

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**LAURA GUIMARÃES CICILIANO**

**VALORIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE CANOLA, CARINATA, CRAMBE E  
MACAÚBA VIA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E POLIMERIZAÇÃO  
RADICALAR**

Brasília - DF

2023

LAURA GUIMARÃES CICILIANO

**VALORIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE CANOLA, CARINATA, CRAMBE E  
MACAÚBA VIA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E POLIMERIZAÇÃO  
RADICALAR**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química  
da Universidade de Brasília, como  
parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Bacharel em Química  
Tecnológica.

Orientador: Prof. Fabricio Machado  
Silva  
Coorientadora: Dra. Simone Palma  
Fávaro

Brasília - DF

2023

*“Na natureza nada se cria, nada se  
perde, tudo se transforma”*

*(Antoine Lavoisier)*

## **Agradecimentos**

Aos meus professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pelo incentivo e aprendizado durante o curso. Especialmente ao Prof. Dr. Fabrício Silva Machado pela orientação e incentivo.

Aos meus colegas da Embrapa Agroenergia, pelos bons momentos de trabalho e em especial à Dra. Simone Palma Fávaro, pela orientação, competência e contribuições que enriqueceram esta versão final e à Dra. Letícia Karen dos Santos que tanto me ensinou e apoiou durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Gabriel, Thainá e Lumena, por todos os conselhos, ajuda e orientações. E a Central Analítica do Instituto de Química que teve um importante papel na elaboração das conclusões deste trabalho.

Às minhas amigas e ao meu namorado por estarem ao meu lado, ouvirem e apoiarem nos momentos que precisei. À minha família, que sempre me incentivou e apoiou minhas conquistas e foram a base para que eu pudesse estar me desenvolvendo profissionalmente.

Por fim agradeço todas as pessoas que fizeram parte dessa etapa, todos os conselhos e orientações foram fundamentais para a construção deste trabalho.

## RESUMO

A polimerização de óleos vegetais é amplamente estudada atualmente tendo em vista que polímeros obtidos de fonte renovável abrem uma gama enorme de possibilidades quando se trata da busca por reduzir o consumo de produtos de origem petroquímica. Neste trabalho, foram avaliados óleos de quatro espécies vegetais, canola, carinata, crambe e macaúba, que tiveram sua estrutura química modificada para devida polimerização. Os óleos foram extraídos e caracterizados ácidos graxos, infravermelho (FTIR-ATR) e estabilidade oxidativa. O processo de polimerização foi precedido por modificações utilizando epoxidação e acilação para tornar os óleos mais reativos. Tais etapas foram acompanhadas de análises de infravermelho (FTIR-ATR) e RMN de prótons para confirmação da efetividade da reação. Os monômeros formados foram então polimerizados por dois tipos de processos de polimerização, em solução e em miniemulsão. Como resultado das duas formas de polimerização os quatro materiais de partida formaram aglomerados sólidos com conversões máximas em torno de 100% (polimerização em solução) e 52,20% (polimerização em miniemulsão). Para a caracterização dos produtos formados foram feitas análises de termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e infravermelho (FTIR-ATR), mostrando que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros obtidos sofre grande influência do tipo de óleo precursor, com valores na faixa entre 300 °C e 500 °C, o que está atrelado à estrutura química de cada óleo modificado.

Palavras-chave: óleos vegetais, canola, carinata, crambe, macaúba, polímeros, polimerização em solução, polimerização em miniemulsão.

## Abstract

The polymerization of vegetable oils is currently widely studied due to the fact that polymers obtained from renewable sources offer a vast range of possibilities when it comes to reducing the consumption of petrochemical products. In this study, oils from four plant species, namely canola, carinata, crambe, and macauba, were evaluated, and their chemical structures were modified for proper polymerization. The oils were extracted and characterized for fatty acids, infrared (FTIR-ATR), and oxidative stability. The polymerization process was preceded by modifications using epoxidation and acrylation to make the oils more reactive. These steps were accompanied by infrared (FTIR-ATR) and proton nuclear magnetic resonance (NMR) analyses to confirm the effectiveness of the reaction. The formed monomers were then polymerized using two types of polymerization processes: solution polymerization and miniemulsion polymerization. As a result of both forms of polymerization, the four starting materials formed solid clusters with maximum conversions of around 100% (solution polymerization) and 52.20% (miniemulsion polymerization). For the characterization of the formed products, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and infrared (FTIR-ATR) analyses were performed, showing that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the obtained polymers is greatly influenced by the type of precursor oil, with values ranging between 300°C and 500°C, which is linked to the chemical structure of each modified oil.

Keywords: vegetable oils, Canola, Carinata, Crambe, Macaúba, polymers, solution polymerization, miniemulsion polymerization

## Lista de Imagens

- Figura 1. Estruturas do glicerol, dos ácidos graxos e de um triglicerídeo
- Figura 2. Aspectos da planta (A) dos grãos (B) e do óleo bruto de canola (C)
- Figura 3. Diagrama do triângulo de U.
- Figura 4. Aspectos da planta (A) dos grãos (B) e do óleo bruto de carinata (C)
- Figura 5. Aspectos da planta (A) dos grãos (B) e do óleo bruto de crambe (C)
- Figura 6. Figura 5. Aspectos da palmeira (A), dos frutos (B) e do óleo bruto de macaúba (C).
- Figura 7. Ciclo de vida de um polímero de origem renovável.
- Figura 8. (A) Mecanismo de formação do ácido perfórmico; (B) mecanismo de formação do ácido graxo epoxidado.
- Figura 9: Mecanismo de acrilação do ácido graxo epoxidado
- Figura 10. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de canola.
- Figura 11. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de carinata.
- Figura 12. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de crambe.
- Figura 13. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba
- Figura 14. RMN 1H óleo de canola
- Figura 15. RMN 1H óleo de carinata
- Figura 16. RMN 1H óleo de crambe.
- Figura 17. RMN 1H óleo de macaúba
- Figura 18: Espectros FTIR (A) Óleo de canola; (B) Óleo de canola epoxidado.
- Figura 19. RMN <sup>13</sup>C (A) óleo de canola (B) Óleo de canola epoxidado.

Figura 20. Espectro FTIR (C) Óleo de canola após acriliação.

Figura 21. RMN  $^{13}\text{C}$  (C) óleo de canola após acriliação.

Figura 22. Produto da polimerização em solução do monômero do óleo de canola.

Figura 23. Resultado TG produto polimerização em solução do monômero do óleo de canola

Figura 24. Resultado DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de canola.

Figura 25. FTIR-ATR produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de canola.

Figura 26. Resultado DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de canola.

Figura 27. Espectros FTIR (A) Óleo de carinata; (B) Óleo de carinata epoxidado.

Figura 28. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de carinata (B) óleo de carinata após a epoxidação.

Figura 29. Espectro FTIR (C) Óleo de carinata após acriliação.

Figura 30. RMN  $^{13}\text{C}$  (C) óleo de carinata após acriliação.

Figura 31. Produto da polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.

Figura 32. Resultado TG produto polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.

Figura 33. Resultado DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.

Figura 34. FTIR-ATR produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de Macaúba

Figura 35. Resultado DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de carinata.

Figura 36. Espectros FTIR (A) Óleo de crambe (B) Óleo de crambe epoxidado.



Figura 37. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de crambe (B) óleo de crambe após a epoxidação.

Figura 38. Espectro FTIR (C) Óleo de crambe após acrilização.

Figura 39. RMN  $^{13}\text{C}$  (C) óleo de crambe após acrilização.

Figura 40. Produto da polimerização em solução do monômero do óleo de crambe.

Figura 41. Resultado TG produto polimerização em solução do monômero do óleo de crambe.

Figura 42. Resultado DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de crambe.

Figura 43. FTIR-ATR produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de crambe.

Figura 44. Resultado DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de crambe.

Figura 45. Espectros FTIR (A) Óleo de macaúba (B) Óleo de macaúba epoxidado.

Figura 46. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de macaúba (B) óleo de macaúba após a epoxidação.

Figura 47. Espectro FTIR (C) Óleo de macaúba após acrilização.

Figura 48. RMN  $^{13}\text{C}$  (C) óleo de macaúba após acrilização.

Figura 49. Produto da polimerização em solução do monômero do óleo de macaúba.

Figura 50. Resultado TG produto polimerização em solução do monômero do óleo de macaúba.

Figura 51. Resultado DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de macaúba.

Figura 52. FTIR-ATR produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de macaúba.

Figura 53. Resultado DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de macaúba.

### **Lista de Tabelas**

Tabela 1. Principais Ácidos graxos e seus respectivos nomes comum e químico.

Tabela 2. Testes pré-mini-emulsão e condições.

Tabela 3. Rendimentos da extração

Tabela 4. Teor de óleo.

Tabela 5. Dados estabilidade oxidativa dos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba.

Tabela 6. perfil de ácidos graxos dos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba.

Tabela 7. Atribuição das bandas do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de canola.

Tabela 8. Atribuição das bandas do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de carinata.

Tabela 9. Atribuição das bandas do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de crambe

Tabela 10. Atribuição dos picos do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de macaúba.

## Sumário

<b>1. Introdução e objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica.....</b>	<b>1</b>
<b>2.1 Óleos vegetais.....</b>	<b>1</b>
<b>2.2 Canola.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3 Carinata.....</b>	<b>5</b>
<b>2.4 Crambe.....</b>	<b>7</b>
<b>2.5 Macaúba.....</b>	<b>8</b>
<b>2.6 Polimerização de óleos vegetais.....</b>	<b>9</b>
<b>3. Materiais e métodos.....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Extração dos óleos.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Caracterização dos óleos.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2.1 Estabilidade oxidativa.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2.2 Perfil de ácidos graxos.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H) .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 Polimerização.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.1 Epoxidação.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.2 Acrilação.....</b>	<b>16</b>
<b>3.3.3 Polimerização em solução.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3.4 Polimerização em miniemulsão.....</b>	<b>17</b>

<b>3.4 Caracterização dos polímeros.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG).....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....</b>	<b>20</b>
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Resultados das extrações dos óleos.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Resultados das caracterizações dos óleos.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.1 Estabilidade oxidativa.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.2 Perfil de ácidos graxos.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H) .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2.3.1 Canola.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2.3.2 Carinata.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2.3.3 Crambe.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2.3.4 Macaúba.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3 Resultados das modificações e polimerizações.....</b>	<b>30</b>
<b>4.3.1 Canola.....</b>	<b>30</b>
<b>4.3.2 Carinata.....</b>	<b>37</b>
<b>4.3.3 Crambe.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3.4 Macaúba.....</b>	<b>50</b>
<b>5. Conclusão.....</b>	<b>57</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>58</b>

## 1. Introdução e objetivos

### 1.2. Introdução

A agroindústria brasileira tem cada vez mais demonstrado interesse no desenvolvimento de novas culturas, graças à aptidão agrícola do país para a expansão do cultivo de espécies nativas e exóticas, com o objetivo de atender diversos tipos de mercado (SANTOS et al., 2022). Espécies oleaginosas canola (*Brassica napus*), carinata (*Brassica carinata*), crambe (*Crambe abyssinica*) e a macaúba (*Acrocomia aculeata*), embora possuam suas características particulares, porém têm em comum o alto teor de óleo e crescente interesse na agricultura nacional. Seus óleos, coprodutos apresentam potencial de aplicações comerciais (EMBRAPA, 2018).

A polimerização de óleos vegetais é conhecida por ser uma alternativa mais sustentável aos polímeros de origem petroquímica. O estudo e caracterização dos polímeros produzidos a partir de óleos vegetais, permite o desenvolvimento de tecnologias capazes de melhorar os seus desempenhos de acordo com a aplicação (ZIEMBOWICZ, 2012). Dessa forma, com diferentes perfis de ácidos graxos em suas composições, os óleos vegetais das espécies citadas anteriormente, podem contribuir em distintos segmentos industriais.

### 1.2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo polimerizar monômeros dos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba modificados quimicamente, realizar as respectivas caracterizações.

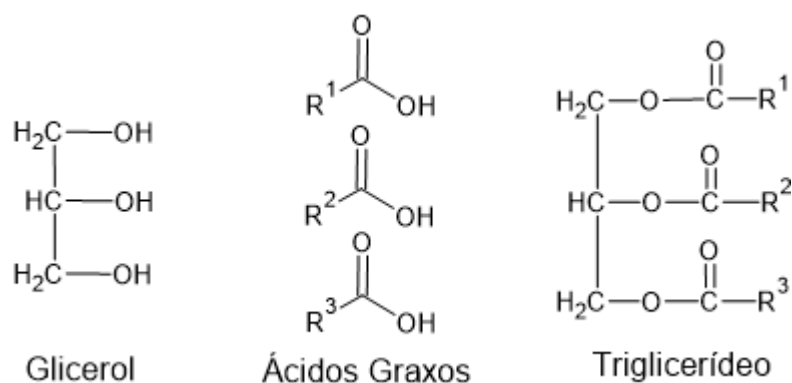
## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Óleos vegetais

São considerados óleos vegetais, substâncias graxas extraídas de frutos ou grãos oleaginosos que em temperatura ambiente estejam em estado líquido (ALBUQUERQUE, 2006). Em sua composição espera-se identificar majoritariamente triacilgliceróis, que resultam da junção de três moléculas de

ácidos graxos à uma molécula de glicerol, resultando em estruturas como a representadas na figura 1.

Figura 1. Estruturas do glicerol, dos ácidos graxos e de um triglicerídeo.



Fonte. Autor

Os lipídeos presentes nos óleos vegetais podem ser classificados em simples (acilgliceróis e ceras) ou compostos (fosfoacilgliceróis, esfingomielinas, cerebrósitos, gangliósitos, ésteres de estero). Além dos triglicerídeos estão também presentes nos óleos vegetais outros componentes minoritários, como carotenoides, esteroides, vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e hidrocarbonetos (GIOIELLI, 1996).

A composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais é característica de cada espécie e órgão de reserva. Os ácidos graxos variam no tamanho de sua cadeia e na presença ou não de insaturações em sua composição (ALBUQUERQUE, 2006). Na Tabela 1 estão presentes os principais ácidos graxos identificados e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1: Principais ácidos graxos e seus respectivos nomes comum e químico.

Ácido graxo	Nome comum	Nome IUPAC
(C8:0)	Ácido Caprílico	Ácido Octanóico
(C10:0)	Ácido Cáprico	Ácido Decanóico
(C12:0)	Ácido Láurico	Ácido Dodecanóico

(C14:0)	Ácido Mirístico	Ácido Tetradecanóico
(C16:0)	Ácido Palmítico	Ácido Hexadecanóico
(C16:1)	Ácido Palmitoleico	Ácido 9-Hexadecenóico
(C18:0)	Ácido Esteárico	Ácido Octadecanóico
(C18:1n9c)	Ácido Oleico	Ácido cis-9-Octadecenóico
(C18:2n6c)	Ácido Linoleico	Ácido 9,12- Octadecadienóico
(C18:2n6t)	Ácido Linolelaídico	Ácido Cis-9,12-octadecadienóico
(C18:3n6)	Ácido $\alpha$ -Linolenico	Ácido Cis-9,12,15-octadecatrienóico
(C18:3n6)	Ácido $\gamma$ -Linolenico	Ácido Cis-6,9,12-octadecatrienóico
(C20:0)	Ácido Araquídico	Ácido Eicosanóico
(C20:1n9)	Ácido Gondóico	Ácido Cis-11-icosenóico
(C20:4n6)	Ácido Araquidônico	Ácido 5,8,11,14-Icosatetraenóico
(C20:5n3)	Ácido Eicosapentaenico	Ácido cis-5,8,11,14,17-Icosapentaenóico
(C20:2)	Ácido Cis-11,14-Eicosadienico	Ácido Cis-11,14-Eicosadienico
(C22:0)	Ácido Behênico	Ácido Docosanóico
(C22:1n9)	Ácido Erúico	Ácido 13-Docosenóico
(C22:2)	Ácido Cis-13,16-docosadienóico	Ácido Cis-13,16-docosadienóico
(C22:6n3)	Ácido Clupanodônico	Ácido Cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenico
(C24:1)	Ácido Nervônico	Ácido 15-Tetracosenóico

Fonte: Autor adaptado de (GIOIELLI, 1996), (BEARE-ROGERS; DIEFFENBACHER; HOLM, 2001)

Os óleos vegetais são responsáveis por atender diversos segmentos industriais, como o farmacêutico e de cosméticos, de biocombustíveis e

lubrificantes. Em muitos casos, surgem como uma alternativa renovável aos já conhecidos produtos de origem petroquímica.

## 2.2. Canola

A colza (*Brassica napus*) é amplamente cultivada nos cinco continentes. O óleo extraído da planta tem seu uso relatado desde civilizações antigas da Ásia e da Europa (CANOLA COUNCIL OF CANADA, 2013), sendo melhor adaptada a áreas com clima subtropical e temperado.

Antes da Segunda Guerra Mundial, o Canadá cultivava, em pequenas áreas, algumas variedades de colza. Com o advento da II Guerra houve um aumento da demanda por lubrificantes para os navios de guerra e mercantes movidos a vapor. Este fator foi fundamental para a expansão do cultivo da colza no Canadá (CANOLA COUNCIL OF CANADA, 2013).

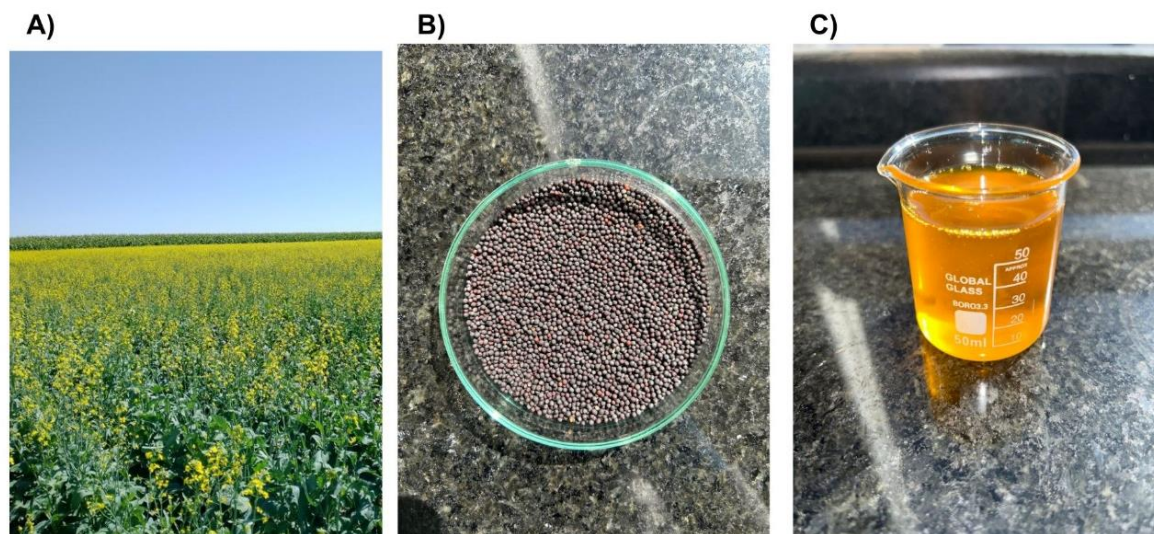
Neste período de expansão da colza, houve o desenvolvimento de diversas variedades para fins específicos. Assim, foram desenvolvidas variedades a partir de diferentes espécies como a *Brassica napus*, *B. rapa*, *B. oleracea*, *B. juncea*, *B. carinata*. (CARLSSON et al, 2007).

Dentre as variedades desenvolvidas, houve grande interesse no cultivar que apresentava baixa porcentagem de ácido erúico e glucosinolatos, permitindo que o óleo se adequasse à alimentação humana e animal. A estas variedades foi dado o nome genérico de canola (EMBRAPA TRIGO, 2014), que não possui marca registrada, é originário da contração para Canadian Oil Low Acid, em referência à baixa concentração de ácido erúico e glicosinolatos. Assim, no mundo existem diversos cultivares da colza/canola, porém no Brasil há somente o cultivo de híbridos de *Brassica napus* L. var. *oleífera*, (CARLSSON et al., 2007), denominados de canola.

A figura 2 ilustra aspectos de produção e do óleo de canola.



Figura 2: Aspectos da planta (A) dos grãos (B) e do óleo bruto de canola (C)

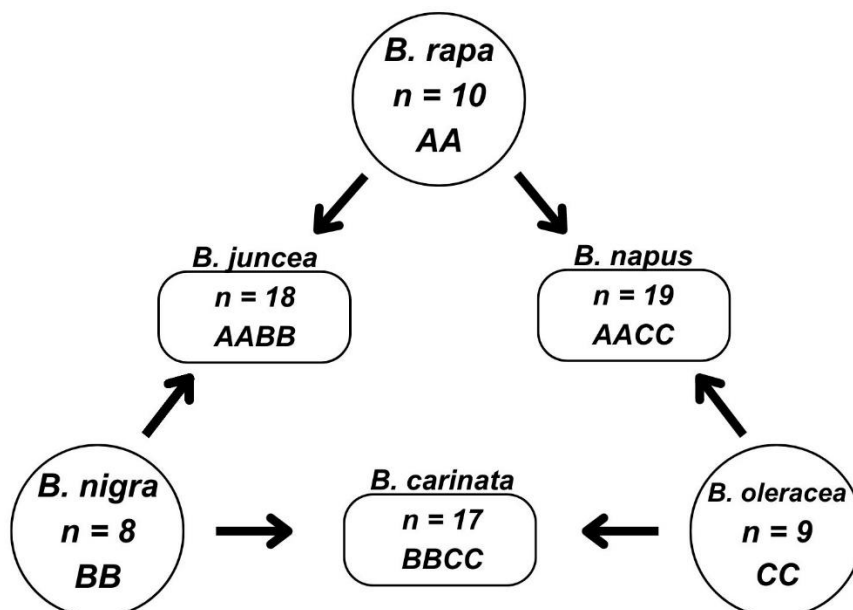


Fonte: Figura A Simone Fávoro- Autorizado, B e C Autor

### 2.3. Carinata

A Carinata (*Brassica carinata*) (figura 4), também conhecida como mostarda da etiópia, é da mesma família da Colza/Canola, *Brassicaceae*. A espécie é o resultado do cruzamento das variantes diploides, *B. oleracea* ( $2n=18$ ) e *B. nigra* ( $2n=16$ ) que formou a variante anfi diploide *B. carinata* ( $2n=34$ ) (CARLSSON et al., 2007). A relação entre as espécies da família *Brassicaceae* pode ser melhor explicada com auxílio do triângulo de U (Figura 3).

Figura 3. Diagrama do triângulo de U.



