ni(Dendê) <sub>2</sub> com os óleos de soja, residual, milho girassol e canola.....	<b>38</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1-</b> Mecanismo de eliminação de H beta do fragmento glicerol (a) Triacilglicerídeo; (b) ácidos carboxílicos; (c) Intermediário instável; (d) ceteno e (d) acroleína.....	<b>13</b>
<b>Figura 2-</b> Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. a) Equilíbrio ceto-enólico.....	<b>13</b>
<b>Figura 3-</b> Sistema de polimerização térmica. 1) Manta de aquecimento; 2)Reator; 3)Haste de agitação; 4) Controlador de Temperatura; 5)Sistema de atmosfera inerte; 6)Refluxo; 7) Dedo frio; 8) Agitador mecânico; 9)Tampa de vidro.....	<b>20</b>
<b>Figura 4-</b> Termogravimetria (TG) dos catalisadores, a) catalisadores a base de ligantes derivados da gordura de dendê, b) catalisadores a base de ligantes derivados do óleo de soja, c) infravermelho do Ni(Dendê) <sub>2</sub> e do ácido carboxílico de partida.....	<b>25</b>
<b>Figura 5-</b> Infravermelho (FTIR) do Ácido Carboxílico de Dendê e do complexo de Ni(Dendê) <sub>2</sub> .....	<b>26</b>
<b>Figura 6-</b> Viscosidade cinemática (cSt) das reações de 3 h com óleo de soja refinado nas temperaturas de 280 (■), 300 (●) e 310 °C (▲) <i>versus</i> tempo.....	<b>27</b>
<b>Figura 7-</b> ln da viscosidade cinemática (cSt) das reações de 3 h com óleo de soja refinado nas temperaturas de 280 (■), 300 (●) e 310 °C (▲) <i>versus</i> tempo.....	<b>27</b>
<b>Figura 8-</b> Reações a 300 °C, utilizando 0,1 % de catalisador com Fe(Soja) <sub>2</sub> (●), Ni(Soja) <sub>2</sub> (▲), Co(Soja) <sub>2</sub> (▼), Sn(Soja) <sub>2</sub> (◀), Cu(Soja) <sub>2</sub> (▶), Fe(Dendê) <sub>2</sub> (◆), Co(Dendê) <sub>2</sub> (●), Sn(Dendê) <sub>2</sub> (*), Ni(Dendê) <sub>2</sub> (*), Cu(Dendê) <sub>2</sub> (●) e sem catalisador (■). a)Variação da acidez com óleo residual, b) variação com óleo de soja refinado <i>versus</i> tempo.....	<b>32</b>
<b>Figura 9-</b> Reação a 300 °C com óleo de soja refinado (■) e óleo de canola refinado (●). a) Viscosidade cinemática (cSt), b) ln da viscosidade cinemática (cSt) <i>versus</i> tempo...	<b>39</b>
<b>Figura 10-</b> Reações a 300 °C com EM do óleo de soja refinado (■) e EM do óleo de canola refinado (●). Viscosidade cinemática (cSt) <i>versus</i> tempo.....	<b>40</b>
<b>Figura 11-</b> Absorbância de carbonilas do polímero do EM de soja (●), polímero do EM de canola (■), polímero do óleo de canola (▲) e polímero do óleo de soja (▼). a) Absorbância em 1743 cm <sup>-1</sup> (carbonila de éster), b) Absorbância em 1708 cm <sup>-1</sup> (carbonila de ácido carboxílico) <i>versus</i> tempo.....	<b>41</b>

- Figura 12-** Configuração de duplas ligações do polímero do EM de canola (■), EM de soja (●), polímero de canola (▲) e polímero de soja (▼). a) Absorbância em  $3006\text{ cm}^{-1}$  (estiramento =C-H) b) Absorbância em  $722\text{ cm}^{-1}$  (deformação fora do plano de dupla ligação *cis*) *versus* tempo.....42
- Figura 13-** Configuração de duplas ligações do polímero do EM de canola (■), EM de soja (●), polímero de canola (▲) e polímero de soja (▼). a) absorbância em  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) b) absorbância em  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas) e c) absorbância em  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugadas) *versus* tempo.....43
- Figura 14-** Configuração de duplas ligações. a) polímero de óleo de soja, b) polímero de óleo de canola, c) polímero do EM de soja e d) polímero do EM de canola:  $722\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) (■),  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) (▼),  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas) (▲) e  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugada) (●) *versus* tempo.....44
- Figura 15-** Reação a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  com óleo de soja refinado utilizando 0,1 % de catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub> (●) e a reação sem catalisador (■). a) Viscosidade cinemática (cSt), b) ln da viscosidade cinemática (cSt) *versus* tempo.....45
- Figura 16-** Absorbância de carbonilas do polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> (■). a) absorbância em  $1743\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de éster), b) absorbância em  $1708\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de ácido carboxílico) *versus* tempo.....46
- Figura 17-** Configuração de duplas ligações do polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> (■). a) Absorbância em  $3006\text{ cm}^{-1}$  (estiramento =C-H), b) Absorbância em  $722\text{ cm}^{-1}$  (deformação fora do plano de dupla ligação *cis*) *versus* tempo.....47
- Figura 18-** Polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> (■). a) absorbância em  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*), b) absorbância em  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas), c) absorbância em  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugadas) *versus* tempo.....47
- Figura 19-** Configuração de duplas ligações do polímero de óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub>:  $722\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) (■),  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) (▼),  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas) (▲) e  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugadas) (●) *versus* tempo.....48

# **Capítulo 1**

## **Introdução Geral e Objetivos**

## 1. Introdução Geral e Objetivos

A aplicação de óleos e gorduras vegetais ou animais (OGs) em produtos utilizados no dia a dia acompanha toda a evolução da sociedade. A partir do período do renascimento ocidental o uso deste material passou a integrar uma ampla gama de aplicações, passando do uso predominantemente doméstico para fonte de matéria-prima na construção civil, produtos de madeira e siderúrgica e em áreas artísticas. Em contrapartida, o advento da petroquímica no século XX proporcionou a criação de uma série de materiais provenientes do petróleo com características físico-químicas próximas ou melhores aos obtidos com o uso dos OGs, com preços de produção relativamente baixos e com alta escala de produção, deslocando assim os OGs para um papel secundário.

Entretanto, o uso dos OGs retorna a ganhar destaque na sociedade devido a fatores relacionados a conscientização de que o uso de materiais de origem fóssil pode ser a causa das drásticas mudanças climáticas que estão acontecendo atualmente, a possível escassez do petróleo, além da ampla oferta de matéria-prima atual devido a expansão da área cultivada em conjunto com o aumento da produtividade dos cultivos de oleaginosas já estabelecidos.

Os óleos de linhaça, oiticica e tungue são amplamente utilizados industrialmente por possuírem propriedades químicas muito vantajosas para uma série de reações químicas, sendo classificados como óleos nobres com elevado índice de iodo (secativos). Porém, a alta reatividade atribuída a estes óleos sugerem uma baixa estabilidade química e uma maior dificuldade de obtenção e armazenamento. Por isso, óleos com moderados índices de iodo (semi-secativos) surgem como opções por possuírem considerável reatividade, maior estabilidade, ampla oferta no mercado e com um baixo custo de produção. Havendo, entretanto, a necessidade de adição de processos reacionais para aumentar a reatividade do material. Dentre estes processos estão contidos o uso de uma maior temperatura e a adição de catalisadores ao meio reacional para facilitar as reações químicas envolvidas. Nesta classe de óleos semi-secativos podemos citar os óleos de soja, girassol, milho e canola como os principais disponíveis no mercado.

O ramo de tintas tanto para impressão quanto para aplicação no meio artístico são tradicionalmente áreas de ampla aplicação dos óleos secativos como fonte de

matéria-prima. Porém, grande parte da composição das tintas passaram a ser produzidas a partir do petróleo.

A partir dos anos noventa, retomaram-se estudos focados para a aplicação derivados de óleos para a produção de tintas. Em 1992, foi depositada a primeira patente relacionada a produção de uma resina polimérica derivada de óleos secativos e semi-secativos produzida a altas temperaturas para o uso como veículo nas formulações de tintas para impressão offset (jornais e revistas) <sup>[1],[2]</sup>.

Este processo ocorre a temperaturas superiores a 300 °C utilizando óleos secativos e semi-secativos sob atmosfera inerte, gerando reações químicas que até o presente momento não são bem compreendidas. Porém, as evidências sugerem que as reações ocorram através de dois mecanismos reacionais. O mais importante ocorre inicialmente com a isomerização das duplas ligações presentes nos resíduos de ácidos carboxílicos e com posterior reação Diels-Alder, gerando assim um ciclo-hexeno tetra-substituído <sup>3,4</sup>. O mecanismo menos destacado, porém de grande importância para o produto final, está relacionado com processos de pirólise dos óleos, com a formação de uma série de compostos químicos gerados a partir de reações radiculares <sup>[3],[4]</sup>.

O objetivo do trabalho foi contribuir para o melhor entendimento do processo de polimerização térmica, gerando novas informações para a elucidação dos mecanismos reacionais. Propor novas fontes de matéria prima utilizando óleos e gorduras (OGs) e propor catalisadores a base de complexos de metais para a redução do tempo reacional e consequentemente redução da energia gasta para a produção de tintas para impressão.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar e caracterizar complexos usando ligantes carboxilatos derivados de óleos e gorduras com íons de metais divalentes;
- Testar diferentes OGs refinados e óleos residuais como fonte de matéria prima.
- Determinar as atividades catalíticas dos complexos de íons de metais na polimerização térmica utilizando a viscosidade cinemática;
- Determinar as cinéticas de aumento da viscosidade no decorrer da reação utilizando os diferentes óleos e os catalisadores sintetizados;
- Sugerir modificações para o processo reacional descrito na literatura;
- Caracterizar os polímeros obtidos por infravermelho, termogravimetria (TGA), índice de acidez e índice de iodo;
- Determinar o perfil das reações químicas durante e propor mecanismos reacionais;

- Verificar as diferenças nas viscosidades, infravermelho e índice de acidez nas reações utilizando óleos de soja e canola e seus respectivos ésteres metílicos.

# **Capítulo 2**

## **Revisão Bibliográfica**

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Introdução Geral

Os óleos vegetais com grandes concentrações de cadeias de ácidos graxos poli-insaturados tornaram-se importantes a partir do século XV em áreas relacionadas a construção civil, tintas, vernizes e em meios artísticos. Processos de pré-aquecimento e a aplicação de aditivos ao óleo foram de extrema importância para a viabilidade dos materiais formados. Suas aplicações foram difundidas por todo o mundo e acompanharam a evolução científica e tecnológica até o período atual <sup>[5],[6],[7],[8],[9]</sup>.

Outra evolução que ocorreu a partir do século XV foi o desenvolvimento de máquinas capazes de efetuar impressões em grande escala. No século XVIII foi criada a primeira impressora utilizando o processo chamado de litográfico, consistindo em regiões hidrofílicas que interagem com água (polar) e regiões lipofílicas que interagem com a tinta (apolar). A matriz da impressão era geralmente pedra calcária (polar) e o desenho era feito através da gordura (apolar) aplicada sobre a superfície desta matriz, e não através de fendas e sulcos na matriz como os métodos utilizando xilogravura ou na gravura em metal. A impressão offset (fora do plano) foi desenvolvida baseada nas características do processo de impressão litográfico. Porém, a impressão passou a ser realizadas por cilindros em que a matriz não se encontrava em contato com o papel a ser impresso, sendo efetuada por cilindros intermediários com superfícies de borracha devido a melhor eficiência na transferência da tinta para o papel possibilitando assim uma maior tiragem com melhor qualidade do material impresso. Este processo é responsável pela grande parte dos impressos nos jornais e revistas disponíveis atualmente.

As primeiras tintas utilizadas para os processos de impressão litográfica ou offset eram baseadas em uma mistura de goma laca (resina), cera (hidrocarbonetos), sebo (triglicerídeos saturados), além dos pigmentos necessários para atribuir a coloração. A produção das tintas antigas era descentralizada e geralmente eram produzidas nos próprios locais de uso. Com o advento da petroquímica, houve uma centralização e uma padronização da produção, sua composição passou a possuir 60 % de óleo mineral, 20 % de resinas a base de petróleo e 20 % de pigmentos e aditivos. Formando um produto praticamente produzido por fontes não renováveis.

A partir da década de setenta começaram a ser realizados estudos para a substituição das porções relacionadas ao veículo. Inicialmente foram realizados estudos utilizando misturas de gilsonite e tall oil, entretanto, não foram obtidos resultados viáveis tanto na aplicação como financeiramente <sup>[10],[11],[12]</sup>.

Os primeiros estudos relacionados a produção de tintas utilizando óleo de soja datam de 1980. Moynihan *et al* demonstraram ser viável sua aplicação industrial e com valores competitivos para as tintas coloridas. Entretanto, as tintas pretas obtidas de origem petroquímica ainda eram mais vantajosas <sup>[13],[14]</sup>. Nos anos noventa foram buscadas melhorias nos processos reacionais e alternativas de matéria prima para a redução dos preços, sendo depositadas as primeiras patentes utilizando uma série de OGs como possíveis substituintes para o óleo de soja e maiores informações sobre os processos reacionais <sup>[1],[2]</sup>.

Atualmente, a redução do preço das tintas pretas obtidas de OGs pelo processo de polimerização térmica ainda mostra-se como um desafio, sendo necessários estudos adicionais para o melhoramento do material.

A insistência em substituir os produtos de origem petroquímica por produtos a base de OGs se deve também ao fato de que os veículos obtidos possuíam maior resistência ao atrito, viscosidade e adesividade melhores que as obtidas de fontes tradicionais de origem petroquímica. Outras vantagens relatadas foram a maior compatibilidade do material ao negro de fumo e a facilidade de confecção de tintas coloridas devido a coloração extremamente clara dos materiais obtidos a base de OGs. Estes fatores demonstraram a viabilidade do material e a vantagem frente as tintas obtidas das fontes tradicionais, sendo atualmente utilizados em vários meios de informação impressos <sup>[15],[16]</sup>.

## 2.2 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras (OGs) são compostos formados em sua maior parte de triacilglicerídeos constituídos de derivados de ácidos carboxílicos e glicerol através de ligações éster <sup>17</sup>. Normalmente são encontrados na forma de triacilglicerídeos, entretanto podem sofrer hidrólise formando diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ácidos carboxílicos livres. Nos OGs *in natura*, é encontrada uma diversidade de compostos químicos juntamente com os triacilglicerídeos. Dentre eles, podem ser citados os fosfatídeos, matéria graxa, corantes, antioxidantes e substâncias voláteis

como aldeídos, cetonas e terpenos que conferem odores e sabores às vezes indesejados. Nos OGs refinados as concentrações destes contaminantes são reduzidas através de processos de degomagem, desacidificação, clarificação e desodorização para atingir o grau alimentício.

