UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DAYANNE LARA HOLANDA MAIA

REAÇÕES DE MALEINIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA NA PRESENÇA DE INICIADORES DE RADICAIS LIVRES

FORTALEZA
2016

DAYANNE LARA HOLANDA MAIA

REAÇÕES DE MALEINIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA NA PRESENÇA DE INICIADORES DE RADICAIS LIVRES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

M185r Maia, Dayanne Lara Holanda.
Reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores de radicais livres / Dayanne Lara Holanda Maia. – 2016.
81 f. : il. color. enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

1. Engenharia química. 2. Óleos vegetais. I. Título.

CDD 660

DAYANNE LARA HOLANDA MAIA

REAÇÕES DE MALEINIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA NA PRESENÇA DE INICIADORES DE RADICAIS LIVRES

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 22/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Wesley Faria Gomes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Ao meu esposo e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me guiar e dar forças para nunca desistir.

Aos meus pais e irmãos por toda dedicação, apoio e motivação para concretização dos meus sonhos.

Ao meu esposo pelo incentivo, companheirismo e paciência nessa jornada.

A minha família que apesar de distante sempre me apoiaram, mesmo que com palavras.

Ao meu orientador, Prof. Fabiano André Narciso Fernandes, pelo aprendizado, orientação, dedicação e atenção. Muito obrigada pela confiança, paciência e exemplo de profissionalismo.

Aos integrantes do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processo (NADP), em especial a doutora Anne Kerolaine de Oliveira Rodrigues pela a colaboração e a disponibilidade em sempre ajudar.

Ao Elenilson Godoy Filho pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

As amigas Aline e Nathália pela amizade e momentos de descontração.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização de mais uma etapa em minha vida.

A CAPES pelo suporte financeiro.

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa
que a fez tão importante”
Antoine Saint-Exupéry.

RESUMO

O maleato de óleo de mamona é utilizado em óleos secantes, tintas solúveis em água, produtos de cuidados pessoais, lubrificantes sintéticos, entre outros. Inicialmente, a produção do maleato do óleo de mamona foi estudada a partir da reação de maleinização entre o óleo de mamona e o anidrido maleico. Em seguida, reações de maleinização do óleo de mamona foram realizadas utilizando o peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido di-terc-butil (DTBP) como iniciadores de reação para a produção do maleato de óleo de mamona. As reações ocorreram num reator batelada. O desempenho das reações por radicais livres foi avaliado comparando com as reações realizadas na ausência de iniciador. A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para avaliar a influência da temperatura e da razão mássica de iniciador na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP. A análise das condições operacionais pelo MSR mostrou que a variável que mais influenciou a reação foi a temperatura, e que a razão mássica de iniciador foi pouco significante na conversão do óleo de mamona. A caracterização do maleato de óleo de mamona foi analisada pelo espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (IV) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A melhor conversão obtida na reação de maleinização com o BPO foi de 94,7%, a 120 e 176,6 °C, quando a razão mássica deste iniciador foi de 0,010%, em um tempo reacional de 180 min. O uso do BPO e do DTBP foi mais relevante no aumento da conversão do óleo de mamona em 30 min e 60 min da reação, respectivamente. Após 90 min da reação de maleinização, a presença dos iniciadores BPO e DTBP pouco influenciou no aumento da conversão do óleo de mamona. Também foi analisada a influência de seis iniciadores de reação na maleinização do óleo de mamona, são eles: peróxidos de benzoila (BPO), de di-terc-butil (DTBP), de dicumila (DCP) e de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), além dos persulfatos de sódio (PSNa) e de potássio (PSK). O uso destes iniciadores na reação contribuiu para redução do tempo de reação. A redução foi de aproximadamente 30 min. O persulfato de sódio se mostrou bastante promissor na reação a 140 °C por ter atingido 90% de conversão em apenas 70 min, além de ser o iniciador de menor custo dentre os estudados.

Palavras chave: Óleo de mamona. Maleinização. Radicais livres.

ABSTRACT

The maleate castor oil is used in drying oils, water-soluble paints, personal care products, synthetic lubricants, etc. Initially, maleate castor oil production was studied from of maleinization reaction between castor oil and maleic anhydride. Then, maleinization reactions of castor oil were carried out using benzoyl peroxide (BPO) and di-tert-butyl peroxide (DTBP) as reaction initiator to maleate castor oil production. Reactions were carried out in a batch-type reactor. The performance of the free-radical reaction was evaluated by comparing it with the reaction carried out in absence of initiator. The response surface methodology (RSM) was used to evaluate the influence of temperature and initiator concentration on castor oil conversion into maleate castor oil in the presence of BPO and DTBP. Analysis of operating conditions by RSM showed that the most significant variable the reaction was temperature, and that the initiator concentration had little significance on the conversion of castor oil. Maleate castor oil was characterized by FTIR and NMR spectroscopy. The best conversion obtained in maleinization reaction with BPO was 94.7%, at 120 °C and 176.6 °C, when initiator concentration was 0.010% in a reaction time of 180 min. The use of BPO and DTBP was most significant on increasing castor oil conversion in 30 min and 60 min reaction, respectively. After 90 min, the use of the initiator BPO and DTBP had little influence on increasing the conversion of castor oil. Besides, it was analyzed the influence of six initiators: benzoyl peroxide (BPO), di-tert-butyl peroxide (DTBP), dicumyl peroxide (DCP), tert-butyl peroxybenzoate (TBPB), sodium persulfate (PSNA) and potassium persulfate (PSK). The use of these initiators in the reaction has contributed to reduction of reaction time. The reduction was of approximately 30 min. Sodium persulfate was shown very promising in reaction at 140 °C to have reached 90% conversion in only 70 min, besides the initiator of lowest cost among the studied.

Keywords: *Castor oil. Maleinization. Free radicals.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da molécula de triglicerídeos e seus sítios reativos. 1: ligação dupla. 2: grupo hidroxilo (MIAO *et al., 2*014). 19

Figura 2 – Estrutura da molécula do ácido ricinoleico. 22

Figura 3 – Produção de mamona dos maiores produtores mundiais. 23

Figura 4 – Mapa produção agrícola da mamona no Brasil (IBGE, 2015). 24

Figura 5 – Esquema da reação do óleo de mamona com anidrido maleico para produção de MACO (1) ou de dímero (2) (WANG *et al.*, 2008). 26

Figura 6 – Esquema da reação do óleo de mamona com anidrido maleico (MAZO, ESTENOZ, RÍOS, 2011). 27

Figura 7 – Decomposição térmica do peróxido de benzoíla (I) e do íon persulfato (II) (COMYN, 2005). 30

Figura 8 – Reação entre óleo vegetal e anidrido maleico na presença de radical livre (HASHEM *et al.*, 2013). 34

Figura 9 – Reator químico. 35

Figura 10 – Espectros de IV: óleo de mamona (-), mistura inicial de óleo de mamona/anidrido maleico (-) e maleato de óleo de mamona (-). 41

Figura 11 – Estrutura do maleato de óleo de mamona proposta pela análise do RMN..... 44

Figura 12 – Espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, HSQC e HMBC para o maleato de óleo de mamona.....42

Figura 13 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-5. 47

Figura 14 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-5. 47

Figura 15 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do BPO em 1 h de reação. 53

Figura 16 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do DTBP em 1 h de reação. 53

Figura 17 – Curva de resposta para determinação da região de maior conversão na produção do maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO. 55

Figura 18 – Curva de resposta para determinação da região de maior conversão na produção do maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP. 55

Figura 19 – Conversão em função do tempo nos ensaios 1-6 para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO. 56

Figura 20 – Conversão em função do tempo nos ensaios realizados a 120 °C para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO. 57

Figura 21 – Conversão em função do tempo nos ensaios 1-6 para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP. 57

Figura 22 – Conversão em função do tempo nos ensaios realizados a 120 °C para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP.....58

Figura 23 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO nos ensaios: 1, 3, 5, 6 e 9.....59

Figura 24 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP nos ensaios 1, 3, 5, 6 e 9.....60

Figura 25 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-3. 66

Figura 26 – Variação de temperatura em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador no ensaio 3. 66

Figura 27 – Produtividade em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-3.....67

Figura 28 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 1-6. 71

Figura 29 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 7-12. 71

Figura 30 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 13-18. 72

Figura 31 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 1-6 a 120 °C. 73

Figura 32 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 7-12 a 140 °C. 73

Figura 33 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 13-18 a 160 °C. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação segundo o índice de iodo de alguns óleos vegetais. 20

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos no óleo de mamona. 22

Tabela 3 – Área plantada, produtividade e produção de mamona.....25

Tabela 4 – Tempo de meia-vida de alguns peróxidos. 31

Tabela 5 – Planejamento experimental 1.....36

Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2.....38

Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador. 38

Tabela 8 – Os desvios químicos (em ppm) para os sinais de ^1H e ^{13}C e as interações de longo alcance (HMBC) entre o óleo de mamona (CO) e o anidrido maleico (MA).....42

Tabela 9 – Conversão do óleo de mamona em maleato do óleo de mamona na ausência do iniciador, após 1 e 3 horas de reação.....46

Tabela 10 – Resultados do planejamento experimental 2^2 usado na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP, em 1 hora de reação. 49

Tabela 11 – Análise dos fatores de perturbação das variáveis independentes na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença do BPO. 50

Tabela 12 – Análise dos fatores de perturbação das variáveis independentes na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença do DTPB.....51

Tabela 13 – Análise da variância (ANOVA) para a resposta conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença de BPO. 54

Tabela 14 – Planejamento experimental 1.....64

Tabela 15 – Conversão do óleo de mamona em maleato de mamona na ausência do iniciador, após 1,0 e 2,5 horas de reação.....65

Tabela 16 – Temperatura, tempo reacional e produtividade de maleato do óleo de mamona para atingir 90% de conversão do óleo de mamona. 68

Tabela 17 – Resultados das conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença dos iniciadores DTBP, BPO, DCP, TBPB, PSK e PSNa, em 1,0 h e 2,5 h de reação. 69

Tabela 18 – Tempo reacional para a conversão do óleo de mamona atingir 90% nas reações de maleinização utilizando iniciadores a 140 e 160 °C.....75

Tabela 19 – Produtividade do maleato do óleo de mamona quando a conversão do óleo de mamona alcança 90% nas reações de maleinização na presença de iniciadores a 140 e 160 °C. 75

Tabela 20 – Quantidades em massa/volume e o preço dos iniciadores utilizados em cada reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores. 76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
2 OBJETIVOS 18
2.1 Objetivo geral 18
2.2 Objetivos Específicos 18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
3.1 Óleos vegetais 19
3.2 Óleo de mamona 21
3.3 Maleinização de óleos vegetais 25
3.4 Iniciadores 29
3.5 Reação de maleinização de óleos vegetais com iniciadores 32
4 REAÇÃO DE MALEINIZAÇÃO NA PRESENÇA DOS INICIADORES: BPO E DTBP. 35
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS 35
4.1.1 Materiais 35
4.1.2 Procedimento Experimental 35
4.1.2.1 Reação do óleo de mamona com o anidrido maleico na ausência de iniciadores 36
4.1.2.2 Reação do óleo de mamona com o anidrido maleico na presença de iniciadores 37
4.1.3 Cálculo da produtividade do maleato de óleo de mamona 39
4.1.4 Análises químicas e caracterização 39
4.1.4.1 Espectroscopia de IV 39
4.1.4.2 Espectroscopia RMN 40
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 41
4.2.1 Caracterização do maleato de óleo de mamona 41
4.2.2 Reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciadores ... 45
4.2.3 Reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores ... 48
4.3 CONCLUSÃO 62

5 REAÇÃO DE MALEINIZAÇÃO NA PRESENÇA DOS INICIADORES: BPO, DTBP, DCP, TBPB, PSNa e PSK. 63

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS 63

5.1.1 Materiais 63

5.1.2 Procedimento Experimental 63

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 65

5.2.1 Reação de maleinização do óleo de mamona 65

5.2.2 Influência dos iniciadores na reação de maleinização do óleo de mamona 68

5.3 CONCLUSÃO 77

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de óleos vegetais como matérias-primas renováveis nas indústrias químicas tem aumentado. O baixo custo, a grande disponibilidade e a capacidade de produzir materiais biodegradáveis dos óleos vegetais os tornam promissores em aplicações industriais (ALAM *et al.*, 2014). Os óleos vegetais possuem diferentes estruturas e funcionalidades que propiciam vários tipos de reações como: hidrogenação, transesterificação, auto-oxidação, epoxidação, hidroxilação, entre outras. (ISLAM, BEG, JAMARI, 2014).

Diversas alterações químicas têm sido estudadas com o objetivo de aumentar a complexidade e a reatividade dos óleos vegetais, dentre estas a reação de maleinização. Nesta reação ocorre a adição de um composto insaturado, o anidrido maleico, na insaturação presente na molécula do óleo produzindo óleos maleinizados ou maleatos de óleos (VIBHUTE *et al.*, 2013).

As aplicações deste maleato podem ser diretamente nas formulações de tintas, vernizes, óleos secantes, lubrificantes, detergentes líquidos, produtos de higiene para pele e cabelo, dentre outras. Além disso, aplicam-se como monômeros de poliestireno, polietileno, poliuretano e polilactídeos (PLA).

Existem na literatura diversos estudos que se baseiam em determinar o mecanismo da reação de maleinização de acordo do óleo utilizado, além das várias aplicações para os maleatos de óleos vegetais citadas anteriormente (GHORIU *et al.*, 2011; MAZO *et al.*, 2012; VIBHUTE *et al.*, 2013). Entretanto, otimizações no processo de maleinização dos óleos vegetais e estudos do ponto de vista da engenharia não foram descritos em estudos anteriores.

O uso de peróxidos orgânicos, atuando como iniciadores de radicais livres, na reação de maleinização de óleos vegetais tem sido estudado com o intuito de acelerar a velocidade da reação. Os peróxidos mais utilizados são: peróxido de benzoíla, peróxido de acetilbenzoílo, peróxido de lauril, peróxido di-terc-butil e peroxibenzoato terc-butil (US 2374381, 1945; MESHRAM, PARATE, PURI, 2011; HASHEM *et al.*, 2013).

Poucos estudos estão disponíveis, na literatura, abordando essa reação na presença de iniciadores. Os resultados obtidos por US 2374381 (1945) e Tran *et al.* (2005) demonstram que a presença destes na reação geram a produção de radicais livres

acelerando a velocidade da reação. Contudo não existem referências esclarecedoras sobre qual o iniciador mais indicado nesse processo e como o tipo de radical influencia na reação. Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos, porém os persufatos podem gerar radicais livres reativos e não existe nenhum estudo da utilização de persulfatos nessa reação.

Neste trabalho, a reação de maleinização do óleo de mamona foi realizada para a produção do maleato do óleo de mamona. Optou-se em utilizar o óleo de mamona devido as suas características químicas e os seus pontos de funcionalidade. Além disso, este óleo é um produto regional que possui baixo custo de produção e se adapta perfeitamente ao solo na região semiárida do Nordeste.

Nesse contexto, o estudo focou nos efeitos das condições operacionais e do comportamento dinâmico da reação de maleinização do óleo de mamona, na ausência e na presença de iniciadores de radicais livres, visando uma melhoria no processo para aplicação na engenharia industrial. Os peróxidos de benzoila (BPO), de di-terc-butil (DTBP), de dicumila (DCP) e de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), além dos persulfatos de sódio (PSNa) e de potássio (PSK) foram utilizados como iniciadores de radicais livres da reação de maleinização do óleo de mamona. Para analisar a influência da temperatura e da razão mássica de iniciador na produção do maleato de óleo de mamona, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é produzir o maleato de óleo de mamona a partir da reação de maleinização do óleo de mamona com ou sem a presença de iniciadores de reação.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência da temperatura e da razão mássica de iniciador na conversão do óleo de mamona;
- Avaliar a influência do uso de iniciadores de reação na produção do maleato de óleo de mamona;
- Analisar o comportamento dinâmico das reações em batelada através do acompanhamento da conversão com o tempo;
- Caracterizar o maleato de óleo de mamona quanto a sua estrutura molecular, através de técnicas espectroscópicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos vegetais

O crescimento da utilização industrial dos óleos vegetais como matéria-prima renovável na indústria química tem sido intensificado. A redução da dependência dos recursos fósseis e de seus impactos ambientais estão influenciando no aumento do uso desses óleos como matérias-primas alternativas (BIERMANN *et al.*, 2011).

Os derivados de óleos vegetais se tornaram atrativos para a substituição de combustíveis fósseis devido a fácil disponibilidade, o baixo custo, a produção de materiais biodegradáveis e por apresentarem baixa toxicidade para os seres humanos e para o ecossistema (MEIER, METZGER, SCHUBERT, 2007; LLIGADAS *et al.*, 2013). Dessa forma, os óleos vegetais, tais como soja, pinhão, linhaça, tungue, girassol, palma, mamona e canola, têm sido classificados como precursores na produção de materiais poliméricos (ISLAM, BEG, JAMARI, 2014).

Os óleos vegetais são triglicerídeos que apresentam ésteres de glicerol com três ácidos graxos de cadeia longa com composições diferenciadas para cada fonte de óleo. Uma estrutura molecular geral de triglicerídeos é apresentada na Figura 1 (LAVA, ZHANG, PETROVIC, 2003; MEIER, METZGER, SCHUBERT, 2007).

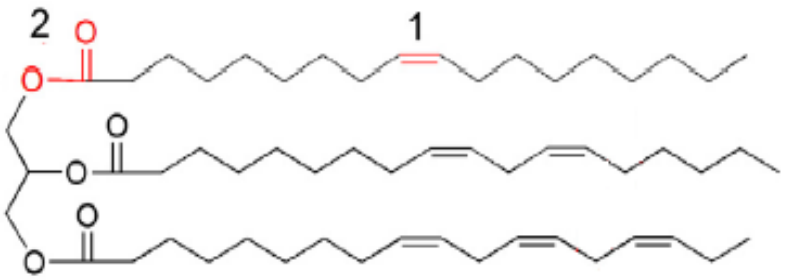


Figura 1 – Estrutura da molécula de triglicerídeos e seus sítios reativos. 1: ligação dupla. 2: grupo hidroxilo (MIAO *et al.*, 2014).

Usualmente, o comprimento da cadeia graxa está entre C12 e C20, em que os mais comuns são o ácido oleico (C18: 1), o ácido linoleico (C18: 2) e o ácido palmítico (C16: 0) (LAVA, ZHANG, PETROVIC, 2003).