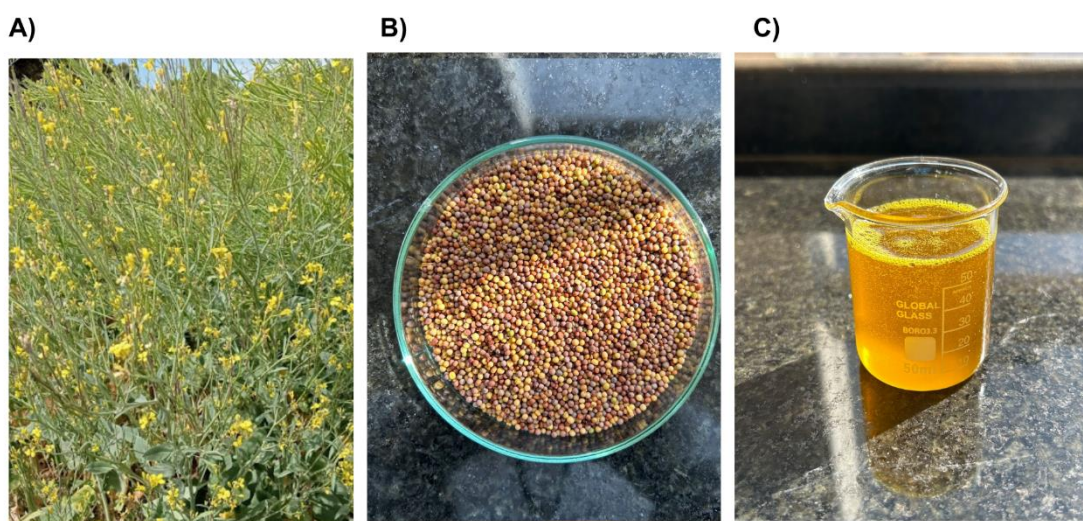
Fonte: Autor adaptado de (XUE *et al.*, 2020)

A variante conhecida como *B. Carinata* possui diferenças entre Colza/Canola em seu perfil de ácidos graxos já que em seu caso há uma predominância do ácido erúcico (JAHROMI *et al.*, 2021). Além disso, outras características como baixa demanda por água e a boa adaptabilidade em relação aos diferentes climas torna seu cultivo atrativo na Ásia, África, América do Norte, América do Sul, Europa e Austrália (SEEPAUL *et al.*, 2021).

O óleo extraído da carinata não é de interesse da indústria de alimentos, no entanto, no sudeste dos Estados Unidos, a carinata tem sido usada principalmente com alternativa de cultivo durante o inverno para a produção de biocombustíveis (SEEPAUL *et al.*, 2021).

A figura 4 ilustra aspectos de produção e do óleo de carinata.

Figura 4. Aspectos da planta (A), dos grãos (B) e do óleo bruto de carinata (C).



Fonte: figura A - Cíntia Gonçalves Guimarães, B e C - Autor

#### 2.4. Crambe

O Crambe (*Crambe abyssinica*) (Figura 5), assim como a canola e a carinata, faz parte da família *Brassicaceae*. Tem origem no Mediterrâneo e possui características como a resistência e adaptabilidade, o que possibilita ser cultivado em diferentes climas (QUEIROZ *et al.*, 2021).

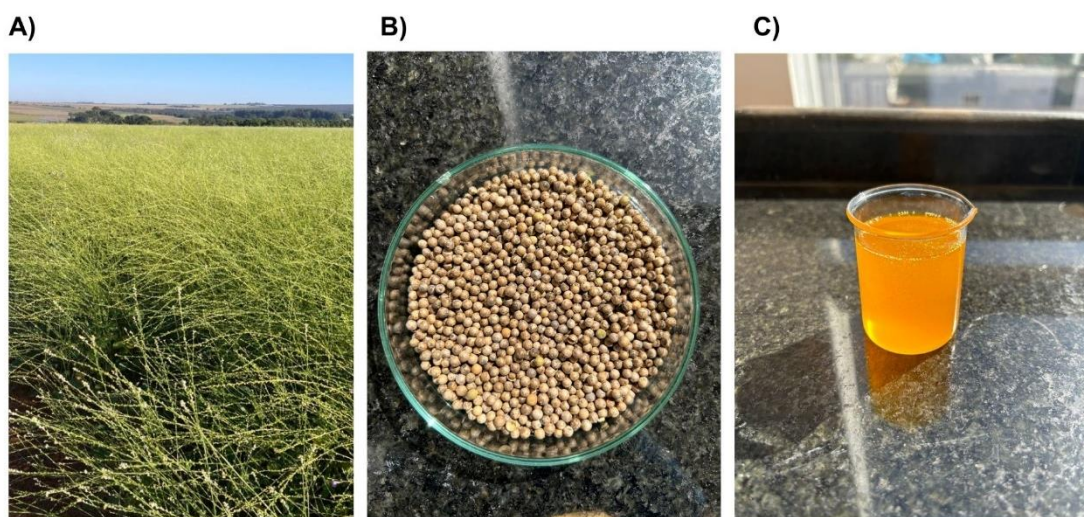
O óleo extraído do crambe, assim como óleo da carinata, não é indicado para a alimentação, já que em sua composição há glucosinolatos e possui cerca

de 57% de ácido erúico. Sua composição atende à indústria de plásticos e lubrificantes (CARLSSON *et al.*, 2007).

Seu cultivo em terras brasileiras foi incentivado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (PITOL *et al.*, 2010). A primeira variedade desenvolvida nacionalmente foi a FMS Brilhante, sendo material adaptado às condições brasileiras (PITOL *et al.*, 2010). Ele é plantado no período de safrinha e seu cultivo é mecanizado, no entanto, sua cadeia produtiva ainda precisa se desenvolver.

A figura 5 ilustra aspectos de produção e do óleo de crambe.

Figura 5. Aspectos da planta (A), dos grãos (B) e do óleo bruto de crambe (C).



Fonte: Figura A COARP- Autorizado, B e C Autor

## 2.5. Macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) (Figura 6) é uma palmeira da família *Arecaceae*. A espécie é nativa das regiões tropicais da América Latina e seus frutos possuem alto teor de óleo em sua polpa e amêndoa (DEL RÍO *et al.*, 2016). A palmeira de macaúba é uma espécie perene, ou seja, possui um ciclo de vida considerado longo. Seus frutos são formados por uma casca, a polpa (mesocarpo) de onde é extraído 80% do óleo do fruto, o endocarpo que é uma camada rígida e espessa responsável por proteger a amêndoa (endosperma), e o óleo extraído da amêndoa que é rico em ácido oleico e láurico (SANTOS *et al.*, 2021) O óleo extraído da polpa possui em sua composição um alto teor de ácido

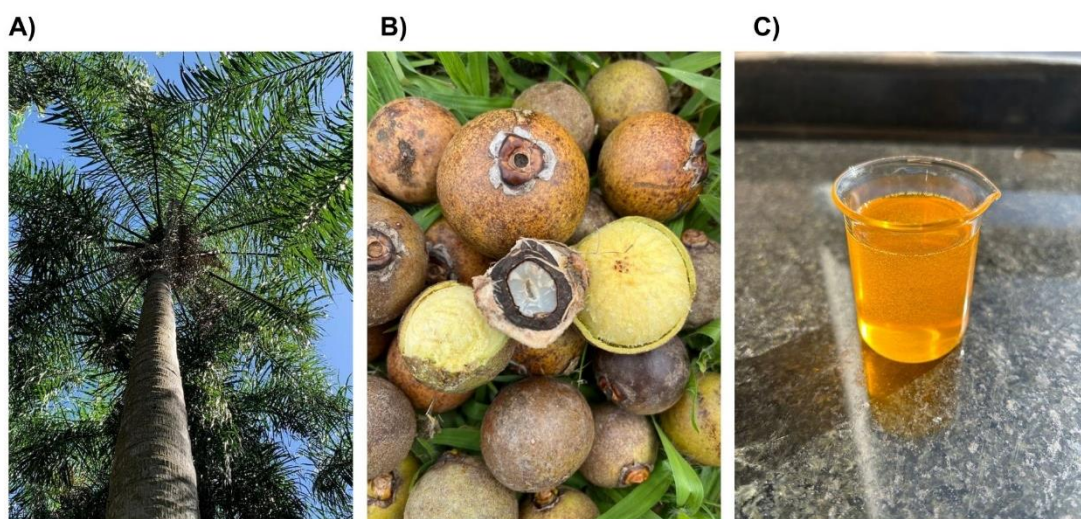
oleico (DEL RÍO *et al.*, 2016) e é de interesse da indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica podendo ser aplicado também na produção de biodiesel.

Dessa forma, a composição do fruto como um todo o torna possível de ser completamente aproveitado para diversos fins, abrindo espaço para uma cadeia de produção com baixo volume de resíduos.

A espécie possui ocorrência registrada em diversos estados brasileiros como Ceará, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Tocantins, e seu sistema produtivo ainda é predominantemente extrativista (SANTOS *et al.*, 2021). A cadeia produtiva está se organizando para ganhar escala de produção no Brasil (FÁVARO & ROCHA, 2022). A macaúba possui potencial para se tornar uma cultura extensiva e significativa na matriz energética brasileira (LOPES *et al.*, 2015).

A figura 6 ilustra aspectos de produção e do óleo macaúba.

Figura 5. Aspectos da palmeira (A), dos frutos (B) e do óleo bruto de macaúba (C).



Fonte: imagens A e B: Simone Fávaro – Autorizado, C: Autor

## 2.6. Polimerização de óleos vegetais

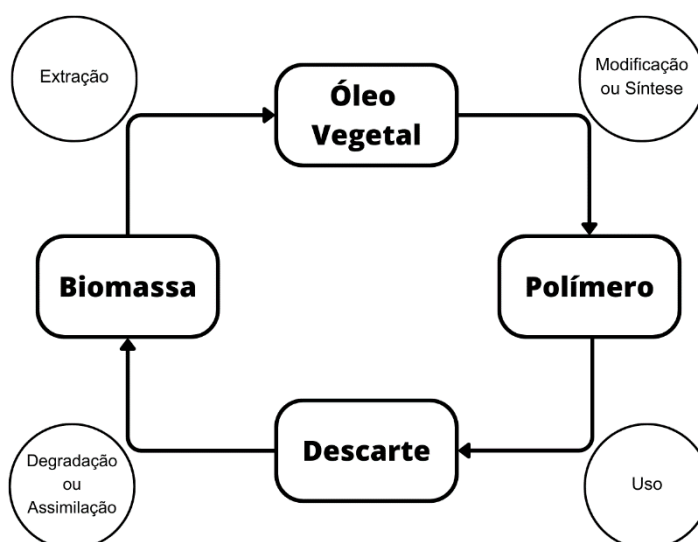
“Polímeros são macromoléculas formadas pela união de um grande número de moléculas muito menores. As moléculas pequenas que se combinam entre si para formar moléculas de polímero são chamadas monômeros, e as reações pelas quais eles se combinam são chamadas de polimerizações” (Odian, 2004, p. 01)

A definição de polimerização segundo ODIAN (2004), descreve de maneira concisa a função de um monômero no processo de polimerização. Dessa forma, pode-se interpretar do trecho citado que as características do polímero formado, resultado do processo, são definidas pelo monômero usado.

Em óleos vegetais os principais monômeros são os ácidos graxos, que possuem em sua composição ácidos carboxílicos com 4 a 30 átomos de carbono em sua cadeia, podendo estes serem saturados ou insaturados. A quantidade de insaturações presentes variam de 1 a 6 normalmente, e os isômeros cis são mais comuns (ALBUQUERQUE, 2006). A formação de intermediários que possuem valor agregado decorre das modificações nestas insaturações (ZIEMBOWICZ, 2012).

Polímeros obtidos a partir de óleos vegetais são de crescente interesse pois possuem características similares aos polímeros de origem petroquímica e podem se tornar uma alternativa sustentável para substituí-los (ZIEMBOWICZ, 2012). Na figura 7 é possível observar o ciclo de vida de um polímero com origem renovável.

Figura 7. Ciclo de vida de um polímero de origem renovável.



Fonte: Autor adaptado de (Güner, Seniha et al. Prog. Polym. Sci. 31, 633, 2006).

Segundo NICOLAU, (2009), a reatividade dos óleos vegetais pode ser aumentada, para uma boa polimerização, para isso é feita a introdução de novos grupos funcionais à molécula por reações de epoxidação e introdução de grupos hidroxila na posição das ligações insaturadas, dotando a molécula resultante de funcionalidade adicional para favorecer sua polimerização via grupos funcionais (policondensação ou polimerização em etapas).

Dessa forma, os ácidos graxos que apresentam insaturação na cadeia se tornam mais aptos a polimerizar. Industrialmente as polimerizações podem ocorrer utilizando diferentes técnicas, sendo essas, homogêneas, como em massa, e em solução, como heterogêneas, destacando-se a polimerização em emulsão e em suspensão. A polimerização em emulsão é uma técnica heterogênea que permite que o produto final seja obtido em forma de partículas nanométricas.

As polimerizações feitas em emulsão são compostas, fundamentalmente, pelo monômero, água, surfactante e iniciador solúvel em água e podem ser divididas em três categorias: macroemulsões, miniemulsões e microemulsões (MELO, 2015).

As polimerizações em miniemulsão permitem que os polímeros sejam formados em escala nanométrica, dando origem a nanopartículas ou nanocápsulas, ou ainda permite a formação de nanocompósitos pela incorporação de cargas orgânicas e/ou inorgânicas. Nesse caso, além do monômero, da água, do surfactante e do iniciador, há a necessidade de adição de um coestabilizante à orgânica para garantir a estabilidade coloidal da miniemulsão.

### 3. Material e métodos

Os óleos empregados neste trabalho são oriundos de grãos cultivados experimentalmente e comercialmente, bem como os frutos de macaúba cultivada em área de experimentação, todos no Distrito Federal. Os grãos de canola e carinata foram fornecidos pela Embrapa Agroenergia e o crambe pela Cooperativa Agrícola do Rio Preto – COARP, Planaltina/DF. No caso da polpa de macaúba o óleo já extraído por processo aquoso foi fornecido pela Embrapa Agroenergia, não sendo necessária a extração a partir do fruto.

### 3.1. Extração dos óleos

Para a extração dos óleos de canola, carinata e crambe adotou-se um mesmo procedimento. Inicialmente, os grãos foram moídos (IKA, A11) e classificados em peneira (abertura de 850 µm, malha de 20 mesh, em aço inox), e em seguida levados à estufa a 60 °C por 24 horas, para reduzir a umidade presente nos grãos.

A extração dos óleos foi realizada utilizando o método de Extração Acelerada por Solvente (Thermo Scientific, modelo ASE350 – Dionex). O solvente orgânico usado foi o hexano. Os parâmetros do equipamento foram ajustados na seguinte configuração: 70 °C, aquecimento por 15 minutos, 5 ciclos, rinsagem com volume de 100%, purga de 30 segundos. O óleo extraído passou por um processo de rota evaporação com banho-maria a 45 °C para separação do hexano. Após a extração os resíduos delipidados (farelo) foram para a estufa a 105 °C por 24 horas para obter secagem completa. A seguir foram pesados e armazenados. Os óleos extraídos foram armazenados a -4 °C até a caracterização e polimerização.

O teor de óleo das amostras de grãos foi determinado em equipamento Ankom XT15 (procedimento oficial AOCS Am 5-04) (GALVANI *et al*, 2015). A amostra moída é previamente pesada e selada em bolsas de filtro quimicamente inertes. Dessa forma, a extração ocorre pelo contato direto do solvente (éter de petróleo) com a amostra sob pressão e em alta temperatura por 2 horas. Considera-se esta extração como exaustiva e, portanto, fornece os parâmetros para o cálculo do teor de óleo como indicado na equação 1.

Equação 1. Teor de óleo (%)

$$\text{Teor de óleo} = \frac{(MA_s + BF) - (MA_d + BF)}{MA_u} \times 100$$

Em que:

*MA<sub>s</sub>*: Massa amostra seca

*MA<sub>d</sub>*: Massa amostra delipidada

*MA<sub>u</sub>*: Massa Amostra inicial úmida

*BF*: Bolsa filtrante

Para se fazer o balanço de massa de rendimentos dos processos, calculou-se também a eficiência de extração do óleo obtido no ASE. Este cálculo considera o teor total dado pelo Ankom e a quantidade obtida no ASE, como demonstrado na equação 2.

Equação 2. Eficiência de extração.

$$\text{Eficiência de extração} = \frac{\text{Massa do óleo extraído}}{\text{Massa amostra pré extração} \times \text{Teor de óleo}} \times 100$$

### 3.2. Caracterização dos óleos

Os óleos extraídos dos grãos e o óleo de polpa de macaúba foram caracterizados quanto aspectos físico-químicos. As análises realizadas foram: estabilidade oxidativa, perfil de ácidos graxos, Ressonância Magnética Nuclear e infravermelho por transformada de Fourier. Podendo assim entender melhor suas principais características e melhor direcionar o trabalho em questão.

#### 3.2.1. Estabilidade oxidativa

As análises de estabilidade oxidativa das amostras de óleo e canola foram realizadas através da ISO 6886:2016 (International Organization for Standardization, 2021) (Animal and vegetable fats and oils – Determination of oxidative stability (accelerated oxidation)) utilizando o analisador de estabilidade à oxidação Metrohm modelo Rancimat 873, que mediu o período de indução (IP) de 3 g de amostra de óleo aquecida a  $110 \pm 0,1$  °C sob fluxo de ar de 20 L/h. O período de indução foi determinado pela obtenção da curva tempo-condutividade e projetando a interseção no eixo do tempo. O período de indução foi expresso em horas (h).

#### 3.2.2. Perfil de ácidos graxos

A análise de perfil composicional de ácidos graxos dos óleos de canola carinata e crambe foram realizados a partir da extração e metilação diretamente na amostra integral do grão, portanto, não foi utilizado o óleo extraído



previamente por solvente como nas demais análises físico-químicas. A análise do óleo da polpa de macaúba seguiu a mesma metodologia, no entanto, os seus dados foram fornecidos pela Embrapa Agroenergia.

Para a determinação direta na matriz, os grãos foram homogeneizados (IKA, A11) e secou a  $105 \pm 3$  °C por 1 hora, 50 mg de amostra procedeu para a etapa de extração do óleo com hexano a 90 °C por 90 minutos. Após a extração seguiu o método de acordo com a ISO 12966-2:2017 (Gorduras e óleos vegetais – Cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos — Parte 2: Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos) (ISO INTERNATIONAL STANDARD, 2017).

A separação e identificação dos ésteres de ácidos graxos foram realizadas em um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector de ionização por chama (DIC) (Shimadzu, GC2010) utilizando a coluna SLB-IL111 (100m×0.25mm, 0.2µm Supelco, Bellefonte, PA).

### 3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi realizada pela Central Analítica do Instituto de química a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 600 MHz de prótons dos óleos, usando como solvente CDCL<sub>3</sub>. Durante as etapas de modificação dos óleos foi feito RMN de <sup>13</sup>C para acompanhamento dos resultados.

### 3.2.4. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) feita usando o modo reflexão total atenuada (ATR), foram feitas análises nos óleos e entre as etapas de modificação com objetivo de acompanhar a suas modificações durante as etapas realizadas antes da polimerização. O equipamento utilizado para a análise foi disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química.

## 3.3. Polimerização

A rota utilizada para a polimerização realizada neste trabalho partiu diretamente do óleo vegetal bruto. Portanto, antes de se iniciar a polimerização propriamente dita foi necessário submeter os óleos vegetais a modificações em sua cadeia. Assim, como todos apresentam em sua composição uma fração de ácidos graxos insaturados elevada, os óleos passaram primeiramente por uma epoxidação, com a intenção de se formar o anel epóxido. Em seguida, ocorreu o processo de acrilção, que consiste em adicionar ácido acrílico em sua cadeia nas cadeias de ácidos graxos.

Os procedimentos de epoxidação e acrilção foram realizados da mesma forma para os quatro óleos em estudo, tendo como base os procedimentos e proporções descritas por (CUTAJAR *et al.*, 2022) e NETO *et al.* (2017).

Para as devidas caracterizações e acompanhamento dos processos foram realizadas análises de RMN e FTIR-ATR pela Central Analítica do Instituto de Química, utilizando as mesmas condições das análises feitas na caracterização dos óleos.

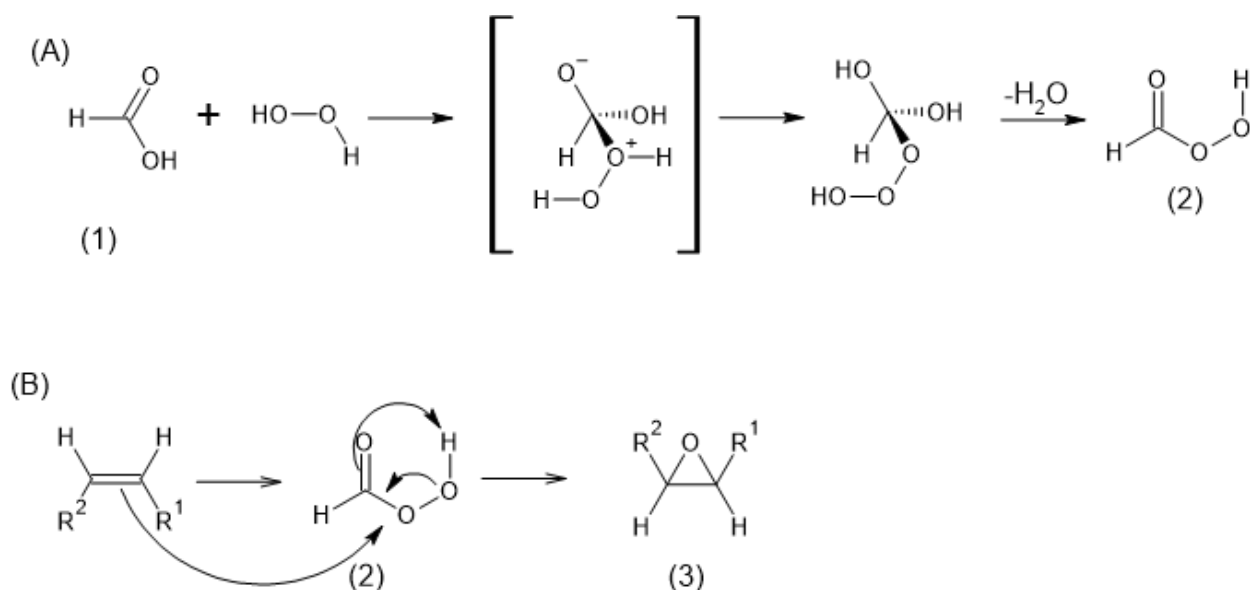
### 3.3.1. Epoxidação

Iniciando com a etapa de epoxidação, foram pesados 20 g do óleo e adicionados a 180 ml de Tolueno em um balão de três bocas. Em seguida, foram adicionados 11,86 g de ácido fórmico e o sistema foi mantido sob refluxo e em agitação de 1200 rpm. Foram adicionados, lentamente, 50 ml de peróxido de Hidrogênio (35%) durante 50 minutos. A mistura então foi deixada sob agitação vigorosa e refluxo por 24 horas. Em seguida, iniciou-se a lavagem para a separação da fase orgânica utilizando um funil de separação. Foram adicionados 150 ml de uma solução saturada de bicarbonato de sódio dividida em três intervalos, e em seguida 150 mL de água deionizada também em três intervalos.