Os derivados de ácidos carboxílicos graxos constituem a maior parte dos triacilglicerídeos, podendo possuir até três diferentes derivados ligados ao fragmento de glicerol, sendo estes os principais responsáveis por atribuir as propriedades físico-químicas aos OGs. Comumente sua composição varia de 14 a 22 carbonos com a presença de até 3 duplas ligações em sua estrutura.

Outros fatores importantes estão relacionados com a isomeria de posição e de configuração das duplas ligações presentes na cadeia do fragmento graxo, podendo estar conjugadas ou separadas por um grupo  $\text{CH}_2$  e podendo ser encontradas nas conformações *cis* (Z) e *trans* (E) <sup>[17]</sup>. Existem também derivados de ácidos carboxílicos que possuem em sua estrutura diferentes tipos de grupos funcionais adicionais, como epóxidos, hidroxilas, grupos furanos e grupos cíclicos <sup>[18]</sup>.

A reatividade dos OGs está relacionada com a presença de insaturações nas cadeias carbônicas, sendo possível enumerar diversos fatores que favorecem a reatividade do material. Entre eles podemos citar: (1) a quantidade de insaturações; (2) a presença de hidrogênios alílicos e bis-alílicos; (3) isomeria de configuração das duplas ligações em *cis* e/ou *trans* (4) e a presença de duplas ligações conjugadas. A escolha da matéria prima para o processo estudado é um fator relevante, pois a reatividade está relacionada com os fatores mencionados, sendo importante a escolha de óleos com cadeias com alta concentração de duplas ligações presentes nos fragmentos ácidos.

Assim, os óleos que possuem em sua composição elevada concentração de ácidos oléicos (C18:1(n9-*cis*)), linolênico (C18:3(n9,12,15-*cis,cis,cis*)), linoléico (C18:2(n9,12-*cis,cis*)) e eleosteárico (C18:3(n9,12,15-*trans,trans-cis*)) tornam-se opções viáveis para processos de produção de materiais poliméricos cujo processo ocorre via reações com participação das duplas ligações.

Uma forma de se medir e classificar os óleos de acordo com a presença das duplas ligações na cadeia é o índice de secatividade. Esta metodologia está baseada nos valores de índice de iodo característico de cada OG a partir da massa de iodo (expressa em gramas) que se adicionam a 100 g de OGs. Com valores superiores a 150 o OG é classificado como secativo, com valores entre 100-150 o material é classificado como semi-secativo e abaixo de 100 é chamado de não secativo <sup>[19]</sup>. Geralmente, é atribuída

uma faixa do índice de iodo para os OGs devido a variações na composição nos ácidos graxos presentes no triacilglicerídeo (ver **Tabela 1**). Estas variações estão relacionadas com fatores agrônômicos, diferentes variedades cultivadas e fatores edafoclimáticos.

**Tabela 1-** Composição dos principais óleos vegetais, índice de iodo e classificação de secatividade.

Óleo	Ácidos Carboxílicos Predominantes <sup>[20]</sup>			Secatividade <sup>[20]</sup>	
	Linolênico*	Linoléico**	Oléico***	Índice de Iodo	Classificação
Linhaça	52-54	17-17,3	20-20,3	170-203	Secativo
Soja	4-11	44-62	19-30	120-141	Semi-Secativo
Girassol	<3	55-75	14-35	110-143	Semi-Secativo
Milho	<2	34-62	24-42	107-135	Semi-Secativo
Canola	5-13	15-30	53-70	110-126	Semi-Secativo
Dendê	<0,5	6,5-15	36-47	50-60	Não-Secativo

\*Formula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> com três insaturações (cis/cis/cis não conjugadas)

\*\*Formula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> com duas insaturações (cis/cis não conjugadas)

\*\*\*Formula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> com uma insaturação (cis)

Os óleos de linhaça, oiticica e tungue são considerados óleos secativos por sua alta concentração de duplas ligações. Propriedade que os tornam relativamente mais reativos com compostos radicalares, ultravioleta e até mesmo com o oxigênio molecular presente no ar. Por estas características são muito utilizados industrialmente. Entretanto, os óleos secativos possuem um alto custo e sua alta reatividade dificulta os processos de obtenção e manuseio <sup>[21],[22],[23],[24],[25]</sup>.

No caso dos óleos semi-secativos, eles surgem como uma opção viável em muitos casos para a substituição dos óleos secativos. As vantagens vão da maior oferta no mercado, maior facilidade de manipulação, baixo custo relativo, e maior estabilidade a decomposição, facilitando assim sua estocagem e maior tempo de prateleira quando comparado com óleos secativos <sup>[26]</sup>.

Entretanto, a maior estabilidade do óleo sugere uma menor reatividade do material, sendo necessário nos processos industriais o uso de catalisadores, de maiores temperaturas ou uso de radiação. Dentre as opções disponíveis, os óleos de girassol, soja, canola, algodão, amendoim e milho se destacam como possíveis fontes de matéria prima (ver **Tabela 1**). Outros óleos menos conhecidos podem ser opções de matéria prima, como por exemplo, o óleo de andiroba, buriti, cumaru, macaúba, e outros resíduos de óleos vegetais com alta concentração de duplas ligações.

Outra opção que surge é o uso de óleos residuais como fonte de matéria prima. Normalmente, possuem uma maior acidez, menor índice de iodo, maior índice de peróxido, uma maior concentração de compostos oxigenados e de baixo peso molecular, altos valores de duplas ligações na configuração *trans*, assim como duplas ligações isomerizadas [26]. Este perfil químico torna o material inviável para consumo humano, porém, pode ser vantajoso para aplicação em áreas não alimentícias, como no caso de tintas.

### 2.3 Polimerização Térmica

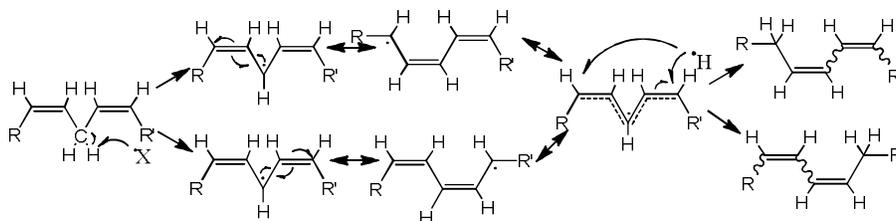
O processo de polimerização térmica ocorre entre 280 e 350 °C com óleos secativos ou semi-secativos que após determinado um período forma um produto com viscosidade [1],[2],[27],[28].

A reação procede com uma maior velocidade utilizando OGs com maiores concentrações de duplas ligações na cadeia carbônica. OGs com alto índice de iodo tendem a polimerizar mais rapidamente. Além disso, foi observado também que as temperaturas de polimerização podem ser reduzidas à medida que se aumenta a quantidade de duplas ligações na cadeia [29].

Outro fato importante relacionado à influência da dupla ligação para a velocidade reacional pode ser observado no trabalho de Sims *et al*, onde, foi observado que o processo de polimerização com óleos não conjugados se comporta como de primeira ordem nos estágios iniciais, e aproxima-se de segunda ordem no decorrer da reação [4]. Com óleos vegetais com duplas ligações conjugadas, a reação se comporta como reação de segunda ordem. Este perfil sugere diferentes mecanismos para ambas as reações [4].

É sugerido que ao utilizar óleos com duplas ligações não conjugadas, ocorre a saída de hidrogênio na forma de radical entre as duas duplas ligações (bis-álílicos). A preferência pela saída deste hidrogênio se deve ao fato de possuir uma baixa energia de ligação ( $313 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), possibilitar a formação de um radical na cadeia estabilizado por ressonância com as duplas ligações laterais. Posteriormente, este radical pode gerar a formação de duplas ligações conjugadas (isomeria de posição) ao reagir novamente com o hidrogênio radical ou outra espécie primária. A formação de duplas ligações conjugadas é favorecida devido a menor energia no sistema quando comparadas com

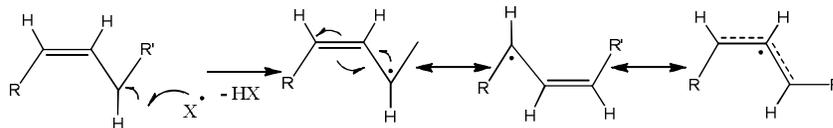
duplas ligações não conjugadas. A formação do isômero pode ser observada no **Esquema 1** <sup>[3],[4]</sup>.



**Esquema 1**

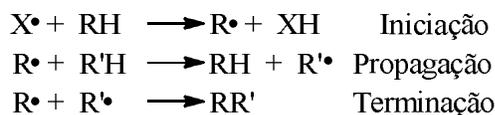
Outra modificação que ocorre nas duplas ligações é a mudança de configuração *cis-trans*. A maioria dos OGs possui duplas ligações na configuração *cis*, que possui uma maior energia quando comparado com a configuração *trans*. A altas temperaturas (aprox. 220 °C) ocorre o processo de isomerização das duplas ligações, passando da configuração *cis* para a *trans* por ser mais estável termodinamicamente <sup>[3],[4]</sup>.

Para cadeias com apenas uma dupla ligação e/ou com duplas ligações conjugadas podem gerar a formação de radicais alílicos após a saída de hidrogênio radical do carbono alfa da dupla ligação (aprox. 355 kJ.mol<sup>-1</sup>) formando uma estrutura de ressonância, conforme o **Esquema 2**.



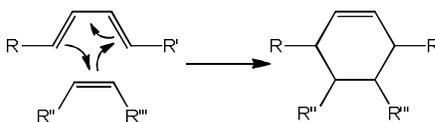
**Esquema 2**

Uma das prováveis rotas reacionais no processo de polimerização térmica ocorre através de reações radiculares, que são formados após a retirada dos hidrogênios bis-alílicos ou alílicos, favorecendo diversas reações radiculares entre as cadeias dos triacilglicerídeos. No **Esquema 3** são mostrados os mecanismos clássicos radiculares (iniciação, propagação e terminação) <sup>[3],[4]</sup>.



**Esquema 3**

Entretanto, a polimerização térmica pode envolver reações de Diels-Alder. Após a mudança de configuração não conjugadas *cis-cis* para a configuração *trans-trans* das duplas conjugadas, o dieno de uma cadeia pode reagir com uma dupla ligação de outra cadeia através da reação Diels-Alder, formando um ciclo-hexenos tetra-substituídos, como demonstrado no **Esquema 4**.



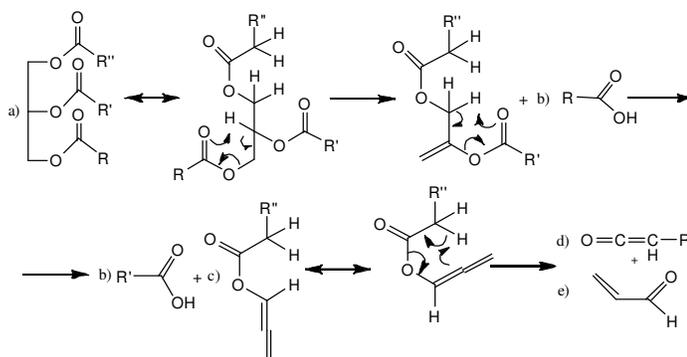
**Esquema 4**

Estudos mais aprofundados sobre os mecanismos químicos e o efeito na cinética da reação de polimerização térmica de óleos secantes foram realizados e descritos por Sims *et al.* que considera a polimerização ocorra por um mecanismo Diels-Alder, mas há indícios para suspeitar que a reação ocorre via processos mais complexos <sup>[3], [4]</sup>. As altas temperaturas necessárias para polimerização sugerem uma ampla gama de possibilidades reacionais devido a alta energia cinética presente nas moléculas. Além disso, as decomposições devido a processos relacionados a pirólise acompanham a polimerização térmica, pois devido a proximidade de decomposição dos triglicerídeos (350 °C) sob atmosfera inerte <sup>[4]</sup>.

O processo de pirólise dos OGs geralmente ocorre rapidamente em temperaturas superiores a 350 °C, entretanto, pode ocorrer em menor escala abaixo desta temperatura. A reação consiste na quebra das cadeias em vários pontos, formando uma mistura de compostos químicos que influenciam as propriedades finais do material. Há uma série de compostos formados durante este processo, como parafinas, olefinas cíclicas ramificadas ou lineares, assim como compostos oxigenados tais como aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis <sup>[30], [31]</sup>. É observada também a formação de compostos cíclicos formados via Diels-Alder e aromáticos devido à desidrogenação das cadeias carbônicas dos cicloalcanos e ciclohexenos.

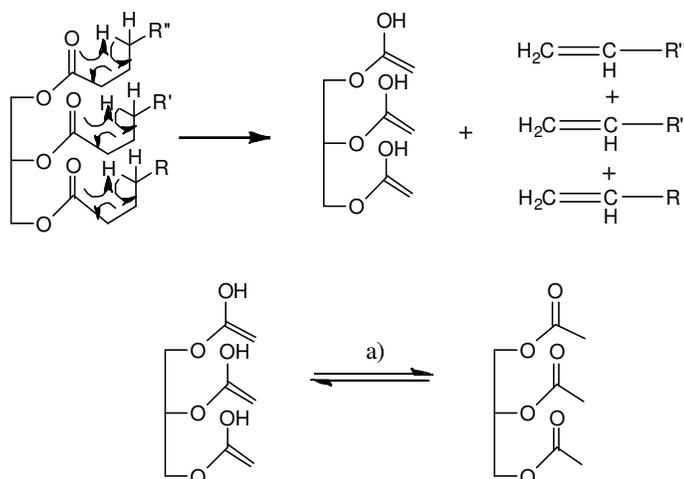
Existem na literatura vários mecanismos reacionais tentando elucidar as reações que ocorrem. Entretanto, dois mecanismos se destacam como os principais do processo de pirólise. O mais aceito consiste na decomposição via eliminação beta do H do fragmento glicerol, produzindo após a decomposição dos triacilglicerídeos em ácidos graxos, cetenos e acroleína. Posteriormente, os ácidos carboxílicos podem se decompor via descarboxilação e descarboxilação, gerando hidrocarbonetos, monóxido ou dióxido

de carbono e água. Os cetenos e a acroleína podem reagir formando novos ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. O mecanismo reacional pode ser observado na **Figura 1** [32],[33].



**Figura 1-** Mecanismo de eliminação de H beta do fragmento glicerol (a) Triacilglicerídeo; (b) ácidos carboxílicos; (c) Intermediário instável; (d) ceteno e (d) acroleína.