A estrutura química dos óleos vegetais apresentam insaturações, grupos hidroxilo, epóxi, ésteres e outros grupos funcionais. Os sítios reativos de maior relevância quando os óleos vegetais são empregados na produção de polímeros são as ligações duplas (1) e os grupos éster (2), ilustrados na Figura 1 (MEIER, METZGER, SCHUBERT, 2007). Estas características propiciam diversas transformações químicas, como a produção de materiais poliméricos de baixo peso molecular, os quais podem ser utilizados na formulação de tintas e revestimentos (ALAM *et al.*, 2014).

O comprimento da cadeia do ácido graxo e o número e local de duplas ligações entre as cadeias de ácidos graxos influenciam as propriedades químicas e físicas destes óleos. O grau de insaturação dos ácidos graxos está relacionado com a quantidade de duplas ligações presente nos óleos e pode ser medido pelo índice de iodo (GUNSTONE, HARWOOD, PADLEY, 2004).

O índice de iodo calcula a quantidade, em grama (g), de iodo que reage com as ligações duplas para cada 100 g da amostra. Quanto maior a quantidade de insaturações na cadeia, maior o índice de iodo. Os óleos podem ser classificados de acordo com o índice de iodo (g I_2/100 g) em: secativos (maior que 130), semi-secativos (entre 90 e 130) e não-secativos (menor que 90) (GUNER, YAGCI, ERCIYES, 2006). A Tabela 1 exibe as composições de ácidos graxos predominantes e o grau de secatividade para alguns óleos vegetais amplamente utilizados na indústria (FAZENDA, 2005).

Tabela 1 – Classificação segundo o índice de iodo de alguns óleos vegetais.

Óleo	**Ácidos graxos predominantes**		**Secatividade**	
	Tipo	**Média (%)**	**Classificação**	**Índice de iodo (g I_2/100g)**
Linhaça	Linolênico Oleico Linoleico	51 22 17	Secativo	155-205
Tungue	Eleosteárico	80	Secativo	160-175
Soja	Linoleico Oleico	54 28	Semi-secativo	120-141
Girassol	Linoleico Oleico	59 33	Semi-secativo	125-136
Milho	Linoleico Oleico	60 25	Semi-secativo	102-130
Mamona	Ricinoleico	87	Não-secativo	81-91

Fonte: FAZENDA (2005).

Os óleos vegetais com elevados índices de iodo possuem alta reatividade, dentre outras funcionalidades. Para obter produtos que mantenham a oleosidade da pele é necessário um óleo que mantenha os grupos funcionais ativos e não seja secativo. Existe uma faixa ideal de secatividade para obtenção destes produtos, que se baseia num índice de iodo intermediário, no qual o óleo de mamona se mostra bastante promissor (GUNER, YAGCI, ERCIYES, 2006).

A secagem do óleo vegetal, por exposição ao ar após um período, torna-se um material rígido e sólido, devido à ligação cruzada entre as cadeias de ácidos graxos através da molécula de oxigênio atmosférico. Durante muitos anos, óleos de secagem têm sido utilizados em tintas de óleo e como materiais de revestimento de superfície (ISLAM, BEG, JAMARI, 2014).

3.2 Óleo de mamona

O óleo de mamona é obtido a partir de extração da semente de uma planta que possui o nome científico *Ricinus communis* da família Euforbiaceae. O teor de óleo presente nas sementes situa-se entre 46-55% em massa, podendo variar de acordo com a região de cultivo. As sementes de mamona contêm ricina, ricinina e alguns alérgenos que são tóxicos para os seres humanos e os animais (OGUNNIYI, 2006). De acordo com o conhecimento das características da ricina é possível adotar medidas de prevenção de intoxicação dessa substância (FONSECA, SOTO-BLANCO, 2014).

O óleo de mamona é altamente viscoso, não-volátil, não-secante, não comestível e possui uma coloração amarelo pálido. Comparando com outros óleos vegetais, ele apresenta uma boa vida de prateleira e não é rançoso, a menos que submetido a um calor excessivo (OGUNNIYI, 2006).

A composição química do óleo de mamona é constituída principalmente de ésteres do ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico (ácido ricinoleico), cerca de 90% deste ácido. Outros ácidos estão presentes neste óleo só que em menores quantidades. A estrutura química do ácido ricinoleico pode ser observada na Figura 2 (LAVA, ZHANG, PETROVIC, 2003).

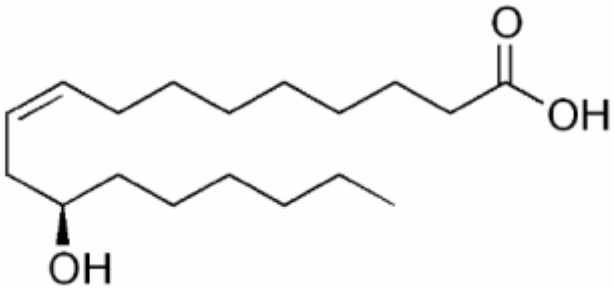


Figura 2 – Estrutura da molécula do ácido ricinoleico.

A composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona é mostrada na Tabela 2 (COSTA *et al.*, 2004).

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos no óleo de mamona.

Ácidos graxos	**Composição (%)**
Ácido ricinoleico	89,0
Ácido linoleico	4,2
Ácido oleico	3,0
Ácido esteárico	1,0
Ácido palmítico	1,0
Ácido dihidroxiesteárico	0,7
Ácido licosanoico	0,3
Ácido eicosonoico	0,3

Fonte: OGUNNIYI (2006).

Na molécula do ácido ricinoleico existem três pontos de funcionalidade altamente reativos que propiciam diversas reações e modificações químicas. O primeiro ponto é o grupo carboxilo, o qual pode fornecer diversas esterificações; o segundo é a presença de um único ponto de insaturação que pode ser modificado através de hidrogenação ou epoxidação ou vulcanização; e terceiro é o grupo hidroxilo que pode ser acetilado ou alcoxilado, ou transferido por desidratação para elevar a insaturação do composto e produzir um óleo semi-secante (COSTA *et al.*, 2004).

A presença do grupo hidroxilo no óleo de mamona adiciona uma estabilidade extra ao óleo e seus derivados. A reatividade da posição do hidroxilo propicia que esta molécula possa se dividir através de pirólise a alta temperatura e por

fusão cáustica para a obtenção de produtos com cadeias de menor comprimento (OGUNNIYI, 2006; MUTLU, MEIER, 2010).

O óleo de mamona possui inúmeras aplicações. Dentre as quais, é utilizado na formulação de lubrificantes, graxas, vernizes, ceras, polímeros, espumas, emulsificadores, corantes, agentes umectantes, desinfetantes, detergentes, germicidas, estabilizadores, esmaltes, fibras sintéticas, resinas e na produção de biodiesel (MUTLU, MEIER, 2010; SEVERINO *et al.*, 2012; FONSECA, SOTO-BLANCO, 2014). Na área médica, forma biopolímeros para a produção de órgãos artificiais do corpo humano (CANGEMI, SANTOS, NETO, 2010). Na área química pela fabricação de tintas e isolantes como base na manufatura de cosméticos, como lubrificante na aeronáutica e em várias drogas farmacêuticas (COSTA *et al.*, 2004; DOAN, 2004).

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a Índia é o maior produtor mundial de mamona, com mais de 1.600.000 toneladas em 2013, colocando-se bem acima da produção chinesa de 60 mil toneladas, à moçambicana com 60 mil toneladas e da produção brasileira que decresceu após mais um ano de seca, atingindo menos que 20 mil toneladas, como apresentado na Figura 3 (CONAB, 2015; FAOSTAT, 2015).

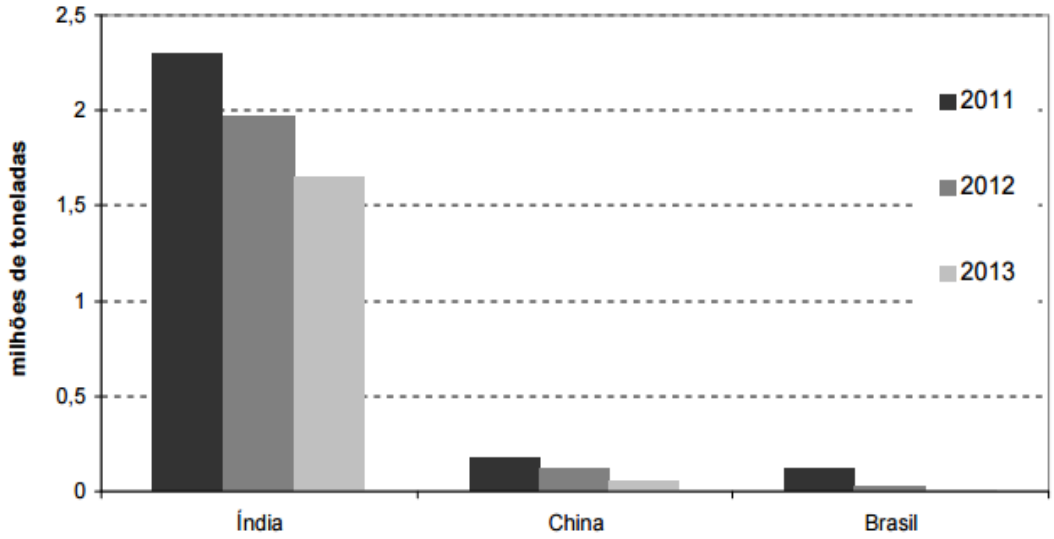


Figura 3 – Produção de mamona dos maiores produtores mundiais.

Em dezembro de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel com objetivo de ampliar a produção e o consumo do biodiesel como aditivo do diesel petrolífero. Além do desenvolvimento regional e da

inclusão social para a geração de emprego e renda através da produção de matérias-primas oleaginosas. A mamona foi escolhida como matéria-prima e seus produtores receberam incentivos e subsídios governamentais (SCHOLZ, DA SILVA, 2008; CANGEMI, SANTOS, NETO, 2010).

O cultivo da mamona na região semiárida do Nordeste brasileiro apresenta baixo custo de produção, boa adaptação ao solo e alta produtividade. Então, o cultivo deste óleo se tornou atrativo, pois é uma fonte de renda alternativa para os pequenos agricultores daquela região (SANTOS *et al.*, 2010).

A produção da mamona foi uma cultura muito incentivada no Nordeste do Brasil, principalmente pela agricultura familiar, para produção de biodiesel. O Nordeste responde por mais de 90% da produção da mamona no país, sendo os principais estados produtores a Bahia e o Ceará. Minas Gerais também produz mamona com uma menor participação na safra nacional de mamona. A Figura 4 ilustra a grande concentração da produção de mamona no Nordeste (CONAB, 2015).

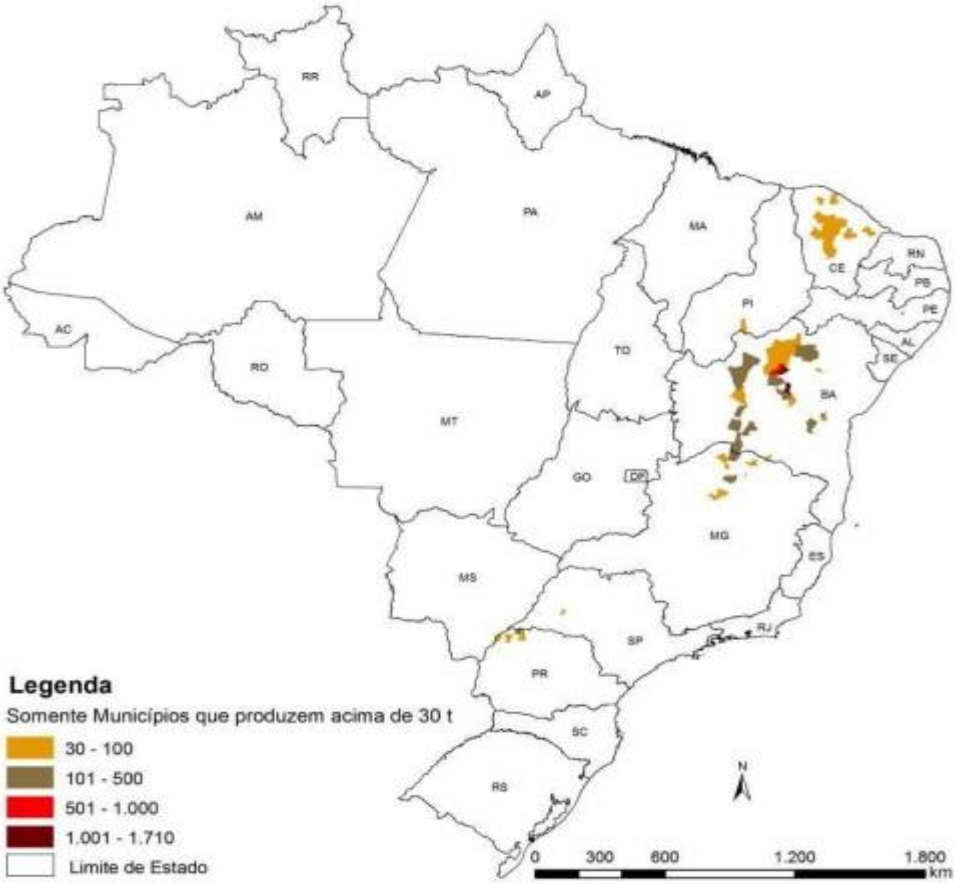


Figura 4 – Mapa da produção agrícola da mamona no Brasil (IBGE, 2015).

Estimativas demonstraram um elevado aumento tanto na área quanto na produção de mamona, devido à retomada de produção na Bahia que concentra 86% dos 90,6 mil hectares previstos para a plantação de mamona no Brasil. Depois de anos de seca na região Nordeste, houve uma melhora significativa na produção da safra passada. A Tabela 3 mostra a contribuição das regiões do Brasil na produção de mamona (CONAB, 2015).

Tabela 3 – Área plantada, produtividade e produção de mamona.

	Série Histórica de área plantada (em mil hectares)			**Série Histórica de produtividade (em kg/ha)**			**Série Histórica de produção (em mil toneladas)**		
REGIÃO	**2012/ 13**	**2013/ 14**	**2014/ 15**	**2012/ 13**	**2013/ 14**	**2014/ 15**	**2012/ 13**	**2013/ 14**	**2014/ 15**
Norte/ Nordeste	84,4	98,6	89,8	163	439	678	13,8	43,3	60,8
Centro-Sul	3,0	2,7	0,8	666	511	306	2,0	1,4	0,2
BRASIL	87,4	101,3	90,6	180	441	675	15,8	44,7	61,0

Fonte: 9° Levantamento da safra 2014/15 - CONAB (2015).

3.3 Maleinização de óleos vegetais

Reação de maleinização de óleos vegetais tem sido utilizada para modificação química de óleos vegetais através da reação de Diels-Alder (dienos conjugados), esterificação (álcoois) e reações "eno" (compostos com hidrogênos alílicos) com anidrido maleico (CANDY, VACA-GARCIA, BORREDON, 2005). Esta reação é aplicada para aumentar a hidrofilicidade dos compostos olefínicos e a insaturação dos ácidos graxos (MAZO *et al.*, 2012).

Os óleos vegetais mais utilizados na reação de maleinização são os de mamona, soja, oiticica, tungue, linhaça, girassol, pinhão manso, dentre outros (MESHRAM, PARATE, PURI, 2011; HASHEM *et al.*, 2013).

De acordo com Wang *et al.* (2008), a produção do óleo de mamona maleatado (MACO) ocorre através da reação entre o grupo hidroxila presente no óleo de mamona e o anidrido maleico. O óleo de mamona contém hidroxilas e duplas ligações, porém essas duplas ligações não são ativas o suficiente para participar da polimerização por radicais livres. Para que ocorra a polimerização o óleo de mamona necessita ser

modificado para reativar suas duplas ligações. Nesse contexto, foi sintetizado o MACO através da adição de anidrido maleico (anidrido cis-butenedioico) ao óleo de mamona.

A Figura 5 ilustra o esquema da reação entre o óleo de mamona e o anidrido maleico. Esta reação pode gerar dois produtos distintos: (1) óleo de mamona maleatado (MACO) ou (2) dímero. Geralmente, o óleo de mamona reage com o anidrido maleico produzindo o MACO seguindo a primeira rota (1). Embora, se a reação de maleinização ocorrer em temperaturas maiores que 120 °C pode ocorrer à formação de dímero (2), devido à esterificação completa do anidrido maleico (WANG *et al.*, 2008).

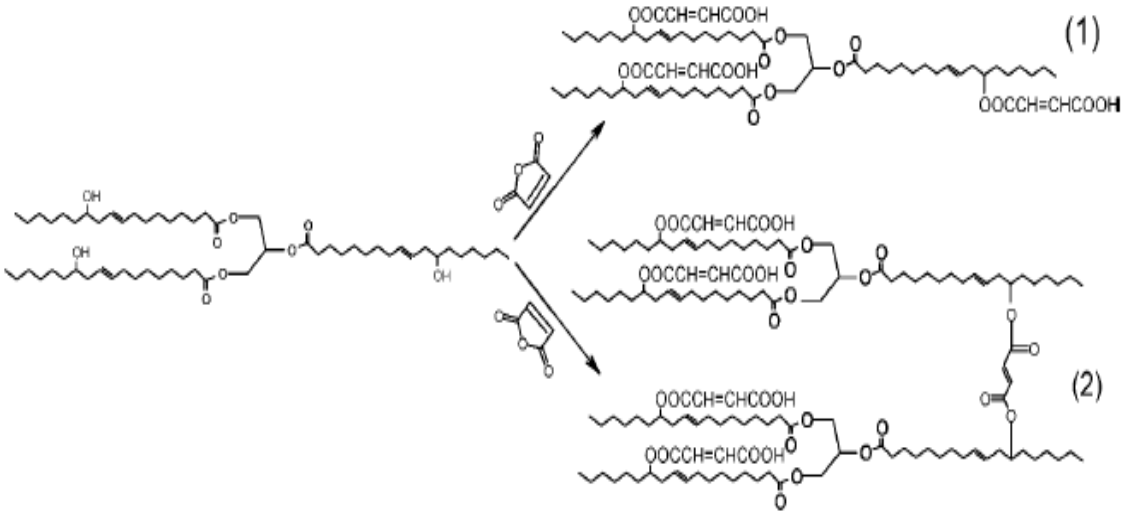


Figura 5 – Esquema da reação do óleo de mamona com anidrido maleico para produção de MACO (1) ou de dímero (2) (WANG *et al.*, 2008).