Na fase orgânica já separada, adicionou-se sulfato de magnésio e a solução ficou em repouso por 12 horas. Por fim, a solução foi filtrada e roto evaporada para a retirada do tolueno presente (Solução 1). A Figura 8 expressa a formação do epóxido na insaturação de um ácido graxo. Como os óleos vegetais são compostos por alguns ácidos graxos, entende-se que a reação ocorre tanto nos monoinsaturados quanto nos poliinsaturados. No entanto, sabe-

se que na composição dos óleos de canola e macaúba, o ácido oleico é o majoritário, já nos óleos de carinata e de crambe são majoritariamente predomina o ácido erúcido.

Figura 8: (A) Mecanismo de formação do ácido perfórmico; (B) mecanismo de formação do ácido graxo epoxidado



Fonte: autor adaptado de (ZIEMBOWICZ, 2012)

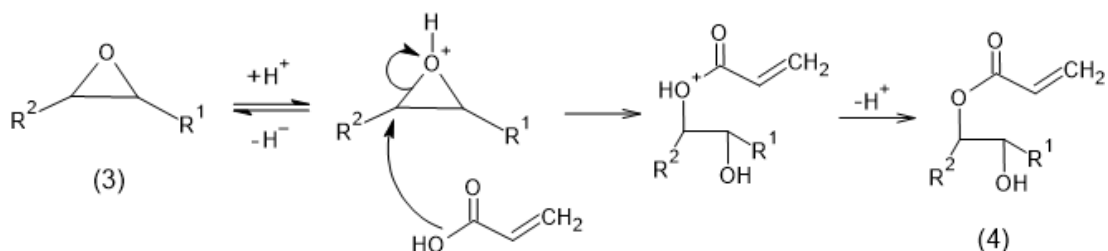
(1) Ácido fórmico; (2) Ácido perfórmico; (3) Epóxido

### 3.3.2. Acrilação

O mecanismo de acrilação do ácido graxo epoxidado está ilustrado na Figura 9. A etapa de acrilação se iniciou com a solução 1 sob agitação, na qual foram adicionados ácido acrílico em proporção de 2:1 (ácido acrílico: produto epoxidado) e hidroquinona. A solução então foi deixada sob agitação a 100 °C por 6 horas. Em seguida, foi feita a separação da fase orgânica com auxílio do funil de separação, adicionando-se 300 mL de dietil éter em três intervalos e 150 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio também em três intervalos. Na fase orgânica separada foi adicionado o sulfato de magnésio e deixado em descanso por 12 horas antes de se iniciar a filtração. Em seguida, foi rota

evaporada, para a remoção do dietil éter presente. Com o produto obtido foi possível iniciar a polimerização.

Figura 9: Mecanismo de acrilção do ácido graxo epoxidado.



Fonte: autor adaptado de (ZIEMBOWICZ, 2012).

(3) Ácido graxo epoxidado, (4) Ácido graxo acrilado.

### 3.3.3 Polimerização em solução

Foram realizadas duas técnicas de polimerização para este trabalho. Inicialmente foi feita uma polimerização em solução com 50% de fase orgânica utilizando tolueno e 1% de massa de peróxido de benzoíla como iniciador em relação ao monômero. A solução passou por purga com nitrogênio gasoso e em seguida levada para agitação e aquecimento a 85 °C por 4 horas. Após o período de reação, foram adicionadas 2 gotas de uma solução de hidroquinona 3 g/L e o material levado à estufa por 24 horas.

### 3.3.4 Polimerização em miniemulsão

A outra técnica utilizada para a polimerização dos óleos modificados foi a mini emulsão. Para isso, foram feitos testes prévios para determinar as condições que seriam realizadas as miniemulsões. Para isso, a fase orgânica da miniemulsão foi composta pelo monômero da carinata nos testes 1 e 2 e da macaúba nos testes 3 e 4. Foram testados ainda a atuação de dois possíveis coestabilizantes: o crodamol e o hexadecano. Ainda na fase orgânica foram feitos testes com e sem a presença de clorofórmio, usado para diminuir a viscosidade da fase orgânica.

A fase aquosa foi composta pelo iniciador 2,2'-Azobis [2-metilpropionamida] (AAPH) correspondendo a 0,5% da massa de monômero pesada, 80% de água e o surfactante dodecilsulfato de sódio usado respeitando a relação de 2,46 g para cada litro de água. Em todos os testes foi feita a inertização dos tubos de ensaio com gás nitrogênio, e a miniemulsão foi mantida em banho-maria a 55 °C por 24 horas.

Dessa forma, foram feitos quatro testes com o objetivo de chegar na condição em que a miniemulsão estivesse maior estabilidade, e foi possível concluir dentre estas condições que a que favoreceu a maior estabilidade foi o teste 4 com o monômero de macaúba utilizando 6% de hexadecano e 100% de clorofórmio.

Tabela 2: Testes pré-mini-emulsão e condições.

Amostra	Fase orgânica			Fase aquosa		
Teste 1	Carinata	6% de crodamol	Sem clorofórmio	0,5% de iniciador	80% de Água	2,46 g/L de Dodecilsulfato de sódio
Teste 2	Carinata	6% de crodamol	Com clorofórmio (100%)	0,5% de iniciador	80% de Água	2,46 g/L de Dodecilsulfato de sódio
Teste 3	Macaúba	6% de hexadecano	Sem clorofórmio	0,5% de iniciador	80% de Água	2,46 g/L de Dodecilsulfato de sódio
Teste 4	Macaúba	6% de hexadecano	Com clorofórmio (100%)	0,5% de iniciador	80% de Água	2,46 g/L de Dodecilsulfato de sódio

Dessa forma, foram utilizadas as mesmas condições do teste 4 para a realização das polimerizações em miniemulsão. Para o cálculo de conversão foram retiradas alíquotas da solução (cerca de 1 grama), a elas foi adicionada uma gota da solução de hidroquinona 3 g/L e colocada na estufa a 60 °C para completa secagem da fase aquosa e solventes presentes. Ao final, pesou-se novamente para a realização dos cálculos.

O cálculo de conversão foi feito considerando as massas dos componentes da mini emulsão. E os descontos realizado após a amostra seca. Foi utilizada a equação 3 para a conversão simples em porcentagem e a equação 4 para equação corrigida, que desconsidera os componentes que continuam presentes no polímero sólido. Portanto, a equação corrigida utiliza apenas a massa do polímero formado para o cálculo de conversão.

Equação 3. Conversão simples (%)

$$\text{Conversão simples} = \frac{MFs}{MFm \times FO} \times 100$$

Equação 4. Conversão corrigida (%)

$$\text{Conversão simples} = \frac{MFs - (FH \times FO) - [FSDS \times MFm \times (1 - FO)]}{MFm \times FO}$$

Em que:

*MFs*: Massa alíquota final seca

*MFm*: Massa alíquota final molhada

*FO*: Fração orgânica (equação 4)

*MH*: Massa de hexadecano

*MSDS*: Massa SDS

*FH*: Fração de hexadecano em fase orgânica. (equação 5)

*FSDS*: Fração de SDS na fase aquosa (Equação 6)

Equação 5. Cálculo fração orgânica

$$FO = \frac{\text{Massa fase orgânica}}{\text{Massa total da solução}}$$

Equação 6. Cálculo Fração de Hexadecano em fase orgânica

$$FH = \frac{MH}{\text{Massa da fase orgânica}}$$

Equação 7: Cálculo da fração de SDS em fase aquosa.

$$FSDS = \frac{MSDS}{\text{Massa da fase aquosa}}$$

### 3.4 Caracterização dos polímeros

Para entender e caracterizar a composição dos polímeros formados, tanto pela técnica de polimerização em solução quanto pela técnica de polimerização em miniemulsão, foram feitas análises de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e infravermelho (FTIR-ATR).

#### 3.4.1. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) busca acompanhar a variação de massa do analito em função do tempo ou da temperatura (DENARI *et al.*, 2012). As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química, com cerca de 10 mg de amostra em cadinho de platina, com taxa de aquecimento em 10 °C/min e sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL/min.

#### 3.4.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O comportamento dos produtos obtidos a final das polimerizações, foram estudados pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). As análises foram feitas pela Central Analítica do Instituto de Química e as curvas de DSC foram determinadas usando entre 7 e 8 mg de amostra, em uma faixa de temperatura de -80 a 200°C. A rampa de aquecimento/resfriamento foi de 10°C/minuto sob atmosfera de Hélio com vazão de 30 mL/min em que a temperatura de transição vítrea foi obtida na segunda rampa de aquecimento.

#### 3.4.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) feita usando o modo reflexão total atenuada (ATR), foram feitas análises nos polímeros sólidos, para melhor entender os grupos funcionais presentes. O equipamento utilizado para a análise foi disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química.

#### 4. Resultados e discussão

##### 4.1 Resultados da extração dos óleos

As extrações dos óleos de Canola, Carinata e Crambe foram feitas em bateladas devido às limitações do equipamento utilizado. Para todos os três óleos, foi feito um balanço de massa para a determinação do rendimento percentual da extração e da eficiência da extração com base na extração feita no Ankom XT15, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimentos da extração.

<b>Amostra</b>	<b>Massa dos grãos moídos (g)</b>	<b>Massa de óleo extraído (g)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>Canola</b>	648,25	223,21	34,43
<b>Carinata</b>	716,45	239,41	33,41
<b>Crambe</b>	557,67	211,30	37,89
<b>Macaúba</b>	-	-	-

O teor de óleo percentual está disposto na Tabela 4 e os dados obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura. (SILVA (2013); (SEEPAUL *et al.*, 2021).

Tabela 4. Teor de óleo.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de óleo (%) (m/m)</b>
<b>Canola</b>	37,40
<b>Carinata</b>	35,38
<b>Crambe</b>	35,13



<b>Macaúba</b>	48,79
----------------	-------

## 4.2 Caracterizações dos óleos

### 4.2.1 Estabilidade oxidativa

Os óleos das espécies estudadas neste trabalho apresentam em sua composição uma elevada porcentagem de insaturações que favorecem a oxidação dos óleos e afetam conseqüentemente sua qualidade e a qualidade de seus subprodutos (ANTUNES JÚNIOR *et al.*, 2017). Assim, foi avaliada a estabilidade oxidativa dos óleos extraídos da canola, carinata, crambe e macaúba, sendo o valor expresso em horas, que representam o tempo de oxidação até que o óleo comece a ser considerado rançoso ou que comece a apresentar características como escurecimento, aumento da viscosidade, formação de espuma e fumaça (SOUZA *et al.*, 2018). Os dados obtidos estão dispostos na tabela 5.

Tabela 5. Dados estabilidade oxidativa dos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (Horas)</b>
<b>Canola</b>	8,66
<b>Carinata</b>	9,61
<b>Crambe</b>	25,46
<b>Macaúba</b>	7,82

Todos os óleos analisados possuem alta porcentagem de ácidos graxos insaturados em sua composição (tabela 6). A partir dos dados obtidos foi possível observar que a estabilidade oxidativa do óleo de Crambe se destaca em relação aos outros óleos em estudo, conseguindo ficar até 25,455 horas sob constante aquecimento sem que seus compostos começassem a oxidar. A presença de antioxidantes naturais como a vitamina E, polifenóis e flavonoides podem aumentar o tempo de estabilidade de um óleo vegetal (MASZEWSKA, M., *et al.*,

2018), no entanto, neste trabalho não foi feita a determinação desses compostos nos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba.

#### 4.2.2 Perfil de ácidos graxos

Os resultados obtidos nos cromatogramas (figuras 10, 11, 12 e 13) são analisados e expressos em percentual relativo de ácidos graxos da amostra. Determinar a composição de ácidos graxos é importante pois com base neles são calculadas as proporções para a modificação do óleo e sua polimerização.

Figura 10. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de canola.

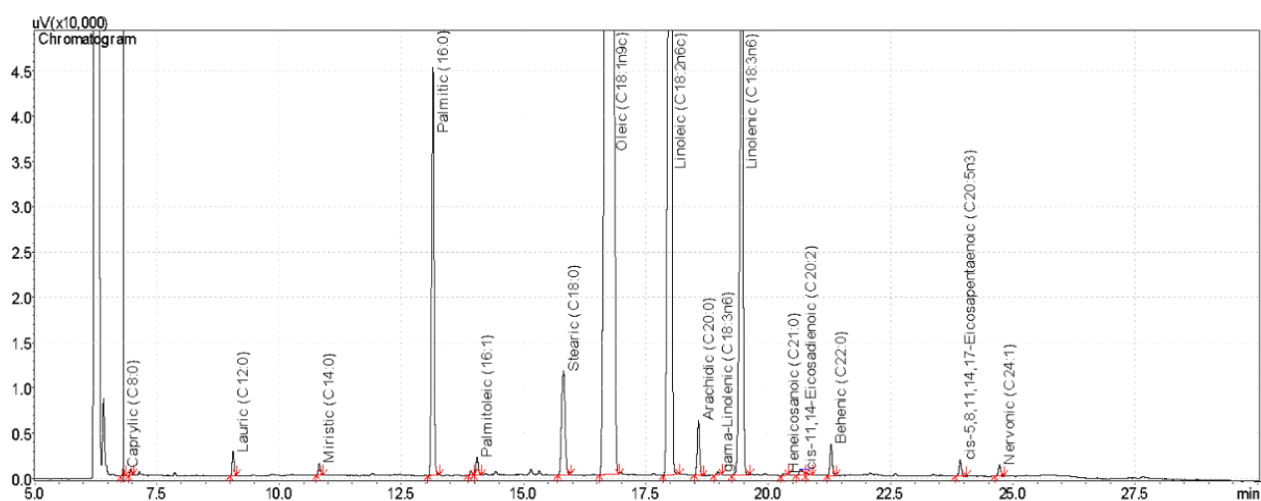


Figura 11. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de carinata.

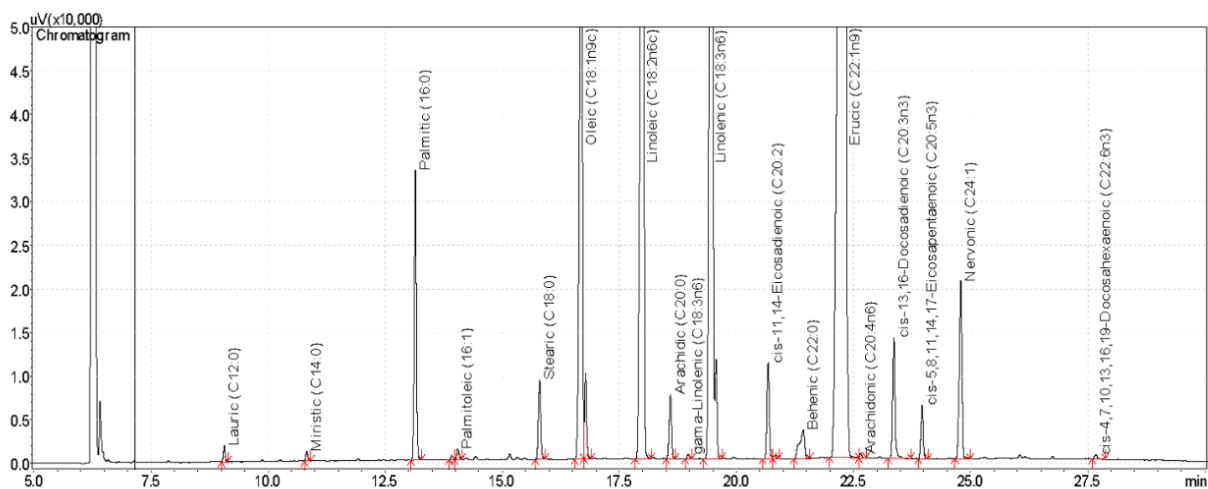


Figura 12. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de crambe.

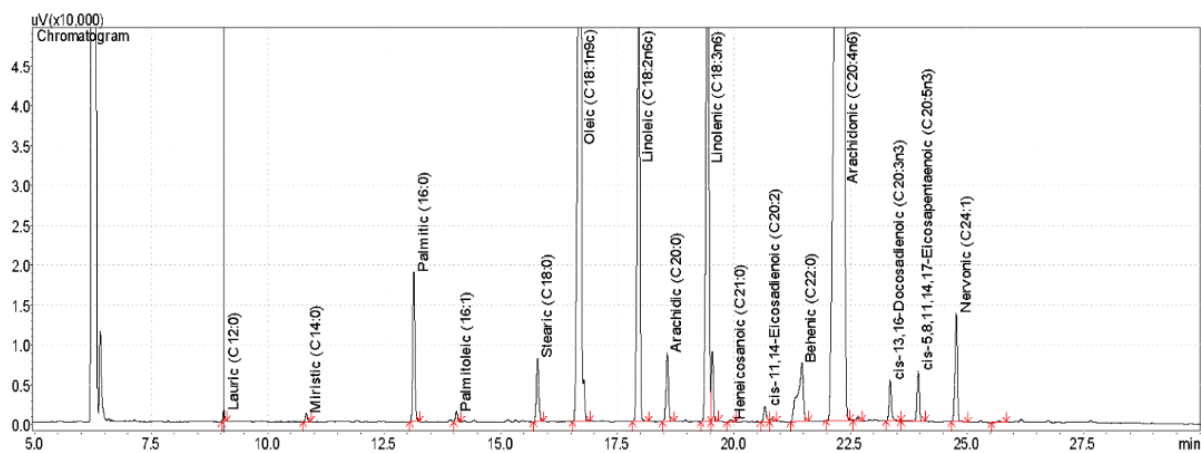
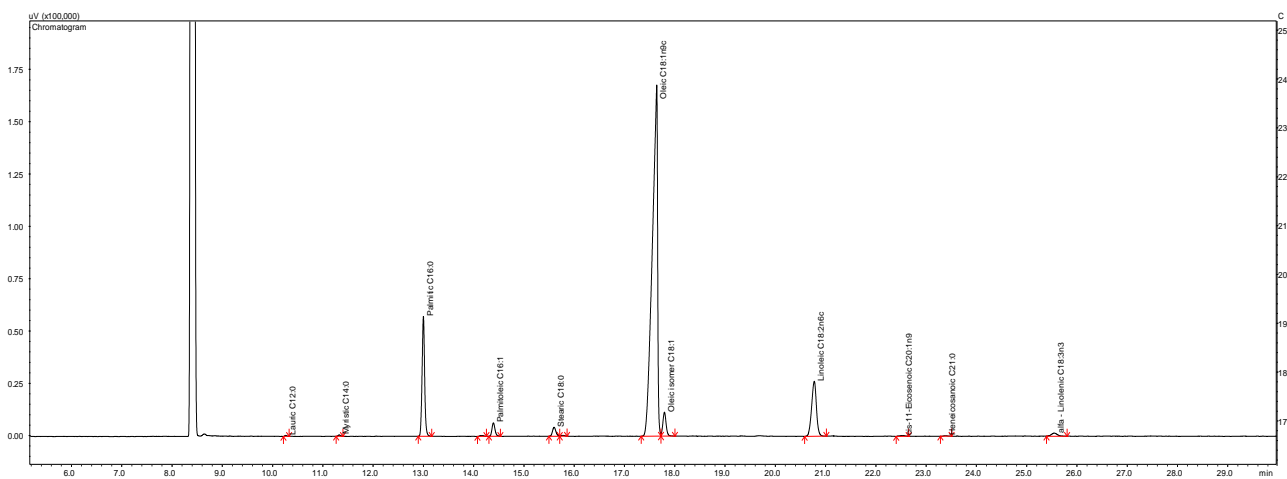


Figura 13. Cromatograma referente ao perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba.



Os dados dos cromatogramas foram analisados e organizados na Tabela 6. Os valores obtidos estão de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura (DEL RÍO *et al.*, 2016)(SEEPAUL *et al.*, 2021).

Tabela 6. perfil de ácidos graxos dos óleos de canola, carinata, crambe e macaúba.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Canola</b>	<b>Carinata</b>	<b>Crambe</b>	<b>Macaúba</b>
Ácido Caprílico	0,06	ND	ND	ND
Ácido Cáprico	0,01	ND	ND	ND
Ácido Láurico	0,19	0,1	0,1	0,05
Ácido Mirístico	0,11	0,08	0,09	0,12
Ácido Palmítico	4,5	3,00	1,86	12,04
Ácido Palmitoleico	0,2	0,11	0,13	1,64
Ácido Esteárico	1,71	0,91	0,87	1,28
Ácido Oleico	62,11	9,96	17,58	73,24
Ácido Linoleico	20,23	17,85	7,93	10,58
Ácido Linolelaídico	0,03	ND	ND	0,08
Ácido $\alpha$ -Linolenico	9,74	19,99	9,31	0,85
Ácido $\gamma$ -Linolenico	0,04	0,05	ND	ND
Ácido Araquídico	0,61	0,78	0,96	ND
Ácido Gondóico	ND	ND	ND	0,19
Ácido Araquidônico	0,01	0,01	ND	0,12
Ácido Eicosapentaenoico	0,18	0,59	0,69	ND
Ácido Cis-11,14-Eicosadienoico	0,13	1,08	0,24	ND
Ácido Behênico	0,34	0,72	1,87	ND
Ácido Erúcico	ND	42,08	56,25	ND
Ácido Cis-13,16-docosadienóico	0,03	1,35	0,56	ND
Ácido Clupanodônico	0,01	0,01	ND	0,12
Ácido Nervônico	0,18	0,59	0,69	ND
$\Sigma$ ácidos graxos insaturados (%)	92,82	94,42	94,23	86,69

### 4.2.3 RMN

Espectros obtidos nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  para os óleos de Canola, Carinata, Crambe e Macaúba (Figuras 14 a 17). Foi usado como base para as análises destes espectros (Tabelas 7 a 10) o trabalho de COLZATO et al, 2008.

#### 4.2.3.1 Canola

Figura 14. RMN  $^1\text{H}$  óleo de Canola.