Outro mecanismo proposto para o processo de pirólise é a decomposição via eliminação gama, através de um rearranjo via reação da carbonila com o carbono (gama) da cadeia carbônica, gerando um anel estável de seis membros [33]. Posteriormente, há a formação do triacetin estabilizado por um equilíbrio ceteno-enólico e cadeias de hidrocarbonetos insaturados. Porém, este mecanismo é menos aceito por não ter sido encontrado traços nos produtos do triacetin, o que alguns autores explicam pela degradação térmica após a formação do produto [34].



**Figura 2-** Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. a) Equilíbrio ceteno-enólico.

É importante mencionar que como descrito na literatura, os produtos formados na pirólise em altas temperaturas se assemelham aos produzidos no processo de

polimerização térmica, sendo difícil diferenciar a faixa em que começa ocorrer uma determinada reação e deixa de ocorrer outra.

## 2.4 Catalisadores

Os primeiros estudos relacionados a aplicação de catalisadores no processo de polimerização térmica datam da década de trinta do século passado, período que surge os primeiros estudos relacionados à oleoquímica com base da química estrutural moderna. De acordo com a primeira patente depositada, foram testados óleos secativos e semi secativos com a presença de antraquinona como catalisador, obtendo uma redução do tempo de 41 % para atingir viscosidade Z5 (aprox. 9.917 cSt, Gardner Holdt) a uma temperatura de 307 °C <sup>[3]</sup>.

O uso de antraquinona como catalisador pode ser observado em uma série de estudos posteriores. A antraquinona possui a capacidade de sofrer reações redox formando um dí-alcool. Outras propriedades são a relativa solubilidade no meio e a estabilidade do composto orgânico nas altas temperaturas reacionais.

Erthan *et al.* utilizou uma massa de até 5 % de antraquinona, obtendo uma redução de até 50 % do tempo reacional. Entretanto foi observado que a grande porcentagem em massa empregada de catalisador no meio interfere na qualidade do material polimérico, sendo necessária a adição de processos para retirada mesmo do material <sup>[1],[2],[16],[27],[35],[36]</sup>.

Outro estudo relacionado à catálise foi efetuado pela Dainippon Ink. Neste caso, foram testados os óleos de perfla, linhaça, cártamo, soja, algodão, milho, gergelim, e outros na presença de catalisadores de antraquinonas, fenóis (0,01-0,05 %) e iniciadores de polimerização redox. Foram obtidos filmes flexíveis com excelentes qualidades para a aplicação em tintas <sup>[37]</sup>.

Compostos cíclicos aromáticos contendo pelo menos uma fenila e uma carboxila (ex.: difenol-carboxilantraceno) foram sugeridos por Spencer *et al* como catalisadores, sendo capazes de reduzir pela metade do tempo reacional para se atingir viscosidades próximas a Z6 (aprox. 15.080 cSt, Gardner Holdt) <sup>[38]</sup>.

Apesar da alta atividade obtida utilizando compostos orgânicos, novas perspectivas surgiram nas últimas décadas com a proposta do uso de compostos organometálicos como catalisadores.

Geralmente, complexos formados por metais de transição possuem considerável atividade para processos de isomerização de duplas ligações. Os metais presentes no grupo 10 da Tabela Periódica se destacam por complexar com duplas ligações e com intermediários alílicos, favorecendo reações posteriores. São encontrados na literatura relatos da utilização de catalisadores deste grupo para o processo de polimerização de olefinas, como por exemplo, o butadieno <sup>[39],[40],[41]</sup>.

Estudos de isomerização de duplas ligações de óleos vegetais estão relacionados com o processo de hidrogenação de óleos secativos e semi-secativos. São encontrados na literatura vastas aplicações de complexos utilizando ródio, alumínio, rutênio, níquel, paládio e platina. A isomerização de óleos com alta concentração de duplas ligações pode gerar uma série de isômeros com variadas conformações *cis* e *trans*, que pode ser influenciada pela presença de catalisadores seletivos a determinadas conformações <sup>[42],[43]</sup>.

Uma reação em que pode ser utilizado complexo de íons metálicos como catalisadores é a formação de compostos cíclicos via Diels-Alder. Pode-se destacar que o uso de metais de transição para o processo de ciclo-adição [4+2] ocorre através de mecanismo seguindo varias etapas, e não seguem as restrições eletrônicas necessárias que determinam a reação Diels-Alder clássica. Em muitos casos, o uso de complexos metálicos favorece reações que sem eles ocorrem em altas barreiras energéticas, reduzindo assim o tempo e também a temperatura necessária para o início do processo reacional. Estudos utilizando Fe e Ni são normalmente encontrados na literatura como catalisadores de maior atividade para o processo, podendo ser encontrados relatos de Diels Alder clássica [4+2], hetero Diels-Alder e mais recentemente foram reportados os primeiros exemplos de cicloadição envolvendo [5+2] alquenos e vinilciclopropanos <sup>[44],[45],[46]</sup>.

Porém, no processo de polimerização térmica foi encontrado somente um artigo na literatura em que utilizaram catalisadores a base de metais <sup>[29]</sup>. Foram utilizados complexos de cobalto, cálcio e zircônio para tentar reduzir a temperatura de polimerização. Os resultados obtidos demonstraram uma ineficiência dos metais mencionados para o objetivo desejado, entretanto, não foi debatida a influência no aumento da viscosidade promovida pela atividade catalítica. Sendo assim, a aplicação de complexos de metais para o processo de polimerização térmica apresenta-se como uma vasta área de estudo que pode ser explorada.

# **Capítulo 3**

## **Experimental**

### 3. Experimental

#### 3.1 Materials

O estudo foi baseado no uso de óleos refinados de soja, canola, milho, girassol e dendê, todos obtidos de fontes comerciais e utilizados como recebido. Foi utilizado também óleo residual de soja obtido de comércios locais após o uso em processos alimentícios, sendo necessário efetuar um processo de filtração para retirada de materiais sólidos. Foram adquiridos os reagentes  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec),  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec), HCl (Vetec), NaOH (Vetec),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Vetec), Hexano (Vetec), de fontes comerciais e utilizados como recebido.

#### 3.2 Síntese de Ácidos Carboxílicos

Os ácidos graxos foram obtidos pelo processo de saponificação de óleo de soja ou gordura de dendê utilizando hidróxido de sódio, sendo posteriormente adicionado ácido clorídrico para a formação dos correspondentes ácidos graxos. Os ácidos graxos foram lavados com água destilada 3 vezes, dissolvidos em hexano e secos com sulfato de sódio. Finalmente, a mistura foi filtrada e o hexano destilado em evaporador rotatório.

Infravermelho (IV):  $3156 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial R-COOH de dímero);  $2960 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial anti-simétrico  $-\text{CH}_3$ );  $2932 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial anti-simétrico  $-\text{CH}_2$ );  $2865 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial simétrico  $-\text{CH}_3$ ),  $2861 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial simétrico  $\text{CH}_2$ );  $1708 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento de carbonila de ácido carboxílico);  $1468 \text{ cm}^{-1}$  (deformação angular anti-simétrico  $-\text{CH}_3$ ),  $1420 \text{ cm}^{-1}$  (deformação angular O-H e estiramento axial O-C-C);  $1285 \text{ cm}^{-1}$  (deformação O-H e O-C-C anti-simétrico)  $727 \text{ cm}^{-1}$  (Rock de carbono).

#### 3.3 Síntese de Éster Metílico

Os ésteres metílicos foram produzidos pela transesterificação em meio básico do óleo de soja e de canola <sup>[47]</sup>. Neste procedimento, o KOH (10 g, 1 % em relação ao óleo) foi dissolvido em metanol (400 mL) para formar metóxido de potássio. Posteriormente,

o metóxido foi reagido com óleo (1.000 g) por 2 h e a glirerina foi separada num funil de separação. O éster metílico foi lavado várias vezes com água destilada e depois tratada com MgSO<sub>4</sub> anidro e seco sob pressão reduzida. O procedimento foi realizado por duas vezes para o mesmo material para se obter 99% de rendimento em éster metílico. Posteriormente, o éster metílico foi manipulado sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e armazenado no congelador (-22 °C) quando não estava em uso.

Infravermelho (IV): 2960 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial anti-simétrico -CH<sub>3</sub>); 2932 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial anti-simétrico -CH<sub>2</sub>); 2865 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial simétrico -CH<sub>3</sub>), 2861 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial simétrico CH<sub>2</sub>); 1740 cm<sup>-1</sup> (estiramento de carbonila de éster); 1468 cm<sup>-1</sup> (deformação angular anti-simétrico -CH<sub>3</sub>); 727 cm<sup>-1</sup> (Rock de carbono)

### 3.4 Síntese de Catalisadores

Foram sintetizados catalisadores contendo ligantes a base de carboxilatos com diferentes íons metálicos divalentes. Para se sintetizar os catalisadores foram adicionados 0,02 mol de ácido graxo em Becker de 100 ml, 5,54 g para o derivado de soja (277,28 g/mol) e 5,44 g para o derivado de dendê (271,76 g/mol), e 0,025 mol de NaOH (1,0 g). Após 3 h sob aquecimento em banho Maria de água (~70 °C) e agitação magnética. Foi adicionado 0,01 mol de cloreto do metal (**Tabela 2**), Foi adicionado e deixado reagir por mais 2 h, nas mesmas condições. O pH foi mantido próximo a 8 por toda a reação utilizando HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L. O material foi lavado com água e seco em estufa a temperatura aproximada de 110 °C. Posteriormente adicionou-se hexano para a solubilização do complexo, novamente a solução foi lavada com água destilada para a retirada de impurezas e resíduos de reagentes, as fases foram separadas por decantação e o hexano retirado utilizando evaporador rotativo.

**Tabela 2-** Massa dos cloretos utilizados na síntese dos catalisadores correspondente a 0,01 mol.

Cloretos	g/mol	Massa utilizada (g)
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	198,8	1,988
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,9	2,379
MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	197,9	1,979
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	237,7	2,377
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	225,5	2,255
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170,5	1,705

O rendimento de cada síntese foi calculado e analisado o teor de metal. Os dados encontram-se na **Tabela 3**.

**Tabela 3-** Rendimento do processo de síntese e teor de metal dos catalisadores.

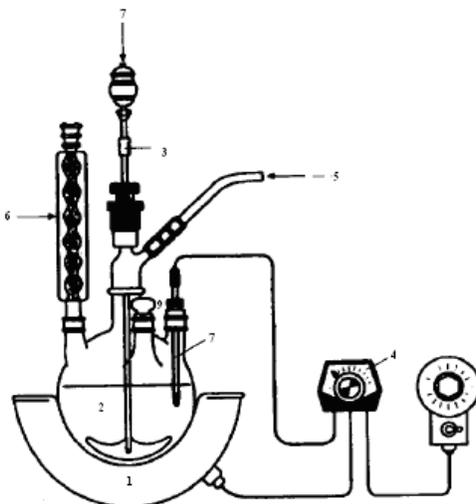
Catalisadores*	Rendimento (%)	Teor de metal (%)
Ni(Dendê) <sub>2</sub>	49	8,74
Ni(Soja) <sub>2</sub>	53	9,15
Co(Dendê) <sub>2</sub>	53	9,23
Co(Soja) <sub>2</sub>	58	11,12
Cu(Dendê) <sub>2</sub>	56	12,11
Cu(Soja) <sub>2</sub>	62	12,48
Fe(Dendê) <sub>2</sub>	32	6,95
Fe(Soja) <sub>2</sub>	40	6,62
Sn(Dendê) <sub>2</sub>	57	19,04
Sn(Soja) <sub>2</sub>	52	19,53

\* Complexos, carboxilatos derivados dos respectivos óleos vegetais.

### 3.5 Sistema Reacional

As reações ocorreram em um reator de vidro de 1 L de volume, com cinco bocas, sendo uma central e as demais nas laterais do balão. Na boca central foi adicionada haste de agitação anexada a um agitador mecânico. Nas bocas laterais foram colocados um dedo frio com termopar para se determinar a temperatura da reação, um sistema com condensador para facilitar o refluxo do material e manter a pressão constante, uma entrada de gás nitrogênio para manter a atmosfera inerte, e outra foi adicionado uma tampa de vidro para a retirada de amostra. A temperatura foi mantida por manta de aquecimento. As amostras foram retiradas com uma pipeta de vidro.

As reações foram divididas em dois blocos, o primeiro foi estudado o aumento da viscosidade por um período de 3 h, sendo retiradas alíquotas a cada 0,5 h a partir de 1 h após o início da reação, o segundo bloco as reações foram acompanhadas por 12 h em que as alíquotas foram retiradas de uma em uma hora.



**Figura 3-** Sistema de polimerização térmica. 1) Manta de aquecimento; 2) Reator; 3) Haste de agitação; 4) Controlador de Temperatura; 5) Sistema de atmosfera inerte; 6) Refluxo; 7) Dedo frio; 8) Agitador mecânico; 9) Tampa de vidro.

### 3.6 Viscosidade Cinemática

Para as análises de viscosidade cinemática foi utilizado o viscosímetro de ubbelohde certificado com banho de viscosidade Herzog modelo HVB-438 à temperatura de 40 °C para a determinação de viscosidade, de acordo com a norma ASTM D445. Foram utilizadas as constantes 0,1039; 0,3086; 0,3135; 1,024, 2,894 e 5,112 inerentes aos viscosímetros utilizados. Foram necessários 25 mL da amostra para preencher o viscosímetro e foi determinado o tempo de escoamento da amostra (em segundos) para volume padrão. De acordo com a norma, é necessário que o tempo de escoamento esteja a acima de 200 s<sup>[48]</sup>. O cálculo da viscosidade pode ser observado na **Equação 1**.

$$\text{Viscosidade (cSt)} = c \cdot t$$

**Equação 1**

Onde:

t = tempo de escoamento da amostra (s)

c = constante do viscosímetro (0,1039; 0,3086; 0,3135; 1,024 e 2,894)

O aumento da viscosidade cinemática traduz a evolução reacional do processo de polimerização térmica. A vantagem desta análise é a obtenção de valores de viscosidade que dão a opção de se calcular alguns valores reacionais, como, por

exemplo, a constante aparente da viscosidade cinemática. As curvas obtidas possuem formato exponencial, sugerindo uma cinética de primeira ordem, que seguem a **Equação 2**.

$$\eta = \exp(e^{k'.t}) \quad \text{Equação 2}$$

As constantes podem ser obtidas traçando um gráfico dos valores de logaritmo neperiano de viscosidade com relação ao tempo, como na **Equação 3**. A constante  $k'$  foi utilizada para se comparar a velocidade a qual a viscosidade aumenta com relação ao tempo de diferentes reações de polimerização, sendo importante para se determinar a atividade de catalisadores e a eficiência das mudanças no sistema reacional.

$$\ln \eta = k'.t \quad \text{Equação 3}$$

### 3.7 Viscosidade de Bolha

Viscosímetros bolha são usados para uma rápida determinação da viscosidade cinemática. O tempo requerido para uma bolha de ar subir é indiretamente proporcional à viscosidade do líquido, quanto mais rápido a bolha sobe, menor a viscosidade. Esta análise é freqüentemente efetuada para amostras com alta viscosidade.