Existem diversas aplicações para o produto da reação de maleinização dos óleos vegetais, dentre as quais: são utilizados em formulações de produtos para cuidados pessoais da pele e do cabelo. Estes incluem produtos de limpeza e de hidratação da pele (US 2551352, 2001). Também são usados em: óleos secantes, tintas solúveis em água, surfactantes e polímeros biodegradáveis (MAZO *et al.*, 2012). O óleo maleinizado pode ser utilizado como lubrificante sintético ou em misturas com outros óleos de base mineral (HASHEM *et al.*, 2013).

O maleato do óleo de mamona foi utilizado por Ghorui *et al.* (2011) como biomodificador em resina de poliéster insaturada e seus resultados concluíram que as fragilidades da resina foram melhoradas após a adição desse maleato. Segundo os estudos reportados por Vibhute *et al.* (2013) a utilização do maleato de óleo de mamona

na formulação de detergentes líquidos foi bastante satisfatória quando comparada aos produtos comerciais.

Segundo Mazo, Estenoz e Ríos (2011) a reação de maleinização entre o óleo de mamona e o anidrido maleico sem condensação e sem a presença de catalisador é uma reação de esterificação. Para reações realizadas em temperatura abaixo de 100 °C não são observados dímeros ou trímeros formados por condensação. A cinética desta reação é de primeira ordem em relação à concentração de anidrido.

Se a temperatura reacional for maior que 120 °C uma reticulação é observada no produto. A reticulação é observada em cerca de 125-150 °C. Já a reação de Diels-Alder ocorre entre 150-170 °C (US 2551352, 2001).

A reação de esterificação foi estudada para analisar quantas moléculas de anidrido maleico reagem a cada molécula de óleo de mamona. A Figura 6 ilustra as três situações, em que uma, duas ou três moléculas de anidrido maleico reagem com o óleo de mamona. O resultado foi que uma molécula de óleo de mamona reage com apenas uma molécula de anidrido maleico nas condições operacionais utilizadas (MAZO, ESTENOZ, RÍOS, 2011).

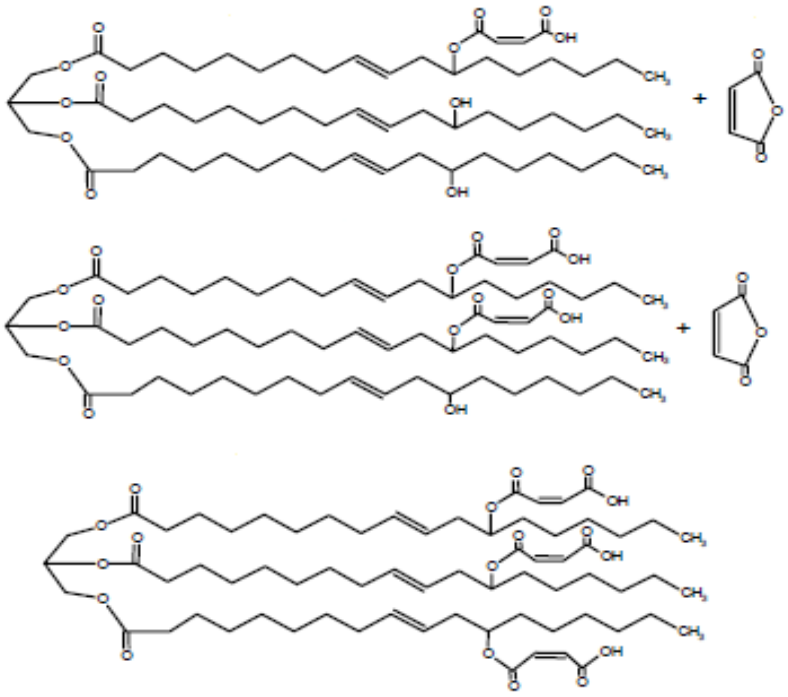


Figura 6 – Esquema da reação do óleo de mamona com anidrido maleico (MAZO, ESTENOZ, RÍOS, 2011).

Mazo, Estenoz e Ríos (2011) estudaram a reação entre o óleo de mamona com anidrido maleico (1:1 por mol) sem condensação procedendo em agitação contínua a 80, 87 e 100 °C durante um período de tempo de 0,5-9 h. Independente do método de aquecimento utilizado, a reação de maleinização é completada após 7 h a 80 °C e 2 h a 100 °C.

A transesterificação de óleo de mamona com anidrido maleico foi estudada utilizando aquecimento convencional e microondas. As propriedades termodinâmicas e cinéticas foram comparadas para investigar os efeitos da irradiação de microondas. Efeitos não-térmicos de microondas não foram observados, pois a entalpia de ativação, a entropia de ativação e a energia de ativação livre foram semelhantes independentemente da método de aquecimento (MAZO *et al.*, 2012).

De acordo com Mazo *et al.* (2012), a auto-esterificação do óleo de mamona parcialmente maleatado foi realizada usando aquecimento convencional e por microondas, em que segue um modelo cinético de primeira ordem em relação a concentração dos grupos ácidos. Esta reação ocorreu mais rapidamente quando se utilizou microondas. Além disso, a presença dos efeitos não térmicos de aquecimento por microondas foram evidenciados pela diminuição de 10% da energia de ativação e o aumento de 182% no fator de pré-exponencial.

O produto da reação entre o óleo de mamona e um anidrido ácido carboxílico cíclico é denominado aduto, este possui alto teor pureza e ausência de anidrido livre. A razão molar de anidrido para o óleo de mamona no aduto de alta pureza está na faixa de 0,5:1 a 2,5:1, sendo 1:1 a proporção preferida. O processo do aduto ocorre à temperatura de 75-120 °C durante 4 a 24 horas. Em seguida, a reação continua à temperatura ambiente durante pelo menos uma semana até reagir todo o anidrido maleico remanescente.

A melhor condição para obtenção do aduto é cerca de 100 °C para o anidrido maleico e de 120 °C para o de anidrido succínico. As reações atingem 98-99% de conversão em 6-8 horas e depois de se arrefecerem lentamente, em repouso, durante um ou dois dias à temperatura ambiente. Para conversão maior que 99% necessário 1-2 semanas (US 2551352, 2001).

3.4 Iniciadores

Os iniciadores são amplamente usados em reações de polimerização. Existem diversos tipos de iniciadores: peróxidos orgânicos, persulfatos, compostos azo, par redox e raios UV. Geralmente, a composição do iniciador alimentado na reação está no intervalo de 0,1-0,5%. A decomposição dos iniciadores para produção de radicais livres pode ocorrer por rota química, térmica ou radioativa (FERNANDES, LONA, 2004; MACHADO, LIMA, PINTO, 2007).

A iniciação é um processo onde há produção de radicais livres. A iniciação química acontece em duas etapas. Na primeira etapa, representada pela Equação 1, uma molécula de iniciador (I) se decompõe produzindo dois ou mais radicais livres (R·). Em que · representa um elétron. Na segunda etapa, representada através da Equação 2, os radicais livres reagem com as moléculas de monômeros (M) existentes no meio reacional e formam o primeiro radical polimérico (P_1·). A reação procede até a formação de uma cadeia polimérica constituída de unidade monomérica. Portanto, há uma propagação da cadeia do radical livre reagindo com os monômeros até que dois radicais interajam entre si e formem uma ou duas moléculas de polímero (MACHADO, LIMA, PINTO, 2007).

$$I \xrightarrow{kd} R\cdot \qquad (1)$$

$$R\cdot + M \xrightarrow{ki} P_1\cdot \qquad (2)$$

A taxa de decomposição do iniciador pode ser expressa pela Equação 3:

$$\frac{-dI}{dt} = k_d.[I] \qquad (3)$$

Em que:

k_d : constante de decomposição do iniciador;

k_i : constante de iniciação;

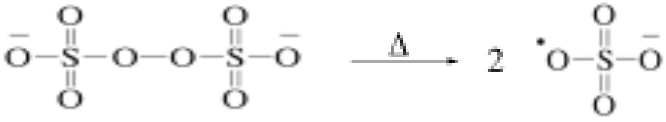
I: concentração do iniciador;

t: tempo de reação.

A Figura 7 mostra a produção de radicais livres pela decomposição térmica do peróxido de benzoíla e do íon persulfato. Os persulfatos de sódio, de potássio ou de

amônio são os sais mais comumente utilizados nas reações de polimerização. (COMYN, 2005).

Peróxido de benzoíla Radical benzoato (I)



Íon persulfato Ânion radical sulfato (II)

Figura 7 – Decomposição térmica do peróxido de benzoíla (I) e do íon persulfato (II) (COMYN, 2005).

Iniciadores são utilizados em diferentes temperaturas, dependendo de suas taxas de decomposição. As estruturas dos iniciadores e dos radicais produzidos geram diferentes taxas de decomposição. A taxa de decomposição do iniciador está expressa em relação ao tempo de meia vida na Equação 4 (ODIAN, 2004):

$$t½ = \frac{0,693}{k_d} \tag{4}$$

Em que:

$t^{1/2}$: tempo de meia vida do iniciador;

k_d : constante de decomposição do iniciador.

O tempo de meia vida do iniciador ($t^{1/2}$) é o tempo gasto necessário para que metade da quantidade da massa do iniciador se decomponha na temperatura operacional. Os valores do tempo de meia vida do iniciador são dados em relação a um solvente. As espécies de radicais livres gerados a partir de peróxidos orgânicos possuem um elétron não emparelhado e são muito reativos com tempo de vida curto, ou seja, tempo de meia vida inferior a 10^{-3} s (HU, FLAT, LAMBLA, 1997).

A seleção do iniciador leva em consideração o custo, a eficiência, a segurança, a solubilidade, a necessidade de ativação, os radicais formados e os cuidados

com armazenamento. Geralmente, utiliza-se um iniciador que possua um tempo de meia vida igual à metade do tempo reacional.

A escolha do iniciador também pode ser realizada a partir da temperatura de meia vida. A temperatura de meia vida é a temperatura na qual a massa de iniciador é reduzida pela metade do seu valor original durante a decomposição, que pode ser dada em relação a 1 hora ou a 10 horas (FERNANDES, LONA, 2004).

O peróxido de benzoíla (BPO) e o azobis (isobutironitrila - ABIN) são os iniciadores mais comuns. Contudo, preferencialmente se utilizam os peróxidos orgânicos, pois estes possuem menor custo do que os azocompostos. Quando há necessidade em obter materiais com baixo grau de ramificação opta-se em utilizar os azocomposto (MACHADO, LIMA, PINTO, 2007).

O azobis (isobutironitrila - ABIN), o peróxido de benzoíla (BPO), o peroxibenzoato de terc-butil (TBPB), o peróxido di-terc-butil (DTBP) e o peróxido de dicumila (DCP) são alguns iniciadores comuns e a Tabela 4 ilustra seus respectivos tempos de meia vida em função da temperatura de decomposição (KRESSER, 1969).

Tabela 4 – Tempo de meia-vida de alguns peróxidos.

Iniciador	**Tempo de meia-vida (h)**									
	Temperatura (°C)									
	60	**70**	**80**	**90**	**100**	**110**	**120**	**130**	**140**	**150**
ABIN		4,8			0,12					
BPO	45	13	3,8	1,2	0,40	0,14	0,05			
TBPB					18	5,4	1,7	0,55	0,19	0,07
DTBP					218		21	6,40	2,20	0,85
DCP								1,7		

Fonte: KRESSER (1969).

Peróxidos orgânicos são compostos orgânicos que apresentam na sua cadeia o grupo funcional peróxido (-O-O-). A ligação entre os oxigênios pode ser quebrada com facilidade para a formação de radicais livres na forma –RO. Os peróxidos orgânicos têm sido utilizados como iniciadores de polimerização, agente endurecedor ou de reticulação (HERBERT *et al.*, 2002; FERNANDES, LONA, 2004).

Os peróxidos orgânicos são levemente estáveis e possuem a predisposição de se autodecompor em condições adequadas. Existem casos em que os peróxidos orgânicos causaram incêndios e explosões em indústrias de processo devido a sua reatividade.

A temperatura é o principal parâmetro na decomposição auto-acelerada destes peróxidos. Portanto a armazenagem e o transporte requerem cuidados especiais. Se a temperatura estiver acima da temperatura de armazenagem pode ocorrer perda de atividade do peróxido. A decomposição auto-acelerada ocorre quando a taxa de decomposição do peróxido é suficiente para gerar calor a uma taxa mais rápida que pode ser dissipado para o ambiente (BOSCH, VELO, RECASENS, 2001; PAN *et al.*, 2014).

Peróxidos caracterizam-se pela sua instabilidade na presença de calor, de impacto, da luz ultravioleta ou de outros tipos de energia que possa ser adicionada ao sistema. Na decomposição do peróxido ocorre elevada liberação de energia, sendo necessário um rigoso controle de temperatura durante o processo reacional (FRITZSCHE, KNORR, 2013).

A elevada reatividade exotérmica dos peróxidos é uma desvantagem, pois gera risco de explosão caso a armazenagem for realizada em condições inadequadas, como o aumento de temperatura (STUDER *et al.*, 2008). Muitos peróxidos são disponíveis apenas em solução diluída, devido serem altamente sensíveis ao choque ou instáveis em estado puro (BOSCH, VELO, RECASENS, 2001).

3.5 Reação de maleinização de óleos vegetais com iniciadores

O comportamento dos iniciadores de radicais livres na reação de maleinização de óleos vegetais vem sendo relatado na literatura (US 2374381, 1945; HASHEM *et al.*, 2013). Esses estudos propõem avaliar a velocidade destas reações ao adicionar iniciadores.

A reação entre o óleo de linhaça e o anidrido maleico na presença do peróxido de benzoíla como catalisador foi estudada utilizando 0,1-2% da quantidade de catalisador em relação ao óleo de linhaça. O aumento da quantidade de peróxido de benzoíla na reação não apresentou vantagens significativas (US 2374381, 1945).

A otimização da produção do maleato de óleo de soja foi estudado por Tran *et al.* (2005). Introduziu-se anidrido maleico (AM) ao óleo de soja (OS) e um iniciador de radical livre num sistema fechado sob elevadas temperaturas e pressões. Dois iniciadores foram avaliados: peróxido de 2,5-bis (terc-butil-peroxi)-2,5-dimetil-hexano e peróxido di-terc-butil. As razões molares entre AM/OS utilizadas foram 0,2, 0,6 e 1,1, nas temperaturas reacionais de 100, 120 e 150 °C. A reação foi completada após 30 min independentemente da concentração da mistura reacional e da temperatura utilizadas.

A presença do iniciador de peróxido na mistura reacional influência bastante o progresso da reação, levando a uma funcionalidade AM de 1,0, em comparação com uma funcionalidade AM de 0,25, quando não foi utilizado nenhum iniciador. Embora, o tipo de iniciador teve pouco efeito sobre o andamento da reação, pois as mesmas velocidades de reação foram observadas para ambos os iniciadores em estudo. A funcionalidade AM foi calculada como a razão dos moles de AM por mol de OS. A duplicação da concentração do iniciador de 0,005 para 0,01% em peso não teve nenhum efeito sobre a funcionalidade AM (TRAN *et al.*, 2005).

A maleação de óleo de soja provoca um elevado aumento na viscosidade do meio reacional. Em estudos realizados por Tran *et al.* (2005), observou-se um aumento considerável na viscosidade de 50 cP do óleo de soja puro para 3.500 cP do óleo de soja maleinizado.

As condições ótimas obtidas do processo para a síntese do maleato de óleo de soja em um sistema fechado: tempo de reação de 30 min a 150 °C na presença de peróxido com 0,005% em peso. O uso de alta pressão num sistema fechado é mais vantajoso e evita a perda de anidrido maleico por sublimação durante a reação (TRAN *et al.*, 2005).

Em estudos realizados por Hashem *et al.* (2013), quatro óleos vegetais (mamona, linhaça, girassol e pinhão manso) foram tratados com anidrido maleico na presença de peróxido de benzoíla como iniciador de radical livre. O procedimento da modificação destes óleos vegetais teve como base uma mistura de 50 g do óleo vegetal com 5 g de anidrido maleico e 0,1 g de peróxido de benzoíla. A reação ocorreu na temperatura de 100 °C durante 4 h. O processo reacional foi considerado como uma simples reação de adição de radical na ligação C=C do óleo, como está representada na Figura 8.

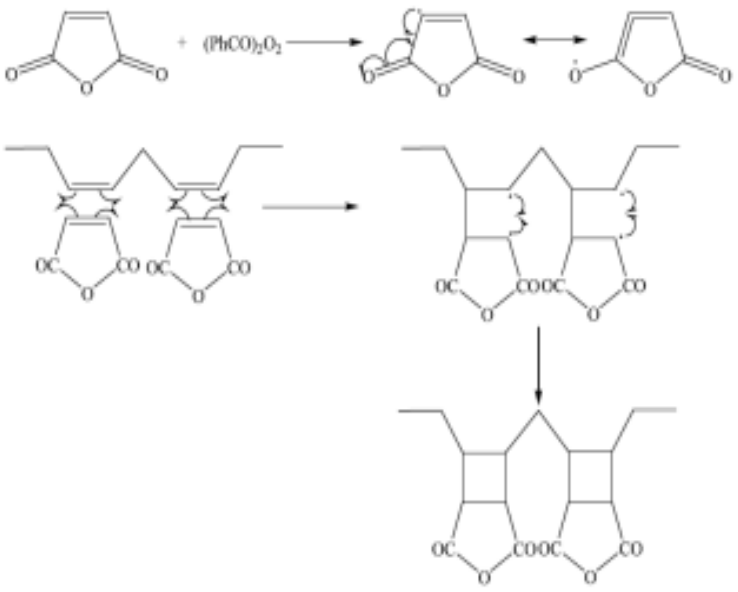


Figura 8 – Reação entre óleo vegetal e anidrido maleico na presença de radical livre (HASHEM *et al.*, 2013).

4 REAÇÃO DE MALEINIZAÇÃO NA PRESENÇA DOS INICIADORES: BPO E DTBP.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Materiais

Óleo de mamona foi obtido da OLVEQ (Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA - Quixadá, CE, Brasil). Além disso, o anidrido maleico (Vetec – Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e os iniciadores: peróxido de benzoíla (BPO) e o peróxido di-terc-butil (DTBP) (Sigma – Aldrich – São Paulo, SP, Brasil) foram utilizados.

4.1.2 Procedimento Experimental

As reações foram realizadas em sistema de batelada em um reator químico (Figura 9 - Metalquim – Brasil) de 400 mL equipado com dispositivos de medição de temperatura e pressão, além de um agitador magnético, um aquecedor, um resfriador e um controlador de temperatura (Metalquim – Brasil).

Figura 9 – Reator químico utilizado para a reação de maleinização do óleo de mamona.