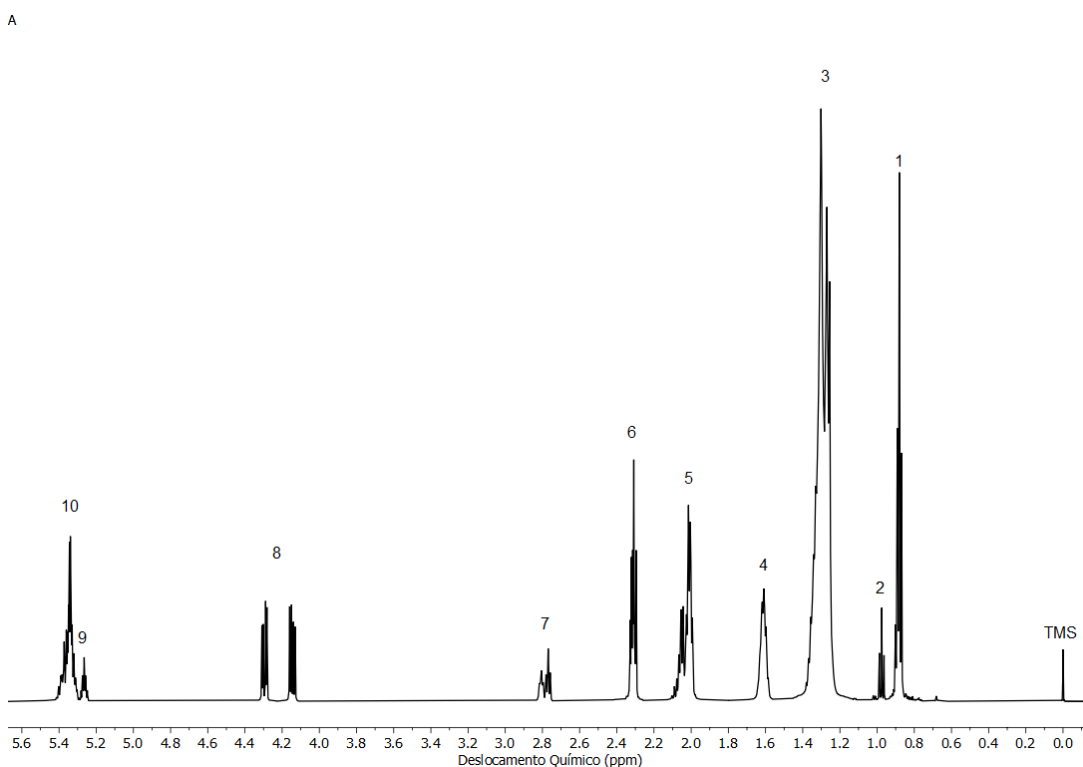


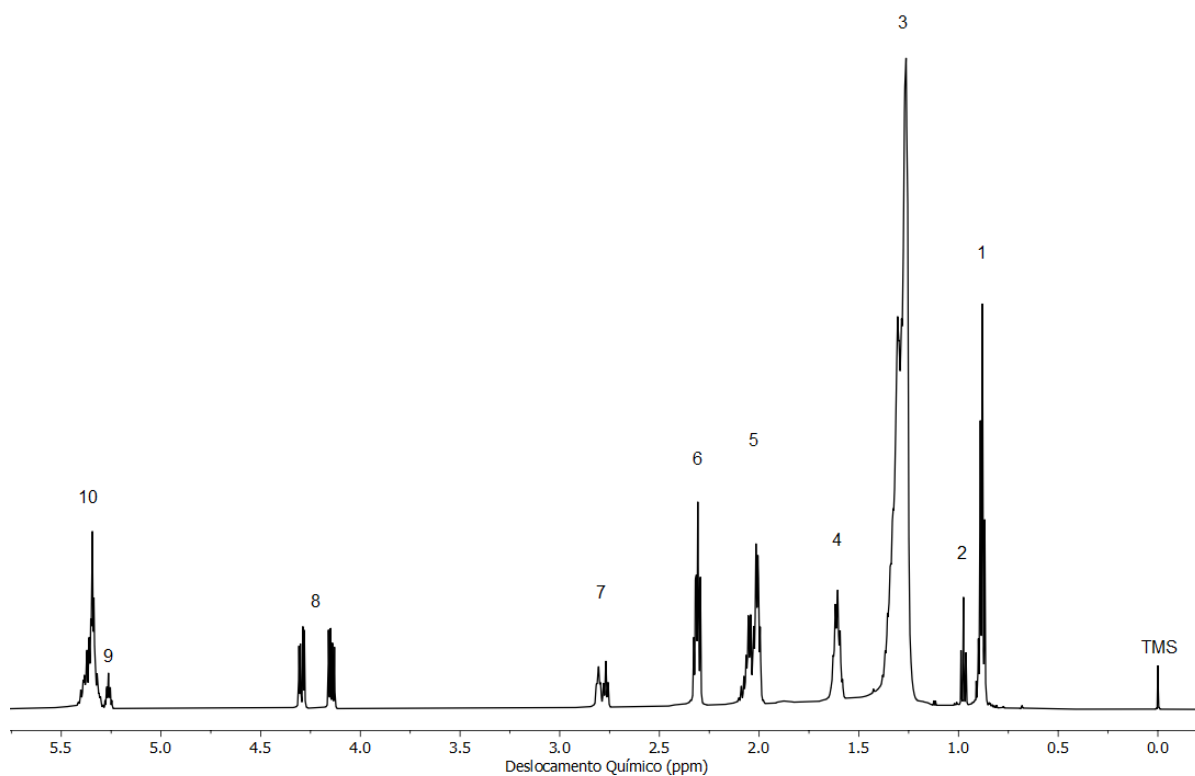
Tabela 7. Atribuição das bandas do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de Canola

Número	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
1	0,80 – 0,90	-CH <sub>3</sub>
2	0,96 – 0,99	-CH <sub>2</sub>
3	1,20 - 1,40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
4	1,55 - 1,60	-OCO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
5	2,00 - 2,10	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-
6	2,28 - 2,34	-OCO-CH <sub>2</sub> -
7	2,75 - 2,85	=HC-CH <sub>2</sub> -CH=
8	4,10 - 4,30	-CH <sub>2</sub> OCOR-
9	5,25 - 5,28	>CHOCOR
10	5,3 - 5,40	-CH=CH-

## 4.2.3.2 Carinata

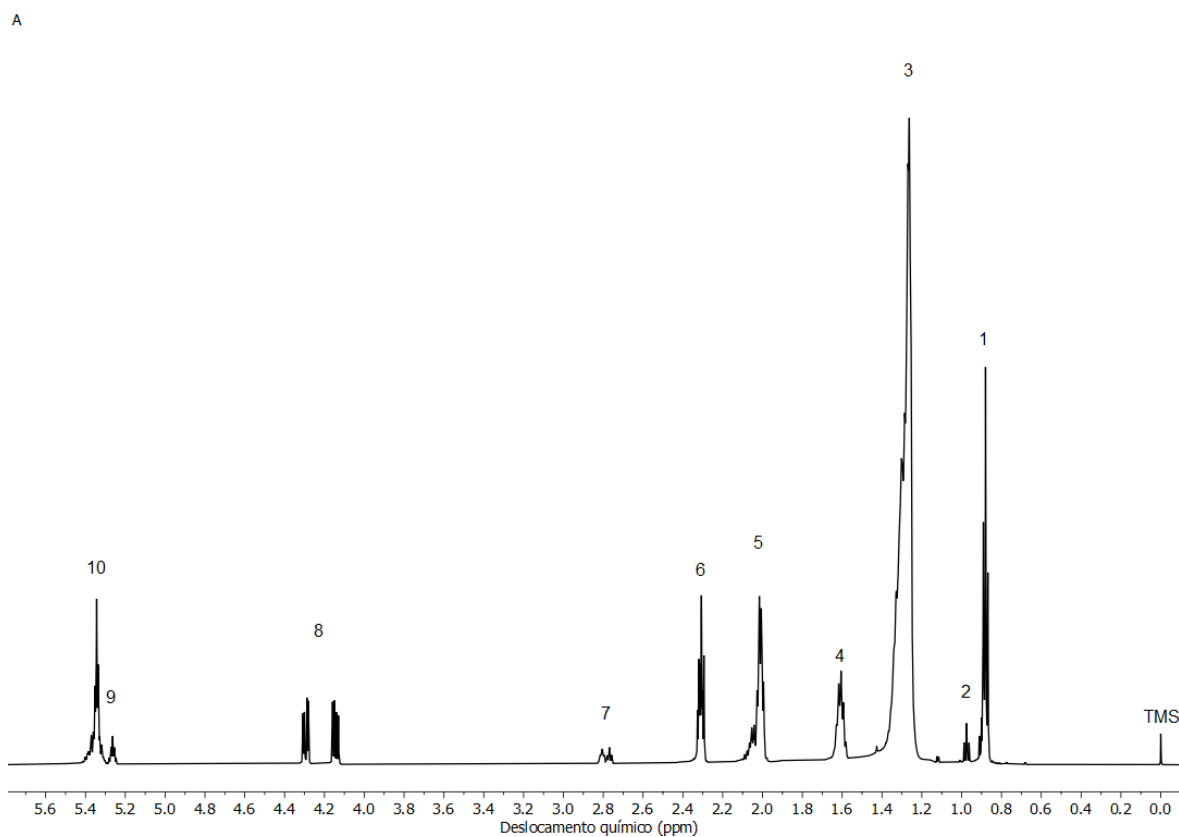
Figura 15. RMN  $^1\text{H}$  óleo de Carinata.

A

Tabela 8. Atribuição das bandas do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de carinata.

Número	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
1	0,86 – 0,91	-CH <sub>3</sub>
2	0,96 – 0,99	-CH <sub>2</sub>
3	1,24 – 1,37	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
4	1,58 – 1,63	-OCO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
5	1,99 – 2,09	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-
6	2,29 – 2,33	-OCO-CH <sub>2</sub> -
7	2,76 – 2,82	=HC-CH <sub>2</sub> -CH=
8	4,13 – 4,31	-CH <sub>2</sub> OCOR-
9	5,25 – 5,28	>CHOCOR
10	5,30 – 5,40	-CH=CH-

## 4.2.3.3 Crambe

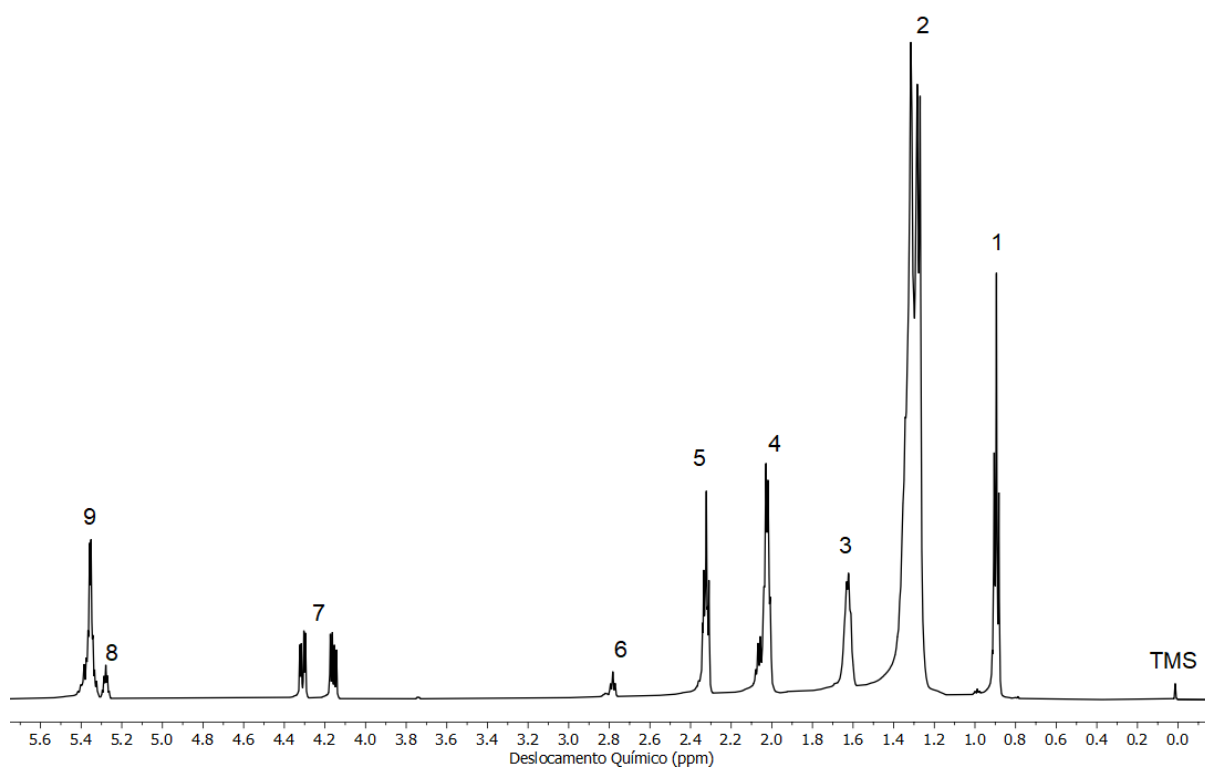
Figura 16. RMN  $^1\text{H}$  óleo de crambe.Tabela 9. Atribuição dos picos do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de crambe (figura 16).

Número	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
1	0,83 – 0,91	-CH <sub>3</sub>
2	0,94 – 0,99	-CH <sub>2</sub>
3	1,23 – 1,37	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
4	1,57 – 1,64	-OCO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
5	1,98 – 2,09	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-
6	2,28 – 2,33	-OCO-CH <sub>2</sub> -
7	2,75 – 2,82	=HC-CH <sub>2</sub> -CH=
8	4,12 – 4,31	-CH <sub>2</sub> OCOR-
9	5,24 – 5,27	>CHOCOR
10	5,31 – 5,40	-CH=CH-

## 4.2.3.4 Macaúba

Figura 17. RMN  $^1\text{H}$  óleo de macaúba.

A

Tabela 10. Atribuição dos picos do espectro  $^1\text{H}$  do óleo de macaúba (figura 17).

Número	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
1	0,87 – 0,91	-CH <sub>3</sub>
3	1,23 – 1,38	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
4	1,59 – 1,65	-OCO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
5	1,99 – 2,08	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-
6	2,30 – 2,36	-OCO-CH <sub>2</sub> -
7	4,13 – 4,33	=HC-CH <sub>2</sub> -CH=
8	5,25 - 5,29	-CH <sub>2</sub> OCOR-
9	5,31 – 5,40	>CHOCOR



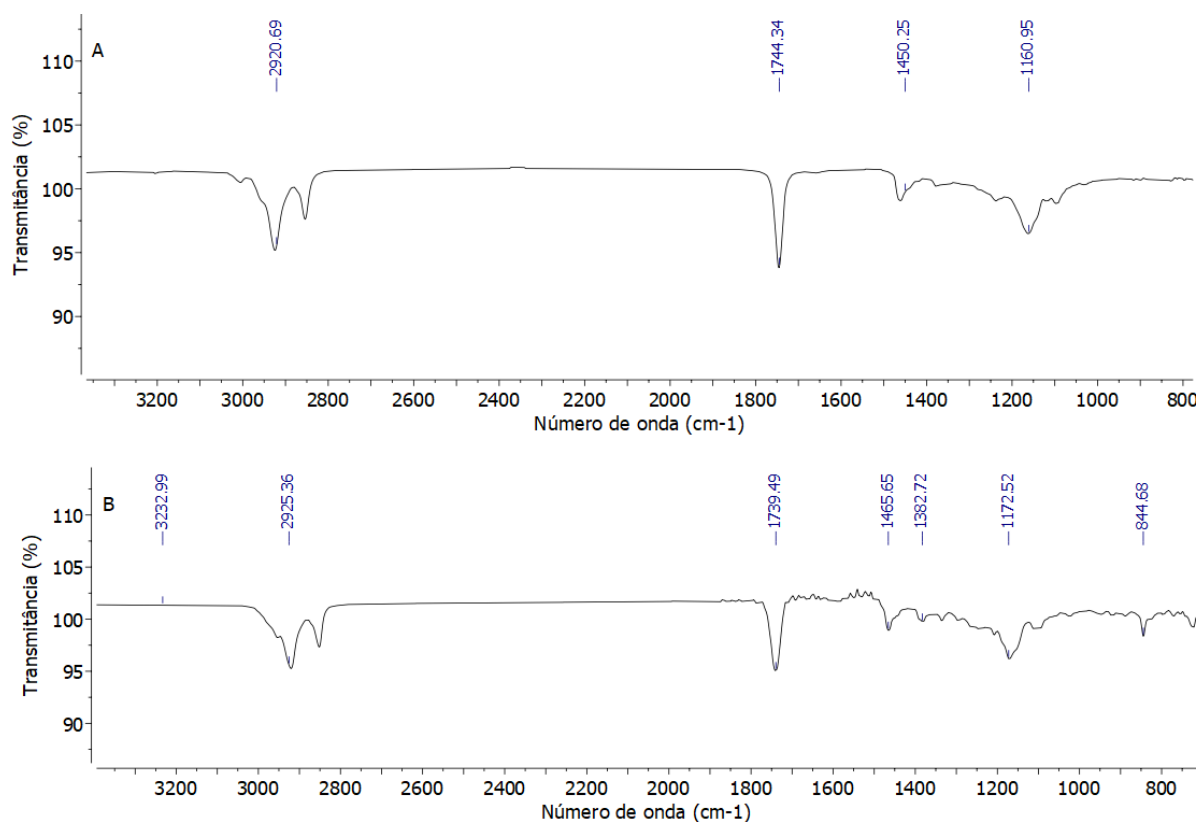
## 4.3 Modificação química estrutural e polimerizações

### 4.3.1 Canola

As análises do infravermelho (FTIR) foram feitas entre as etapas de modificação e do óleo inicial, assim foi possível realizar comparação e confirmar a epoxidação e a acrilação do óleo.

O espectro A da Figura 18 corresponde ao óleo de canola, enquanto o espectro B corresponde ao óleo após a epoxidação.

Figura 18. Espectros FTIR (A) Óleo de canola; (B) Óleo de canola epoxidado.



Sabe-se que um óleo vegetal é composto majoritariamente por ésteres derivados do glicerol, estes possuem diversos tipos de ácidos graxos em sua composição (SANTOS *et al.*, 2014) sendo, portanto, característica de cada espécie vegetal. Por isso o espectro obtido pela análise de FTIR é na realidade

o retrato das diferentes composições e não se trata somente de uma única molécula.

Assim, ácidos graxos saturados, monoinsaturados, e poliinsaturados se diferem pela quantidade de insaturações em sua cadeia. Dessa forma, ao analisar o espectro A, referente ao óleo de canola, é possível identificar a presença das bandas características do ácido carboxílico nas regiões de  $2920,69\text{ cm}^{-1}$  e  $1739,49\text{ cm}^{-1}$ , essas estão relacionadas aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{-C=O})$  (LAURENTINO *et al*, 2015). A região onde esperava-se apontar o pico referente à ligação  $\text{C=C}$ , não se apresenta de forma marcante.

A epoxidação pode ser identificada no espectro B pela presença da faixa de absorção que ocorre em  $880\text{-}805\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação  $\text{-C-O-C}$ , sendo possível identificar sua presença em  $844,68\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que houve a formação do anel oxirânico (LAURENTINO *et al*, 2015).

O RMN de  $^{13}\text{C}$  foi feito para também confirmar a formação do epóxido. Dessa forma, é possível identificar os sinais que indicam a ligação  $\text{-C=C}$  no espectro A referente as insaturações das cadeias de ácidos graxos do óleo de Canola na região de 130 ppm. Estes mesmos sinais não são mais vistos após a epoxidação (espectro B). Confirmando que as duplas ligações entre os carbonos foram desfeitas. Além disso, surgiram sinais na região de 50 a 80 ppm referentes à formação do epóxido (ligação  $\text{-C-O}$ ). Os sinais entre 170 e 180 ppm são referentes ao ácido carboxílico.

Figura 19. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de canola (B) Óleo de canola epoxidado.

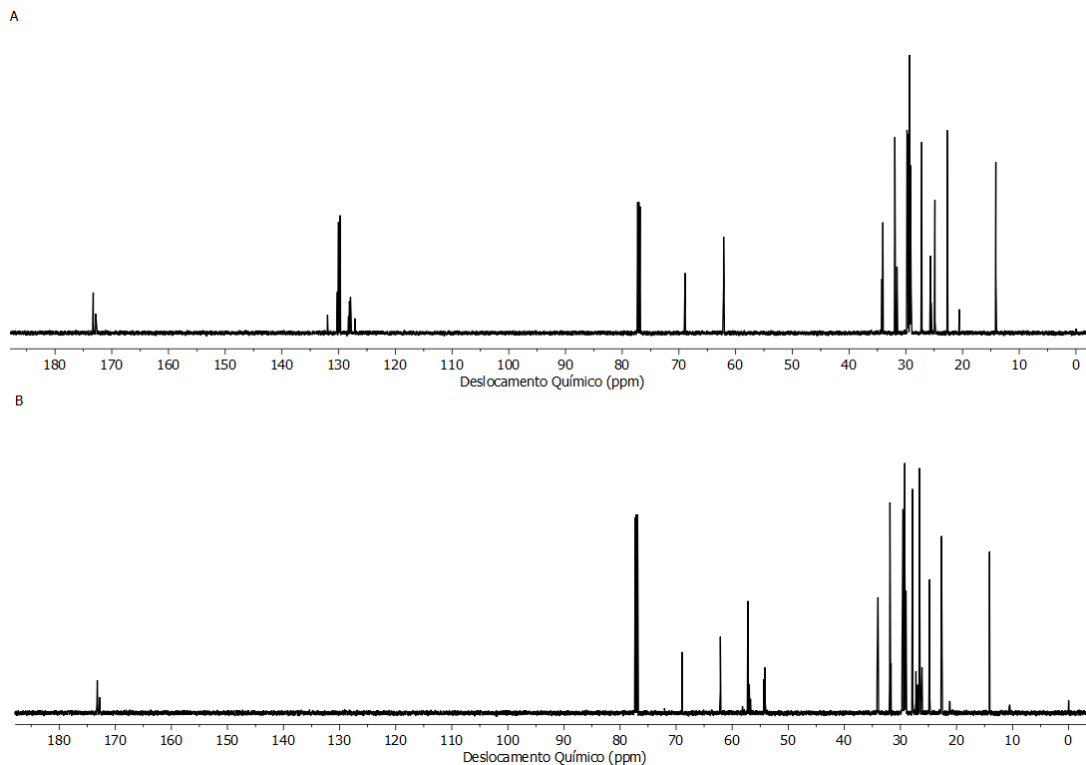
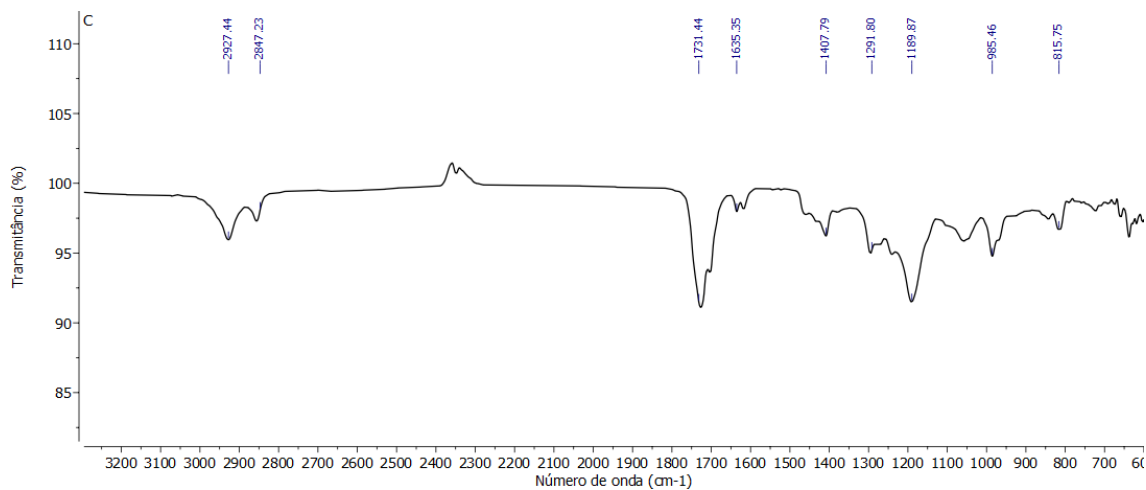


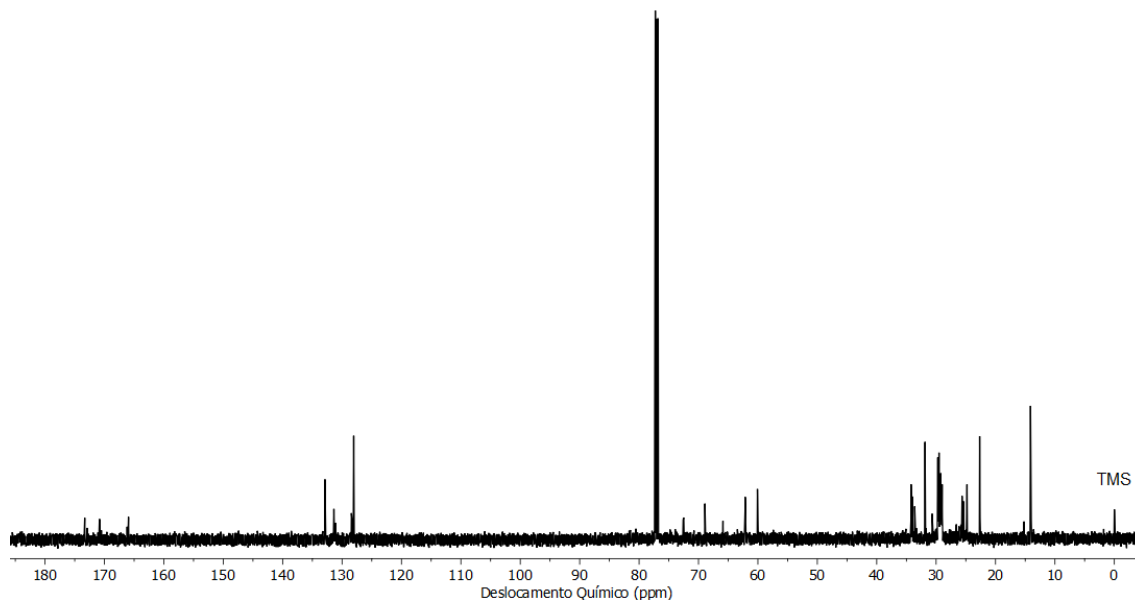
Figura 20. Espectro FTIR (C) Óleo de canola após acrilção.