Para o estudo foi utilizado viscosímetro de bolha da marca NYK-Gardner seguindo as normas AOC Method Ka 6-63; ASTM D1131, D1545 e D 1725; e a norma FTMS 141<sup>a</sup> Method 4272. Os resultados foram obtidos preenchendo tubos padrões até a marca exigida com os polímeros a serem analisados, deixando um espaço vazio para a formação posterior da bolha que irá ser deslocada durante a análise. Cada tubo com amostra foi adicionado em um suporte e após estabilizar a temperatura em 25 °C foi virado e o tempo de subida da bolha de ar da amostra foi comparado com o tempo de subida da bolha utilizando os padrões.

### 3.8 Índice de Iodo

O Índice de Iodo (II), que é uma medida direta do número de ligações duplas existentes na amostra, foi determinado pelo método titulométrico de Wijs <sup>[49]</sup>. Foram pesadas 0,5 g de amostra em Erlenmeyer de 500 mL contendo 20 mL de tetracloreto de

carbono. Adicionando 25 mL da solução de Wijs. Após uma agitação cuidadosa foi deixado em repouso por 0,5 h ao abrigo da luz e a temperatura próxima de 25 °C. Posteriormente foi adicionado 20 mL de solução de iodeto de potássio (15 %) e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento de fraca coloração amarela. Ao observar a mudança, foi adicionado 2 mL de solução de amido, continuando a titulação até que a cor azul desapareça. É necessária a determinação do índice de Iodo de uma solução branco para cada grupo de amostras. O índice de Iodo é então calculado pela **Equação 4**.

$$\text{Índice de Iodo} = (B-A) \times f \times 1,27 / p \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

B = n.º de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gastos na titulação do branco.

A = n.º de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação da amostra.

f = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L.

P = n.º de g da amostra.

### 3.9 Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi obtido utilizando 25 mL de solução de iso-propanol:tolueno 1:1 como solvente, solução metanólica de 0,1 mol/L de KOH como titulante, indicador fenolftaleína, e aproximadamente um grama de amostra, de acordo com método AOCS Cd3d63 <sup>[50]</sup>. O Índice de Acidez foi calculado pela **Equação 5**.

$$\text{Índice de Acidez} = [\text{OH}^-] \times V \times 56,1 / g_{\text{amostra}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

[OH<sup>-</sup>] = concentração da solução básica.

V = volume gasto na titulação até o ponto de viragem.

g<sub>amostra</sub> = massa de amostra utilizada na titulação.

56,1 = massa molar da base KOH.

### **3.10 Termogravimetria (TGA)**

Análises térmicas foram feitas utilizando equipamento SHIMADZU DTG-60, com panelas de platina, pressão de 5 kgf/m<sup>2</sup>, vazão de 50 mL/min., atmosfera de nitrogênio, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. até a temperatura de 800 °C.

### **3.11 Infravermelho (IV)**

As análises de infravermelho (FT-IR) foram realizadas em equipamento Shimadzu IR Prestige-21, utilizando célula de ATR (Attenuated Total Reflectance) horizontal 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, analisando a faixa de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, usando um detector DLATGS. A resolução do espectro utilizado foi de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 interferogramas acumulados.

# **Capítulo 4**

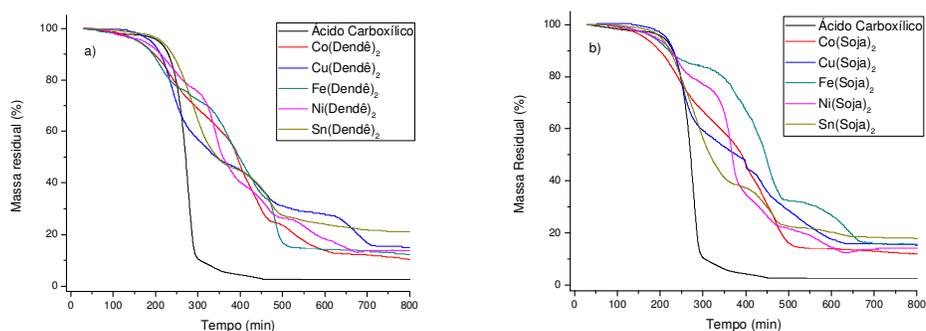
## **Resultados e discussão**

## 4. Resultados e Discussão

Inicialmente, um estudo exploratório foi efetuado para se avaliar a influência da temperatura reacional, da massa do sistema, contaminação por oxigênio e utilizando gás de arraste. A partir dos dados obtidos, foi possível obter uma visão abrangente das possibilidades de modificação no sistema reacional. Posteriormente foram analisados possíveis catalisadores para o processo e estudados parâmetros termo-catalíticos. Na última parte do trabalho foi estudado os mecanismos reacionais relacionados ao processo de polimerização térmica e termo-catalítica. Os resultados desta sequência de experimentos serão apresentados e discutidos a seguir.

### 4.1 Catalisadores

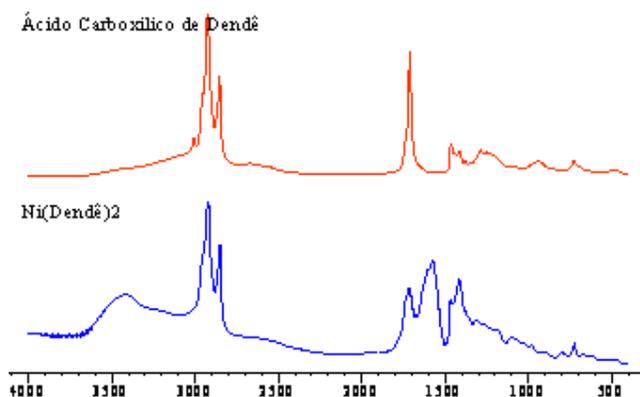
Os dados do TGA demonstram que os ácidos carboxílicos utilizados para síntese se decompõem em uma só etapa, gerando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , água e hidrocarbonetos<sup>18</sup>. Entretanto, foi observado que os complexos formados pelos íons de metais e os carboxilatos formaram um material com um perfil de decomposição diferenciado do ácido carboxílico, decompondo em até três estágios. O primeiro estágio pode estar relacionado com as perdas de  $\text{H}_2\text{O}$  complexada ou adsorvida fisicamente, os demais demonstram a temperatura de decomposição dos ligantes carboxilatos.



**Figura 4-** Termogravimetria (TG) dos catalisadores, a) catalisadores a base de ligantes derivados da gordura de dendê, b) catalisadores a base de ligantes derivados do óleo de soja, c) infravermelho do  $\text{Ni}(\text{Dendê})_2$  e do ácido carboxílico de partida.

Ao se comparar as análises de infravermelho dos catalisadores com os ácidos carboxílicos de partida, foi observado um aumento na absorvância em  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , que

pode estar relacionada com a coordenação de água na estrutura ou adsorvida fisicamente ao catalisador. Pode ser observado também a redução na absorção em  $1708\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de ácido carboxílico) e o aumento de banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada com a carbonila do íon carboxilato coordenado no íon metálico.

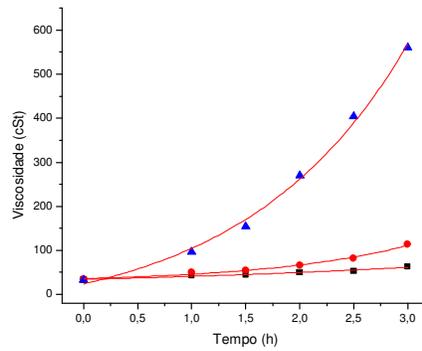


**Figura 5-** Infravermelho (FTIR) do Ácido Carboxílico de Dendê e do complexo de Ni(Dendê)<sub>2</sub>.

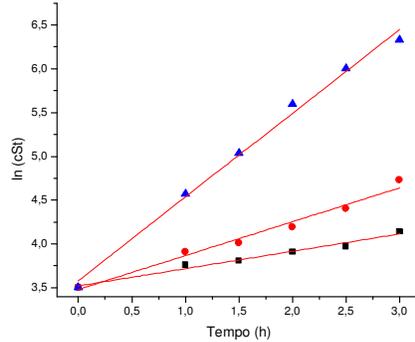
## 4.2 Efeito da Temperatura Reacional

Sabe-se da literatura que a polimerização térmica ocorre geralmente em temperaturas próximas a  $300\text{ °C}$  e que o parâmetro temperatura possui grande influência na velocidade reacional. Inicialmente, foi estudada a velocidade reacional nas temperaturas de  $280, 300$  e  $310\text{ °C}$  [1],[2],[28].

As curvas obtidas da viscosidade com relação ao tempo apresentam um perfil exponencial (**Figura 6**), que ao aplicar a função de logaritmo neperiano nos valores de viscosidade o gráfico passa a possuir um comportamento linear (**Figura 7**). Após o cálculo da equação da reta no gráfico do logaritmo neperiano *versus* tempo, é obtida a constante aparente da viscosidade cinemática ( $k'$ ) de cada reação (**Tabela 4**).



**Figura 6-** Viscosidade cinemática (cSt) das reações de 3 h com óleo de soja refinado nas temperaturas de 280 (■), 300 (●) e 310 °C (▲) *versus* tempo.



**Figura 7-** ln da viscosidade cinemática (cSt) das reações de 3 h com óleo de soja refinado nas temperaturas de 280 (■), 300 (●) e 310 °C (▲) *versus* tempo.

A partir dos valores das constantes aparentes da viscosidade cinemática, pode-se efetuar comparações entre as reações realizadas e inferir algumas propriedades. As constantes obtidas variando a temperatura demonstram que a reação necessita de temperaturas próximas a 300 °C. Foi mantida a temperatura de 300 °C, por ser padrão de estudo encontrado na literatura, facilitando assim a análise comparativa.

**Tabela 4-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações a 280, 300 e 310 °C.\*

Temperatura (C°)	$k' \cdot 10 (h^{-1})$
280	1,97
300	3,86
310	9,55

\*500 g de óleo refinado de soja, reação de 3 h, óleo de soja refinado, sem catalisador e atmosfera de N<sub>2</sub>.

### 4.3 Influência da Massa de Óleo no Sistema Reacional

Para se determinar a influência da massa de óleo, foram realizadas reações contendo 500 e 700 g de óleo nas mesmas condições reacionais. Esta análise comparativa fez-se necessário devido ao uso de 500 g de óleo para as reações de curtos períodos e 700 g para reações longas que necessitavam a retirada de uma grande quantidade de volume alíquotas para análise.

Observou-se que a  $k'$  da reação contendo 700 g de óleo foi superior a reação de 500 g (**Tabela 5**). Este perfil pode ser observado nas demais reações apresentadas no estudo. Provavelmente, a mudança do parâmetro gerou uma diferença no transporte de massa e de calor em todo o sistema reacional, gerando um considerável aumento de viscosidade.

**Tabela 5-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com 500 e 700 g.\*

Massa (g)	$k' \cdot 10 (h^{-1})$
500	3,86
700	7,95

\*Temperatura de 300 °C, tempo de 3 h, óleo de soja refinado, sem catalisador e atmosfera de N<sub>2</sub>.

### 4.4 Efeito da Contaminação com Oxigênio

Para se determinar a influência na viscosidade devido a contaminação com oxigênio presente no ar, foi efetuada uma reação sem a purga inicial de N<sub>2</sub>. O sistema reacional foi preenchido com o óleo de soja refinado e posteriormente aberto para que o ar atmosférico preenchesse todo o volume não ocupado pelo óleo, após a contaminação o sistema foi fechado e a reação pode assim começar. Somente foi feita a purga com N<sub>2</sub> após 1 h de reação, quando o sistema foi aberto para a retirada de alíquota.

Os valores das  $k'$  para a reação com atmosfera passaram de  $3,86 \cdot 10^{-1}$  com N<sub>2</sub> para  $6,77 \cdot 10^{-1} h^{-1}$  com O<sub>2</sub>, gerando um aumento de aproximadamente 75 % da constante ao contaminar o sistema reacional com oxigênio.

**Tabela 6-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Atmosfera de N<sub>2</sub> e contaminada com O<sub>2</sub>.\*

Atmosfera	$k' \cdot 10 (h^{-1})$
N <sub>2</sub>	3,86
Contaminada com O <sub>2</sub>	6,77

\*Temperatura de 300 °C, tempo de 3 h, 500 g de óleo de soja refinado e sem catalisador.

O O<sub>2</sub> pode estar atuando como iniciador das reações radicalares de abstração dos hidrogênios alílicos ou bis-alílicos, pode atuar também nas demais reações radicalares. Pode ser possível a formação de ligações inter cruzadas entre os triacilglicerídeos através de pontes de peróxidos e de hidroperóxidos, aumentando consideravelmente. Há nesse processo o aumento da formação de compostos oxigenados de baixo peso molecular como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que aumentam a viscosidade devido a ligações de hidrogênio e outras forças de Van der Waals <sup>[51],[52]</sup>.

Este perfil de maior atividade quando em presença de compostos oxigenados também pode ser observado quando se utilizam óleos residuais que foram previamente utilizados em processos de fritura em contato com o oxigênio do ar <sup>[26]</sup>. O perfil das reações contendo óleos residuais será detalhadamente estudado nos itens posteriores.

#### 4.5 Reação com Gás de Arraste

Foi estuda a influência dos compostos voláteis formados durante o processo de polimerização térmica utilizando OGs na viscosidade final do produto. Para isso, foi utilizado fluxo de nitrogênio (gás de arraste) constante durante todo o período reacional para retirada dos voláteis por arraste, diferentemente do proposto na literatura, que sugere somente uma atmosfera de nitrogênio e um fluxo somente no período de retirada da alíquota. Nas reações envolvendo gás de arraste, foi adicionado um cotovelo no reator e na outra ponta um condensador na posição horizontal para a retirada dos voláteis.

Como proposto inicialmente, o fluxo foi ajustado para que houvesse um arraste satisfatório dos voláteis. Após definir um fluxo padrão, foi mantido para todas as reações que necessitavam do gás de arraste, sendo possível efetuar uma análise comparativa entre as reações feitas com este procedimento.

Para avaliar as  $k'$  reacionais, foram realizadas reações contendo o gás de arraste e com atmosfera de N<sub>2</sub> utilizando óleo de soja refinado e óleo residual (**Tabela 7**). Observou-se que a viscosidade foi 3 vezes maior para ambos os óleos após 3 h de reação utilizando o gás de arraste quando comparado com a atmosfera de N<sub>2</sub>.