4.1.2.1 Reação do óleo de mamona com o anidrido maleico na ausência de iniciadores

As reações de maleinização do óleo de mamona foram realizadas na razão molar de óleo de mamona/anidrido maleico fixada em 1:1. A reação ocorre nesta razão estequiométrica, pois, a princípio, outros estudos mostraram que a presença de anidrido em excesso não foi eficaz (US 2551352, 2001; WANG *et al.*, 2008).

O tempo reacional estabelecido foi de 3 h. Mazo, Estenoz e Ríos (2011) estudaram a reação de maleinização do óleo de mamona, em um balão fundo redondo de três bocas equipado com agitador, termômetro e entrada para nitrogênio, durante 9 h. O anidrido maleico foi totalmente consumido em 7 h de reação a 80 °C, enquanto 2 h foram suficientes para a reação a 100 °C. Como neste trabalho as reações ocorreram em um reator químico, no qual o sistema de aquecimento e a agitação são mais eficientes e controlados do que em um balão, optou-se em utilizar um tempo intermediário.

O óleo de mamona (0,16 mol – 150 g) e o anidrido maleico (0,16 mol – 15 g) foram misturados à temperatura ambiente (25 °C) e introduzidos no reator. A reação ocorreu sob aquecimento e agitação magnética. Durante as reações, amostras foram coletadas a cada 30 min para avaliar o comportamento dinâmico das reações. Para tal estudo, observou-se a variação da temperatura, da conversão e da pressão com o tempo de reação.

A Tabela 5 exibe o planejamento experimental que foi realizado variando a temperatura reacional entre 63,4-176,6 °C, este intervalo segue os mesmos níveis de temperatura que serão detalhados na seção 4.1.2.2. Na literatura, a faixa de temperatura compreendida entre 80-150 °C para as reações de maleinização de óleos vegetais já foram relatadas (TRAN *et al.*, 2005; MAZO, ESTENOZ, RÍOS, 2011).

Tabela 5 – Planejamento experimental 1.

Ensaio	Temperatura (°C)
1	63,4
2	80,0
3	120,0
4	160,0
5	176,6

A pressão manométrica pouco variou, ficou entre 0,5-1 bar ao longo da reação. Isso já era esperado, pois no sistema utilizado não há formação de gás.

4.1.2.2 Reação do óleo de mamona com o anidrido maleico na presença de iniciadores

Nesta etapa, estudou-se a reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores de radicais livres. Os iniciadores utilizados foram o peróxido de benzoíla (BPO - benzoyl peroxide) e o peróxido di-terc-butil (DTBP - di-tert-butyl peroxide). O estudo focou na avaliação de como cada iniciador influencia no decorrer da reação. O acompanhamento do progresso da reação se deu pela determinação da conversão de óleo de mamona em maleato de óleo de mamona ao longo do tempo.

Os ensaios experimentais da maleinização do óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP foram realizados a partir de um planejamento experimental. Esse método é constituído de fundamentos estatísticos que possibilita a obtenção das condições otimizadas de um processo e a determinação dos efeitos ou impactos que os fatores têm nas repostas desejadas.

Neste trabalho, foi utilizado o planejamento fatorial do tipo DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) com objetivo avaliar a influência das variáveis independentes: temperatura e razão mássica do iniciador, obtendo-se como resposta ou variável dependente: a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona.

Optou-se em utilizar o planejamento DCCR, pois este apresenta uma vantagem quanto a qualidade de informações e ao reduzido número de ensaios para determinar os efeitos nas variáveis e a otimização do processo.

O planejamento DCCR adotado foi um fatorial completo 2^2, com dois fatores e três níveis. Os valores dos níveis -1, 0, 1 utilizados para a temperatura foi fundamentado nos dados mais usuais da literatura. Já os níveis de razão mássica se basearam nos estudos realizados por Tran et *al.* 2005 que utilizou 0,005-0,010% de iniciador. A Tabela 6 mostra os valores dos níveis usados no planejamento fatorial para as variáveis independentes.

Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2.

Variáveis	Níveis		
	-1	**0**	**1**
Temperatura (°C)	80	120	160
Razão mássica de iniciador (%)	0,005	0,010	0,015

A Tabela 7 exibe todos os ensaios realizados nas condições propostas pelo planejamento experimental. Para cada iniciador foram realizados 11 ensaios do planejamento definido, sendo quatro ensaios nos pontos fatoriais, quatro ensaios nos pontos axiais e três repetições no ponto central. As repetições no ponto central proporcionam estimar os erros experimentais e verificar o ajuste do modelo.

Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão mássica de iniciador (%)
1	80,0	0,005
2	80,0	0,015
3	160,0	0,005
4	160,0	0,015
5	63,4	0,010
6	176,6	0,010
7	120,0	0,0029
8	120,0	0,0171
9	120,0	0,010
10	120,0	0,010
11	120,0	0,010

Os efeitos das variáveis independentes na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona foram analisados pela metodologia de superfície de resposta (MSR) no programa computacional STATISTICA 10.0.

4.1.3 Cálculo da produtividade do maleato de óleo de mamona

A produtividade do maleato de óleo de mamona foi calculada através da Equação 5 :

$$\text{Produtividade (g/L.h)} = \frac{\text{massa de maleato de óleo de mamona formado (g)}}{\text{volume de reação (L).tempo (h)}} \quad (5)$$

4.1.4 Análises químicas e caracterização

4.1.4.1 Espectroscopia de IV

Para análise de quantificação das amostras obtidas a partir do processo de maleinização do óleo de mamona utilizou-se um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF), Cary 630 - Agilent Technologies.

Os espectros de absorbância do IV foram coletados pelo Cary 630 com o comprimento de onda na faixa de 400-4000 cm^{-1} e com resolução espectral de 1 cm^{-1}. Todas as amostras foram aplicadas diretamente no espectrômetro sem qualquer tratamento anterior.

A conversão baseou-se na comparação dos espectros no IV do óleo de mamona com o óleo de mamona maleinizado. A absorbância obtida no espectro de 1780 cm^{-1} corresponde ao anidrido cíclico. A indicação de que todo o anidrido maleico foi consumido na reação é quando não aparecem picos em 1780 cm^{-1}, tendo-se uma conversão completa do óleo de mamona (WANG *et al.*, 2008).

Para o cálculo da conversão do óleo de mamona foi considerado que apenas um grupamento hidroxila (–OH) da molécula do óleo de mamona foi substituído pela molécula de anidrido maleico (TRAN *et al.*, 2005). Essa hipótese foi verificada como verdadeira através da análise de RMN. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. A Equação 6 exibe o cálculo da conversão do óleo de mamona.

$$Conversão = \frac{A_i - A_t}{A_i - A_{om}} \quad (6)$$

Em que:
A_i: Absorbância da mistura óleo de mamona/anidrido maleico inicial;
A_{om}: Absorbância do óleo de mamona puro;
A_t: Absorbância no tempo t da reação.

4.1.4.2 Espectroscopia RMN

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para obter os espectros de ^{1}H e ^{13}C. As amostras foram preparadas através da dissolução de 18 mg do produto em 600 μL de DMSO (99,9%). Esta solução foi analisada num espectrômetro Agilent 600 MHz equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F / ^{15}N-^{31}P), de detecção inversa e gradiente de campo no eixo "z".

Os espectros de ^{1}H RMN foram adquiridos com pulso calibrado de RF (p1) com 8 varreduras, 64.000 pontos no domínio do tempo para uma janela espectral de 12 ppm, tempo de aquisição de 5,0 s e um atraso de relaxação de 10,0 s. Os espectros foram calibrados internamente para a ressonância DMSO-d6. Os espectros foram calibrados internamente para a ressonância DMSO-d6 (δ 2,50 e JHD 1,9 Hz) e temperatura controlada a 298 K. Os espectros ^{13}C RMN foram adquiridos em 5.000 varredura, 32.000 pontos no domínio do tempo para uma janela espectral de 250 ppm, tempo de aquisição de 0,87 s e um atraso de relaxamento de 1,0 s.

Experimentos bi-dimensionais (2D) de RMN foram obtidos usando as sequências de pulso padrão da biblioteca do espectrômetro. Experimentos ^{1}H- ^{1}H COSY foram obtidos com largura espectral de 18.028,1 Hz em ambas as dimensões; matriz de dados 1442 x 200; com 16 varreduras de incremento de t1 e atraso de relaxamento de 1,0 s. Experimentos da ligação ^{1}H- ^{13}C HSQC foram adquiridos com um atraso na evolução de 1,7 ms para uma média de 1J (C,H) de 145 Hz; matriz de dados 1442 x 200; com 32 varreduras de incremento de t1; larguras espectrais de 9615,4 Hz em f2 e 30.165,9 Hz em f1 e atraso de relaxamento de 1,0 s. Experimentos de longo alcance ^{1}H-^{13}C HMBC foram registrados com um atraso na evolução de 50,0 ms para ^{LR}J(C,H) de 10 Hz; matriz de dados 1442 x 200; com 64 varreduras de incremento de t1; larguras espectrais de 9615,4 Hz em f2 e 30.165,9 Hz em f1 e atraso de relaxamento de 1,0 s.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Caracterização do maleato de óleo de mamona

A Figura 10 exibe os espectros obtidos pelo espectro de IV para o óleo de mamona, a mistura óleo de mamona/anidrido maleico inicial e o maleato de óleo de mamona.

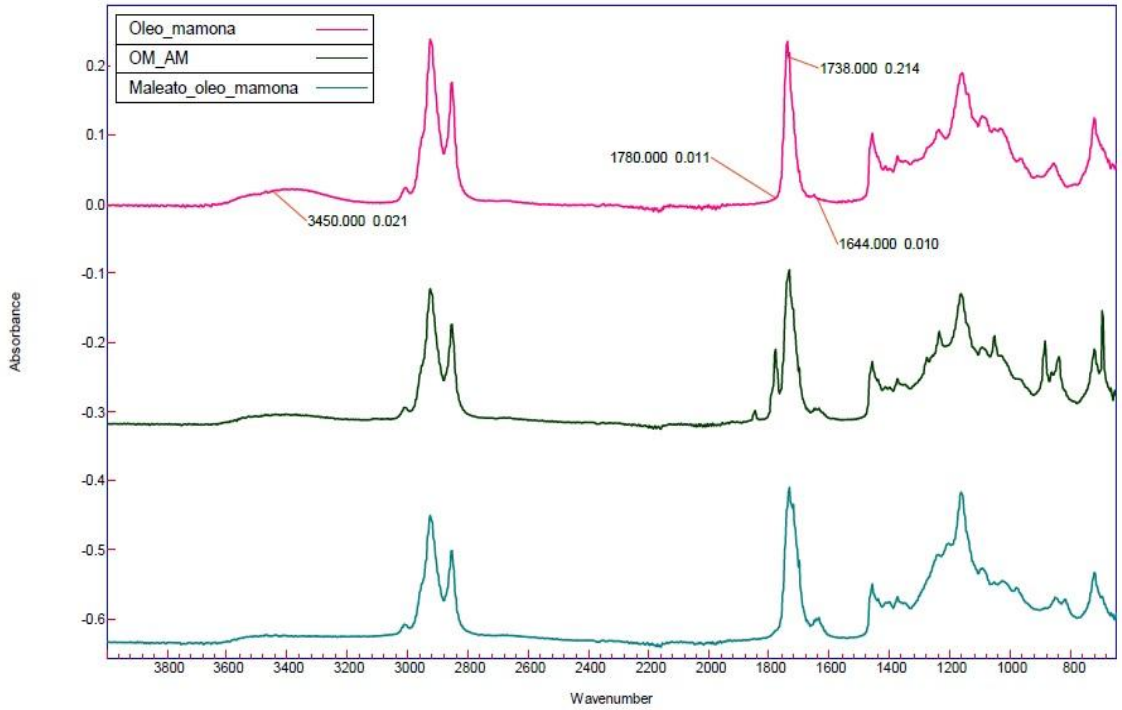


Figura 10 – Espectros de IV: óleo de mamona (-), mistura inicial de óleo de mamona/anidrido maleico (-) e maleato de óleo de mamona (-).

Os espectros de IV do óleo de mamona (I), da mistura inicial óleo de mamona/anidrido maleico (II) e do maleato de óleo de mamona (III) produzido após três horas de reação são comparados na Figura 10. Para o óleo de mamona, os picos de 3450 cm^{-1} é relativo à absorção do grupo –OH e o de 1635/1644 cm^{-1} refere-se a dupla ligação entre carbonos (WANG *et al.*, 2008). Quando óleo de mamona reage com anidrido maleico o pico da dupla ligação é reforçado, ao mesmo tempo em que o pico da –OH é diminuído (Figura 10). Os picos em 1780 e 1849 cm^{-1} são atribuídos ao anidrido cíclico. Observa-se que a mistura inicial de óleo de mamona com anidrido maleico possui elevado pico referente ao grupamento cíclico do anidrido. No final da

reação, este pico desaparece sendo convertido conforme o grupamento reage com o óleo de mamona. A não correspondência dos picos do anidrido cíclico no maleato de óleo de mamona indica que todo o anidrido maleico foi consumido ao reagir com o óleo de mamona (WANG *et al.*, 2008).

A Figura 11 apresenta a estrutura molecular proposta pela espectroscopia de RMN do maleato de óleo de mamona.

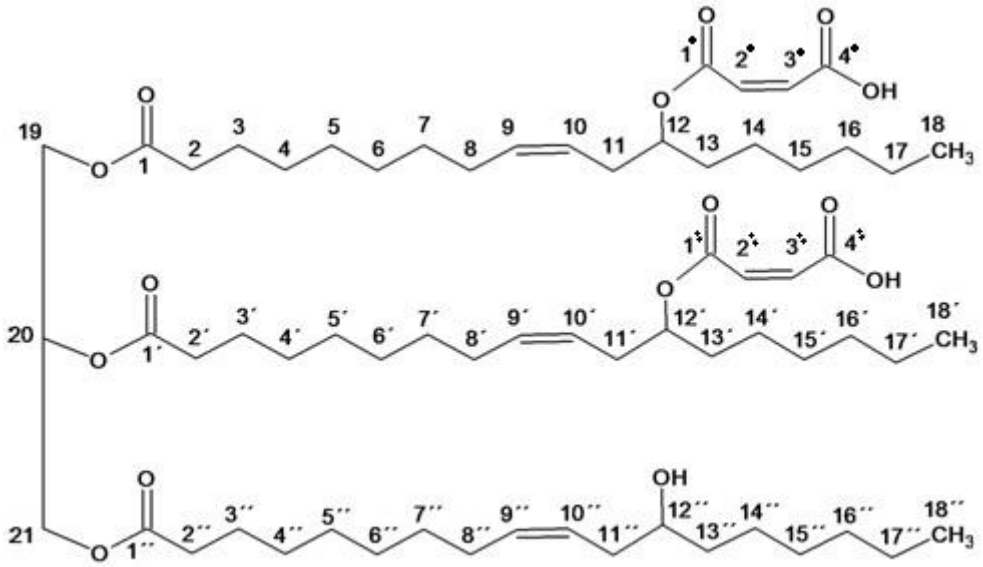


Figura 11 – Estrutura do maleato de óleo de mamona proposta pela análise do RMN.

A fim de compreender a organização estrutural detalhada do composto final, ou seja, para determinar a forma com que a unidade de anidrido maleico interage com a unidade de óleo de mamona, os espectros de RMN ^{1}H, HSQC e HMBC foram cuidadosamente investigados (Tabela 8).

As integrações dos sinais a partir da unidade de óleo de mamona que interage com a unidade de anidrido maleico (δ 4,84, e δ 6,32 e 6,34) confirmaram a existência de mais de uma unidade de anidrido maleico acoplada à unidade de óleo de mamona. As análises provaram a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona. Este maleato foi obtido como único produto da reação, portanto não houve formação de outro composto.

Tabela 8 – Os desvios químicos (em ppm) para os sinais de ^{1}H e ^{13}C e as interações de longo alcance (HMBC) entre o óleo de mamona (CO) e o anidrido maleico (MA).

Unidade/Carbono	δ ^{1}H	δ ^{13}C	^{1}H-^{13}C HMBC
CO C1	-	173.4	
CO C1'	-	174.9	
CO C2	2.26	34.3	29.7; 24.6; 125.0; 133.1; 173.4; 174.9
CO C3	1.50	24.6	29.7; 34.3; 173.4; 174.9
CO C9	5.44	132.3	27.6; 31.9; 36.2; 124.5
CO C10	5.34	124.5	27.6; 31.9; 132.3
CO C10''	5.40	126.7	
CO C12	4.84	74.6	124.5; 165.8
CO C12'	4.91	74.6	
CO C12''	3.51	69.9	126.7
CO C13	2.09	36.2	
CO C18	0.87	14.4	23.3; 32.3
CO C19;21	4.27	62.0	69.0; 173.4
CO C20	5.19	69.0	124.5
MA C1	-	165.3	
MA C4	-	166.8	
MA C2	6.32	128.9	131.4, 165.3, 166.8
MA C3	6.34	131.4	128.9, 165.8

O maleato de óleo de mamona foi identificado na Figura 12 pela análise dos dados espectrais de RMN ^{1}H e ^{13}C, HSQC e HMBC.