A acrilção pode ser confirmada comparando o espectro B do FTIR referente ao óleo epoxidado, com o espectro C do FTIR referente ao epóxido acrilado, que a presença da ligação  $-C=C$  referente ao ácido acrílico em  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1731,44\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao sinal referente ao estiramento da carbonila ( $-C=O$ ). Ademais, a banda em  $844,68\text{ cm}^{-1}$  não está mais sendo identificada no espectro. Também foi feito RMN de  $^{13}\text{C}$  para a confirmação do processo de acrilção.

Figura 21. RMN  $^{13}\text{C}$  do óleo de canola após acrilção.

c



Foi possível observar que os sinais referentes à ligação dupla ( $-C=C$ ) do ácido acrílico estão presentes na região de 130 ppm, que não estavam presentes no espectro B de RMN de  $^{13}\text{C}$  do óleo epoxidado. Estão presentes também sinais referentes ao ácido carboxílico na faixa de 170 a 180 ppm. O aumento da intensidade do sinal na faixa de 75 a 80 ppm pode se dar pela presença da ligação  $-C-O$ , permitindo concluir que nem todos epóxido sofreram acrilação. Isso pode ter ocorrido pela presença insuficiente de hidroquinona durante o preparo para a acrilação, fazendo com que o ácido acrílico formasse poliácido acrílico e assim não havendo disponibilidade suficiente de ácido acrílico no meio para que os todos os epóxidos fossem acrilados. No entanto foi dada continuidade ao processo de polimerização.

A polimerização feita em solução obteve alto rendimento, em torno de 100%, sendo possível observar que a maior parte do conteúdo da solução homogênea que estava no balão formou um aglomerado sólido rígido.

Figura 22. Produto da polimerização sem solução a partir do monômero do óleo de canola.

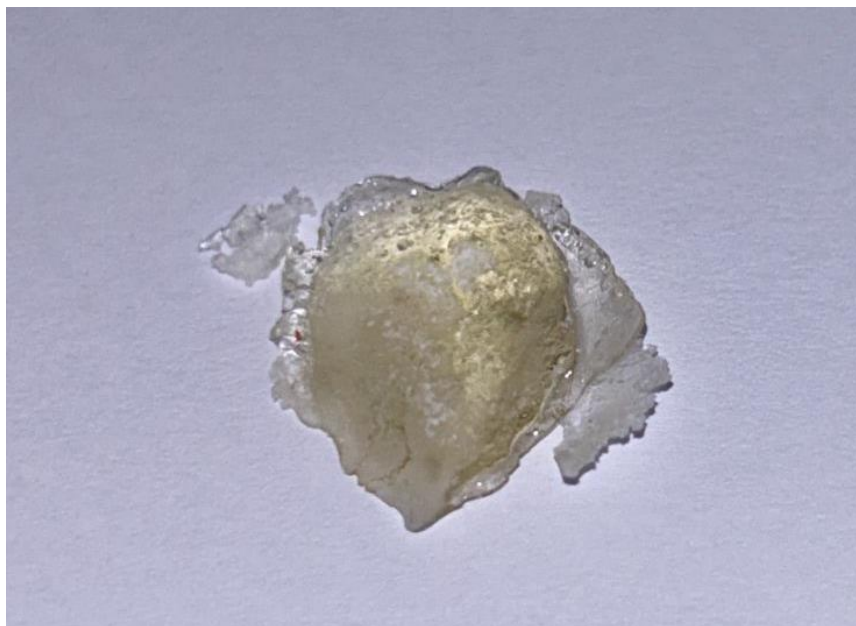
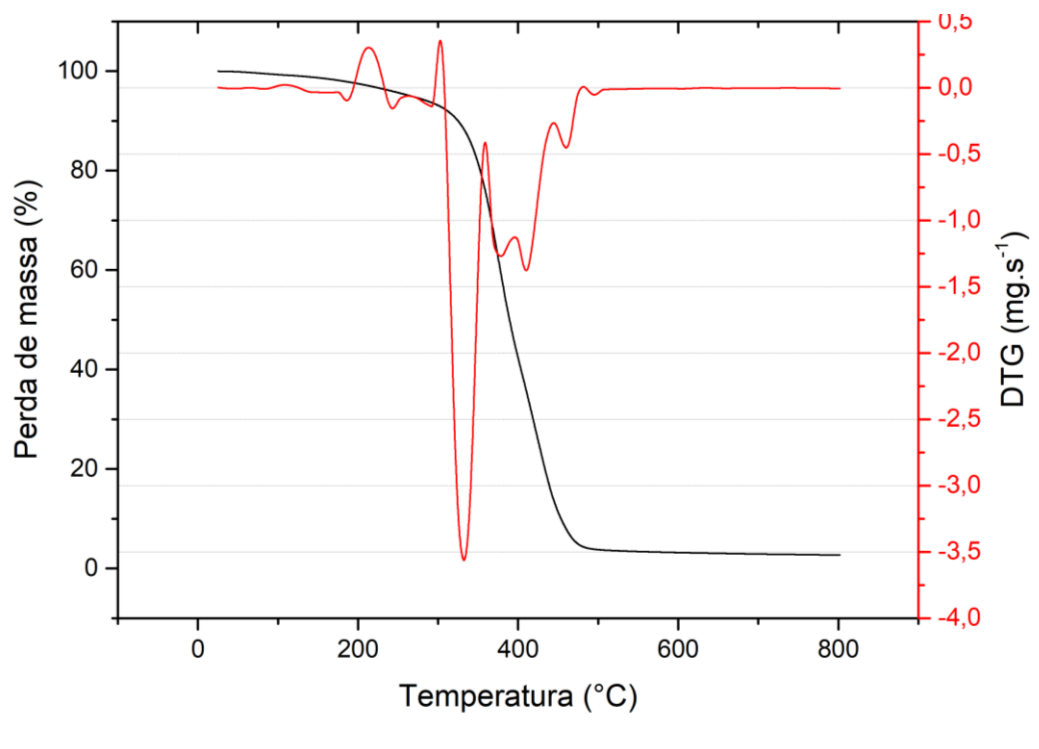


Figura 23. TG do produto polimerização em solução do monômero do óleo de canola.



A partir da análise termogravimétrica foi possível observar o material começa a sofrer perdas de massa constantes a partir de 213°C, se tornando mais intensas a partir de 300°C e com maior perda de massa em 333,94 °C.

A transição vítrea corresponde a temperatura em que as cadeias podem mudar suas conformações apresentando maior mobilidade (MARTINS *et al*, 1996). Essa informação é relevante pois a rigidez do polímero em determinada temperatura afeta diretamente seu uso de acordo com a aplicação escolhida.(LIMA)

O DSC observado na Figura 24 corresponde a segunda rampa de aquecimento. A partir da análise foi possível determinar a temperatura de transição vítrea do produto em 47,73 °C (*midpoint*).

Figura 24. DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de canola.

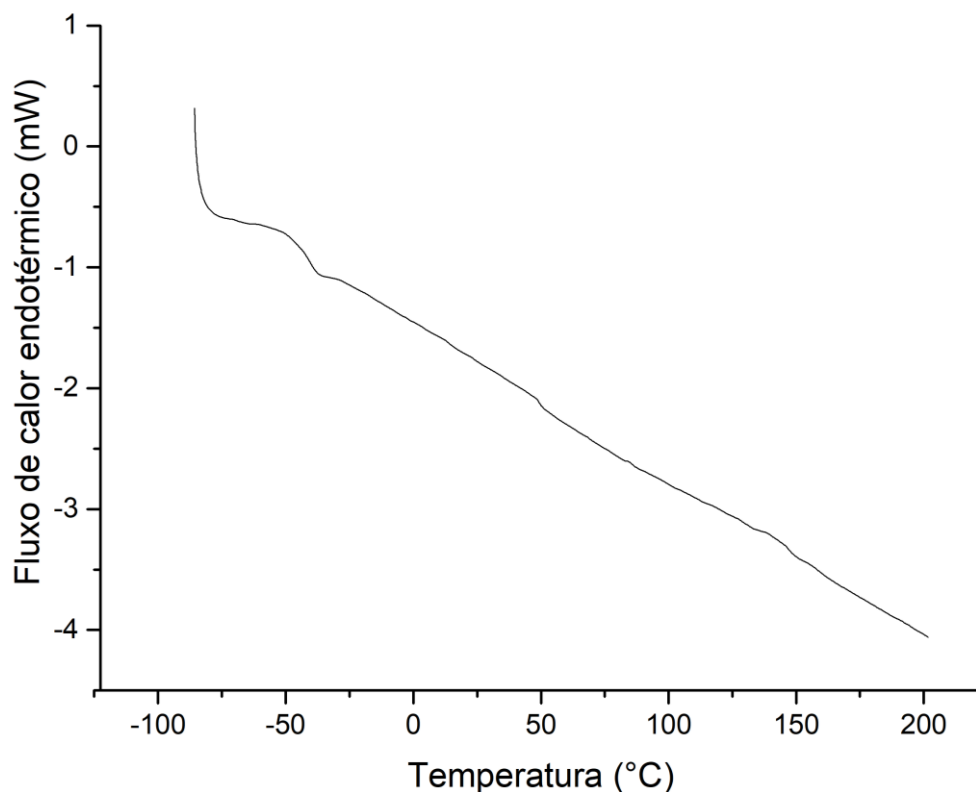
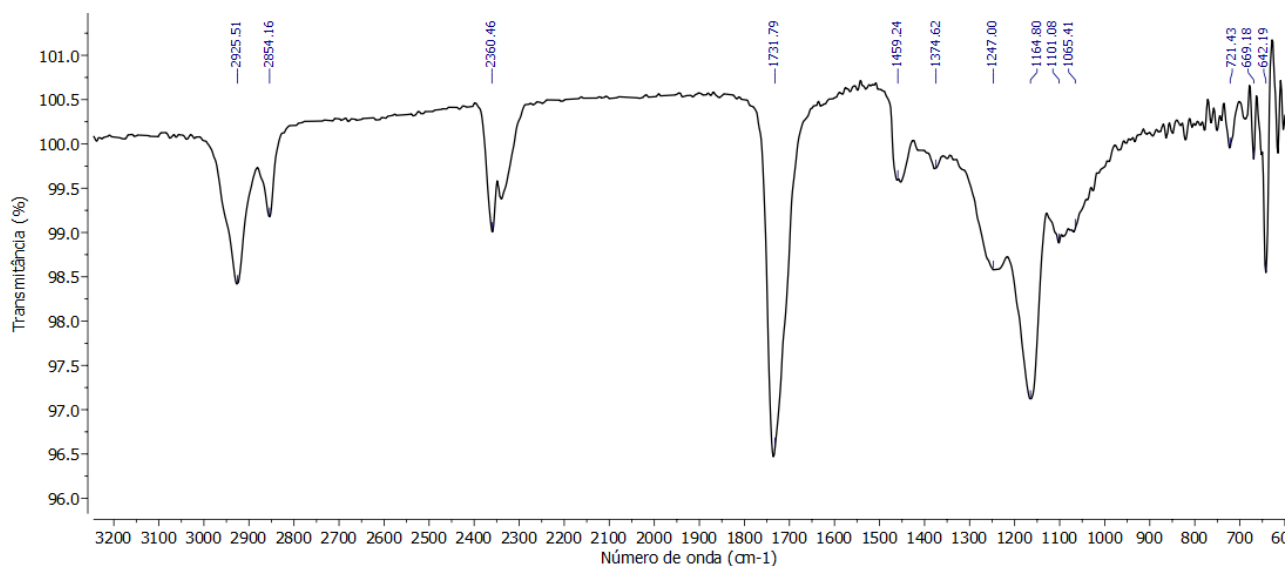


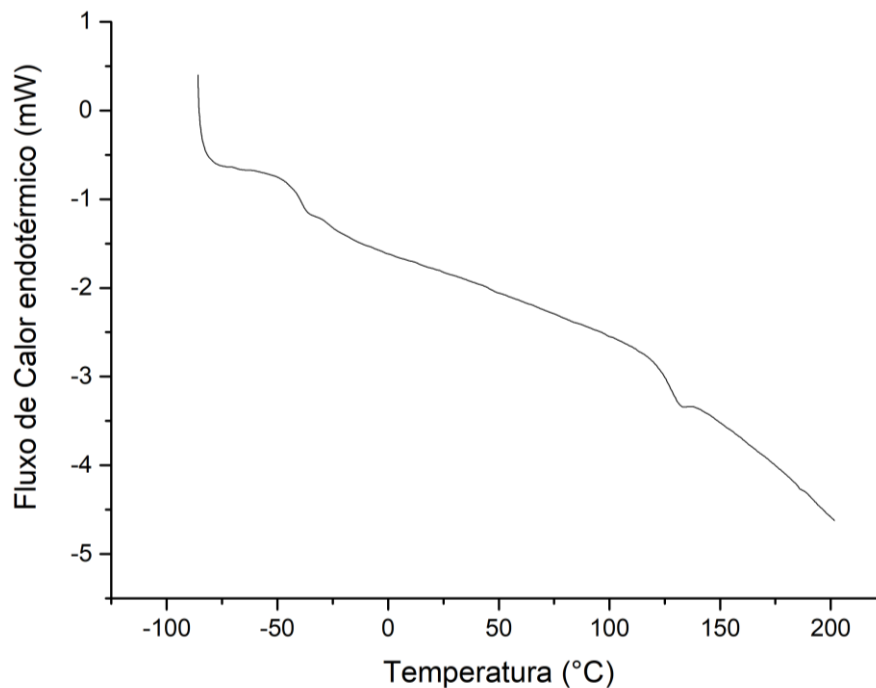
Figura 25. FTIR-ATR do produto da polimerização em solução do monômero do óleo de canola.



As bandas em  $2925,51\text{ cm}^{-1}$  e  $2854,16\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos grupos  $-\text{CH}_2$  das cadeias poliméricas. O estiramento da carbonila pode ser observada pelo sinal em  $1731,79\text{ cm}^{-1}$ . Ainda é possível observar a presença do sinal referente ao dobramento da ligação  $-\text{CH}_2$   $1459,24\text{ cm}^{-1}$ . Além do estiramento do grupo  $-\text{C}-\text{O}$  em  $1164,80\text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas na região de  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao grupo éster. Dessa forma, é possível definir o polímero produzido a partir do monômero do óleo de Canola como um poliéster, já que em seu espectro foram identificados sinais referentes a ligação  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ . (RUBIO, 2016)

A miniemulsão foi feita seguindo as condições previamente descritas e o cálculo da conversão da polimerização obteve como resultado 44,84 % de rendimento.

Figura 26. DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de canola.



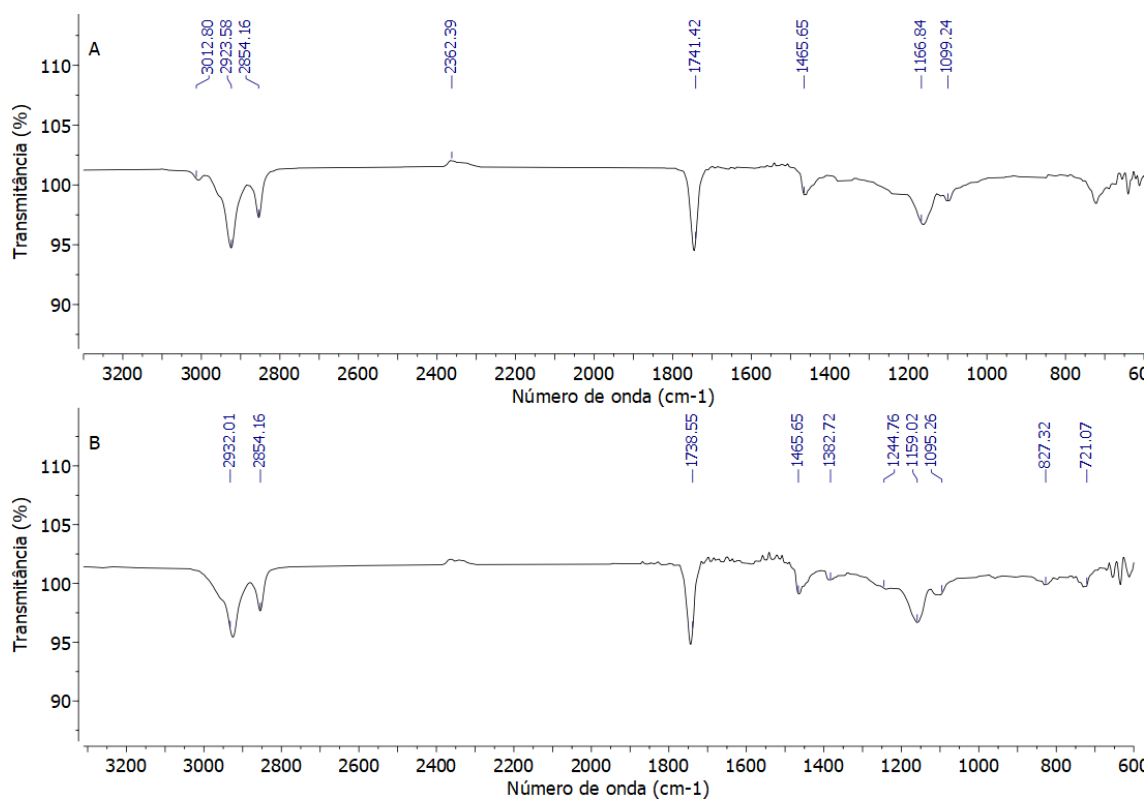
O DSC apresentado na Figura 26 corresponde a segunda rampa de aquecimento da amostra. Assim, a temperatura de transição vítrea do produto da polimerização em miniemulsão correspondeu a 125,11 °C. Comparando com a temperatura de transição vítrea obtida para o polímero formado em solução é possível concluir que os materiais apesar de serem formados de monômeros de similar estrutura química, não possuem propriedades macromoleculares semelhantes.

#### 4.3.2 Carinata

As análises do infravermelho (FTIR) foram feitas entre as etapas de modificação e do óleo inicial, assim foi possível realizar comparação e confirmar a epoxidação e a acrilação do óleo.

Figura 27. Espectros FTIR (A) Óleo de carinata; (B) Óleo de carinata epoxidado.

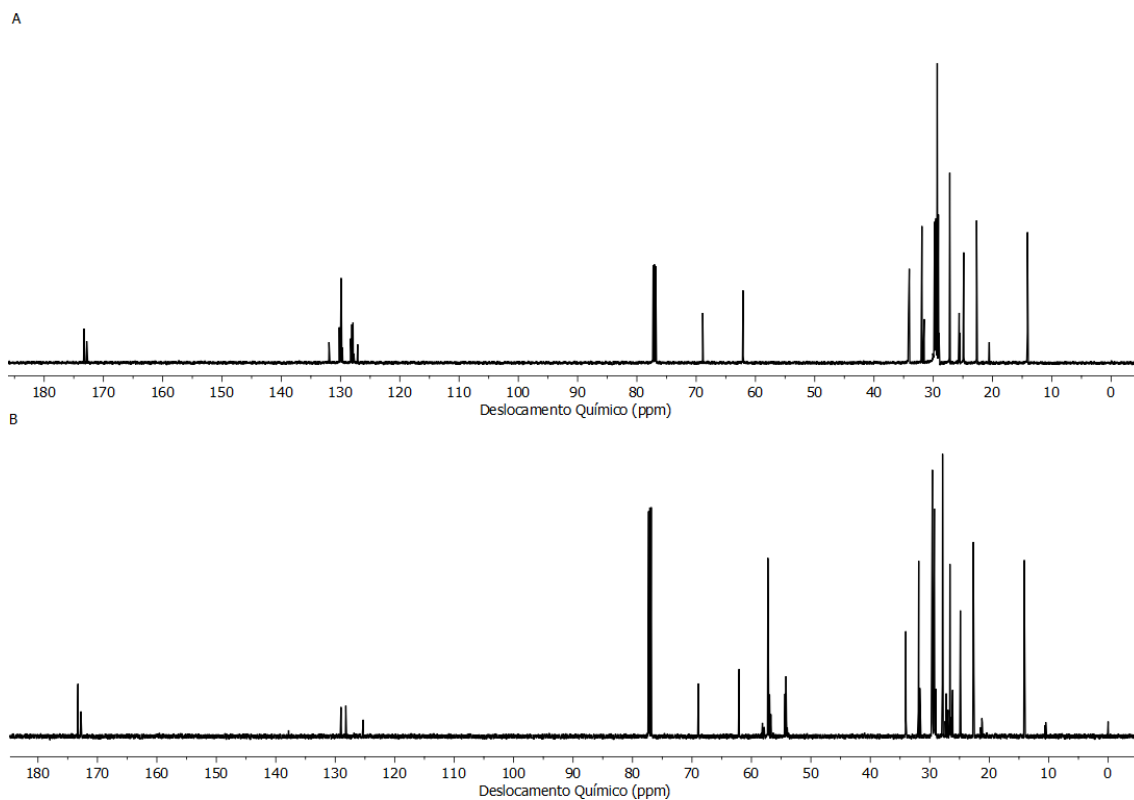




O espectro A, referente ao óleo de carinata apresenta os sinais já esperados característicos dos ácidos graxo, como as bandas referentes ao ácido carboxílico em  $2923,58\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{=C-H})$ ) e em  $1741,42\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{-C=O})$ ).