Pode ser observado, também, que o óleo residual possui maior constante para os dois sistemas reacionais, demonstrando que o óleo torna-se mais ativo nos tempos iniciais que o refinado.

**Tabela 7**-Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Atmosfera de N<sub>2</sub> e com gás de arraste com os óleos de soja refinado e residual.

	Óleo de Soja Refinado (k'.10 h <sup>-1</sup> )	Óleo Residual (k'.10 h <sup>-1</sup> )
Atmosfera de N <sub>2</sub>	3,86	5,18
Gás de arraste	8,67	9,67

Temperatura de 300 °C, tempo de 3 h, 500 g de óleo e sem catalisador.

Os dados demonstram que os compostos arrastados pelo fluxo de gás podem estar atuando como solventes ou estar competindo nas reações com as demais moléculas de alto peso molecular, gerando assim, polímeros com menores pesos moleculares e consequentemente menor viscosidade.

#### 4.6 Estudo das Reações com Catalisadores por 3 h

Para se determinar a atividade dos catalisadores foram realizadas reações em 3 h utilizando 500 g de óleo refinado de soja e óleo residual, a uma temperatura de 300 °C. Foram testados os catalisadores de Fe(Dendê)<sub>2</sub>, Fe(Soja)<sub>2</sub>, Ni(Dendê)<sub>2</sub>, Ni(Soja)<sub>2</sub>, Co(Dendê)<sub>2</sub>, Co(Soja)<sub>2</sub>, Sn(Dendê)<sub>2</sub>, Sn(Soja)<sub>2</sub>, Cu(Dendê)<sub>2</sub> e Cu(Soja)<sub>2</sub>.

As constantes aparentes da viscosidade para cada reação são encontradas na **Tabela 8**. A partir da comparação das k' das reações com catalisador e da reação sem catalisador ( $k'_{(cat)}/k'_{(sem\ cat.)}$ ), foi determinada a atividade para cada catalisador estudado.

A partir dos resultados mostrados na **Tabela 8**, é possível verificar que o tipo de íon metálico que forma o catalisador é fundamental para o entendimento dos dados e exercem certa influência no k'.

Ao efetuar a comparação entre os resultados com o teor de metal de cada catalisador, pode-se concluir que os resultados possuem uma maior influência da natureza do íon do metal que do ligante.

A pouca diferença entre os ligantes e a decomposição na temperatura reacional observada to TG, gerou uma baixa influência nos k' das reações. Pode-se salientar que provavelmente esteja ocorrendo a formação *in situ* do catalisador a partir da redução dos íons metálicos.

Inicialmente é importante observar que a constante aparente da viscosidade da reação sem catalisador com óleo residual é aproximadamente 34 % maior do que a constante obtida na reação sem catalisador com óleo de soja refinado. Este fator pode ser explicado devido as alterações químicas sofridas por este óleo ao ser utilizado

previamente a altas temperaturas, podendo ter sofrido reações para a formação de ligações inter-cruzadas ao reagir com o oxigênio presente na atmosfera, que ao ser utilizado na reação pode ter ocorrido copolimerização (térmica e oxidativa) e também isomerização de duplas.

**Tabela 8-** Constante aparente de velocidade obtida para reações sem catalisador e com catalisador; relação entre a  $k'$  (Cat) e  $k'$  (s Cat.); redução de tempo reacional em %.\*

Óleo Refinado	$k' \cdot 10$ ( $h^{-1}$ )	$k'_{(Cat.)} / k'_{(s\ Cat.)}$	Redução do Tempo (%)**	Óleo Residual	$k' \cdot 10$ ( $h^{-1}$ )	$k' / k'_{(s\ Cat.)}$	Redução do Tempo (%)**
Sem Catalisador	3,86	1,00	-	Sem Catalisador	5,18	1,00	-
Fe(Soja) <sub>2</sub>	7,32	1,90	34	Fe(Soja) <sub>2</sub>	5,95	1,15	14
Ni(Soja) <sub>2</sub>	8,61	2,23	54	Ni(Soja) <sub>2</sub>	6,69	1,29	19
Co(Soja) <sub>2</sub>	7,85	2,03	36	Co(Soja) <sub>2</sub>	5,79	1,12	12
Sn(Soja) <sub>2</sub>	8,22	2,13	48	Sn(Soja) <sub>2</sub>	6,34	1,22	13
Cu(Soja) <sub>2</sub>	8,10	2,10	47	Cu(Soja) <sub>2</sub>	5,66	1,09	10
Fe(Dendê) <sub>2</sub>	8,83	2,29	36	Fe(Dendê) <sub>2</sub>	7,21	1,39	20
Ni(Dendê) <sub>2</sub>	8,71	2,26	53	Ni(Dendê) <sub>2</sub>	6,77	1,31	19
Co(Dendê) <sub>2</sub>	6,95	1,80	37	Co(Dendê) <sub>2</sub>	5,85	1,13	10
Sn(Dendê) <sub>2</sub>	6,35	1,65	36	Sn(Dendê) <sub>2</sub>	5,73	1,11	7
Cu(Dendê) <sub>2</sub>	9,26	2,40	50	Cu(Dendê) <sub>2</sub>	5,92	1,14	9

\*Temperatura de 300 °C, tempo de 3 h, 500 g de óleo, atmosfera de N<sub>2</sub> e 0,1 % de catalisador.

\*\*Redução do tempo com relação a viscosidade obtida em 3 h da reação sem catalisador.

Os catalisadores de Co são importantes catalisadores para o processo de polimerização oxidativa, facilitando a decomposição de hidroperóxidos formados após a reação dos óleos insaturados com oxigênio. Pode atuar também no processo de polimerização propriamente dita, em que há a formação das ligações entre as cadeias e consequente aumento de viscosidade<sup>[53]</sup>. Este perfil catalítico é importante, pois ao se utilizar óleo residual a atividade dos catalisadores de cobalto encontra-se em posições intermediárias quando comparados com os demais centros metálicos, no caso do óleo de soja refinado, a atividade é a pior dentre os estudados. Assim, o cobalto demonstra ser ativo para processos em que conciliam as reações de polimerização térmica e polimerização com o uso de oxigênio.

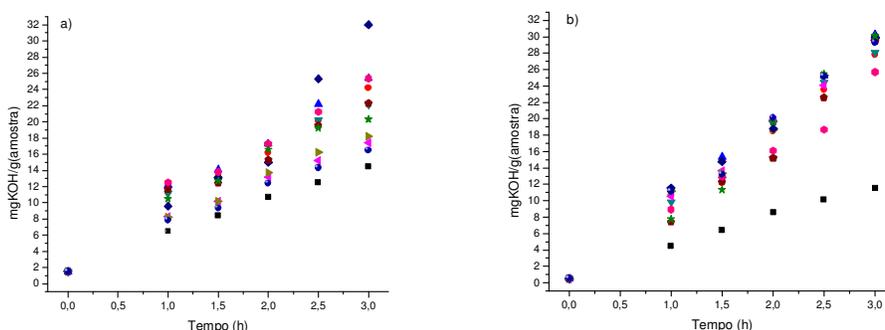
Os complexos metálicos de Ni e Fe são excelentes catalisadores para a isomerização e reações Diels Alder. Este perfil está relacionado com a alta afinidade com o carbono, geometria de coordenação favorável para a interação com os ligantes, afinidade com diferentes grupos funcionais e eletrofilicidade favorável para a modificação dos ligantes. Entretanto, são encontrados relatos que indicam o estado de oxidação zero como os responsáveis por boa parte da catálise, pois sofrem inicialmente

uma adição oxidativa ao reagir com os reagentes. Após ocorrerem rearranjos ou processos de inserção, os produtos são formados e o centro catalítico é reconstituído.

A possibilidade de reações redox no sistema, com a decomposição dos ligantes e formação de um pó fino insolúvel em solventes orgânicos sugerem que os íons são reduzidos para espécies com estado de oxidação zero. Entretanto, não se pode concluir a respeito de que a reação possa ser catalisada por espécies com estado de oxidação 0 ou II.

Os óleos residuais possuem uma quantidade considerável de compostos oxigenados e que óxidos e hidróxidos metálicos possuem alta estabilidade térmica de reações redox. Ao adicioná-los no meio reacional, podem estar dificultando o processo de redução dos íons, gerando uma menor concentração de centros ativos e assim reduzindo a atividade dos catalisadores.

O índice de acidez foi também observado durante a reação de polimerização (**Figura 8**). Inicialmente, foi observado um maior valor para o óleo residual em comparação ao refinado, característica esperada devido ao pré-aquecimento e a formação de ácidos graxos livres durante o processo de fritura. Pode ser observado que o incremento da acidez esta relacionado com o aumento do tempo de polimerização. Dentre os resultados obtidos nas reações utilizando os complexos de íons de metais, os mais ativos foram os que obtiveram um maior aumento no Índice de Acidez, sendo um indício de que os ácidos carboxílicos formados podem estar auxiliando no aumento da acidez do polímero. Outra constatação importante é que os catalisadores estão atuando na eliminação beta, pois geraram um maior aumento de produtos quando comparados as reações sem catalisadores.



**Figura 8-** Reações a 300 °C, utilizando 0,1 % de catalisador com Ni(Soja)<sub>2</sub> (▲), Fe(Soja)<sub>2</sub> (●), Co(Soja)<sub>2</sub> (▼), Sn(Soja)<sub>2</sub> (◀), Cu(Soja)<sub>2</sub> (▶), Fe(Dendê)<sub>2</sub> (◆), Co(Dendê)<sub>2</sub> (◐), Sn(Dendê)<sub>2</sub> (\*), Ni(Dendê)<sub>2</sub> (\*), Cu(Dendê)<sub>2</sub> (●) e sem catalisador (■). a)Variação da acidez com óleo residual, b) variação com óleo de soja refinado *versus* tempo.

#### 4.7 Estudo das Reações com Catalisadores por 12 h

Os catalisadores mais ativos foram testados e analisados por um período de 12 h para acompanhar o aumento da viscosidade em maiores períodos de tempo. Para isso, foi utilizada uma massa de 700 g do óleo sob atmosfera de N<sub>2</sub> com alíquotas sendo retiradas de hora em hora utilizando 0,1 % de catalisador. Na **Tabela 9** são observados os resultados das reações com óleo refinado por doze horas utilizando os catalisadores de Cu(Dendê)<sub>2</sub>, Ni(Dendê)<sub>2</sub>, Fe(Dendê)<sub>2</sub>, Ni(soja)<sub>2</sub> e a reação sem catalisador.

As reações com os catalisadores de Cu(Dendê)<sub>2</sub>, Ni(Dendê)<sub>2</sub>, Fe(Dendê)<sub>2</sub> e Ni(soja)<sub>2</sub> demonstraram atividades catalíticas próximas. Reduzindo o tempo em aproximadamente 50 % para se atingir a viscosidade intermediária entre os padrões de viscosímetro de bolha Gardner Z2-Z3 (4.056-4.840 cSt) ao se comparar com a reação sem catalisador.

**Tabela 9-** Reações de polimerização térmica a 300 °C analisada com padrões Gardner Holdt, com 0,1 % em massa de catalisador e 500 g de óleo de soja refinado. Θ- Sem Catalisador, ◇-Ni(Soja)<sub>2</sub>, •- Cu(Dendê)<sub>2</sub>, Δ-Ni(Dendê)<sub>2</sub> e Π-Fe(Dendê)<sub>2</sub> versus tempo.

Amostra	U	V	W	X	Y	Z	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
1												
2												
3			◇	•ΔΠ								
4				•◇Δ	Π							
5					•◇	ΔΠ						
6		Θ				◇		• Δ Π				
7					Θ			◇		•Δ	Π	
8						Θ					◇	•Δ Π
9						Θ						◇
10							Θ					
11								Θ				
12									Θ			

Nas reações contendo óleo residual (**Tabela 10**), o uso do catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> apresentou maior rendimento em relação à sem catalisador. Foi obtida uma redução de tempo em aproximadamente 4 h para se atingir uma viscosidade entre os padrões de viscosidade Gardner Z-Z1 (2.289-2.909 cSt). Os catalisadores de Fe(Dendê)<sub>2</sub>

e Ni(Soja)<sub>2</sub> atingiram uma redução de tempo quando comparado a reação sem catalisador de aproximadamente 3 h.

**Tabela 10-** Reações de polimerização térmica a 300 °C analisada pela escala Gardner Holdt, utilizando 0,1 % de catalisador e 500 g de óleo de soja de fritura. ⊖- Sem Catalisador, ◇-Ni(Soja)<sub>2</sub>, △-Ni(Dendê)<sub>2</sub>, e Π-Fe(Dendê)<sub>2</sub> versus tempo.

Amostra	U	V	W	X	Y	Z	Z1	Z2	
1									
2									
3		△							
4		◇Π		△					
5			◇ Π		△				
6	⊖			◇	Π	△			
7			⊖		◇	Π	△		
8				⊖		◇	Π	△	
9					⊖		◇Π	△	
10						⊖	Π	△	
11						⊖	◇	Π△	
12						⊖	◇	Π	△

Pode ser observado que as reações utilizando óleo de fritura possuem um aumento maior de viscosidade nos períodos iniciais da reação, porém atingem viscosidades inferiores quando os resultados são comparados com os obtidos com óleo refinado em longos períodos de tempo. Assim, parece que a presença dos triacilglicerídeos oxidados, ou a presença de uma maior quantidade inicial de ácidos carboxílicos auxiliam no aumento da viscosidade em curtos períodos, entretanto podem reduzir a possibilidade de reações de polimerização em longos períodos de tempo.

#### 4.8 Variação da Massa do Catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub>

Após a obtenção dos resultados de atividade tanto para 3 h de reação como em 12 h, foi escolhido o Ni<sup>2+</sup> como íon de metal para um estudo mais aprofundado por possuir melhores rendimentos reacionais e um rendimento satisfatório para o processo de síntese proposto. Foi escolhido o catalisador utilizando os carboxilatos derivados do óleo de dendê por possuir maior teor de metal. Foram estudadas reações utilizando 0,2;

0,1; 0,04; 0,001 e 0,0002 % em massa de catalisador no sistema reacional. As  $k'$  das reações podem ser observadas na **Tabela 11**.

**Tabela 11**- Constante aparente da viscosidade cinemática das reações contendo 0,2, 0,1, 0,04, 0,001 e 0,0002 %.

Variação de Catalisador (%)	$k' \cdot 10$ ( $h^{-1}$ )
0,2	8,71
0,1	8,80
0,04	8,36
0,001	7,32
0,0002	6,80

\*Temperatura de 300 °C, tempo de 3 h, 500 g de óleo, atmosfera de  $N_2$ .