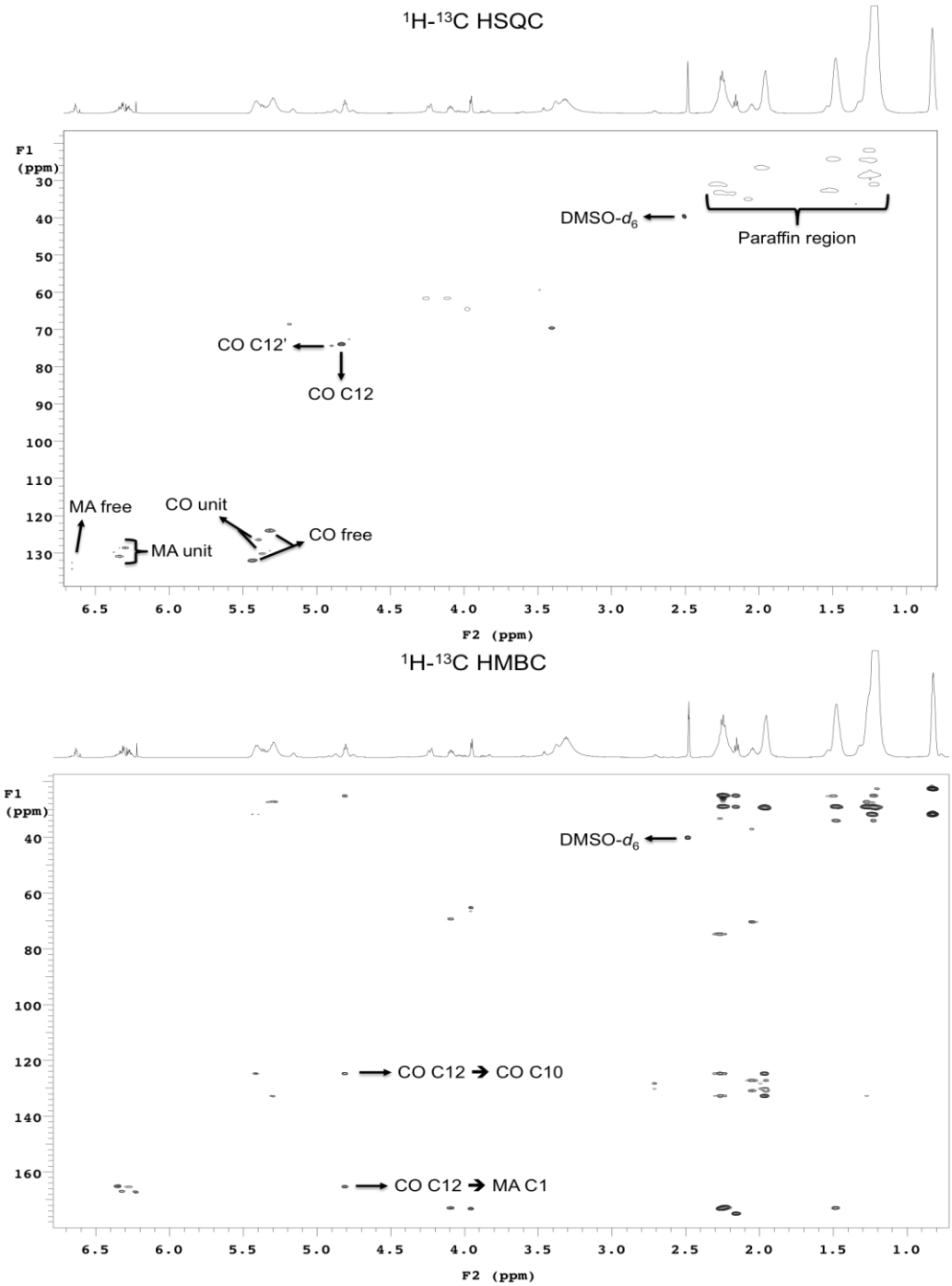


Figura 12 – Espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C, HSQC e HMBC para o maleato de óleo de mamona.

Os espectros COSY e HSQC permitiram atribuir os sistemas de spin, enquanto a conectividade foi conhecida pelos picos transversais no espectro HMBC. Além disso, a Tabela 8 exibe as atribuições completas do hidrogênio (^{1}H) e carbono (^{13}C) obtidas através do HMBC e ^{13}C RMN. Apenas multipletos foram obtidos devido a sobreposições de sinais nos sistemas de spin.

Em geral, a análise de RMN da amostra de óleo de mamona mostrou a presença de sinais característicos da ligação de olefina em ^{1}H δ 5,36 (respectivo ^{13}C em 130,4) e ^{1}H δ 5,40 (^{13}C em 126,5), os outros sinais previamente identificados de ^{1}H δ 5,18 (^{13}C em 68,7) e δ 4,26 (^{13}C em 61,7). Os sinais de parafina entre δ 1,24-2,28 (^{13}C 13,8-30,1).

A análise de RMN da amostra da mistura de óleo de mamona e anidrido maleico mostrou sinais a partir da interação entre os dois compostos, além de uma pequena mudança nos sinais da olefina e da parafina na unidade de óleo de mamona. A conectividade entre o óleo de mamona e a unidade de maleico foi determinada a partir da existência de um importante pico de cruzamento entre o ^{1}H em δ 4,84 (^{13}C em 74,6) a partir da unidade de óleo de mamona e o carbono da carboxila (δ 165,3) para a unidade de maleico no espectro HMBC.

A principal diferença foi a presença da nova dupla ligação observada nos sinais em 6,32 (H-2) e 6,34 (H-3). Os sinais de dupla ligação entre C2 e C3 foram reconhecidos por suas posições de campo baixo em δ 128,9 e 131,4, devido a presença de picos cruzados no espectro HMBC do anidrido maleico com a unidade de óleo de mamona (δ 32,3; 30,0; e 27,8), estabelecendo a ligação entre as unidades. O espectro de RMN de ^{13}C apresentou novos sinais em 166,8 e 165,8 que se referem a grupos carboxila. Portanto, a ressonância da carboxila pertence à unidade de maleico interagindo com a unidade de óleo de mamona.

O mecanismo da reação de maleinização de óleos vegetais tem sido bastante discutido na literatura (WANG *et al.*, 2008; MAZO, ESTENOZ, RÍOS, 2011; MAZO *et al.*, 2012). Contudo, verifica-se neste estudo que a reação que ocorre entre o óleo de mamona e o anidrido maleico é uma reação de esterificação no grupo hidroxila, na posição C-12 da subunidade do ricinoleato, devido a abertura do anel do anidrido.

4.2.2 Reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciadores

A Tabela 9 exibe as conversões do óleo de mamona obtidas das amostras 1-5, referentes ao primeiro planejamento experimental para a produção do maleato de óleo de mamona na ausência de iniciador, após uma e três horas de reação.

Tabela 9 – Conversão do óleo de mamona em maleato do óleo de mamona na ausência do iniciador, após 1 e 3 horas de reação.

Ensaio	**Temperatura (°C)**	**Conversão (%)**	
		1h	**3h**
1	63,4	3,0	42,3
2	80,0	4,0	71,3
3	120,0	64,7	92,3
4	160,0	87,0	94,0
5	176,6	86,2	93,6

Observa-se que existe uma tendência de que com o aumento da temperatura a conversão do óleo de mamona também aumenta. A máxima conversão deste óleo (94,0%) foi obtida na reação conduzida a 160 °C após três horas.

A conversão apresentou maior valor à temperatura de 160 °C do que a 176,6 °C, em 1 e 3 h de reação. Este resultado esta de acordo com US 2551352 (2001): o aumento da temperatura desloca o equilíbrio químico óleo de mamona-maleato de óleo de mamona para o sentido dos reagentes, desfavorecendo a formação do produto. Em geral, após 90% de conversão do óleo de mamona a reação continua a ocorrer mesmo em baixas temperaturas, atingindo 100% de conversão em 3 dias, devido ao equilíbrio químico ser inversamente proporcional a temperatura (US 2551352, 2001).

O comportamento dinâmico nos ensaios 1-5 foi estudado para analisar como o tempo reacional afeta a conversão do óleo de mamona (Figura 13). O tempo inicial da reação foi estabelecido no momento em que o reator atingiu a temperatura de reação. As velocidades das reações foram maiores com o aumento da temperatura de processo.

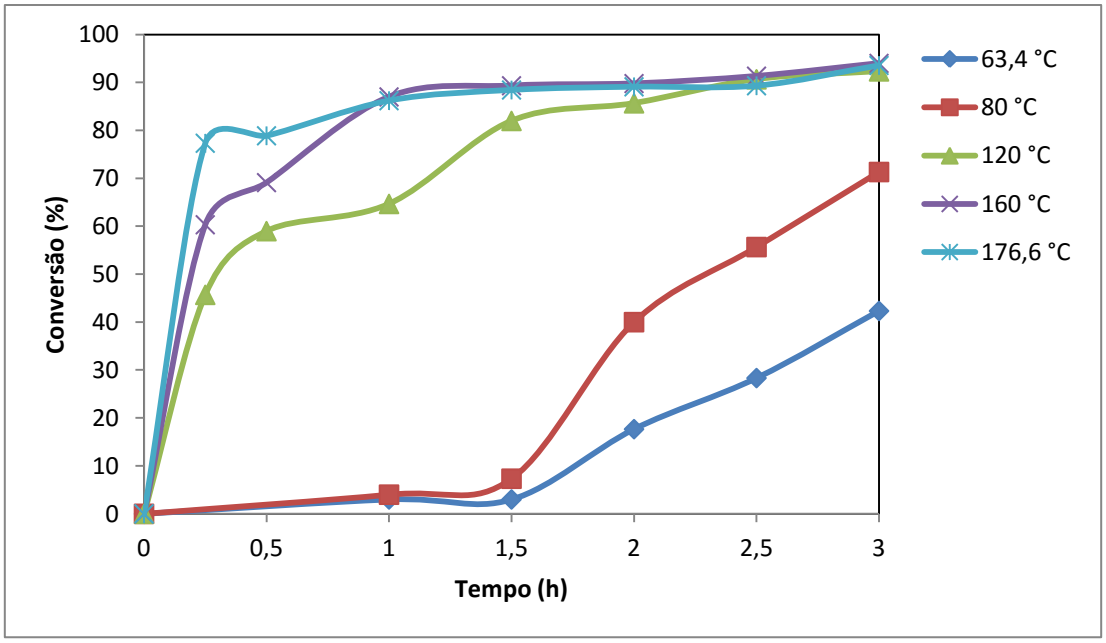


Figura 11 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-5.

A Figura 14 descreve as produtividades do maleato de óleo de mamona obtidas nos ensaios 1-5.

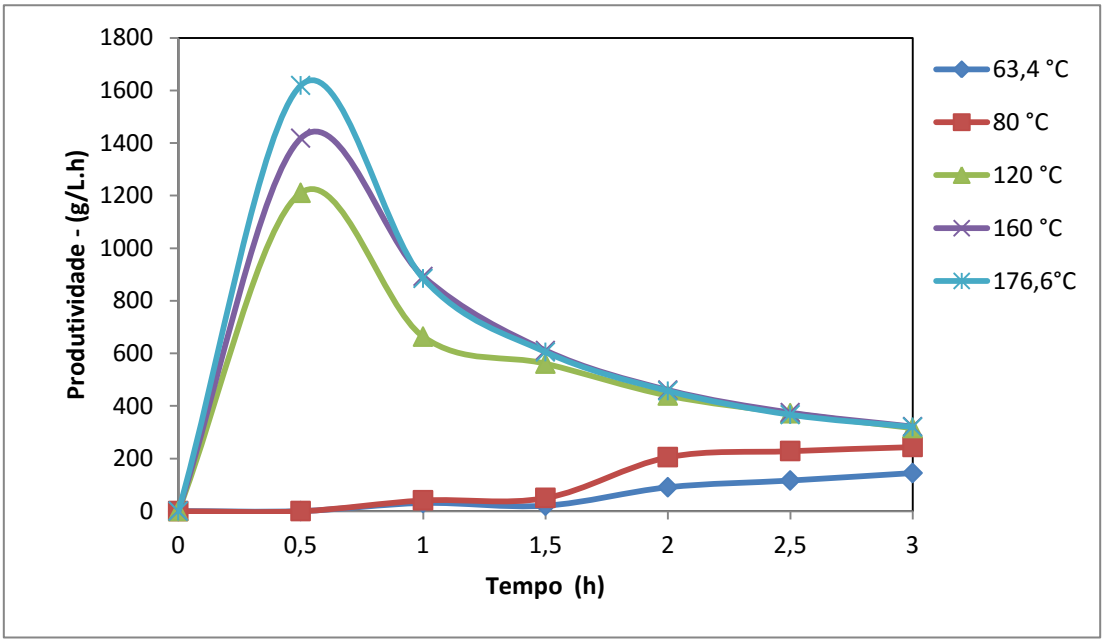


Figura 12 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-5.

Nas temperaturas de 120, 160 e 176,6 °C foram observadas produtividades elevadas, no tempo de 0,5 h e um decréscimo destas após este tempo. A produtividade máxima alcançada foi de 1618,8 g/L.h a 176,6 °C em 0,5 h. A partir de 1,5 h da reação, as produtividades obtidas a 120, 160 e 176,6 °C praticamente se igualam. As produtividades encontradas nas temperaturas de 63,4 e 80 °C passaram a aumentar significativamente após 1,5 h da reação, porém não alcançaram os valores das produtividades das outras três temperaturas estudadas.

A conversão e a produtividade do produto desejado são parâmetros de fundamental importância em processos industriais. Para isso, deve-se avaliar se é mais vantajoso obter elevadas produtividades em baixas conversões, levando em consideração os custos de separação e de reciclo, ou prolongar um pouco mais o tempo de reação para alcançar conversões mais elevadas.

Comparando as Figuras 13 e 14, em 0,5 h de reação, observa-se que as maiores produtividades foram obtidas com conversões de 59,0, 69,1 e 78,9% para as reações submetidas a 120, 160 e 176,6 °C, respectivamente. Já em 1,0 h de reação, as produtividades a 160 e 176,6 °C foram 892,6 e 884,6 g/L.h com conversões de 87,0 e 86,2%, respectivamente. Portanto, verifica-se que um aumento de 0,5 h na reação resultou em conversões maiores que 80%, embora a produtividade tenha diminuído. Também foi observado que em 1 h de reação os valores de conversões obtidos em 160 e 176,6 °C foram estatisticamente iguais, portanto, deve-se optar em realizar a reação na menor temperatura (160 °C) reduzindo os gastos com aquecimento do reator.

4.2.3 Reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores

As condições operacionais propostas pelo planejamento experimental 2^2 para as reações de maleinização na presença de iniciadores foram realizadas durante três horas reacionais. Este trabalho focou na apresentação dos resultados das conversões em uma hora de reação, pois neste tempo já foram obtidas conversões maiores que 90%.

A Tabela 10 exibe os resultados das conversões do óleo de mamona alcançadas nos ensaios realizados nas condições propostas pelo planejamento

experimental 2^2 para produção do maleato de mamona na presença do peróxido de benzoíla (BPO) e do peróxido di-terc-butil (DTBP) durante uma hora de reação.

Tabela 10 – Resultados do planejamento experimental 2^2 usado na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP, em 1 hora de reação.

Ensaio	**Temperatura (°C)**	**Razão mássica de iniciador (%)**	**Conversão (%)**	
			BPO	**DTBP**
1	80,0	0,005	34,7	13,3
2	80,0	0,015	20,0	8,4
3	160,0	0,005	90,7	87,3
4	160,0	0,015	90,7	88,0
5	63,4	0,010	2,5	0,0
6	176,6	0,010	87,3	88,2
7	120,0	0,0029	72,0	74,4
8	120,0	0,0171	65,3	84,7
9	120,0	0,010	76,7	85,8
10	120,0	0,010	74,0	85,8
11	120,0	0,010	72,7	84,2

Os resultados apresentam uma tendência de que o aumento da temperatura reacional eleva a conversão de óleo de mamona em maleato de óleo de mamona, ao adicionar ambos os iniciadores. Observa-se que conversões acima de 65% foram alcançadas quando a temperatura reacional foi igual ou superior a 120 °C em uma hora reacional.

A conversão máxima alcançada, na presença do BPO, foi de 90,7% ao utilizar 0,005 e 0,015% da razão mássica deste iniciador, a 160 °C. Nesta temperatura, verifica-se que o aumento da razão mássica do BPO na reação não contribuiu no valor da conversão do óleo de mamona, quando a temperatura aplicada foi de 160 °C. Isso ocorre devido a temperatura do sistema ser mais significante do que a concentração mássica de iniciador nessa reação de maleinização. Assim, é economicamente mais

viável utilizar a menor razão mássica de BPO (0,005%) estudada a 160 °C para obter a máxima conversão. O valor da razão mássica de iniciador de 0,005% como melhor condição desse processo também está coerente com o resultado obtido por Tran *et al*, (2005).

Nas reações com DTBP, os melhores resultados de conversão foram 88,2 e 88,0% utilizando 0,010 e 0,015% da razão em massa do DTBP, a 176,6 e 160 °C, respectivamente. Observa-se que esses valores de conversão obtidos são estatisticamente iguais, pois a reprodutibilidade do sistema é de 2%. Assim, para obter conversões máximas pode-se optar por utilizar uma maior razão mássica (0,015%), a temperatura de 160 °C, ou em diminuir a razão mássica (0,010%) aumentando a temperatura para 176,6 °C.

As Tabelas 11 e 12 exibem as análises dos efeitos das variáveis independentes (temperatura e razão mássica de iniciador) sobre a variável dependente (conversão de óleo de mamona em maleato de óleo de mamona), após 1 h de reação na presença do BPO e do DTPB, respectivamente.

Tabela 11 – Análise dos fatores de perturbação das variáveis independentes na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença do BPO.

Variáveis	Efeitos	Erro Padrão	T	p
Média	**74,44**	**1,34**	**55,40**	**0,0000**
T	**61,66**	**1,65**	**37,47**	**0,0000**
T^2	**-28,42**	**1,96**	**-14,51**	**0,0000**
I	**-6,02**	**1,65**	**-3,66**	**0,0146**
I^2	-4,67	1,96	-2,39	0,0627
T x I	**7,33**	**2,33**	**3,15**	**0,0254**

T temperatura, I razão mássica de iniciador.
Significativo a 95% de nível de confiança em negrito.

Tabela 12 – Análise dos fatores de perturbação das variáveis independentes na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença do DTPB.

Variáveis	Efeitos	Erro Padrão	T	p
Média	**85,26**	**5,56**	**15,33**	**0,0000**
T	**69,58**	**6,81**	**10,21**	**0,0002**
T^2	**-47,43**	**8,11**	**-5,85**	**0,0021**
I	2,56	6,81	0,38	0,7227
I^2	-11,98	8,11	-1,48	0,1996
T x I	2,78	9,63	0,29	0,7847

T temperatura, I razão mássica de iniciador.
Significativo a 95% de nível de confiança em negrito.

Os efeitos estimados se referem à influência dessas variáveis independentes na conversão a um nível de significância de 95%. O valor positivo do efeito significa que um aumento na variável independente eleva a conversão. O valor negativo do efeito indica que aumentando a variável independente a conversão diminuirá.

A coluna da probabilidade (p) representa a probabilidade de que uma variável independente não produza efeitos sobre as variáveis dependentes. Ou seja, os baixos valores de (p) representam uma elevada probabilidade que uma alteração na variável independente produzirá mudanças significativas na variável dependente.

Analisando o valor de (p), a um nível de confiança de 95%, a temperatura foi a variável mais importante para no processo (menor valor de p). O termo linear e quadrático da temperatura foi estatisticamente significativo sobre a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona utilizando tanto o BPO quanto o DTBP como iniciador da reação.

O efeito positivo do termo linear e o efeito negativo do termo quadrático da temperatura foram evidenciados em ambos iniciadores estudados. O efeito positivo do termo linear da temperatura indica que elevados valores de conversão serão alcançados quanto maior for a temperatura. Este resultado era esperado, pois a reação de maleinização do óleo de mamona a elevadas temperaturas favorece a reação de adição Diel-Alder (US 2551352, 2001).