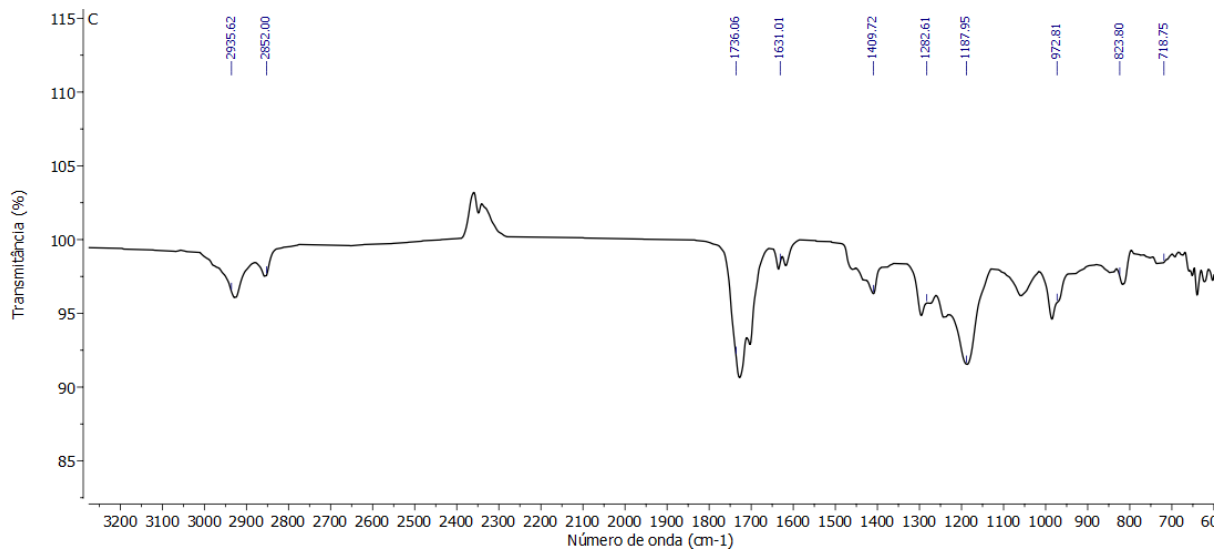
A formação do epóxido foi identificado no espectro B pela banda de deformação axial simétrica do anel em  $827,32\text{ cm}^{-1}$ , sabendo que é a faixa relacionada a ligação  $\text{-C-O-C}$ , confirmando que houve a formação do anel oxirânico ( LAURENTINO et al, 2015).

Figura 28. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de carinata (B) óleo de carinata após a epoxidação.



A epoxidação também foi confirmada pela comparação do RMN de  $^{13}\text{C}$  realizado no óleo e na amostra após epoxidação. Dessa forma, foi possível confirmar que o processo foi bem sucedido já que é possível observar a redução dos picos na faixa de 130 ppm que está relacionado a ligação  $\text{C}=\text{C}$ . Além disso, houve um aumento da intensidade dos sinais na região entre 40 e 80 ppm referentes a ligação  $-\text{C}-\text{O}$ . Dessa forma, foi dado prosseguimento para a etapa de acilação.

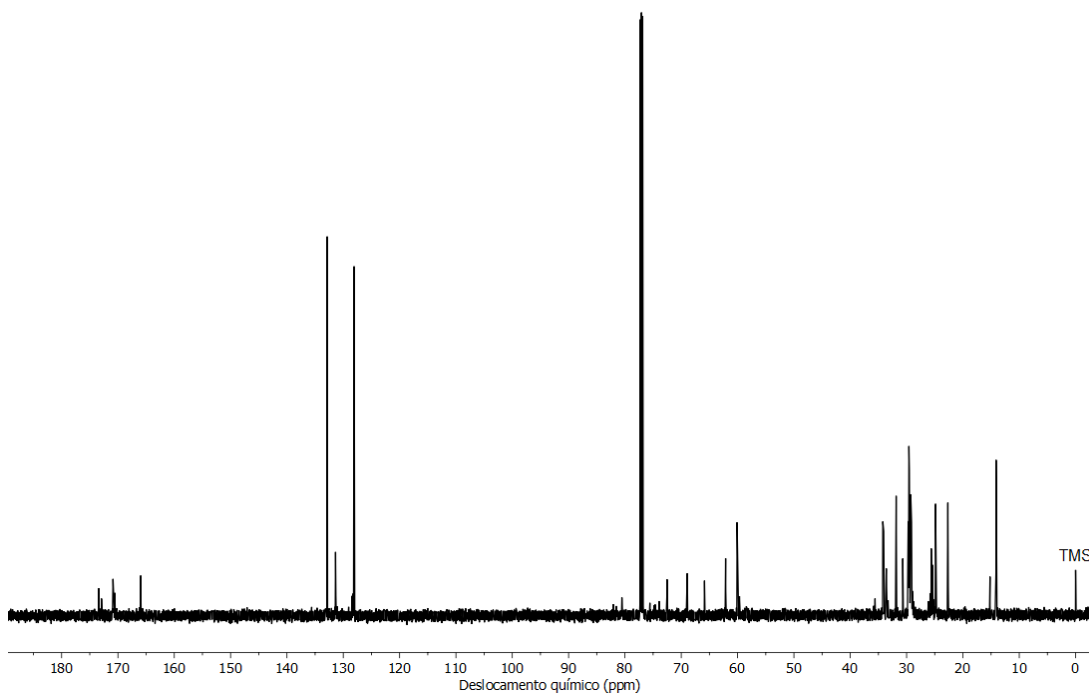
Figura 29. Espectro FTIR (C) Óleo de carinata após acilação.



O FTIR da amostra após a acrilação indica a presença de sinais em 1631 cm<sup>-1</sup>, que indica a presença da ligação C=C do ácido acrílico. Este mesmo sinal não é visto no espectro B referente ao óleo de Carinata epoxidado, por isso conclui-se que a ligação pertence ao ácido acrílico inserido na cadeia.

Figura 30. RMN <sup>13</sup>C (C) óleo de carinata após acrilação.

c



O RMN de  $^{13}\text{C}$  também permitiu a confirmação da acrilação do óleo de carinata epoxidado, já que os sinais na região de 130 ppm referentes a ligação  $\text{C}=\text{C}$  se intensificaram, assim como o sinal em 77 ppm referente a ligação  $-\text{C}-\text{O}$ , permitindo concluir que ainda há a presença de epóxido mesmo após a acrilação que pode ter acontecido devido à presença insuficiente de hidroquinona durante o preparo para a acrilação, fazendo com que o ácido acrílico formasse poliácido acrílico e assim não havendo disponibilidade suficiente de ácido acrílico no meio para que os todos os epóxidos fossem acrilados. No entanto foi dada continuidade ao processo de polimerização, seguindo o mesmo procedimento que as outras amostras.

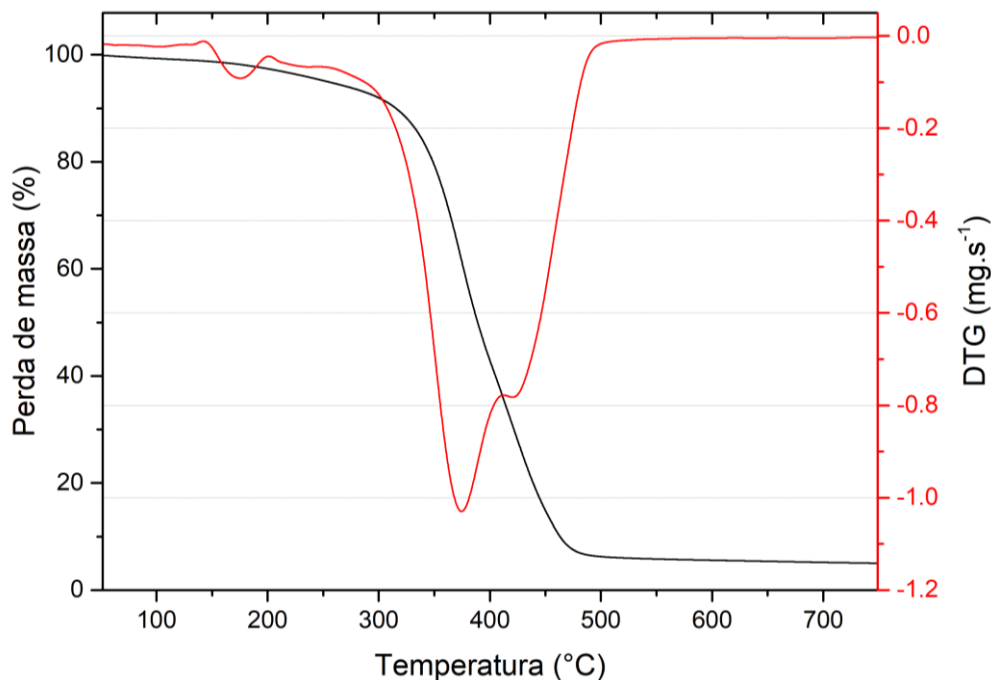
A polimerização feita em solução obteve rendimento próximo de 100% sendo possível observar que todo o conteúdo da solução homogênea que estava no balão formou um aglomerado sólido.

Figura 31. Produto da polimerização sem solução a partir do monômero do óleo de carinata.



Do polímero resultante da polimerização em solução foram feitas análises de TG, DSC e FTIR. Assim, foram obtidos os seguintes resultados:

Figura 32. TG do produto polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.



A partir da análise termogravimétrica foi possível entender a degradação do composto polimérico formado. A curva de DTG permite distinguir os eventos com maior clareza, dessa forma, foi utilizada para identificar os eventos de perda de massa com maior precisão (IONASHIRO, 2004). O primeiro evento de perda de massa ocorreu na faixa de 150 a 200 °C, sendo este relacionado a degradação de cadeias menores do composto. O segundo e principal evento de perda de massa acontece dos 300 aos 500°C.

O DSC observado na Figura 33 corresponde a segunda curva de aquecimento. A partir da análise foi possível determinar a temperatura de transição vítrea do produto em 41,86 °C.

Figura 33. DSC do produto polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.

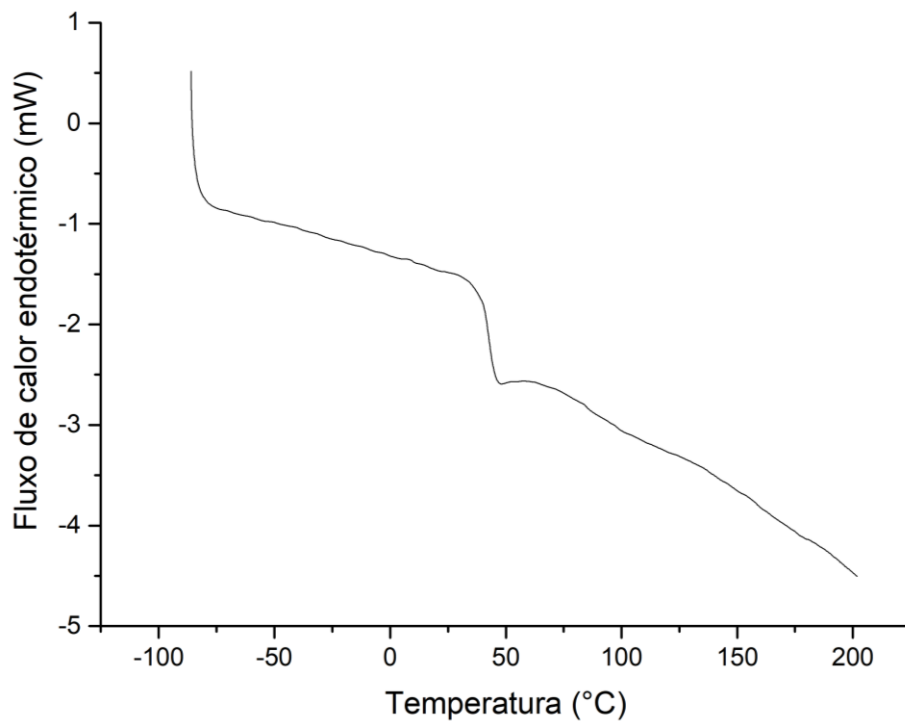
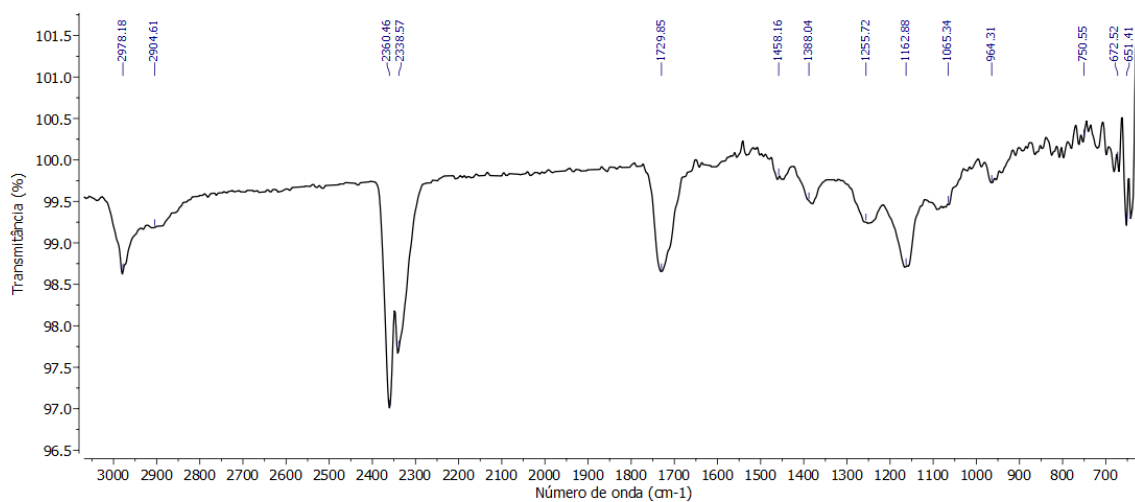


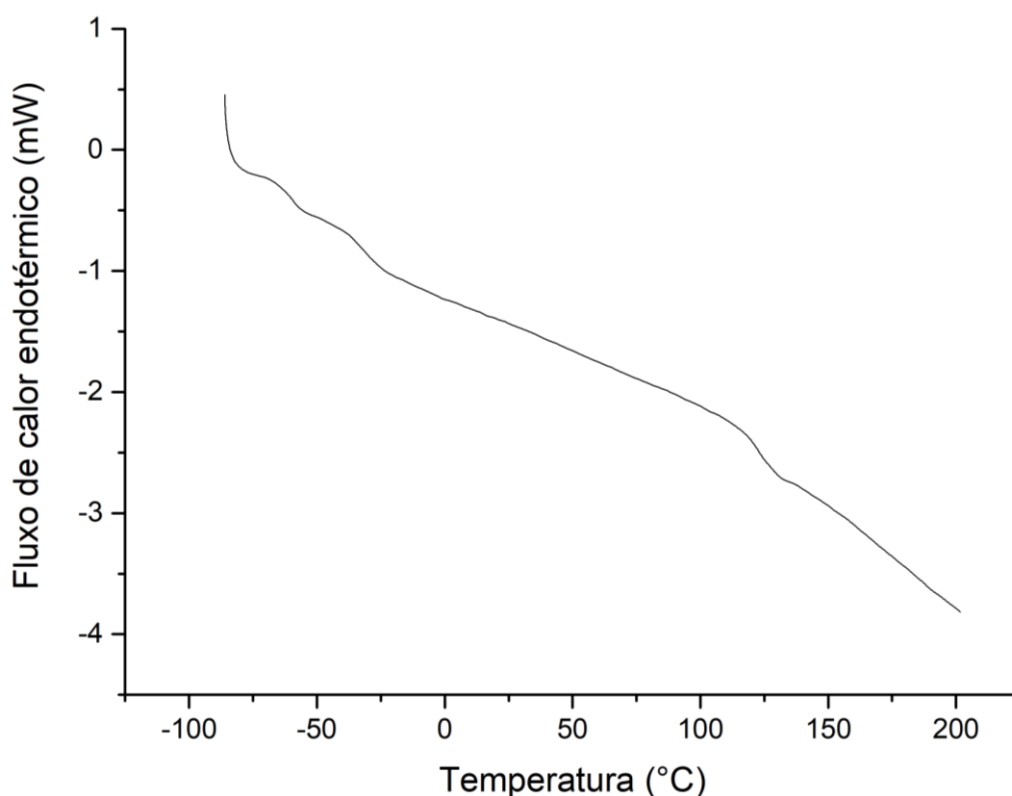
Figura 34. FTIR-ATR produto da polimerização em solução do monômero do óleo de carinata.



As bandas em  $2978,18\text{ cm}^{-1}$  e  $2904,61\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos grupos  $\text{-CH}_2$  das cadeias poliméricas. O estiramento da carbonila pode ser observada pelo sinal em  $1729,85\text{ cm}^{-1}$ . Ainda é possível observar a presença do sinal referente ao dobramento da ligação  $\text{-CH}_2$   $1458,16\text{ cm}^{-1}$ . Além do estiramento do grupo  $\text{-C-O}$  em  $1162,88\text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas na região de  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao grupo éster. Dessa forma, é possível definir o polímero produzido a partir do monômero do óleo de Carinata como um poliéster, já que em seu espectro foram identificados sinais referentes a ligação  $\text{C=O}$  e  $\text{C-O}$ .

A miniemulsão foi feita seguindo as condições previamente descritas e o cálculo da conversão da polimerização obteve como resultado 52,20% de rendimento.

Figura 35. DSC produto da polimerização em miniemulsão do óleo de carinata



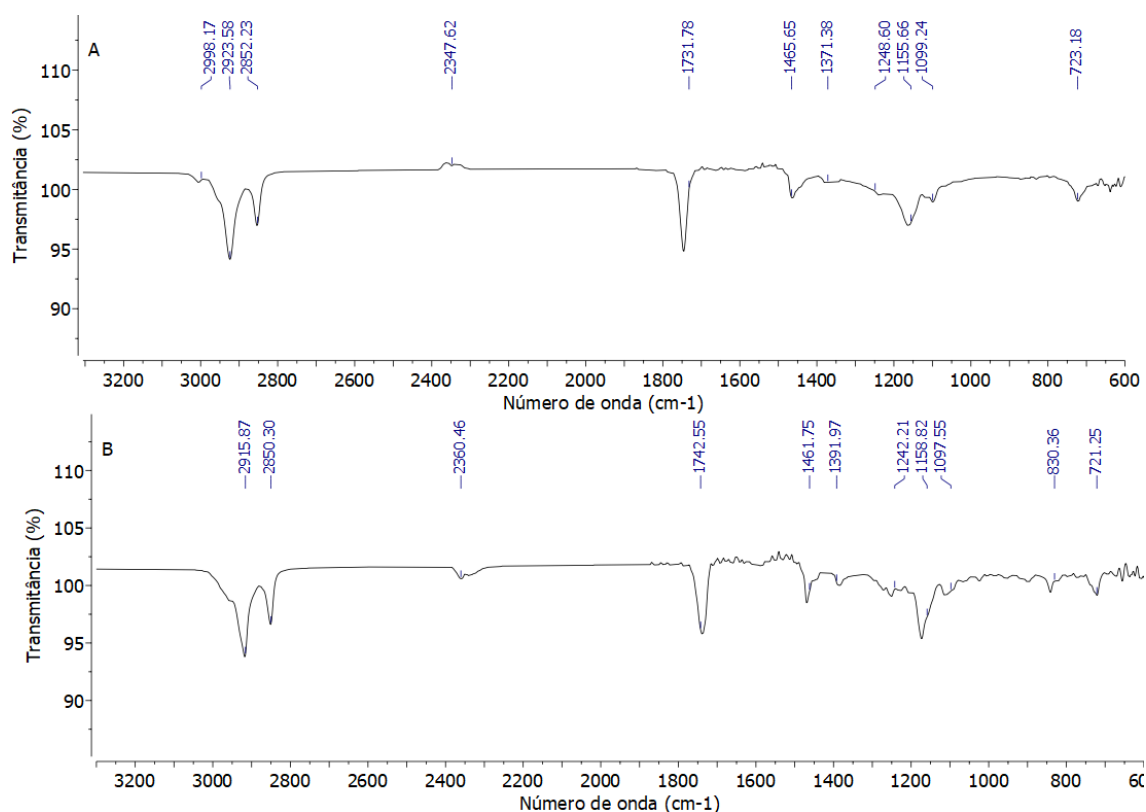
O DSC apresentado na Figura 35 corresponde a segunda rampa de aquecimento da amostra. Assim, a temperatura de transição vítrea do produto da polimerização em miniemulsão correspondeu a  $123,53\text{ °C}$ . Comparando com a temperatura de transição vítrea obtida para polímero formado em solução é

possível concluir que os materiais apesar de possuírem o mesmo monômero de partida, não possuem propriedades semelhantes, evidenciando o efeito da compartimentalização e nucleação da polimerização em miniemulsão sobre o crescimento das cadeias poliméricas.

### 4.3.3 Crambe

As análises do infravermelho (FTIR-ATR) (figura 36) foram feitas entre as etapas de modificação e do óleo inicial, assim foi possível realizar comparação e confirmar a epoxidação e a acilação do óleo.

Figura 36. Espectros FTIR (A) Óleo de crambe (B) Óleo de crambe epoxidado.