Os resultados demonstram que nas concentrações de 0,2; 0,1 e 0,04 praticamente não houve alteração nas constantes das reações. Este resultado indica que há uma saturação de íons no meio reacional e que a atividade passa a não ser influenciada com o acréscimo de catalisadores. Para as concentrações de 0,001 e 0,0002 % houve considerável redução na atividade quando comparado com as reações com maior quantidade de catalisador.

#### 4.9 Reação com Gás de Arraste e Catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub>

Foram realizadas reações utilizando catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> com atmosfera de  $N_2$  e com fluxo de arraste empregando óleo de soja refinado. Os resultados das constantes podem ser observados na **Tabela 12**. Foi observado um aumento considerável na viscosidade, chegando a aproximadamente 16.000 cSt no final de 2,5 h de reação com o gás de arraste na presença de catalisador. As amostras obtidas utilizando gás de arraste foram analisadas utilizando o viscosímetro de bolha Gardner. A alíquota de 1,5 h obteve viscosidade entre X-Y (1.200-1.737), sendo que a amostra de 1 h não atingiu a viscosidade mínima do padrão U (665 cSt) e as amostras de 2 h e 2,5 h atingiram viscosidades superiores ao padrão Z6 (15.080 cSt), valor máximo disponível para esta técnica.

Os valores obtidos utilizando o sistema com o catalisador, óleo de soja refinado, e gás de arraste demonstrou uma alta atividade catalítica com a formação de um polímero com alta viscosidade em um curto período de tempo.

**Tabela 12-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê)<sub>2</sub> com atmosfera de N<sub>2</sub>, com gás de arraste e viscosidade obtida no final da reação.\*

	Atmosfera de N <sub>2</sub>		Gás de Arraste	
	k'.10 (h <sup>-1</sup> )	Vis. Final	k'.10 (h <sup>-1</sup> )	Vis. Final
S. Cat.	3,86	113**	8,67	424**
Ni(Dendê) <sub>2</sub>	8,71	455**	25,4	16.162***

\* Temperatura de 300 °C, 500 g de óleo refinado de soja, 0,1 % de catalisador.

\*\* Viscosidade (cSt) obtida após 3 h de reação.

\*\*\*Viscosidade (cSt) obtida após 2,5 h de reação.

Ao testar o gás de arraste utilizando catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> e óleo residual, foi obtida uma constante aparente de viscosidade de  $23,8 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ , valor muito próximo do obtido utilizando óleo refinado de soja, assim como valores de viscosidade cinemáticas após 2,5 h (13.909 cSt). As amostras das reações com óleo residual também foram analisadas com o viscosímetro de bolha Gardner, sendo obtida uma viscosidade entre os padrões Z-Z1 (2.289-2.909 cSt) para a alíquota de 1,5 h e entre Z5-Z6 (9.917-15.080 cSt) para a alíquota de 2 h. A alíquota de 1 h não atingiu a viscosidade mínima para o padrão inicial U (665 cSt) e a amostra de 2,5 h atingiu um valor superior ao padrão limite de Z6 (15.080) disponível para o estudo.

**Tabela 13-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê)<sub>2</sub> com atmosfera de N<sub>2</sub>, gás de arraste e viscosidade obtida no final da reação.\*

	Atmosfera de N <sub>2</sub>		Gás de Arraste	
	k'.10 (h <sup>-1</sup> )	Vis. Final	k'.10 (h <sup>-1</sup> )	Vis. Final
S. Cat.	5,18	195**	9,67	701**
Ni(Dendê) <sub>2</sub>	6,77	317**	23,8	13.909***

\* Temperatura de 300 °C, 500 g de óleo residual, 0,1 % de catalisador.

\*\* Viscosidade (cSt) obtida após 3 h de reação.

\*\*\*Viscosidade (cSt) obtida após 2,5 h de reação.

A diferença de aproximadamente  $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  entre as constantes do óleo refinado e o residual com catalisador gerou um produto final de 16.162 cSt para o óleo refinado e 13.909 cSt para o residual. Entretanto, o comportamento de ambos os óleos foi semelhante e a diferença pode estar relacionada a pequenas variações no ambiente químico. Podendo considerar ambos como matéria-prima com as mesmas características reacionais.

Ao analisar os resultados das análises por viscosidade de bolha, foi observado que a reação contendo óleo de soja refinado, catalisador e gás de arraste proporcionou

uma redução do tempo para uma viscosidade na faixa de X-Y (1.200-1.737 cSt) de aproximadamente 62 % do tempo reacional. Para faixas padrões a cima de Z6 (15.080 cSt) foi obtida uma redução de 77 %.

No caso do óleo residual, o uso de catalisador e gás de arraste reduziu o tempo em aproximadamente 87 % para a faixa de padrão Z-Z1 (2.289-2.909 cSt) quando comparado com os resultados obtidos da reação sem catalisador e atmosfera inerte. Quando comparado com a reação utilizando Ni(Dendê)<sub>2</sub> e atmosfera inerte, obteve-se uma redução de tempo de 81 % para a faixa padrão Z-Z1 (2.289-2.909 cSt).

Posteriormente ao estudo de viscosidade, as amostras foram analisadas através do índice de acidez. A acidez utilizando os dois óleos e catalisador a base de Ni em atmosfera inerte obteve valores próximos a 35 mgKOH/g<sub>amostra</sub>, entretanto, com o uso de gás de arraste a acidez de todos os óleos com e sem catalisador foram próximos a 20 mgKOH/g<sub>amostra</sub>. Demonstrando a eficiência do gás de arraste em reduzir a acidez final do produto, principalmente ao se utilizar catalisador.

#### 4.10 Variação da Temperatura com Catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub>

Para abranger melhor o estudo reacional, foi avaliada a atividade catalítica do Ni(Dendê)<sub>2</sub> nas temperaturas de 280, 300 e 310 °C. As constantes de viscosidade podem ser observadas na **Tabela 14**.

**Tabela 14-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações sem catalisador e com Ni(Dendê)<sub>2</sub> nas temperaturas de 280, 300 e 310 °C.

Temperatura (C°)	k'.10 (h <sup>-1</sup> )	k'.10 (h <sup>-1</sup> )**
280	1,97	6,83
300	3,86	25,4
310	9,55	38,8

\* Tempo de 3 h, 500 g de óleo refinado de soja, atmosfera de N<sub>2</sub>.

\*\* Tempo de 3 h, 500 g de óleo refinado de soja, gás de arraste.

Assim como as reações sem catalisador, as utilizando Ni(Dendê)<sub>2</sub> apresentaram uma alta k' nas reações com maior temperatura reacional. Demonstrando novamente que velocidade de reação aumenta com a temperatura.

Na reação utilizando o catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> a 310 °C, a viscosidade de bolha para a amostra de uma hora encontrou-se na faixa de Z-Z1 (2.289-2.909 cSt). Ao observar que a reação padrão sem catalisador a 300 °C obteve esta viscosidade no

tempo de nove horas, pode-se concluir que a redução de tempo foi de aproximadamente 90 % do tempo reacional. Outro fator importante a ser mencionado é que somente houve a possibilidade de análise pelo viscosímetro de ubbelohde a amostra de 1 h, já que a amostra de uma hora e meia obteve uma viscosidade que impossibilitou a medição.

#### 4.11 Variação dos Óleos com Catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub>

Foram escolhidos quatro óleos refinados, sendo eles o óleo de soja, milho, girassol e canola, assim como o óleo residual, para se avaliar a influência do catalisador de Ni com o gás de arraste a temperatura de 300 °C.

Ao contrário do que se observa na literatura, foi observado que o óleo de girassol obteve um rendimento inferior aos óleos de soja e milho. Sugerindo que diferentes composições do mesmo óleo podem gerar diferentes resultados. Entretanto, pode ser observado aumento de viscosidade para todos os óleos estudados.

**Tabela 15-** Constante aparente da viscosidade cinemática das reações com Ni(Dendê)<sub>2</sub> com os óleos de soja, residual, milho girassol e canola.

Óleo	k'.10 (h <sup>-1</sup> )
Soja	25,4
Residual	23,8
Milho	16,3
Girassol	13,4
Canola	6,39

\* Tempo de 3 h, 500 g de óleo, atmosfera de N<sub>2</sub>, 0,1 % de catalisador.

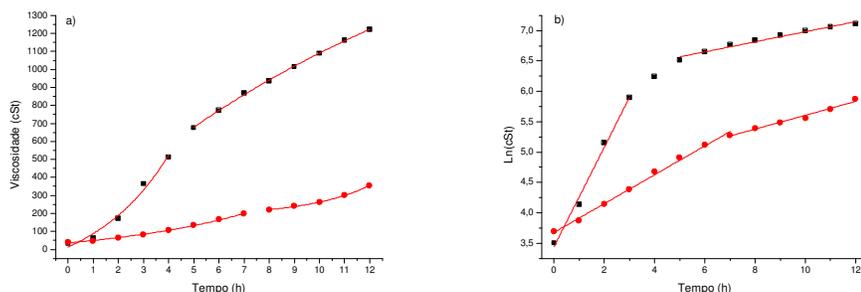
#### 4.12 Estudo do Mecanismo Reacional

Para tentar compreender o mecanismo reacional que ocorre no processo de polimerização térmica, foram escolhidos os óleos de canola e de soja para um estudo mais detalhado. A diferença entre ambos está relacionada com a composição dos ácidos graxos presentes em suas estruturas. O óleo de soja possui aproximadamente 54 % de ácido linoléico com duas duplas ligações, 28 % de ácido oleico com uma dupla ligação. O óleo de canola possui 15 % de ácido linoleico e 53 % de ácido oleico. Ambos sendo classificados como semissecativos.

A maior quantidade de hidrogênios bis-álílicos no óleo de soja favorece a abstração dos hidrogênios e conseqüentemente as reações via Diels-Alder e radicalar, porém, o óleo de canola possui em sua composição uma grande quantidade de ácido oleico, impossibilitando reações via Diels-Alder, mas sendo possível observar as demais reações que ocorrem paralelamente. A variação de viscosidade que acompanha o processo de polimerização térmica por doze horas de ambos os óleos pode ser observado na **Figura 9**.

A polimerização dos óleos de soja e canola refinados por 12 h apresentaram comportamento de primeira ordem nos momentos iniciais da reação. Porém, entre 5 e 6 h de reação, respectivamente, surge uma inflexão na curva que sugere uma redução na velocidade de polimerização.

Assim, os dados obtidos com os óleos estudados permitem a separação da reação em duas etapas, cada uma com uma determinada constante aparente de viscosidade cinemática.

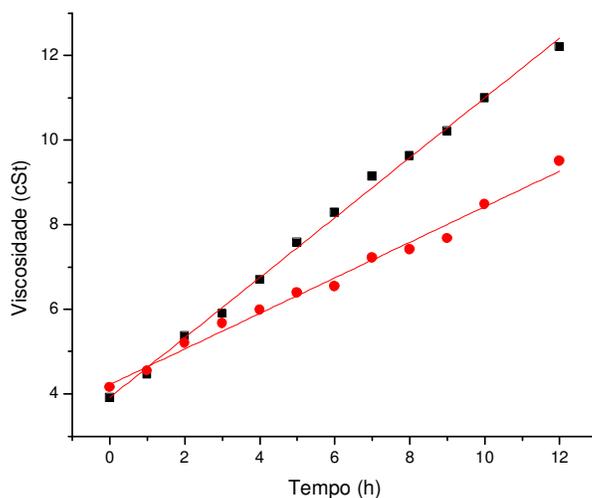


**Figura 9-** Reação a 300 °C com óleo de soja refinado (■) e óleo de canola refinado (●). a) Viscosidade cinemática (cSt), b)  $\ln$  da viscosidade cinemática (cSt) *versus* tempo.

A primeira etapa da reação com óleo de soja ocorre entre 0 e 5 h. A constante obtida na primeira etapa é de aproximadamente  $8,18 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ , sendo a segunda de  $0,82 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Assim, os resultados sugerem que a primeira etapa é aproximadamente dez vezes mais rápida que a segunda etapa da reação. As constantes obtidas na reação com óleo de canola são para a primeira etapa  $2,45 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  e para a segunda etapa  $1,18 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ , com a etapa inicial aproximadamente duas vezes mais rápida que a última etapa.

As diferentes constantes com relação ao tempo sugerem uma mudança na composição material, com diferentes reações químicas ocorrendo em cada etapa, podendo estar relacionadas com a composição de duplas ligações presentes no material.

Para se obter melhor esclarecimento do processo, avaliou-se a influência do fragmento glicerol e da concentração de duplas ligações nas cadeias. Para tanto, foram efetuadas duas reações utilizando os EM dos ácidos graxos com origem no óleo de soja e no óleo de canola. Os EMs foram obtidos através do processo de transesterificação básica com metanol. Da mesma forma que com óleos, as reações procederam por um período de 12 h e as alíquotas foram retiradas de uma em uma hora. O perfil das viscosidades pode ser observado na **Figura 10**.



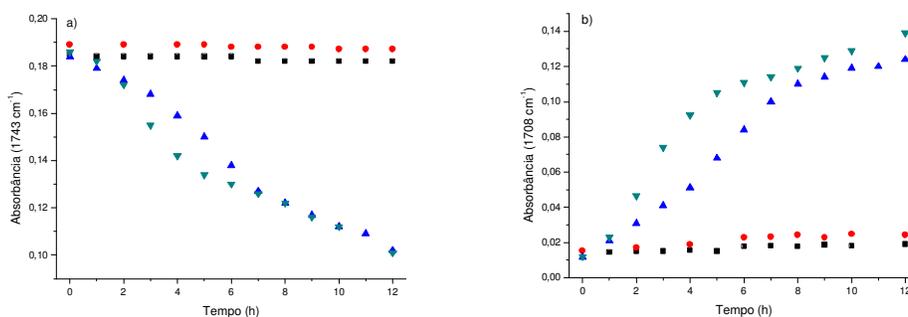
**Figura 10-** Reações a 300 °C com EM do óleo de soja refinado (■) e EM do óleo de canola refinado (●). Viscosidade cinemática (cSt) *versus* tempo.

Os dados obtidos sugerem que o aumento da viscosidade da polimerização apresenta um comportamento linear para ambos os EM, muito diferente do comportamento exponencial obtido com os óleos. Não foi observado um aumento inicial drástico na viscosidade nem duas etapas como observadas nos óleos.

Os resultados sugerem que o grupo glicerol central é de extrema importância para o aumento da viscosidade, pois além do processo de polimerização poder ocorrer nas três cadeias de ácidos carboxílicos, há a possibilidade das reações de pirólise (formação de ácidos graxos) possam estar auxiliando no aumento da viscosidade de polimerização, pois há a formação de ácidos graxos que aumentam a viscosidade.

Devido ao comportamento linear, os dados foram analisados utilizando equação de reta da viscosidade pelo tempo. As constantes obtidas para os EM de soja e de canola foram de aproximadamente  $7,07 \cdot 10^{-1}$  e  $4,15 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  respectivamente.