O efeito negativo do termo quadrático da temperatura mostra que o efeito desta variável é maior para baixos valores de temperatura. Assim, os resultados sugerem

que exista um limite para o valor da conversão com o aumento da temperatura. Observa-se que as conversões obtidas nas reações realizadas a 160 °C (90,7%) foram maiores do que a 176,6 °C (87,3%), na presença do BPO. Nas reações com DTBP, a conversão a 160 °C (88,0%) foi estatisticamente equivalente a máxima alcançada a 176,6 °C (88,2%).

Nas reações com BPO, a variável razão mássica de iniciador (linear) e a interação entre a temperatura e a razão de iniciador apresentaram efeitos significativos na conversão do óleo de mamona. O efeito negativo do termo linear da razão mássica de iniciador indica que o efeito desta variável é maior para baixos valores de razão mássica. Já o efeito positivo da interação entre temperatura e razão mássica de BPO mostra que essa variável é importante e que seu efeito na variável resposta será aumentado diante a combinação de T x I.

Com isso, pode-se afirmar que a quantidade do iniciador BPO adicionado foi suficiente para a reação de iniciação acontecer. Verificou-se que o aumento da razão mássica do BPO de 0,005 para 0,015% pouco influenciou no aumento da conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona. Contudo, a presença do BPO na reação de maleinização do óleo de mamona influenciou no decorrer da reação.

A razão mássica do iniciador DTBP não foi estatisticamente significativa, devido os elevados valores de p. Os efeitos dos termos linear e quadrático da razão mássica do iniciador DTBP na conversão apresentaram sinais inversos. No entanto, o termo quadrático da razão mássica deste iniciador foi mais significativo estatisticamente do que o termo linear, pois o valor de p obtido pelo modelo quadrático é menor do que o apresentado pelo linear. Assim, verifica-se uma tendência de minimizar a razão mássica do DTBP para obter maiores conversões.

A análise da regressão linear dos resultados obtidos foi realizada e obteve-se a equação do modelo, que representa a variável resposta (conversão do óleo de mamona) através de um modelo estatístico, foi obtida. As Equações 4.1 e 4.2 referem-se respectivamente a reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP.

$$Conversão = -127{,}28 + 2{,}72.\mathrm{T} - 0{,}01.\mathrm{T}^2 - 932{,}92.\mathrm{I} - 93472{,}22.\mathrm{I}^2 + 18{,}33 \quad (4.1)$$

$$Conversão = -250{,}72 + 4{,}36.\mathrm{T} - 0{,}01.\mathrm{T}^2 - 4215{,}11.\mathrm{I} - 239630{,}63.\mathrm{I}^2 + 6{,}94 \quad (4.2)$$

As Figuras 15 e 16 exibem graficamente os valores observados *versus* os preditos pelo modelo estatístico para os iniciadores BPO e DTBP, respectivamente, após 1 h de reação.

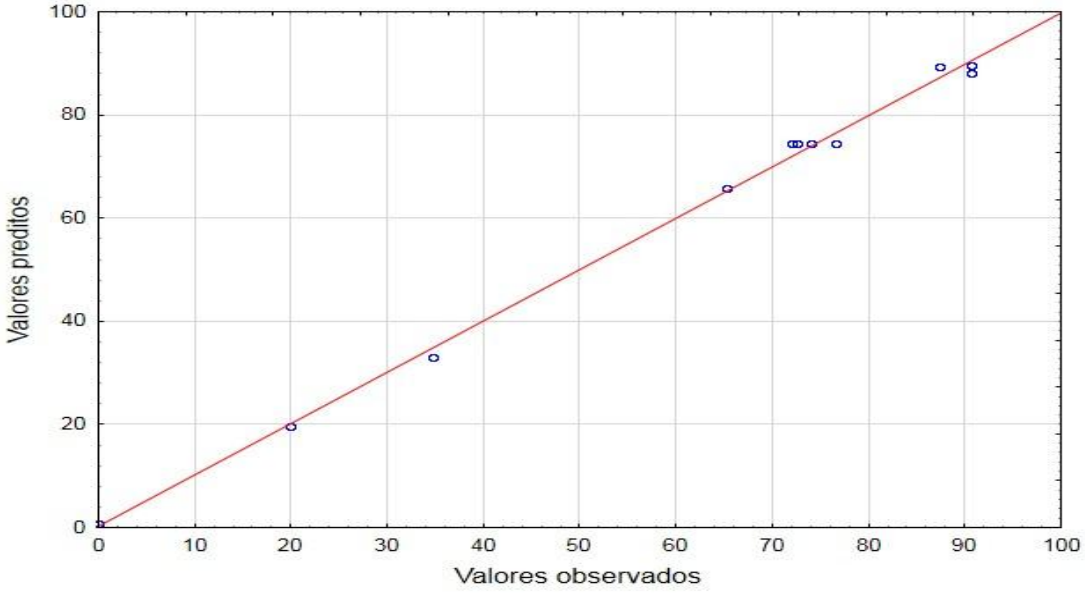


Figura 13 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do BPO em 1 h de reação.

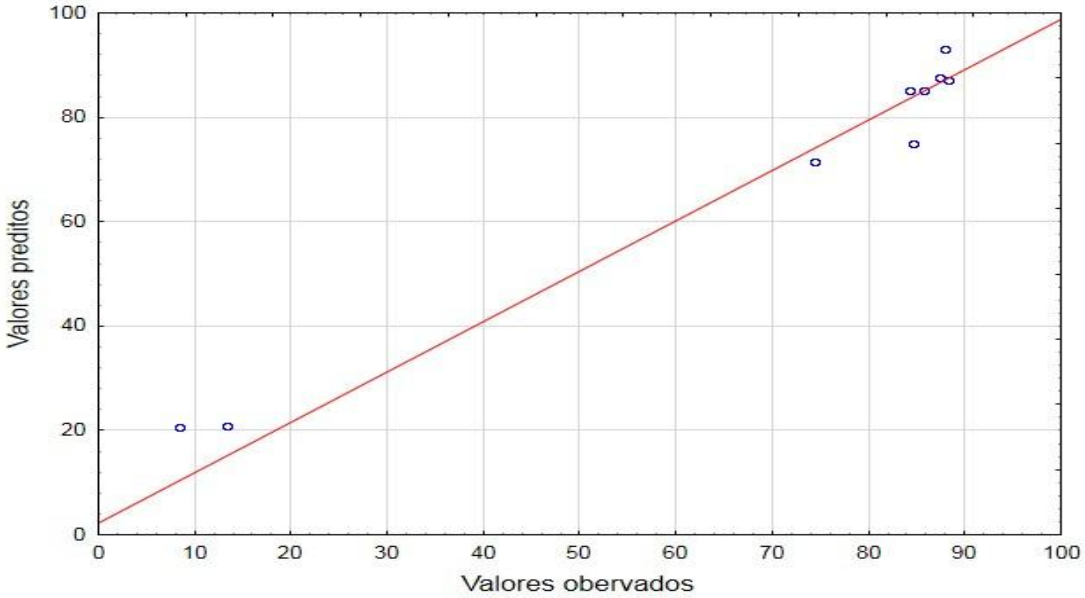


Figura 14 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença do DTBP em 1 h de reação.

A adequação do modelo matemático pode ser observada pela proximidade dos pontos experimentais à reta e pelos elevados valores do coeficiente de correlação (R^2) obtidos.

Além desses parâmetros, deve-se realizar o teste de F pela análise da variância da ANOVA. Para o modelo ser estatisticamente significante, o valor de F calculado pelo modelo deve ser maior do que o de F tabelado.

A Tabela 13 exibe a análise da variância da ANOVA na presença do BPO na reação.

Tabela 13 – Análise da variância (ANOVA) para a resposta conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação na presença de BPO.

Fonte de Variação	**Soma dos Quadrados**	**Graus de Liberdade**	**Quadrado Médio**	$\mathbf{F_{calc.}}$
Regressão	8891,77	5	1778,35	328,33
Erro	27,08	5	5,42	
Total SS	8918,85	10		$F_{5,5}$=5,05

O valor de F (328,33) obtido pelo modelo foi 65,0 vezes maior do que o F (5,05) tabelado pela curva da regressão, no qual o valor do coeficiente de correlação foi de 0,997 na presença do BPO na reação.

A análise da variância da ANOVA na presença do DTBP no processo foi realizada como anteriormente, com o valor do coeficiente de correlação de 0,965. O valor de F (27,76) obtido pelo modelo foi 5,50 vezes maior do que o de F (5,05) tabelado pela curva da regressão.

Em ambos os modelos estudados, o F calculado se mostra superior ao de F tabelado o que indica uma boa representação dos dados experimentais pelo modelo estatístico a um nível de 95% de confiança.

As Figuras 17 e 18 apresentam as curvas de respostas para a conversão de óleo de mamona em maleato de óleo de mamona em função da temperatura e da razão mássica do iniciador BPO e DTBP, respectivamente, em 1 h de reação.

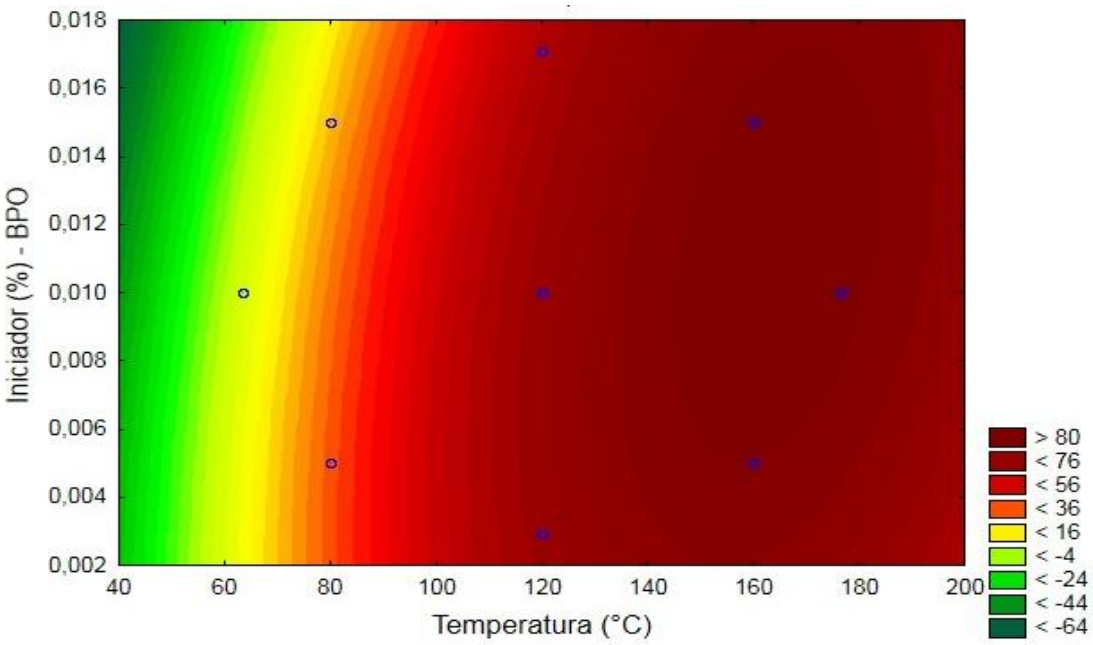


Figura 15 – Curva de resposta para determinação da região de maior conversão na produção do maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO.

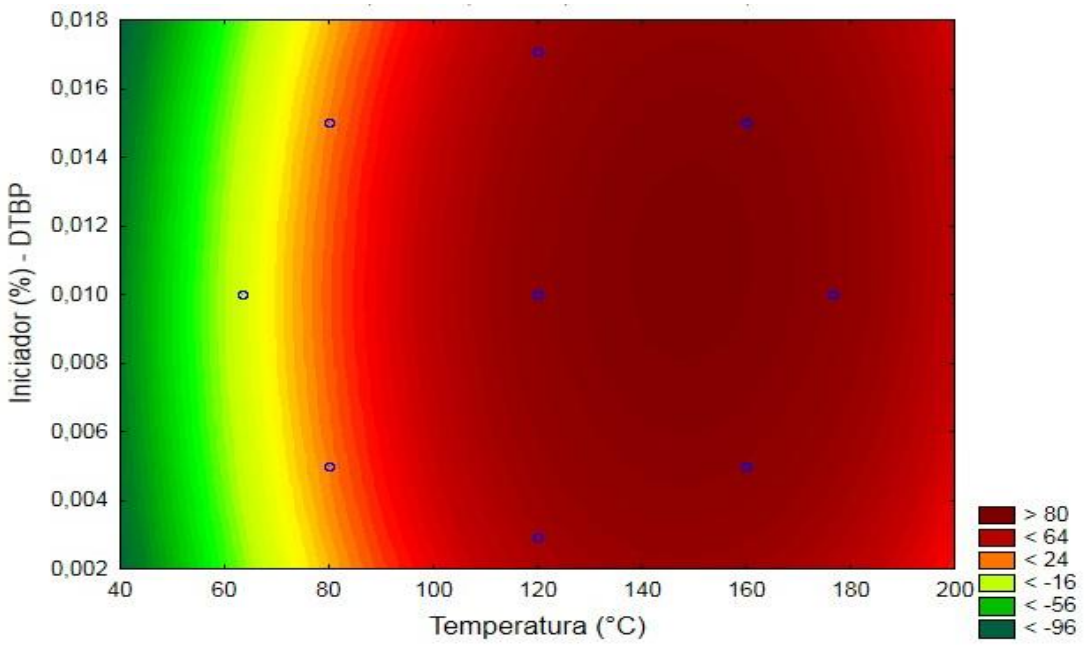


Figura 16 – Curva de resposta para determinação da região de maior conversão na produção do maleato de óleo de mamona em 1 hora de reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP.

Observa-se que a conversão do óleo de mamona aumenta com a elevação da temperatura do sistema, porém existe um limite para o aumento da temperatura elevar a conversão. Também é possível verificar que a presença dos iniciadores tem maior influencia em temperaturas mais elevadas.

As Figuras 17 e 18 exibem as regiões onde as maiores conversões são observadas em função da temperatura e da razão mássica de iniciador. O planejamento experimental permitiu identificar as condições ótimas dessa reação para um tempo de 1 hora: razão mássica (BPO) de 0,0111% a 164,5 °C e razão mássica (DTBP) 0,0110% a 149,6 °C.

O comportamento dinâmico da variação da conversão do óleo de mamona nos ensaios do planejamento experimental foi realizado durante três horas de reação na presença do BPO (Figura 19 e 20) e do DTBP (Figura 21 e 22). O tempo inicial da reação foi determinado a partir do instante em que a temperatura pré-estabelecida foi alcançada.

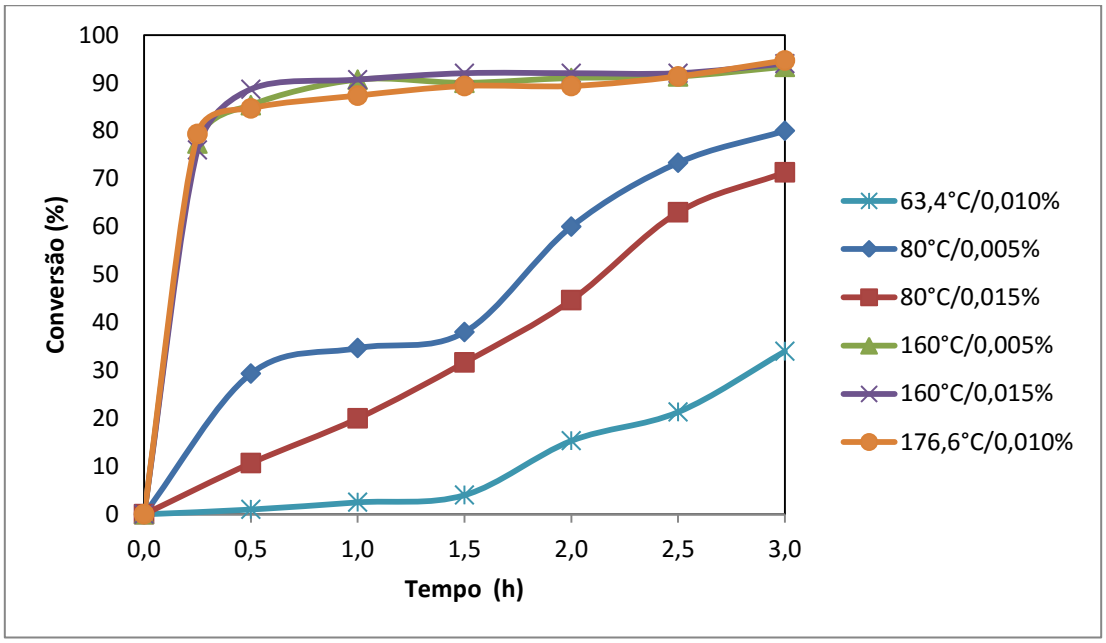


Figura 17 – Conversão em função do tempo nos ensaios 1-6 para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO.

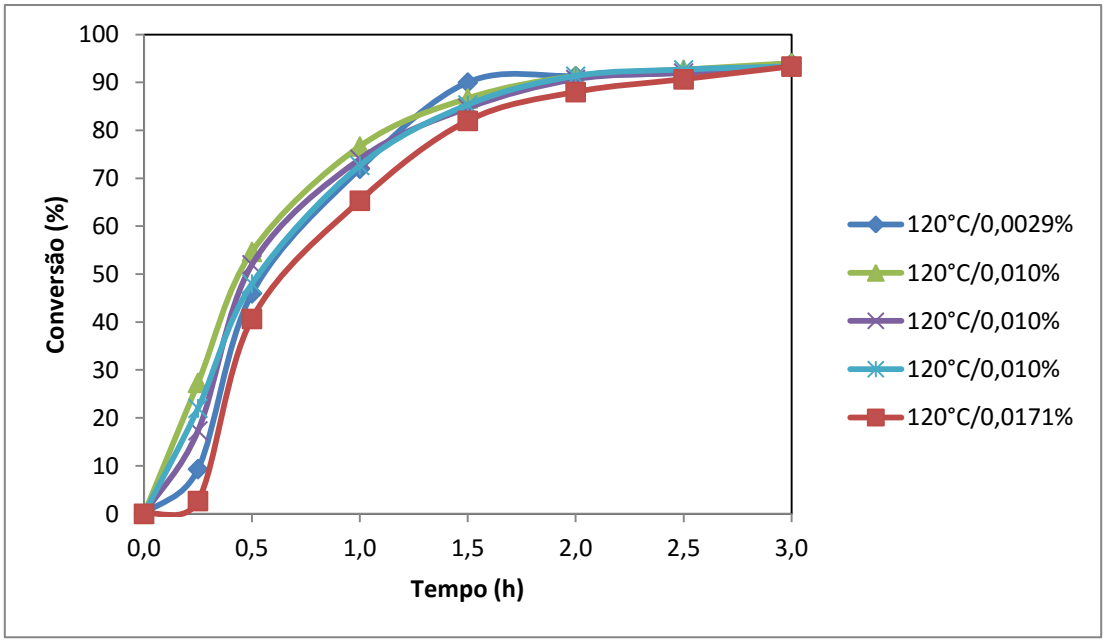


Figura 18 – Conversão em função do tempo nos ensaios realizados a 120 °C para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO.