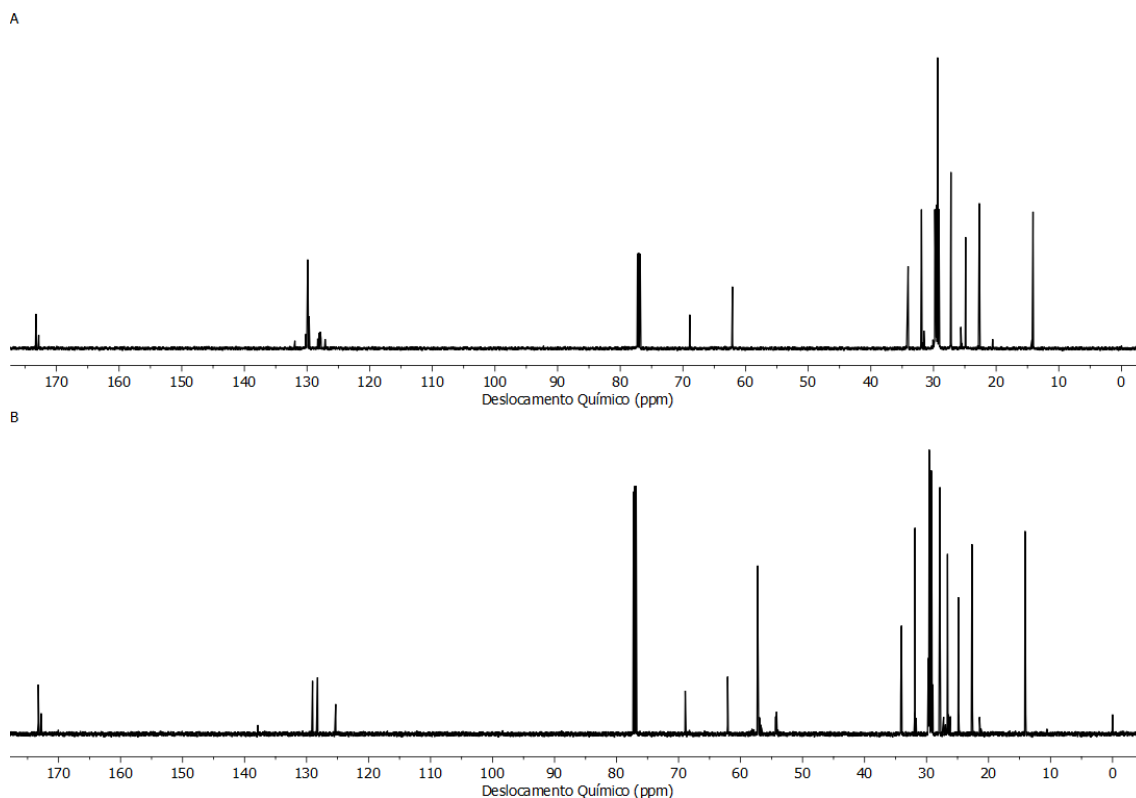


Para o espectro A (Figura 36), referente ao óleo de crambe, são vistos os sinais referentes aos ácidos carboxílicos em 2923,28 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (=C-H)) e em



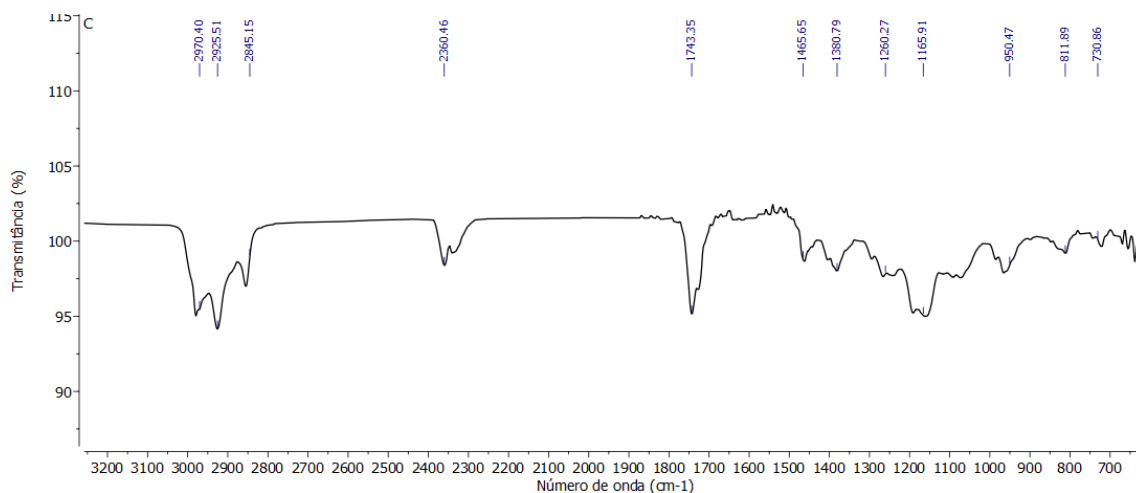
1731,78  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{O})$ ). Sendo o espectro A usado para comparação com espectro B que representa o óleo de crambe após o processo de epoxidação, dessa forma é possível observar o surgimento do pico em 830,36  $\text{cm}^{-1}$  referente a ligação  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , confirmando que houve a formação do anel oxirânico (LAURENTINO *et al*, 2015).

Figura 37. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de crambe (B) óleo de crambe após a epoxidação.



O RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 37) permitiu confirmar a epoxidação da amostra de óleo. Foi possível observar a redução dos sinais na região de 130 ppm referente a ligação  $\text{C}=\text{C}$  e o sinal em 77 ppm intensificado referente a ligação  $\text{C}-\text{O}$ . Dessa forma foi dada continuidade à acilação do óleo epoxidado.

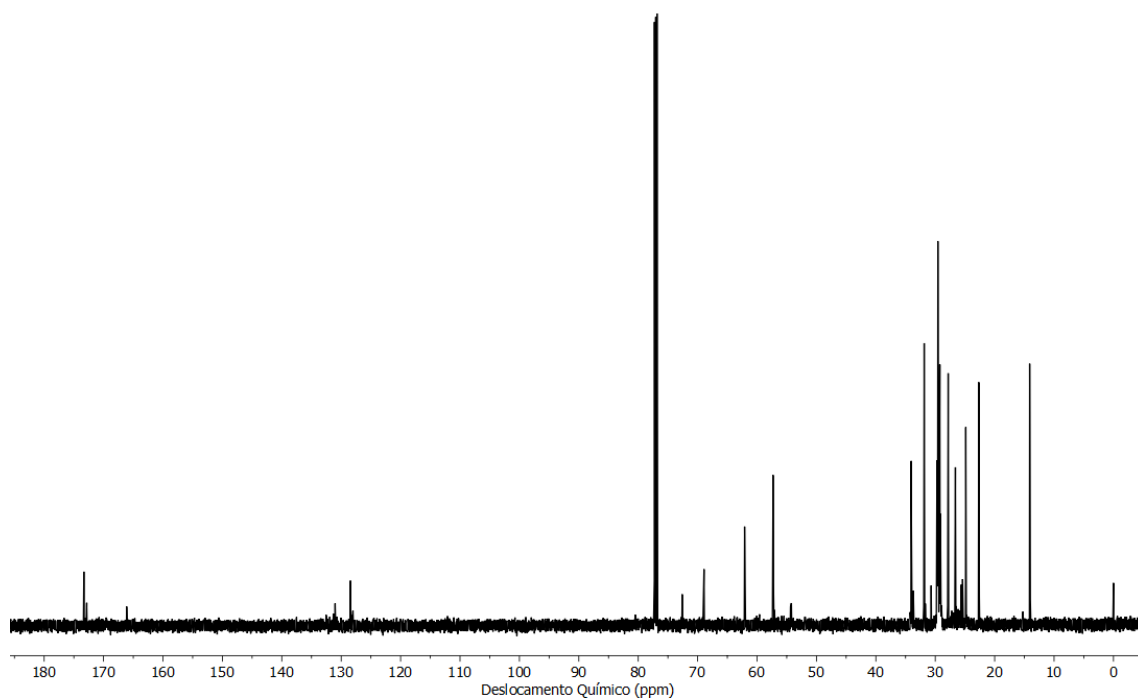
Figura 38. Espectro FTIR (C) Óleo de crambe após acilação.



O espectro de FTIR do óleo de crambe após a acrilação (figura 38) não apontou a presença do sinal na região de 1600 cm<sup>-1</sup>, que indicaria a presença da ligação C=C do ácido acrílico. Para melhor avaliação foi feito o RMN de <sup>13</sup>C da mesma amostra (Figura 39).

Figura 39. RMN <sup>13</sup>C (C) óleo de Crambe após acrilação.

c



O espectro C de RMN de  $^{13}\text{C}$  do óleo de crambe após a acrilção (figura 39), indica um aumento significativo do sinal na região de 77 ppm referente à ligação C-O indicando que ainda há a presença de epóxidos após a etapa de acrilção, apesar disso o sinal na faixa de 130 ppm, não se intensificou e chegou a reduzir, não apontando a presença da ligação C=C do ácido acrílico como era esperado.

Tal acontecido pode ter tido como fonte de erro a presença insuficiente de hidroquinona durante o preparo para a acrilção, fazendo com que o ácido acrílico formasse poliácido acrílico e assim não havendo disponibilidade suficiente de ácido acrílico no meio para que os todos os epóxidos fossem acrilados. No entanto foi dada continuidade ao processo de polimerização, seguindo o mesmo procedimento que as outras amostras.

Figura 40. Produto da polimerização sem solução a partir do monômero do óleo de crambe.

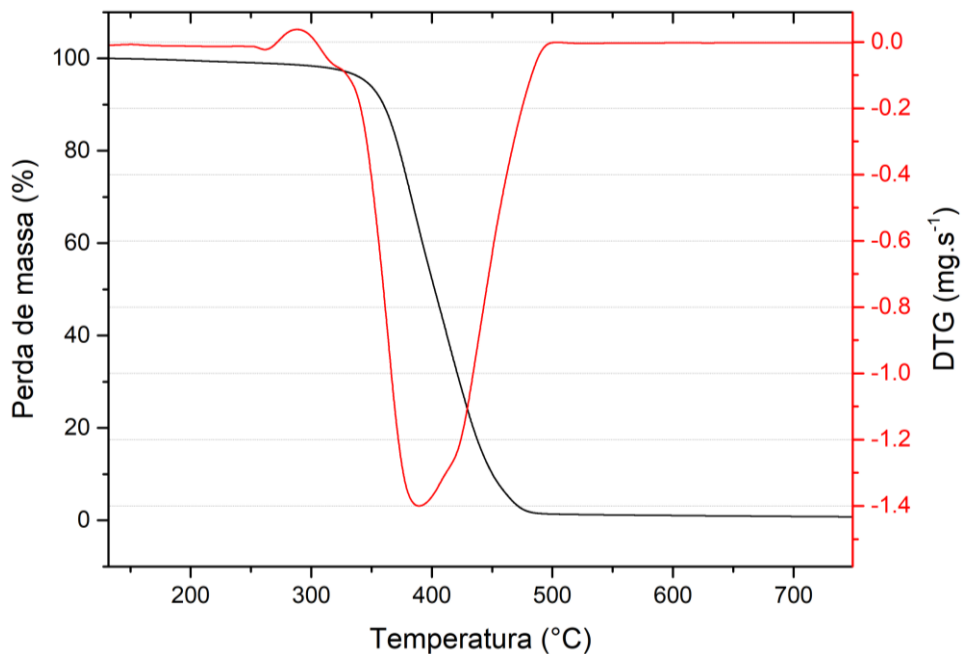


Do material polimérico formado (figura 40) foram feitas análises de TG, DSC e FTIR (Figuras 41 a 43). Assim, foram obtidos os seguintes resultados:

A partir da análise termogravimétrica (figura 41) foi possível observar o material começa a sofrer perda de massa constantes a partir de 250 °C, se

tornando mais intensas a partir de 350°C. A perda de massa se torna mais intensa em 410,47 °C.

Figura 41. TG do produto polimerização em solução do monômero do óleo de crambe.



A partir da análise de DSC (Figura 42) foi possível determinar a temperatura de transição vítrea do produto 20,26 °C.

Figura 42. DSC do produto da polimerização em solução do monômero do óleo de crambe.

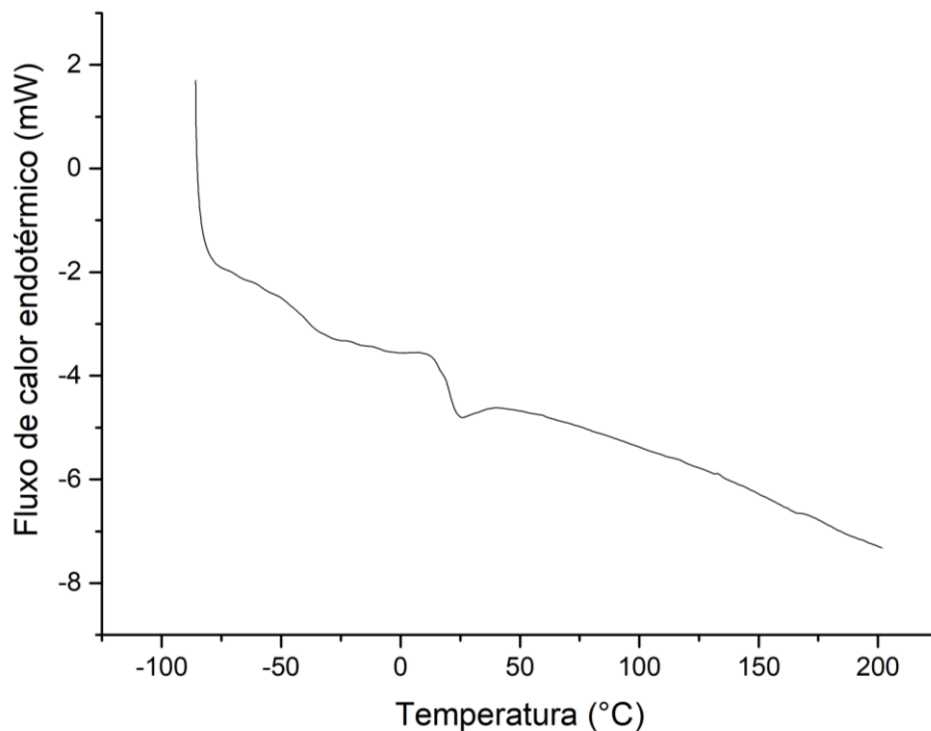
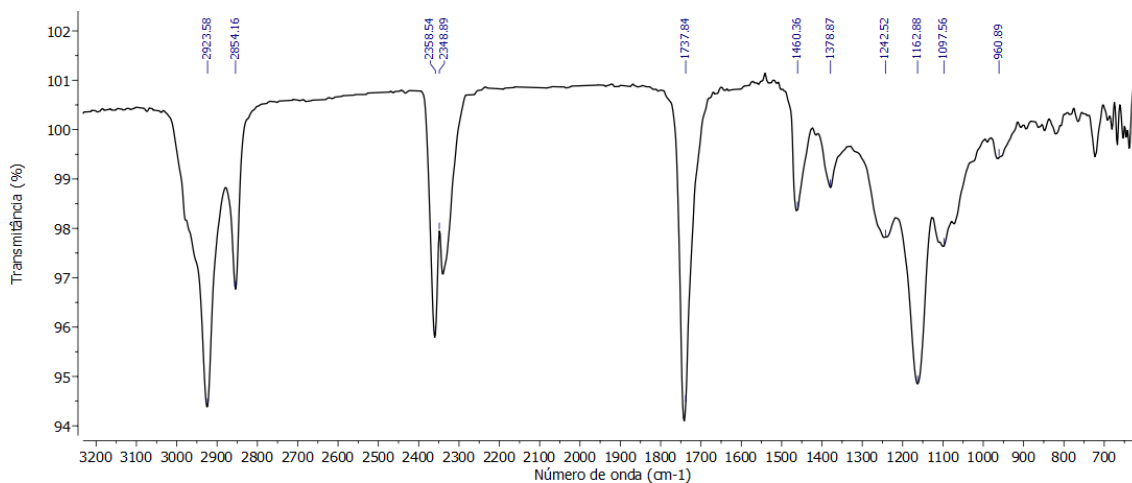


Figura 43. FTIR-ATR produto da polimerização do monômero do óleo de crambe.



As bandas em  $2923,58 \text{ cm}^{-1}$  e  $2854,16 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos grupos  $-\text{CH}_2$  das cadeias poliméricas. O estiramento da carbonila pode ser observada pelo sinal em  $1737,84 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda é possível observar a presença do sinal referente ao dobramento da ligação  $-\text{CH}_2$   $1460,36 \text{ cm}^{-1}$ . Além do estiramento do grupo  $-\text{C}-\text{O}$  em  $1162,88 \text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas na região de  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$

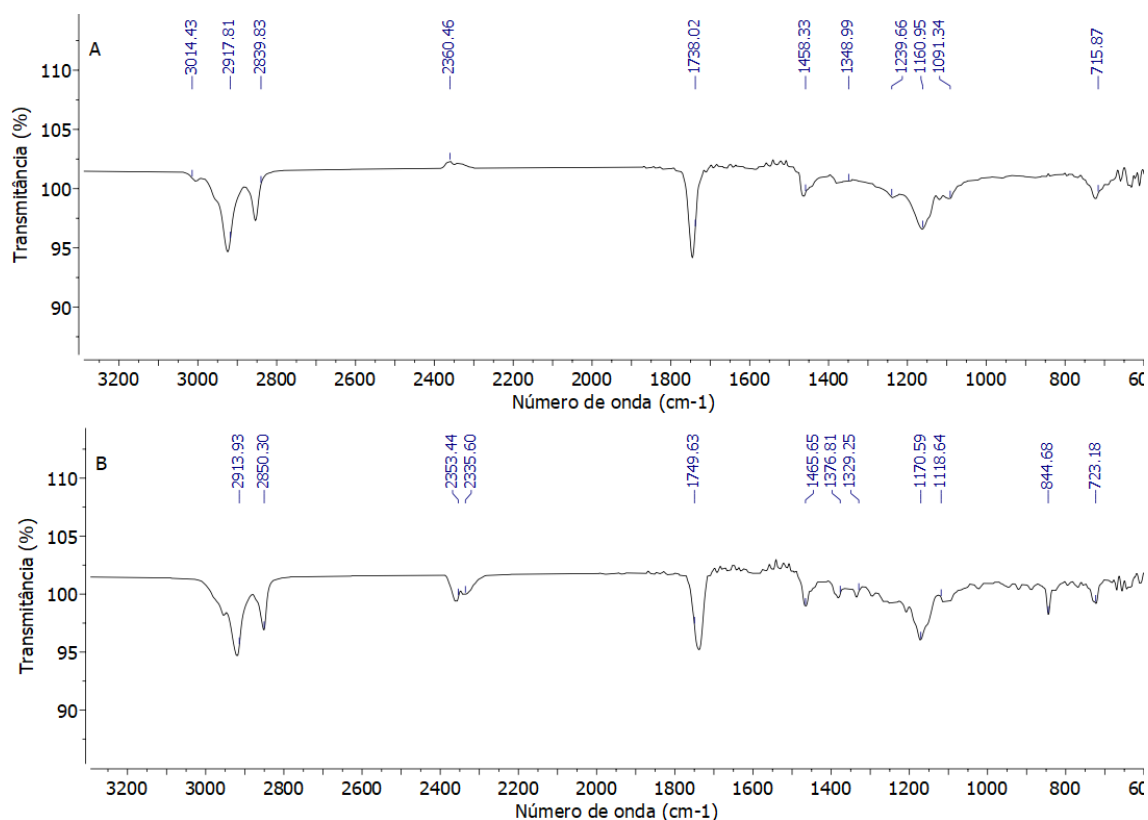
<sup>1</sup> estão relacionadas ao grupo éster. Dessa forma, é possível definir o polímero produzido a partir do monômero do óleo de Crambe como um poliéster, já que em seu espectro foram identificados sinais referentes a ligação C=O e C-O.

A miniemulsão foi feita seguindo as condições previamente descritas e o cálculo da conversão da polimerização obteve como resultado 5,92% de rendimento. Com a baixa conversão não foi possível realizar análise de DSC devido ao baixo volume de amostra disponível.

#### 4.3.4 Macaúba

As análises do infravermelho (FTIR) foram feitas entre as etapas de modificação e do óleo inicial, assim foi possível realizar comparação e confirmar a epoxidação e a acrilação do óleo (figura 45).

Figura 45. Espectros FTIR (A) Óleo de Macaúba (B) Óleo de Macaúba epoxidado.

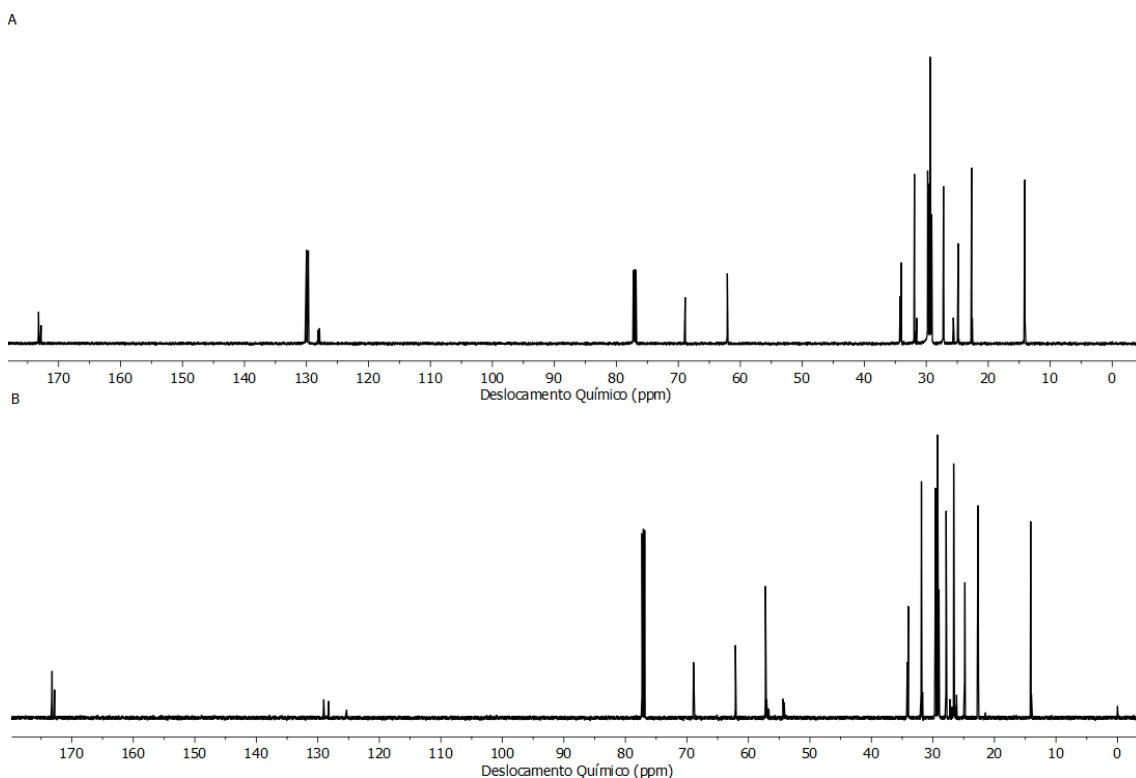


Ao analisar o espectro A, referente ao óleo de Macaúba, é possível identificar a presença das bandas características do ácido carboxílico nas regiões de  $2913,93\text{ cm}^{-1}$  e  $1749,63\text{ cm}^{-1}$ , essas estão relacionadas aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{-C=O})$  (LAURENTINO *et al*, 2015).

A epoxidação pode ser identificada no espectro B pela presença da faixa de absorção que ocorre em  $880\text{-}805\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação  $\text{-C-O-C}$ , sendo possível identificar sua presença em  $844,68\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que houve a formação do anel oxirânico (LAURENTINO *et al*, 2015).