Para observar o comportamento da reação, as amostras foram analisadas por infravermelho médio utilizando célula de ATR e quantificadas por absorvância. Primeiramente foram analisadas as mudanças nas absorvâncias das carbonilas presentes nos polímeros, para isso foram analisados os números de onda  $1.743\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial de carbonila de éster) e  $1.708\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial de carbonila de ácido carboxílico). O resultado da absorvância com relação ao tempo encontra-se na **Figura 11**. A absorvância de carbonila (estiramento axial) relativa ao grupo éster reduz com o tempo principalmente para o polímero do óleo de soja. Com os EM, obteve-se uma redução desprezível, demonstrando a não decomposição da carbonila de éster.



**Figura 11-** Absorvância de carbonilas do polímero do EM de soja (●), polímero do EM de canola (■), polímero do óleo de canola (▲) e polímero do óleo de soja (▼). a) Absorvância em  $1743\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de éster), b) Absorvância em  $1708\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de ácido carboxílico) *versus* tempo.

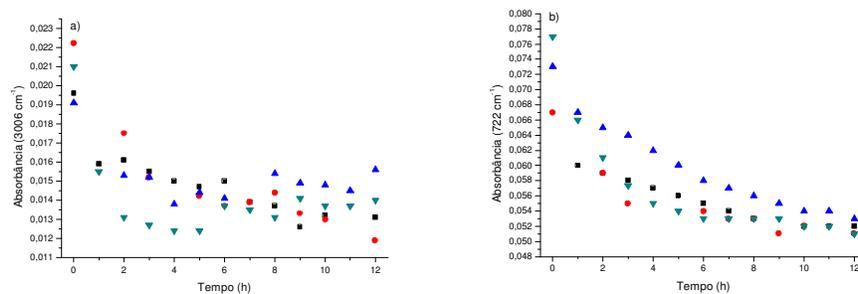
Este perfil é particularmente importante, pois de acordo com a literatura, o processo de pirólise está relacionado com dois possíveis mecanismos: o primeiro há a transferência do hidrogênio da cadeia graxa (**Figura 2**) para o oxigênio da carbonila do éster e conseqüente formação de um equilíbrio ceto-enólico. O segundo mecanismo proposto está relacionado com a reação da carbonila com o hidrogênio beta a carbonila. Como nos EM não possuem o fragmento de glicerol, a única forma de haver a decomposição da carbonila seria pelo primeiro mecanismo, por isso, não foi observada a alteração da absorvância do estiramento C=O de éster nesta temperatura reacional. Desta forma, é possível concluir que o mecanismo de pirólise dos triacilglicerídeos ocorre via eliminação beta, pois foi observada a baixa influência da decomposição via eliminação gama com os ésteres metílicos. Outro fator observado é que uma maior quantidade de duplas ligações no óleo favorece a decomposição da carbonila do éster.

Na **Figura 11** pode ser observada a absorvância em  $1.708\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial de carbonila de ácido carboxílico) para os polímeros dos EM e óleos de soja e de

canola nos momentos iniciais. Ao observar os dados, nota-se um aumento considerável na absorvância utilizando os óleos vegetais, e um aumento desprezível nos EM. O aumento esta relacionado com a formação de ácidos carboxílicos durante o período reacional quando utilizado os óleos.

Novamente, pode ser observada que a maior quantidade de duplas ligações favorece a formação de ácidos carboxílicos nos momentos iniciais da reação. Este fato sugere que as cadeias com mais de uma dupla ligação exercem maior influência na decomposição. Demonstra também que no final do período reacional, quando a composição das duplas ligações com os óleos de soja e de canola se assemelham, há uma velocidade semelhante de formação de ácidos carboxílicos e de decomposição de ésteres. Dado que pode sugerir que o mecanismo de decomposição da carbonila de éster pode não somente atuar retirando o hidrogênio via eliminação beta ou gama, sendo possível que a abstração de hidrogênios bis-alfílicos e alfílicos pelo oxigênio da carbonila, gerando posteriormente carbonilas de ácidos carboxílicos. Outros radicais formados podem atuar na decomposição da carbonila.

Para observar o comportamento das duplas ligações, foi analisado o estiramento  $=C-H$  em  $3.006\text{ cm}^{-1}$ , deformações angulares em  $987\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular *trans-trans* conjugada),  $966\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular *trans*),  $950\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular *trans-cis* conjugada) e em  $720\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular *cis*). Os resultados obtidos podem ser visualizados na **Figura 12**.



**Figura 12-** Configuração de duplas ligações do polímero do EM de canola (■), EM de soja (●), polímero de canola (▲) e polímero de soja (▼). a) Absorbância em  $3006\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $=C-H$ ) b) Absorbância em  $722\text{ cm}^{-1}$  (deformação fora do plano de dupla ligação *cis*) versus tempo.

Na **Figura 11**, pode ser observado que o estiramento  $=C-H$  possui uma redução na absorvância para os polímeros dos EM muito próximos, sugerindo um mesmo efeito na redução de duplas ligações. Nos óleos há uma redução nas primeiras horas, com

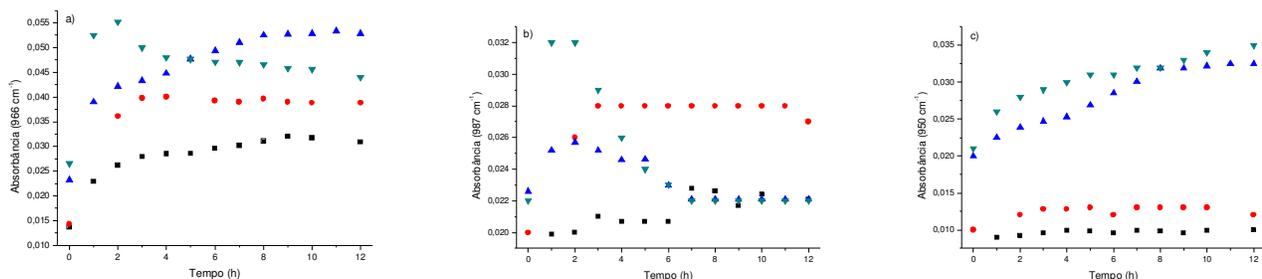
uma redução maior para o polímero do óleo de soja, devido à maior concentração de duplas ligações. Posteriormente, passa a ser observado o ruído da linha de base, não sendo possível obter alguma informação.

Outra região do espectro onde é observada a diminuição de dupla ligação ocorre em  $722\text{ cm}^{-1}$  relacionada a deformação fora do plano de dupla ligação *cis* (**Figura 12**). Observa-se que as duplas ligações *cis* são consumidas nos momentos iniciais com uma velocidade seguindo um decaimento exponencial. Ao se comparar os óleos com seus respectivos EM, são observados os mesmos comportamentos das duplas ligações *cis* com relação ao tempo, demonstrando que a redução desta configuração independe da presença do resíduo de glicerol.

Ao serem consumidas, as duplas ligações *cis* adquirem configuração *trans* a medida que a reação ocorre (**Figura 13**). Pode ser observado que todos os materiais estudados aumentam consideravelmente a absorbância associada à duplas *trans* nas primeiras 2 h.

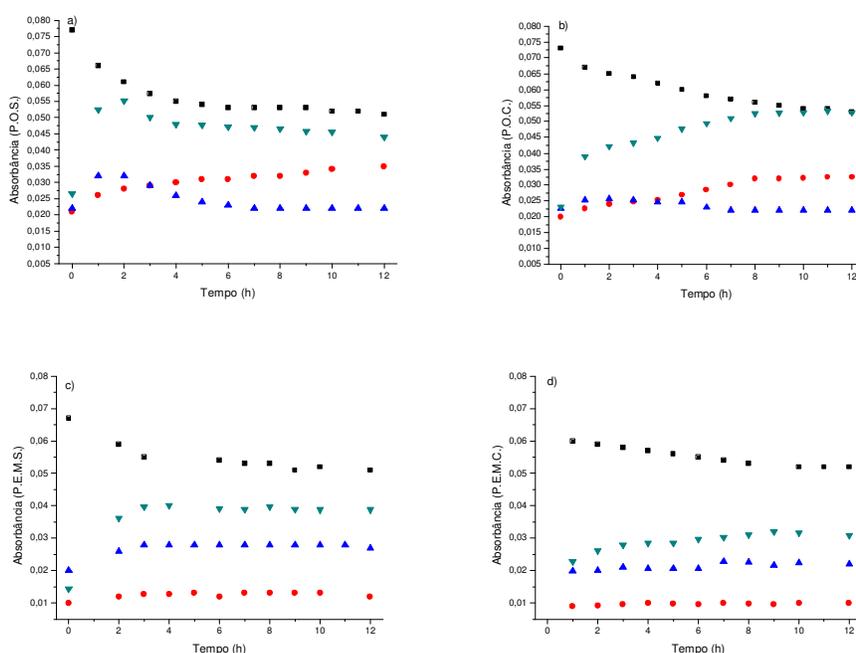
Entretanto, com óleo de soja há uma diminuição após 3 h de reação. No caso do EM de soja, a velocidade de formação e consumo mantém constante após a 4 h de reação. Demonstrando que o resíduo de glicerol contribui de alguma forma para a rápida isomerização e posterior consumo das duplas *trans*, caso que não ocorre de forma rápida com o EM.

É observado um perfil muito próximo do aumento de absorbância no caso do óleo e do EM de canola, com uma tendência à redução no final das 12 h. Este perfil demonstra uma formação muito lenta desse isômero de dupla ligação, isso deve estar relacionado a baixas concentrações de resíduos de ácidos carboxílicos com mais de uma dupla ligação.



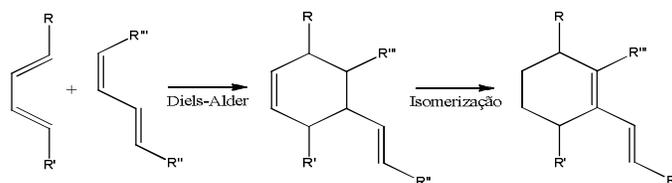
**Figura 13-** Configuração de duplas ligações do polímero do EM de canola (■), EM de soja (●), polímero de canola (▲) e polímero de soja (▼). a) absorvância em  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) b) absorvância em  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas) e c) absorvância em  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugadas) versus tempo.

Em  $987\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada a formação de sistemas conjugados *trans-trans* nas primeiras 4 h com óleo de soja e EM de soja, porém, há o consumo após este tempo para o óleo de soja. No caso da absorbância em  $950\text{ cm}^{-1}$ , a velocidade de formação para as duplas *trans-cis* é maior que o consumo das mesmas para o óleo. Entretanto, para o EM há uma estabilização entre a formação e o consumo. Pode ser observado na **Figura 13** o perfil das modificações das conformações das duplas ligações com relação ao tempo para os óleos vegetais e para os EM.



**Figura 14-** Configuração de duplas ligações. a) polímero de óleo de soja, b) polímero de óleo de canola, c) polímero do EM de soja e d) polímero do EM de canola:  $722\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) (■),  $966\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) (▼),  $987\text{ cm}^{-1}$  (*trans-trans* conjugadas) (▲) e  $950\text{ cm}^{-1}$  (*trans-cis* conjugada) (●) versus tempo.

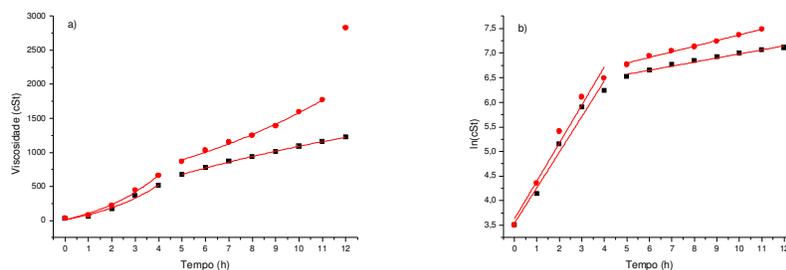
Ao comparar com a viscosidade, pode-se concluir que tanto a primeira etapa como a segunda etapa estão relacionadas ao consumo de duplas ligações *cis* com conseqüente formação da configuração *trans-trans*. Isso pode evidenciar que a reação Diels-Alder pode ocorrer em todo período reacional e que a velocidade de reação esta relacionada com a concentração da configuração *trans-trans*, que possui um rápido aumento na concentração inicial, porém se estabiliza ao longo do tempo. Obtendo como um possível produto final um ciclo-hexeno com uma dupla ligação conjugada *trans* no anel e *cis* fora, demonstrado no **Esquema 5**.



Esquema 5

#### 4.13 Estudo do Mecanismo Reacional com Ni(Dendê)<sub>2</sub>

O comportamento da viscosidade da reação de polimerização utilizando o catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub> por 12 h pode ser observado na **Figura 15**, assim como o comportamento da viscosidade da reação sem catalisador no mesmo período de tempo. Pode ser observada uma atividade do catalisador tanto na primeira etapa como na segunda etapa da reação. Ao se aplicar ln na viscosidade foram obtidas as constantes de velocidade para cada etapa do processo reacional, como pode ser observado na **Figura 15**. As constantes obtidas para a reação contendo níquel foram  $8,8 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  para a primeira etapa e  $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  para a segunda etapa do processo reacional. Quando comparado com as constantes da reação sem catalisador (1<sup>a</sup>:  $8,1 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  e 2<sup>a</sup>:  $0,75 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), conclui-se que o níquel acelera a velocidade da primeira etapa em aproximadamente 10 % e a segunda etapa em 46 % para este sistema reacional.

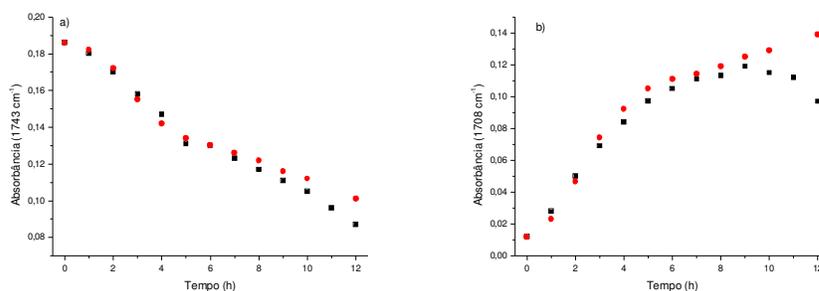


**Figura 15-** Reação a 300 °C com óleo de soja refinado utilizando 0,1 % de catalisador Ni(Dendê)<sub>2</sub> (●) e reação sem catalisador (■). a) Viscosidade cinemática (cSt), b) ln da viscosidade cinemática (cSt) *versus* tempo.