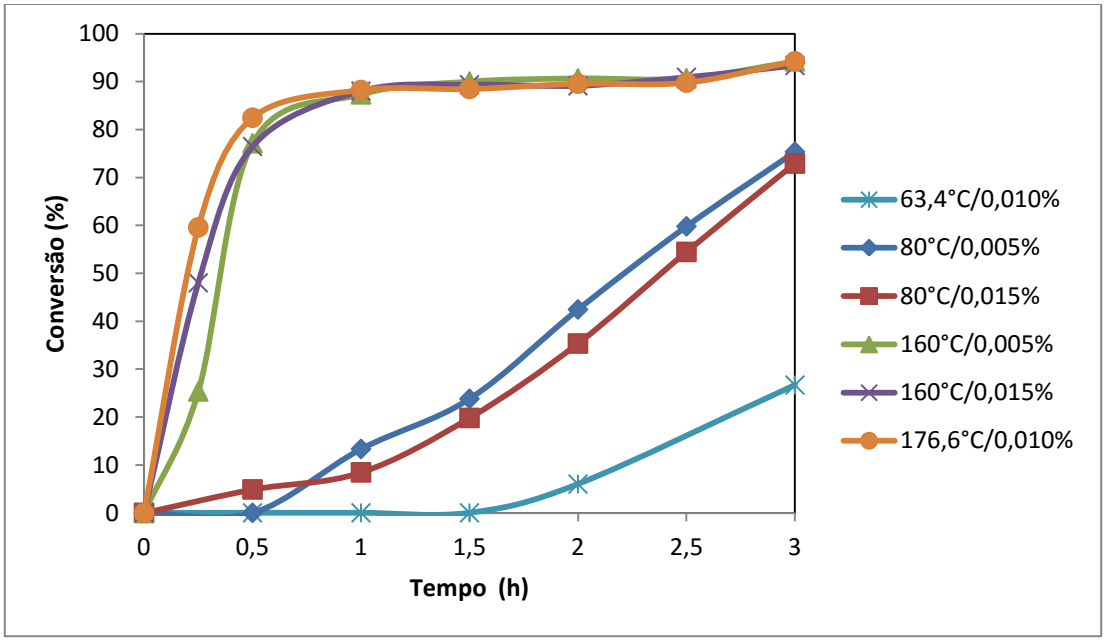


Figura 19 – Conversão em função do tempo nos ensaios 1-6 para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP.

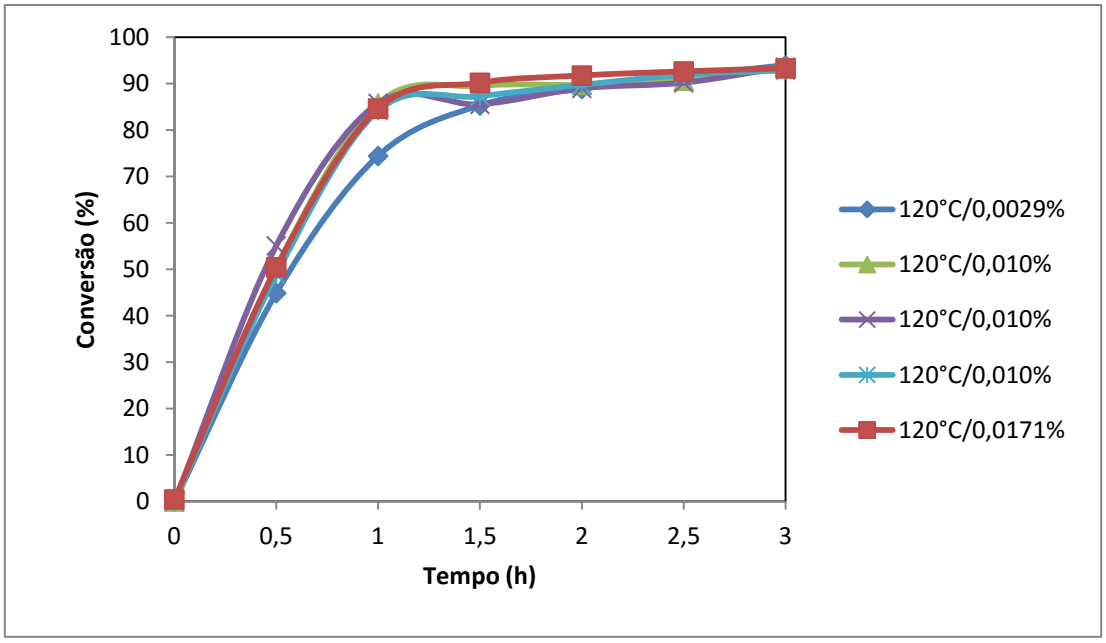


Figura 20 – Conversão em função do tempo nos ensaios realizados a 120 °C para reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP.

Observa-se que a velocidade da reação aumenta, à medida que a temperatura do processo também aumenta, independente do iniciador utilizado. Além disso, observa-se uma tendência de que quanto menor a razão mássica de iniciador, maior a conversão do óleo de mamona nas temperaturas estudadas.

A concentração de iniciadores na reação está diretamente ligada à quantidade de radicais livres gerados. Em baixas concentrações de iniciadores a liberação dos radicais livres é pequena. Quando a concentração destes é aumentada ocorre um excesso momentâneo na produção de radicais, ocasionando a reação entre os próprios radicais e não com a reação desejada. Nesta situação, a taxa de reação entre os radicais livres vai ser maior de que a taxa de reação entre o óleo de mamona e o anidrido.

Analisando as reações na presença de BPO (Figura 19) e de DTBP (Figura 21) em 160 °C e em 176,6 °C observa-se que existe uma diferença expressiva no comportamento dinâmico durante a primeira hora de reação. Isso ocorre devido a diferença entre os tempos de meia vida desses iniciadores. O BPO, que tem um tempo de meia vida menor do que o DTBP, gera radicais livres mais lentamente ao longo da reação. Como nestas temperaturas a taxa de reação é elevada o uso do BPO ocasiona conversões mais elevadas, neste intervalo de tempo.

Nas reações a 120 °C observa-se que as conversões obtidas utilizando BPO (Figura 20) foram menores do que utilizando o DTBP (Figura 22). A explicação deste resultado também esta relacionada ao tempo de meia vida dos iniciadores. O iniciador DTBP tem um tempo de meia vida maior do que o BPO. Desse modo, o DTBP produz radicais livres mais estáveis durante um período maior de tempo, inicialmente isso pode ser desfavorável para a reação, mas no final as conversões obtidas são maiores. Já que a taxa de reação a 120 °C ocorre mais lentamente que a 160 e 176,0 °C, assim existe um maior tempo para que os radicais livres participem da reação desejada.

Comparando os comportamentos dinâmicos das Figuras 19-22 com o da Figura 13, verifica-se que a presença dos iniciadores nas reações de maleinização do óleo de mamona influenciou a conversão do óleo de mamona mais significativamente até duas horas da reação. Após este tempo, a reação atinge seu equilíbrio químico e o uso dos iniciadores apresenta pouco efeito na conversão.

A adição do iniciador BPO evidenciou velocidades de reação mais rápidas nas menores temperaturas estudadas (63,4 e 80 °C). Quando o DTBP foi utilizado, as reações ocorreram mais rapidamente nas maiores temperaturas (120, 160, 176,6 °C).

As Figuras 23 e 24 exibem respectivamente as produtividades do maleato de óleo de mamona na presença do BPO e do DTBP em função do tempo, utilizando a razão mássica de iniciador de 0,005% (80 e 160 °C) e de 0,010% (63,4, 120, 176,6 °C).

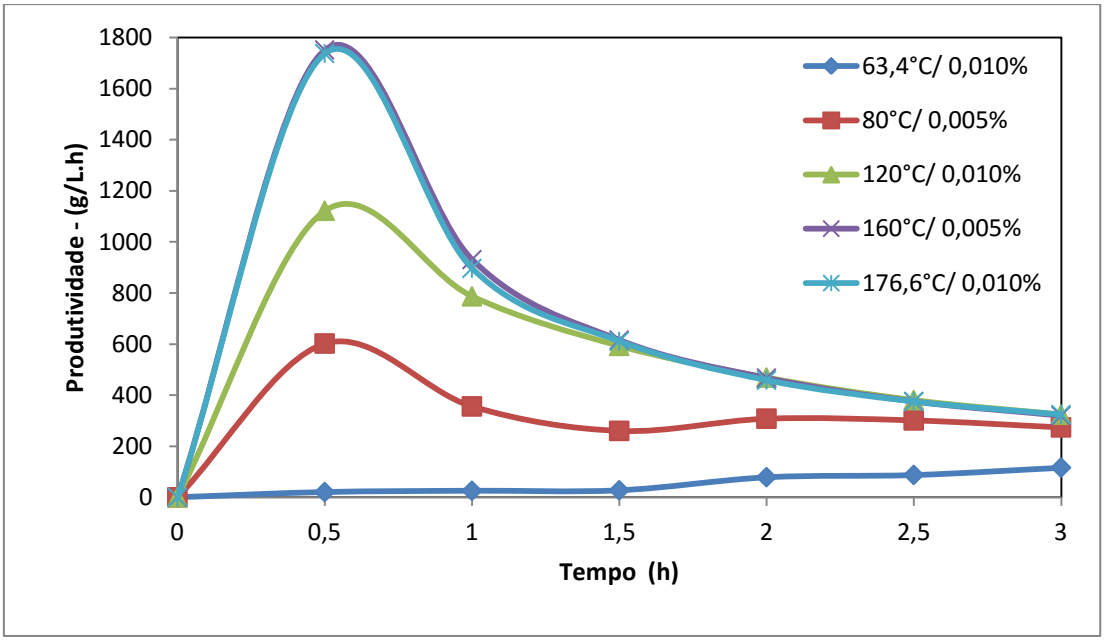


Figura 21 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença do BPO nos ensaios: 1, 3, 5, 6 e 9.

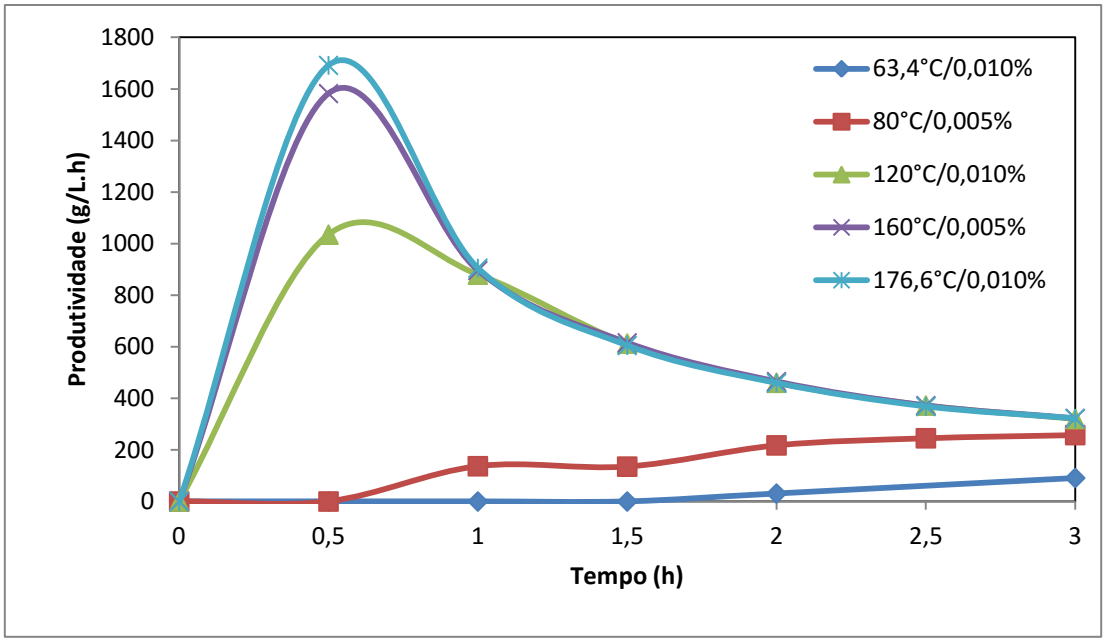


Figura 22 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na presença do DTBP nos ensaios 1, 3, 5, 6 e 9.

Analisando as Figura 23 e 24 observa-se que em 0,5 h da reação as produtividades de maleato de óleo de mamona alcançadas foram as mais elevadas, independente do tipo de iniciador utilizado. Verifica-se uma tendência de que quanto mais elevada a temperatura, maior a produtividade obtida, embora as produtividades a 160 °C tenham sido levemente maiores do que a 176,6 °C durante as reações com BPO.

O uso do BPO na reação a 80 °C durante 0,5 h resultou na máxima produtividade (601,9 g/L.h) alcançada nesta temperatura. Após este tempo, as produtividades obtidas foram diminuindo. Na presença do DTBP, após 0,5 h, para os ensaios realizados a 63,4 °C e a 80 °C, a produtividade foi aumentando no decorrer das reações.

Para todos os ensaios realizados a 120, 160 e 176,6 °C, observa-se que a produtividade diminui com o tempo, após 0,5 h da reação. Os resultados mostraram que as produtividades nas maiores temperaturas estudadas (120, 160 e 176,6 °C) praticamente se igualaram após 1,5 h de reação com o BPO e após 1,0 h de reação com o DTBP. Com isso, pode-se constatar que o DTBP se comporta mais rapidamente às temperaturas mais elevadas, pois este possui um tempo de meia vida bem maior do que o BPO.

Nas reações realizadas na presença do BPO (Figura 23), verificou-se que a máxima produtividade alcançada foi de 1751,0 g/L.h a 160 °C utilizando 0,005% de razão mássica de BPO em 0,5 h de reação. Neste mesmo tempo reacional, constatou-se que à temperatura de 120 °C, adicionando 0,010% de BPO, a produtividade foi menor (1121,8 g/L.h) do que a 160 °C. Estes resultados propõem que a reação de maleinização a 120 °C adicionando 0,010% de BPO seria uma opção para obtenção de uma boa produtividade, diminuindo os gastos com aquecimento do reator. Quando a temperatura reacional foi 63,4 °C, baixas produtividades (20,5 – 116,2 g/L.h) foram obtidas durante toda a reação.

Nas condições estudadas com DTBP (Figura 24), a produtividade máxima do maleato de óleo de mamona alcançada foi de 1691,8 g/L.h em 0,5 h quando a reação foi submetida a 176,6 °C com 0,010% de DTBP. Para este mesmo tempo de reação, verifica-se que a 160 °C, utilizando 0,005% de DTBP, a produtividade foi menor (1582,3 g/L.h) do que a 176,6 °C. Este resultado mostra que é possível obter uma elevada produtividade de maleato de óleo de mamona realizando a reação de maleinização com razão mássica mínima de DTBP (0,005%) a 160 °C e reduzindo os custos operacionais, devido a menor razão mássica de iniciador necessária e à redução de aquecimento. As menores produtividades foram obtidas (30,8 – 91,2 g/L.h) nas reações submetidas à temperatura de 63,4 °C.

4.3 CONCLUSÃO

O maleato de óleo de mamona foi produzido pela reação de maleinização do óleo de mamona realizada tanto na ausência como na presença do BPO e do DTBP como iniciadores. As conversões máximas do óleo de mamona obtidas foram de 94,2% e de 94,7%, após três horas de reação com o BPO e com o DTBP respectivamente. Estas conversões foram alcançadas utilizando 0,010% de BPO a 120 e 176,6 °C e usando tanto 0,005 quanto 0,010% de DTBP a 160 e 176,6 °C, respectivamente.

Na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona pode-se constar que a variável que mais influencia na maior obtenção da conversão é a temperatura. Com o acréscimo da temperatura, obteve-se uma maior conversão e produtividade, embora exista um limite para o aumento da temperatura. Já a presença do iniciador apresenta uma menor influência na conversão do óleo de mamona. O aumento da razão mássica de iniciador (0,005-0,015%) se mostrou pouco significante no processo.

O uso de iniciadores de radicais livres eleva a taxa inicial da reação, aumentando as conversões do óleo de mamona e diminuindo o tempo reacional. Comparando as reações com e sem iniciadores foi observado que o uso de iniciador se mostrou promissor, elevando a produtividade do sistema.

Nas temperaturas estudadas, a presença do peróxido di-terc-butil (DTBP) apresentou uma performance maior do que o peróxido de benzoíla (BPO) devido seu maior tempo de meia vida, que ocasiona liberação de radicais livres mais constante no decorrer da reação. Portanto, a escolha do tempo de meia vida deve ser compatível com a taxa de reação do óleo de mamona com o anidrido maleico para melhor eficácia do iniciador.

5 REAÇÃO DE MALEINIZAÇÃO NA PRESENÇA DOS INICIADORES: BPO, DTBP, DCP, TBPB, PSNa e PSK.

Neste capítulo, as reações de maleinização do óleo de mamona foram realizadas na região ótima de temperatura e de razão mássica dos iniciadores BPO e DTBP dada pelo planejamento estatístico realizado no capítulo anterior. Como foi verificado que o tempo de meia vida influencia nesta reação utilizou-se seis diferentes iniciadores de radicais livres com tempo de meia vida diferentes. Os iniciadores utilizados foram: os peróxidos de benzoila (BPO), de di-terc-butil (DTBP), de dicumila (DCP) e de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), além dos persulfatos de sódio (PSNa) e de potássio (PSK).

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 Materiais

Óleo de mamona foi obtido da OLVEQ (Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA), (Quixadá, CE, Brasil). O anidrido maleico foi produzido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Os iniciadores peróxido de benzoíla (BPO), peróxido di-terc-butil (DTBP), peróxido de dicumila (DCP), peróxido de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), persulfato de potássio (PSK) e persulfato de sódio (PSNa) foram adquiridos da Sigma – Aldrich (São Paulo, SP, Brasil).

5.1.2 Procedimento Experimental

As reações de maleinização do óleo de mamona ocorreram no reator químico exibido na Figura 9, assim como no capítulo anterior. As reações foram realizadas na razão molar óleo de mamona/anidrido maleico fixa de 1:1 e durante 2,5 h. Para analisar o comportamento dinâmico das reações foram coletadas amostras a cada 30 min da reação.