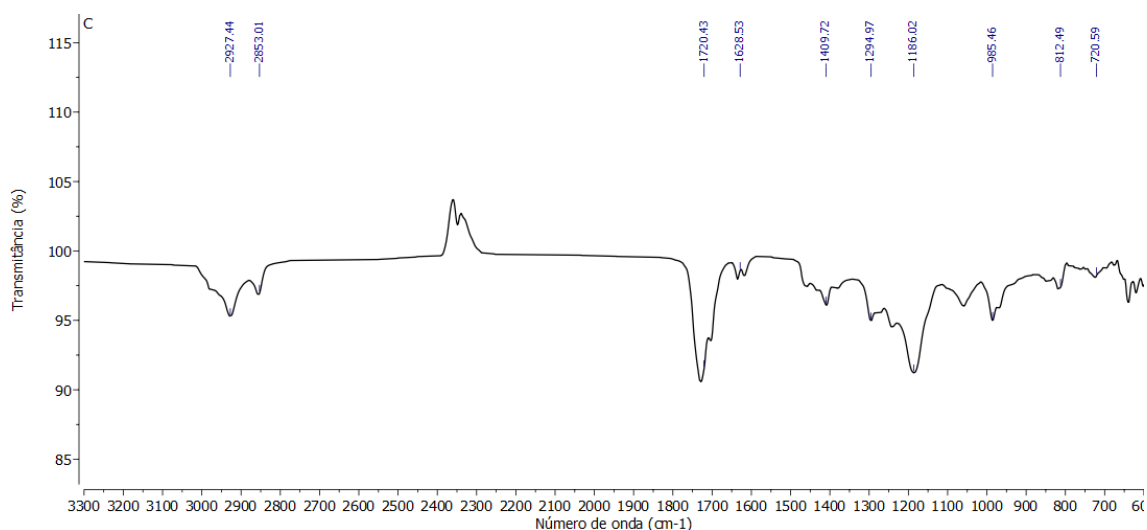
O RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 46) também foi feito com o intuito de confirmar a epoxidação. Assim, foi possível observar no espectro B a redução dos sinais na região de 130 ppm referente a insaturação da cadeia (ligação  $\text{C=C}$ ). Além do aumento da intensidade dos sinais entre 50 e 80 ppm, indicando a presença da ligação  $\text{C-O}$ . Dessa forma, conclui-se que a etapa de epoxidação foi bem sucedida, e assim foi dado prosseguimento à etapa de acilação do óleo de macaúba

Figura 46. RMN  $^{13}\text{C}$  (A) óleo de Macaúba (B) óleo de Macaúba após a epoxidação.



Após a análise de FTIR feita na amostra após a acrilização (figura 47) indica a presença de sinal na região de  $1628\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença da ligação C=C do ácido acrílico.

Figura 47. Espectro FTIR (C) Óleo de Macaúba após acrilização.



O RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 48) apresentou um aumento dos sinais na região de 130 ppm referentes a ligação C=C do ácido acrílico e houve também um aumento da intensidade dos sinais em 77 ppm referente à ligação C-O, indicando a presença de epóxidos. Dessa forma foi possível confirmar a acrilização do óleo de macaúba e foi dado continuidade aos processos de polimerização.

A presença de ligações C-O que indicam a presença de epóxidos mesmo após a acrilização pode ter tido como fonte de erro a presença insuficiente de hidroquinona durante o preparo para a acrilização, fazendo com que o ácido acrílico formasse poliácido acrílico e assim não havendo disponibilidade suficiente de ácido acrílico no meio para que os todos os epóxidos fossem acrilados. No entanto foi dada continuidade ao processo de polimerização, seguindo o mesmo procedimento que as outras amostras.

Figura 48. RMN  $^{13}\text{C}$  (C) óleo de Macaúba após acrilização.



c

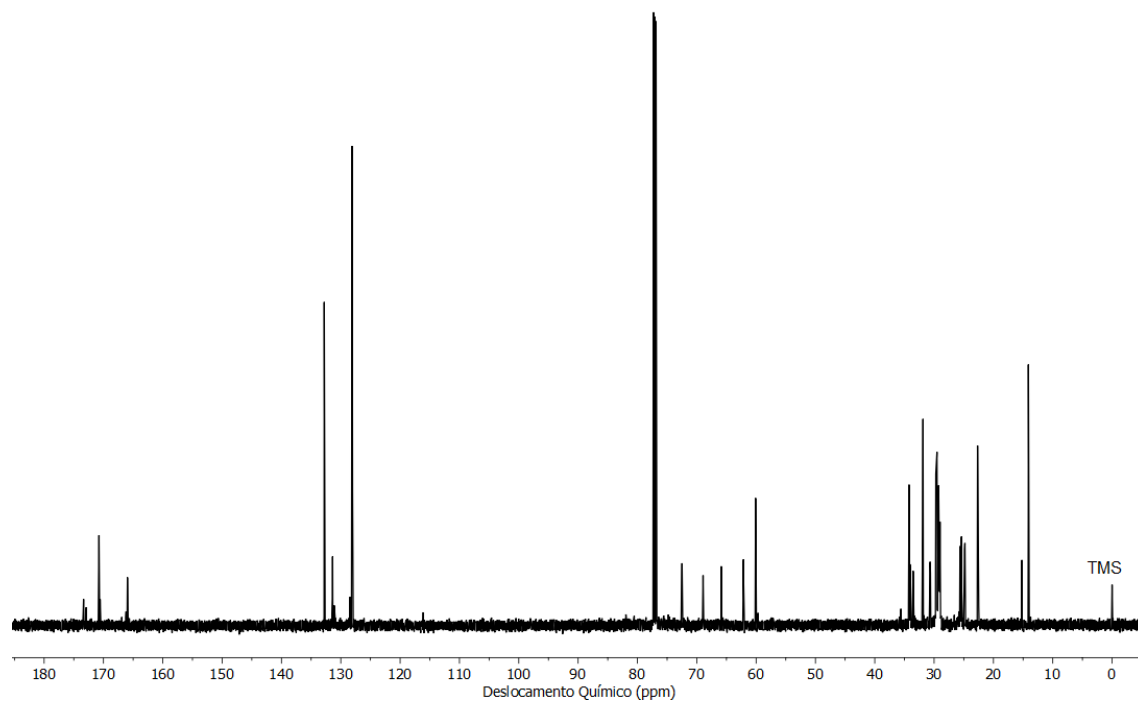


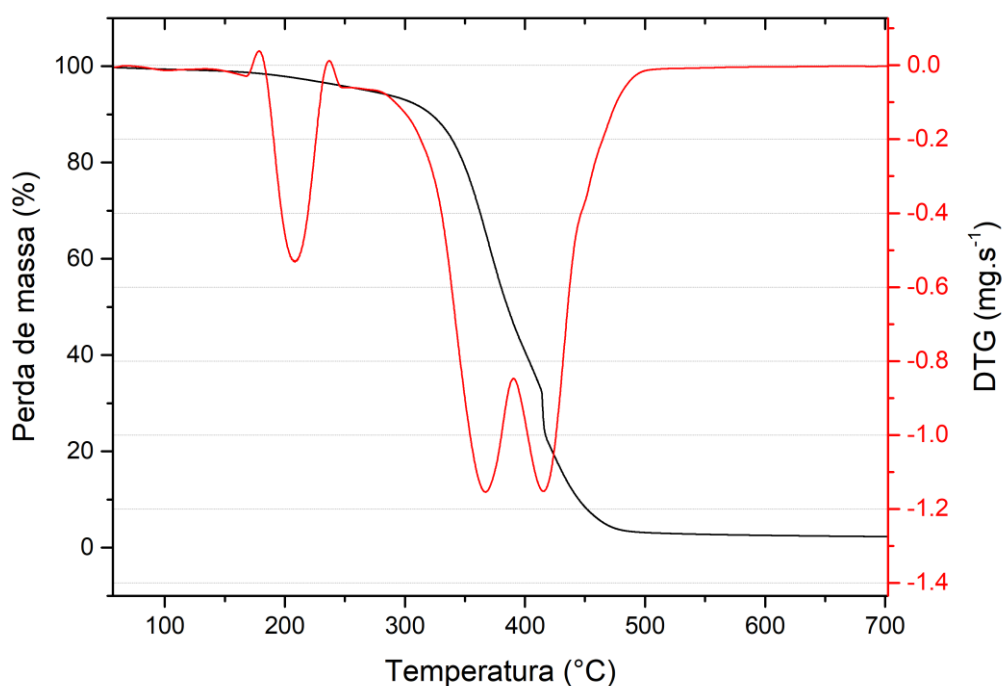
Figura 49. Produto da polimerização sem solução a partir do monômero do óleo de macaúba.



Do polímero formado (figura 49) foram feitas análises de TG, DSC e FTIR (Figuras 50 a 52). Assim, foram obtidos os seguintes resultados:

A partir da análise termogravimétrica (figura 50 ) foi possível observar que o material começa a sofrer perda de massa constantes a partir de 200 °C, se tornando mais intensa em 367,06 °C, nota-se ainda um segundo evento de perda de massa ocorrendo em 415,44 °C.

Figura 50. TG Produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de Macaúba.



A partir da análise de DSC (figura 51) foi possível determinar a temperatura de transição vítrea do produto 23,78 °C

Figura 51. DSC do produto da polimerização em solução do monômero do óleo de Macaúba.

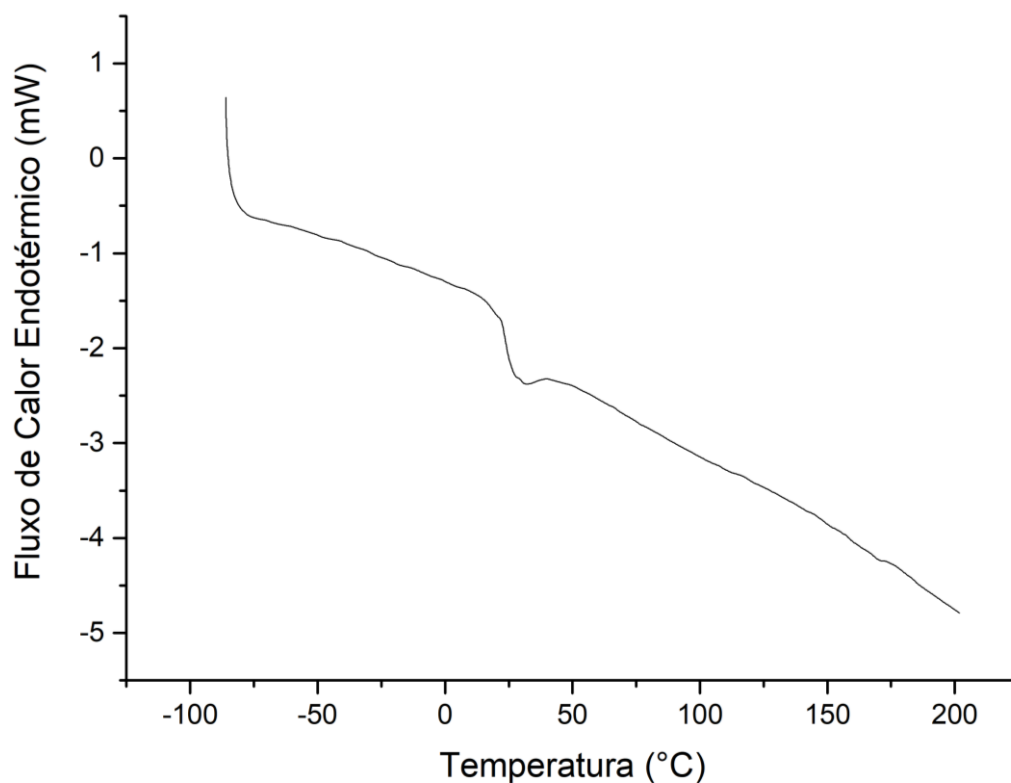
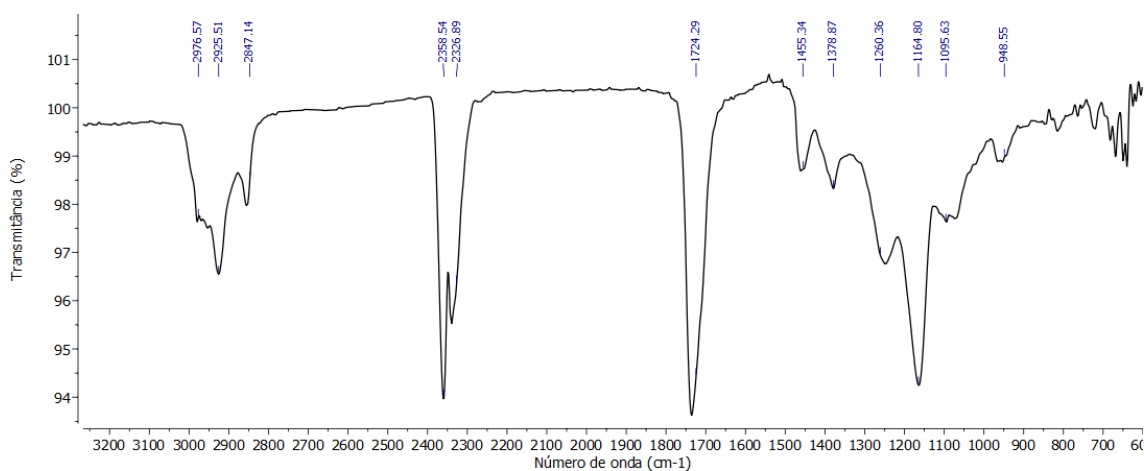


Figura 52. FTIR-ATR produto da polimerização em solução a partir do monômero do óleo de Macaúba



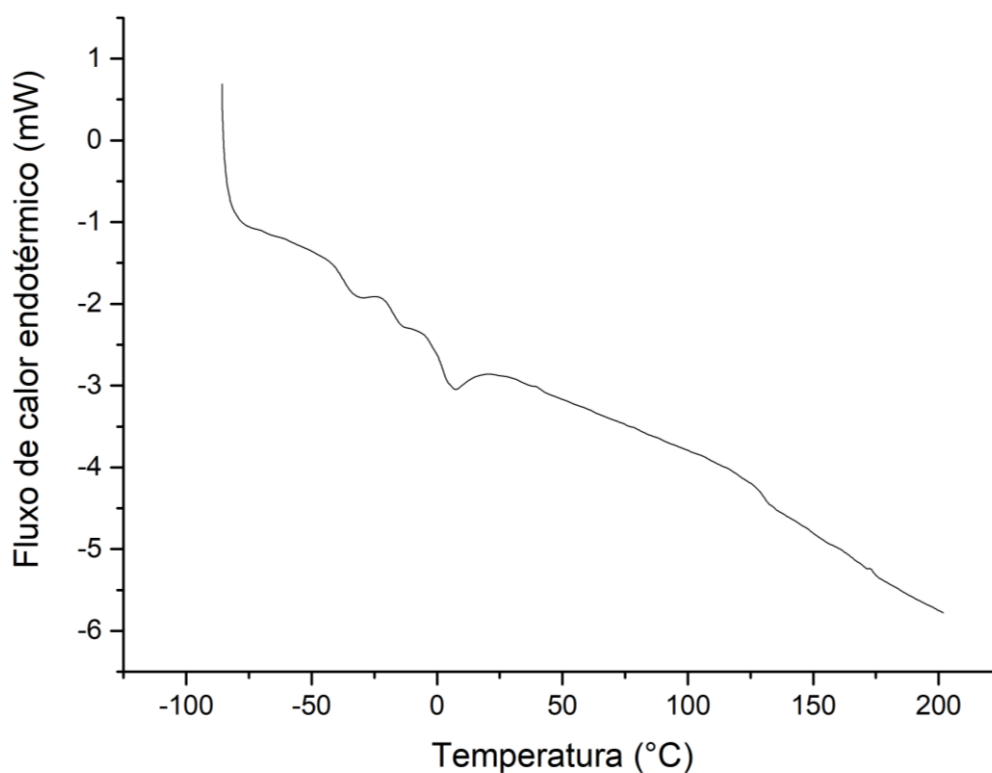
As bandas em  $2976,57\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925,51\text{ cm}^{-1}$  e  $2847,14\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos grupos  $-\text{CH}_2$  das cadeias poliméricas. O estiramento da carbonila pode ser observada pelo sinal em  $1729,85\text{ cm}^{-1}$ . Ainda é possível observar a presença do sinal referente ao dobramento da ligação  $-\text{CH}_2$   $1458,16\text{ cm}^{-1}$ . Além do estiramento do grupo  $-\text{C}-\text{O}$  em  $1162,88\text{ cm}^{-1}$ . A presença de bandas na regia de

1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao grupo éster. Dessa forma, é possível definir o polímero produzido a partir do monômero do óleo de Macaúba como um poliéster, já que em seu espectro foram identificados sinais referentes a ligação C=O e C-O.

A miniemulsão foi feita seguindo as condições previamente descritas e o cálculo da conversão da polimerização obteve como resultado 20,80% de rendimento.

O DSC apresentado na Figura 53 corresponde a segunda rampa de aquecimento da amostra. Assim, a temperatura de transição vítrea do produto da polimerização em miniemulsão correspondeu a 129,73°C.

Figura 53. Resultado DSC do produto da polimerização em miniemulsão do monômero do óleo de Macaúba.



## 5. Conclusão

Com o trabalho realizado foi possível caracterizar e descrever a composição dos óleos extraídos da Canola, da Carinata, do Crambe e da Macaúba. Com base nos dados encontrados na literatura é possível afirmar que tais óleos vegetais apresentam um grande potencial de utilização na indústria de polímeros.

As modificações realizadas nos óleos de Canola, Carinata e Macaúba tiveram as etapas de epoxidação e acrilação bem sucedidas e confirmadas por meio das análises realizadas. Como a acrilação do óleo crambe epoxidado não foi bem sucedida, o rendimento de sua polimerização em miniemulsão foi significativamente afetado.

A polimerização em solução obteve produtos com alto rendimento. Já a polimerização em miniemulsão pode ser melhor explorada, em busca de entender de que forma a chegar em uma condição de trabalho que proporcione o emulsionamento estável da solução. Dessa forma o objetivo do trabalho foi atingido.

É necessário, no entanto, dar continuidade no estudo dos polímeros formados para entender com mais profundidade suas características físico-químicas e indicar aplicações que melhor se encaixam de acordo com as suas particularidades.

## 6. Referências

BEARE-ROGERS, J; et al. **Lexicon of Lipid Nutrition (IUPAC Technical Report)**, Pure Appl. Chem., 2001.

CARLSSON, Anders S. **Oil Crop Platforms for Industrial Uses: Outputs from The EPOBIO Project**. CPL Press, 2007.

**Good As Gold. Celebrating 50 Years of Canola**. Canolacouncil.org. Disponível em: <<https://www.canolacouncil.org/canola-history/>>. Acesso em: 16 jul. 2023.

COLZATO, Marina, *et al.*, **Análise Comparativa dos Espectros de <sup>1</sup>H RMN de Óleos Comestíveis Oxidados**. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Comunicado técnico, 2008.

DOS SANTOS, Ana Cristina, *et al.*, **Estudo prospectivo de óleos vegetais**. Embrapa Agroenergia, 2022.

SOUZA, Eliane Ferreira De *et al.* **Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Comestíveis**. Anais do viii Seminário Regional de Extensão Universitária da Região Centro Oeste. Anais. Dourados (MS), UFGD, 2018.

CUTAJAR, Michelle *et al.* **Comparative Hydrodynamic Characterisation of Two Hydroxylated Polymers Based on  $\alpha$ -pinene- or Oleic Acid-Derived Monomers for Potential Use as Archaeological Consolidants**. Scientific Reports, v. 12, n. 1, 2022.

ZIEMBOWICZ, F. I. **Oligoésteres E Poliésteres Obtidos a Partir Do Ácido Oleico Modificado Com Forma Estrela: Síntese E Caracterização Físico-Química**. Dissertação De Mestrado -Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2012.

DEL RÍO, José C. *et al.* **Chemical Composition and Thermal Behavior of the Pulp and Kernel Oils From Macauba Palm (*Acrocomia aculeata*) Fruit**. Industrial Crops and Products, v. 84, p. 294–304, 2016.

GALVANI, Diego Barcelos, Martins, Thays Paulina. **Determinação de Extrato Étéreo em Amostras Vegetais com uso de Solvente sob Alta Pressão: Avaliação do Equipamento Semiautomático ANKOM XT15**. Comunicado Técnico 142, Embrapa Caprinos e Ovinos, 2015.

GIOIELLI, Luiz Antonio. **Óleos e gorduras vegetais: Composição e tecnologia**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 5, n. 2, p. 211-232, 1996.

ALBUQUERQUE, Geuza Araújo. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006.

JAHROMI, Hossein *et al.* **Production of green transportation fuels from Brassica carinata oil: A comparative study of noble and transition metal catalysts.** Fuel Processing Technology, v. 215, 2021.

NASCIMENTO, Keila. **Avaliação da Técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier como Ferramenta de Classificação de Óleos Vegetais Comestíveis e Adulteração do Óleo de Linhaça.** Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2016.

LAURENTINO, Larissa da Silva. **Síntese de Monômeros Derivados do Óleo de Mamona e Copolimerização em Meio Heterogêneo Via Radicais Livres.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2015.

MARTINS, Júlia C.A; *et al.* **Poliésteres Termotrópicos: A Influência do Espaçador nas Propriedades Físicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1996.

MASZEWSKA, Magdalena; FLOROWSKA, Anna; DŁUŻEWSKA, Elżbieta; *et al.* **Oxidative Stability of Selected Edible Oils.** Molecules, v. 23, n. 7, p. 1746, 2018.

MELO, C. **Modelagem E Monitoramento Da Polimerização Em Miniemulsão Do Metacrilato De Metila.** Tese De Doutorado - UFRJ/COPPE, 2015.

NETO, Weslany Silvério *et al.* **Superparamagnetic nanoparticles stabilized with free-radical polymerizable oleic acid-based coating.** Journal of Alloys and Compounds, v. 739, p. 1025–1036, 2018.

NICOLAU, Aline. **Polímeros Obtidos a Partir Do Ácido Oleico: Obtenção e Caracterização Físico-Química no Estado Sólido e em Solução.** Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), 2009.

Lopes, Ricardo, *et al.*, **Palmeiras Nativas do Brasil**, 2015.

LIMA, Cristina. **Polímeros e Materiais Poliméricos - Manual para o Professor. Educa - Cultura Científica e Ensino/Aprendizagem da Química.** Fc.up.pt.

Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/matdidaticos.php>>. Acesso em: 13 jul. 2023.

IONASHIRO, Massao. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, 2004.

RUBIO, Fernanda T. V., et al. **Caracterização de Materiais Poliméricos Através da Técnica de FTIR na Região do Infravermelho Médio**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

QUEIROZ, Isabela Reis *et al.* **O biocombustível no Brasil: potencialidades da cultura do Crambe abyssinica para produção de biodiesel**. Research, Society and Development, v. 10, n. 5, p. e11510514618, 2021.

SANTOS, K. A. *et al.* **Caracterização do Óleo de Crambe (Crambe abyssinica) extraído com Propano em Condições Subcríticas**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

SEEPAL, Ramdeo *et al.* **Brassica carinata: Biology and agronomy as a biofuel crop**. Blackwell Publishing Ltd, 2021.

SENIHA GÜNER, F.; YAĞCI, Yusuf; TUNCER ERCIYES, A. **Polymers from triglyceride oils**, 2006.

ROSCOE, R.; BROCH, D. L.; PITOL, C. **Tecnologia e produção: crambe**. Maracaju: Fundação MS, 2010.

FAVARO, S. P., ROCHA, j. D. **A nova cadeia produtiva da macaúba para bioprodutos e descarbonização. - Portal Embrapa**. Embrapa.br. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1149154/a-nova-cadeia-produtiva-da-macauba-para-bioprodutos-e-descarbonizacao>>. Acesso em: 13 jul. 2023.

**Temperatura de Transição Vítrea**. NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing.

DENARI, Gabriela B., et al. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio Curso Teórico/Prático - Universidade de São Paulo, 2012.



**VISÃO 2030 - O FUTURO DA AGRICULTURA BRASILEIRA.** – Brasília, DF. Embrapa, 2018.

XUE, Jia Yu *et al.* **Maternal Inheritance of U's Triangle and Evolutionary Process of Brassica Mitochondrial Genomes.** *Frontiers in Plant Science*, v. 11, 2020.