Outro importante dado é a viscosidade em 12 h de reação com catalisador. O incremento de viscosidade obtido da 11 h (1.774 cSt) para 12 h (2.828 cSt) sugere ser uma terceira etapa da reação. Entretanto, ao observar as demais reações que obtiveram alta viscosidade reacional (2.000 cSt). Provavelmente possui uma terceira etapa

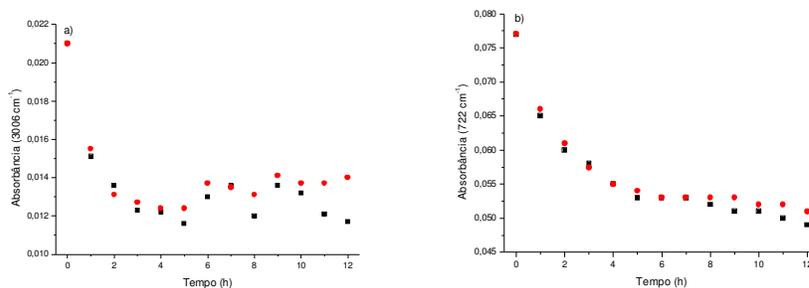
reacional em que as cadeias poliméricas atingem ponto de cura, formando um emaranhado tridimensional que aumenta consideravelmente a massa molecular e conseqüentemente a viscosidade no meio.

Na **Figura 16**, podem ser observados os resultados obtidos para as intensidades das absorbâncias das carbonilas de ésteres ( $1.743\text{ cm}^{-1}$ ) e de ácidos carboxílicos ( $1.708\text{ cm}^{-1}$ ). Pode ser observado que o catalisador atua na decomposição dos ésteres assim como na decomposição da carbonila do ácido carboxílico, que se intensificam nas últimas horas do processo reacional. Provavelmente esteja catalisando as reações de descarbonilação e descarboxilação levando a formação de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



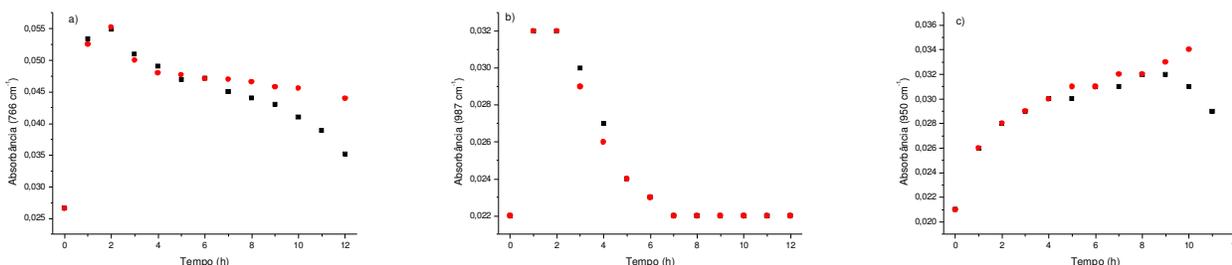
**Figura 16-** Absorbância de carbonilas do polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de  $\text{Ni}(\text{Dendê})_2$  (■). a) absorbância em  $1743\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de éster), b) absorbância em  $1708\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de ácido carboxílico) *versus* tempo.

O catalisador de Ni atua consumindo as duplas ligações e reduzindo suas absorções, podendo ser observadas em  $3.006\text{ cm}^{-1}$ . A formação de estiramentos O-H próximo a  $3.000\text{ cm}^{-1}$  é pouco observado e com baixa influencia quando comparado com o resultado obtido na reação sem a presença de catalisador. Em  $722\text{ cm}^{-1}$  é observado que o catalisador atua consumindo as duplas ligações com configuração *cis* em todo o período reacional, possuindo maior influência nos períodos finais da reação. Estes resultados podem ser vistos na **Figura 16**.



**Figura 17-** Intensidade das bandas de duplas ligações do polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> (■). a) Absorbância em 3006 cm<sup>-1</sup> (estiramento =C-H), b) Absorbância em 722 cm<sup>-1</sup> (deformação fora do plano de dupla ligação *cis*) versus tempo.

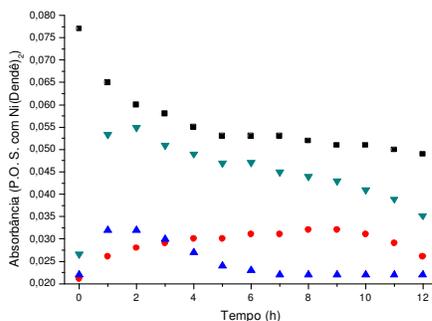
Podem ser observados que a absorbância das duplas ligações na configuração *trans* (966 cm<sup>-1</sup>) aumenta nos períodos iniciais, conforme **Figura 17**, demonstrando uma atividade catalítica no processo de isomerização de duplas. Após cinco horas de reação há um rápido consumo que sugere que o catalisador atua também na reação Diels-Alder. A absorbância em 987 cm<sup>-1</sup>, sugere que o catalisador atua isomerizando as duplas ligações para a configuração *trans-trans*, que posteriormente reagem formando *trans-cis*. Em 950 cm<sup>-1</sup>, há uma concentração inferior na configuração *trans-cis*. Sugerindo que o níquel atua decompondo as duplas ligações formando uma série de hidrocarbonetos. Foi observada uma grande quantidade de voláteis formados em todo o período reacional com catalisador, principalmente nos períodos finais da reação.



**Figura 18-** Polímero com óleo de soja (●) e óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub> (■). a) absorbância em 966 cm<sup>-1</sup> (*trans*), b) absorbância em 987 cm<sup>-1</sup> (*trans-trans* conjugadas), c) absorbância em 950 cm<sup>-1</sup> (*trans-cis* conjugadas) versus tempo.

Na **Figura 18** pode ser observada a configuração das duplas ligações com catalisador de Ni durante todo o período reacional. As informações obtidas sugerem que o aumento expressivo da viscosidade na décima segunda hora é uma consequência das

reações de cura do material. Este perfil também é observado ao analisar as duplas ligações dos polímeros de alta viscosidade obtidos com gás de arraste. Demonstrando ser um perfil das reações utilizando níquel como catalisador.



**Figura 19-** Intensidade das bandas de duplas ligações do polímero de óleo de soja com catalisador de Ni(Dendê)<sub>2</sub>: 722 cm<sup>-1</sup> (*cis*) (■), 966 cm<sup>-1</sup> (*trans*) (▼), 987 cm<sup>-1</sup> (*trans-trans* conjugadas) (▲) e 950 cm<sup>-1</sup> (*trans-cis* conjugadas) (●) versus tempo.

Os dados obtidos sugerem que as reações Diels-Alder são importantes para a primeira e segunda etapa da reação. Entretanto, outros mecanismos reacionais podem estar ocorrendo paralelamente, sendo importantes para o rápido aumento de viscosidade na terceira etapa. Dentre as reações possíveis estão as reações radiculares, aniônicas e catiônicas. Sendo necessários estudos posteriores para identificar suas influências.

## **Conclusões**

## 5. Conclusões

Foi possível constatar que os complexos formados *in situ* com os íons de metais de Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> são ativos para o processo de polimerização térmica. O catalisador de Ni<sup>2+</sup> foi o que obteve melhores resultados em termos de aumento de viscosidade com relação ao tempo, obtendo uma redução de até 90 % do tempo quando comparado com a reação não catalisada. No entanto, assim como já observado em outros estudos, não foi possível a redução da temperatura reacional devido a baixa reatividade do material mesmo na presença de catalisadores.

As mudanças no sistema reacional propostas ocasionaram um aumento substancial na viscosidade final do produto. Pode-se destacar a contaminação com oxigênio do ar e a utilização de gás de arraste para retirar os voláteis formados.

Particularmente, o uso do gás de arraste na presença de catalisador mostrou ser uma modificação muito importante devido a altos rendimentos obtidos, demonstrando ser possível a obtenção de polímeros com alta viscosidade utilizando diversos óleos disponíveis como fonte de matéria prima. Dentre estes óleos, podemos citar a reatividade satisfatória do óleo residual, demonstrando ser possível agregar valor a um material com alto passivo ambiental.

De acordo com estudo de viscosidade com períodos de tempo maiores, foi observado que esta propriedade segue três perfis diferentes em seu aumento. A primeira etapa possui um aumento rápido na viscosidade devido a influência da isomerização para conformação *trans-trans*, reações de Diels-Alder e a formação de ácidos graxos. Provavelmente, a maior viscosidade obtida nesta etapa utilizando os catalisadores pode estar relacionada com a catálise na decomposição dos triacilglicerídeos e consequente formação de ácidos graxos livres, além de provável atuação nas reações Diels-Alder. Na segunda etapa, pode ser observado um menor aumento da viscosidade, provavelmente ocorra devido uma menor concentração de duplas ligações e uma redução na formação de ácidos graxos. As reações pelo mecanismo Diels-Alder passam a ocorrer em menores quantidades, sendo uma etapa em que as reações radicalares passam a ser importantes.

Uma terceira etapa foi observada utilizando os catalisadores de Ni, que pode estar relacionada com o processo de cross-link, atingindo assim o ponto de cura do material. Os resultados obtidos sugerem que o catalisador auxilia nos processos de isomerização, conjugação, pirólise, descarbonilação e nas reações Diels-Alder.

## **Bibliografia**

## Bibliografia

---

- [01] Erhan, S. Z.; Bagby, M.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1991**, 68, 9, 635.
- [02] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; *The United States of América*. Int. C09D 011/06; C08L 091/00; C09F 007/00 U.S. n. 5.122.188, **1992**.
- [03] Archer Daniels Midland Company US2213935, **1938**.
- [04] Sims, R. P. A.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1957**, 34, 9, 466.
- [05] Vasari, G.; *Vasari on technique*; Dover Publications, New York.
- [06] Januszczak, W.; *Técnica de los grandes pintores*. H. Blume ediciones.
- [07] Andahasi, F.; *O segredo dos Flamengos*, L& PM.
- [08] Francastel, P. *Pintura y Sociedad*, Emercé Editores.
- [09] Bazain, G.; *Baroque and Rococó*; Thames and Hudson.
- [10] Kobayashi, S.; Nozaki, K.; Japanese Patent 17716; **1978**.
- [11] Koritala, S.; Hesseltine, C. W.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1987**, 64(4), 509.
- [12] Kuzuwata, M.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1988**. J.P. 63,227287(88,227287).
- [13] Moynihan, J. T.; *American Newspaper Publishers Association*, U.S. Patent 4519841, **1985**.
- [14] Moynihan, J. T.; *American Newspaper Publishers Association*, U.S. Patent 4554019, **1985**.
- [15] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; *Taga Proceedings, Chelsea: Technical Association of the Graphic Arts*, **1993**, 314-326.
- [16] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; In: *Taga Proceedings, Chelsea: Technical Association of the Graphic Arts*, **1994**, 313.
- [17] Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela: São Paulo, **1998**.
- [18] Gunstone F.; *Fatty acid & lipid chemistry*. New York:Blackie Academic & Professional; **1996**.
- [19] Fazenda, J. M. R.; *Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia*, Abrafati, São Paulo, **1995**, 2ª ed. Vol 1.
- [20] *Valores de Referência*: RDC No482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.
- [21] Blayo A.; Gandini A.; Le Nest J. F.; *Ind. Crops Prod.*, **2001**, 14, 155.

- 
- [22] Sabin P.; Benjelloun-Mlayah, B; Delmas, M.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1997**, 74, 481.
- [23] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, W.; *Quimica Nova*, **2007**, 30, 3, 667.
- [24] Guner, F. S.; Yagci Y.; Erciyas, T.A.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633.
- [25] Erhan S. Z.; Asadauskas, S.; *Industrial Crops and Products*, **2007**, 277.
- [26] Jorge, N.; Soares, B. B. P., Lunardi, V. M.; Malacrida C. R.; *Química Nova*, **2005**, 28, 6, 947.
- [27] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; *J Appl. Sci.*, **1992**, 1859.
- [28] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1998**, 71.
- [29] Wang, C.; Erhan, S. Z.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1999**, 76, 10.
- [30] Demirbas, A. W.; Dykstra, G.; Selke, E.; Sorenson, S.; Pryde, E.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1988**, 65, 1781.
- [31] Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1994**, 29, 153.
- [32] Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. J.; *Chromat*, **2003**, 1100, 218.
- [33] Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Hogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons: New York, **1992**.
- [34] Fabbri, D.; baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. J.; *Chromat*. **2005**, 1100, 218.
- [35] Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; *The United States of America*, **1998**, C09D 011/06. U.S. n. 5.713.990.
- [36] Falkenburg, L.B.; DeJong, W.; Handeke, D. P.; Radlove, S.; J.; *Journal of American Oil Chemist's Society*, **1948**, 25, 237.
- [37] Dainippon Ink; Chem KK(DNIN-C) JP54143410-A; JP82053827-B.
- [38] Spencer Kellogg; Sons, Inc., Buffalo, N. Y. US2230470, **1939**.
- [39] Zhang, S.; Sun, W.; Xiao, T.; Hào, X.; *Organometallics*, **2010**, 29, 1168.
- [40] Yoshitsugu, K.; Takashi, Y.; Masakazu, I.; *Catalysts & Catalysis*, **2003**, 45, 6, 468.
- [41] Katsuhiko, I.; Takashi, Y.; Masakazu, I., *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, **2006**, 86, 1, 185.
- [42] Jung, M. O.; Yoon, S.H.; Jung, M. Y., *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 3010.
- [43] Ju, J. W.; So, W. S.; Kim, J. H.; Bae, B. J.; Choi, E. N.; Kown, Y. H.; Chung, I. M.; Yoon, S. H.; Jung, M. Y.; *J. Food Sci*, **2003**, 68, 1915.

- 
- [44] Wender, P. A.; Smith, T. E.; *Tetrahedron*, **1998**, 54, 1255.
- [45] Ruff, D. H.; Fiedler, S.; Hanack, M.; *Synthetic Metals*, **1995**, 69, 579.
- [46] Koyama I.; Kurahashi, T.; Matsubara, S.; *Jacs communications*, Web 01/12/**2009**.
- [47] Freed, A. M. B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1638.
- [48] *American Society for testing and materials* – Standard test method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquides, ASTM d445-88, **1988**, 168.
- [49] Iodine Value of Fats and Oils: Wicks method, *American Oil Chem. Society*, Official Method Cd 1-25. **1999**.
- [50] AOCS Cd3d63, American Oil Chemists' Society, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, **1993**.
- [51] Swern, O.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, **1979**, 1, 4, New York.
- [52] Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Adv. Catal.*, **1976**, 50, 272.
- [53] Meneghetti, S. M. P.; de Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; de Souza, M. O.; *Prog. Org. Coat.* **1998**, 33, 219.