Inicialmente, a reação entre o óleo de mamona (0,16 mol – 150 g) e o anidrido maleico (0,16 mol – 15 g) ocorreu na ausência de iniciador de radicais livres, variando apenas a temperatura do processo entre 120-160 °C. Esta faixa de temperatura foi baseada na região ótima gerada pelo planejamento estatístico realizado anteriormente. Verificou-se a variação de temperatura e de pressão em função do tempo reacional. A Tabela 14 exibe as condições utilizadas no primeiro planejamento experimental.

Tabela 14 – Planejamento experimental 1.

Ensaio	**Temperatura (°C)**
1	120,0
2	140,0
3	160,0

Posteriormente, as reações de maleinização do óleo de mamona foram procedidas na presença de iniciador de radicais livres. A razão mássica de iniciador definida foi de 0,010%, pois este foi o valor dado como o ponto ótimo do planejamento estatístico feito no capitulo anterior.

Para analisar a influência da conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona no decorrer da reação variou-se o iniciador utilizado e a temperatura reacional (120, 140 e 160 °C). Os seis iniciadores usados foram: peróxido de benzoíla (BPO), peróxido di-terc-butil (DTBP), peróxido de dicumila (DCP), peróxido de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), persulfato de potássio (PSK) e persulfato de sódio (PSNa).

A análise química e a caracterização dos produtos das reações foram realizadas da mesma forma como descritas no capítulo anterior.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Reação de maleinização do óleo de mamona

Os dados das conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona obtidas, referentes ao primeiro planejamento experimental, após 1,0 e 2,5 h, são exibidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na ausência do iniciador, após 1,0 e 2,5 horas de reação.

Ensaio	**Temperatura (°C)**	**Conversão (%)**	
		1,0 h	**2,5 h**
1	120	64,7	90,7
2	140	75,7	92,7
3	160	87,0	91,3

Em 1 h de reação, a maior conversão de óleo de mamona atingida foi de 87,0%, a 160 °C. Para este tempo de reação, observa-se uma significativa elevação na conversão ao aumentar a temperatura do processo.

Verifica-se que a conversão do óleo de mamona foi máxima (92,7%), quando a reação ocorreu a 140 °C, em 2,5 h de reação. Neste tempo, os valores das conversões obtidas são iguais estatisticamente nas temperaturas estudadas, pois existe uma variação de 2% na reprodutibilidade do sistema. Nessas condições, pode-se concluir que o aumento da temperatura reacional de 120-160 °C eleva o gasto com aquecimento do reator e pouco contribuiu para elevar a conversão.

A Figura 25 exibe o comportamento dinâmico da conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona dos ensaios 1, 2 e 3 ao longo da reação. Verifica-se que quanto maior a temperatura de processo, mais rápidas são as velocidades das reações.

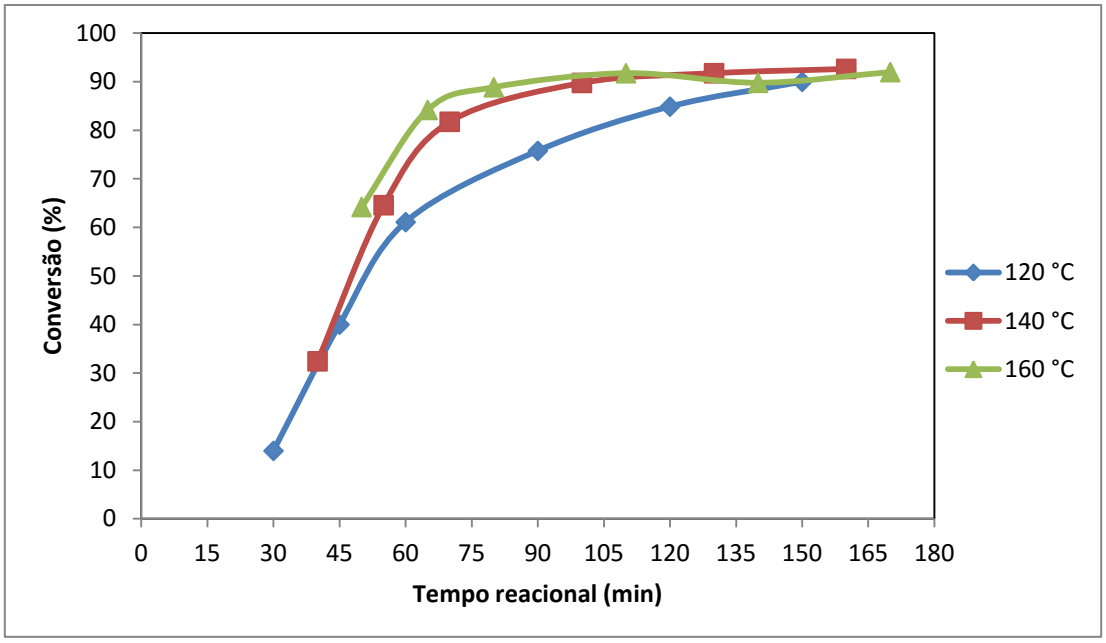


Figura 23 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-3.

A variação da temperatura no ensaio 3 (160 °C) com o tempo da reação está exibida na Figura 26. Verifica-se que a reação começa a ocorrer mais rapidamente em temperaturas maiores que 90°C.

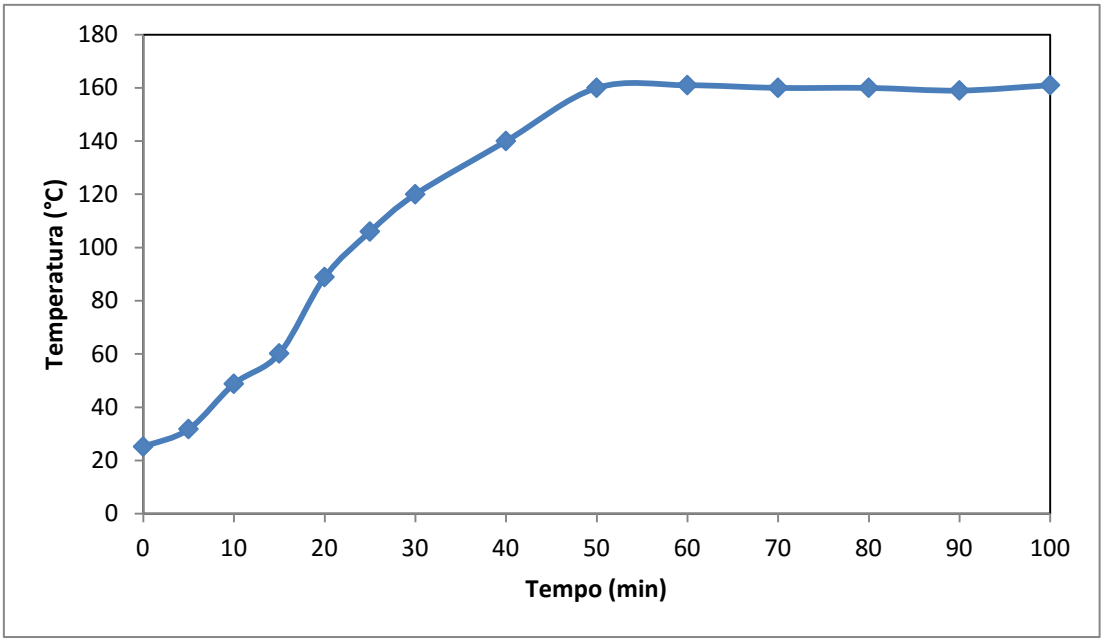


Figura 24 – Variação de temperatura em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador no ensaio 3.

A Figura 27 apresenta as produtividades do maleato de óleo de mamona alcançadas nos ensaios 1-3 no decorrer do tempo reacional.

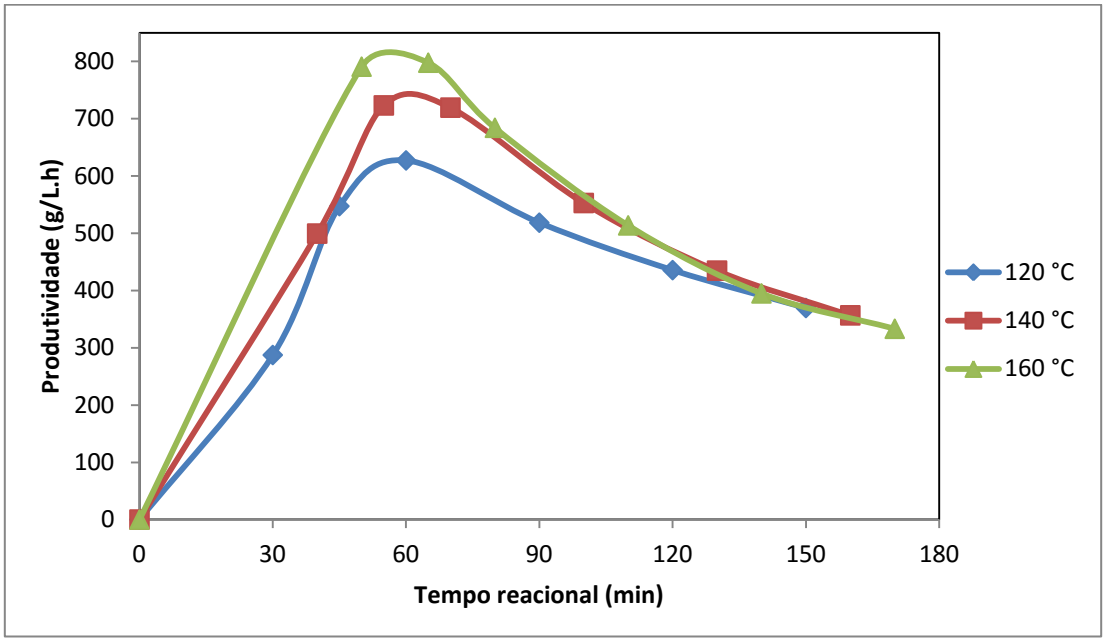


Figura 25 – Produtividade em função do tempo para a reação de maleinização do óleo de mamona na ausência de iniciador nos ensaios 1-3.

Observa-se que as maiores produtividades foram obtidas no tempo reacional de, aproximadamente, 60 min. Após 65 min, houve um decaimento nos valores de produtividade para todas as temperaturas estudadas. Além disso, foi observado que depois de 80 min de reação as produtividades obtidas nas temperaturas de 140 e 160 °C praticamente se igualaram.

Comparando as Figuras 25 e 27, verifica-se que os valores máximos de produtividade foram alcançados entre 50-60 min de reação. No entanto, as conversões do óleo de mamona obtidas foram baixas e não ultrapassaram 80%.

Em processos industriais é de fundamental importância avaliar qual é o processo mais vantajoso, considerando sempre o custo de separação. Deve-se optar entre obter altas conversões sem ter dificuldades na separação dos produtos ou alcançar baixas conversões, sendo necessária a separação e a reciclagem posterior.

Quando a conversão atinge 80%, ainda existe a presença de bastante óleo no sistema, sendo então necessário um sistema de separação muito eficiente para que o óleo de mamona seja separado do maleato de óleo de mamona. Devido o elevado ponto de ebulição do maleato de óleo de mamona não é fácil realizar esta separação, por

exemplo, por uma destilação. Nestas condições, a separação deste maleato se torna difícil, assim o mais indicado seria que se prolongue mais o tempo da reação para obter conversões mais elevadas.

A Tabela 16 exibe os tempos reacionais e as respectivas produtividades atingidas para obter 90% de conversão do óleo de mamona nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C. Alguns valores foram encontrados por interpolação linear dos dados obtidos.

Tabela 16 – Temperatura, tempo reacional e produtividade de maleato do óleo de mamona para atingir 90% de conversão do óleo de mamona.

T (°C)	t (min)	Produtividade (g/L.h)
120	150,0	369,4
140	103,0	540,9
160	91,4	619,4

Observa-se que quanto mais elevada a temperatura do processo, maior a produtividade e menor o tempo necessário para atingir 90% de conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona.

A maior produtividade alcançada foi de 619,4 g/L.h, a 160 °C, em 91,4 min. Na reação realizada a 140 °C, a produtividade alcançada foi de 540,9 g/L.h em 103 min. Já a 120 °C, a produtividade obtida foi de apenas 369,4 g/L.h num maior tempo reacional (150 min) para alcançar 90% de conversão.

Nessas condições, observa-se que em termos de produtividade é melhor realizar a reação a 160 °C, mas que uma avaliação econômica mais aprofundada poderia ser realizada.

5.2.2 Influência dos iniciadores na reação de maleinização do óleo de mamona

Reações de maleinização do óleo de mamona foram realizadas na presença de seis diferentes iniciadores de radicais livres: peróxido de benzoíla (BPO), peróxido di-terc-butil (DTBP), peróxido de dicumila (DCP), peróxido de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), persulfato de potássio (PSK) e persulfato de sódio (PSNa).

A Tabela 17 apresenta as conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona correspondentes às condições propostas pelo segundo planejamento experimental. Os estudos focaram nas conversões obtidas após 1 h de reação e ao término da reação (2,5 h), pois neste tempo conversões maiores que 90% foram alcançadas.

Tabela 17 – Resultados das conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença dos iniciadores DTBP, BPO, DCP, TBPB, PSK e PSNa, em 1,0 h e 2,5 h de reação.

Ensaio	**Temperatura (°C)**	**Iniciador**	**Conversão (%)**	
			1,0 h	**2,5 h**
1	120	DTBP	84,2	90,0
2	120	BPO	76,7	89,6
3	120	DCP	80,2	90,4
4	120	TBPB	77,8	89,3
5	120	PSK	80,7	90,2
6	120	PSNa	79,6	89,8
7	140	DTBP	88,7	92,4
8	140	BPO	89,6	92,7
9	140	DCP	89,8	92,2
10	140	TBPB	89,3	92,7
11	140	PSK	88,4	92,0
12	140	PSNa	90,0	92,2
13	160	DTBP	87,8	91,1
14	160	BPO	90,7	90,9
15	160	DCP	91,3	91,1
16	160	TBPB	89,8	91,3
17	160	PSK	90,9	91,3
18	160	PSNa	90,2	91,8

De acordo com os resultados acima, observa-se que o aumento da temperatura proporciona maiores conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona, após 1,0 h de reação.

Nas reações submetidas a 120 °C, durante 1,0 h, foram obtidas as menores conversões (76,7-84,2%). Já nas demais temperaturas estudadas, as conversões ficaram em torno de 90%, apresentando pequenas variações entre 87,8-91,3%.

A menor conversão (76,7%) foi obtida na reação de maleinização do óleo de mamona a 120 °C, durante 1,0 h de reação, utilizando o iniciador BPO. Ao se utilizar o iniciador DTBP houve um acréscimo de 9,8% na conversão. Nessas condições ficou mais evidente a vantagem do uso de um iniciador em relação ao outro, a fim de obter uma maior conversão do óleo de mamona.

Verifica-se que em 1,0 h da reação de maleinização do óleo de mamona na presença do iniciador PSNa a 140 °C a conversão atingida foi de 90,0%. Neste mesmo tempo reacional obteve-se a maior conversão (91,3%) ao utilizar o iniciador DCP na reação a 160 °C.

No final da reação, o aumento da temperatura do sistema não acarretou aumento significativo da conversão. Constatou-se que os valores de conversões alcançados nas reações a 140 °C foram numericamente maiores do que nas demais temperaturas estudadas, independente do iniciador utilizado, porém estes valores são iguais estatisticamente.

Em 2,5 h de reação nas temperaturas estudadas (120, 140 e 160 °C), conversões entre 89,3–92,7% foram obtidas, independente do tipo de iniciador utilizado. Assim, verifica-se que o uso de qualquer um dos iniciadores utilizados neste estudo contribui para a obtenção de conversões de aproximadamente 90%, após 2,5 h de reação. Desse modo, é economicamente mais viável optar pelo uso do iniciador de menor custo.

A máxima conversão alcançada foi de 92,7%, quando a reação de maleinização do óleo de mamona ocorreu na presença do iniciador BPO ou TBPB, 140 °C durante 2,5 h.

O estudo da variação da conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona na presença de iniciadores de radicais livres foi realizado em função do tempo. A Figura 28 exibe o comportamento dinâmico das reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores a 120 °C.

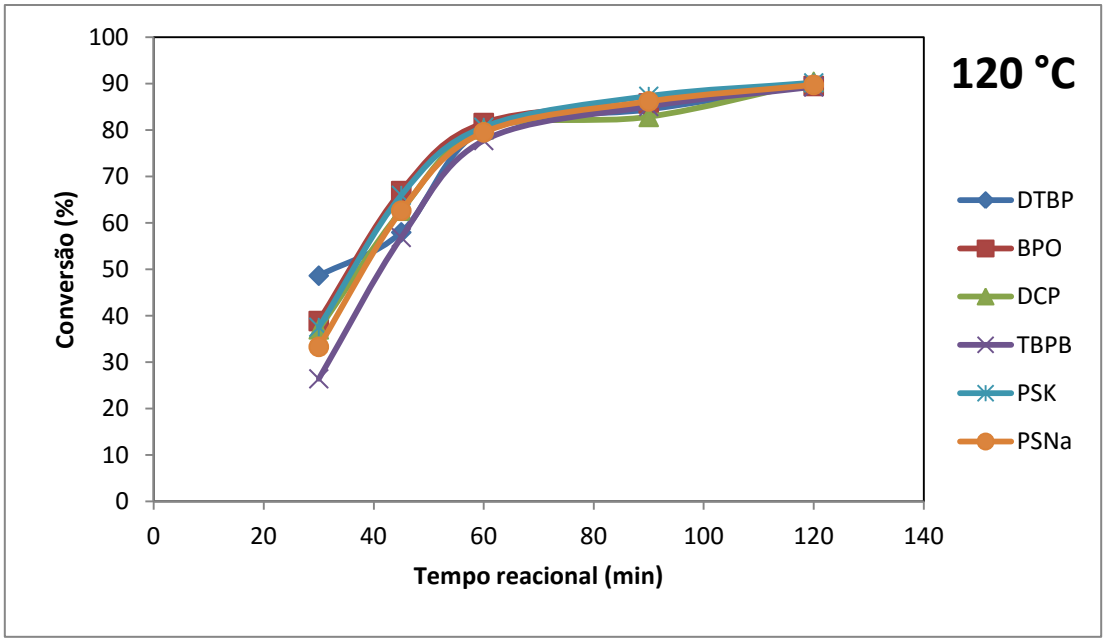


Figura 26 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 1-6.

A Figura 29 mostra o comportamento dinâmico das reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores a 140 °C.

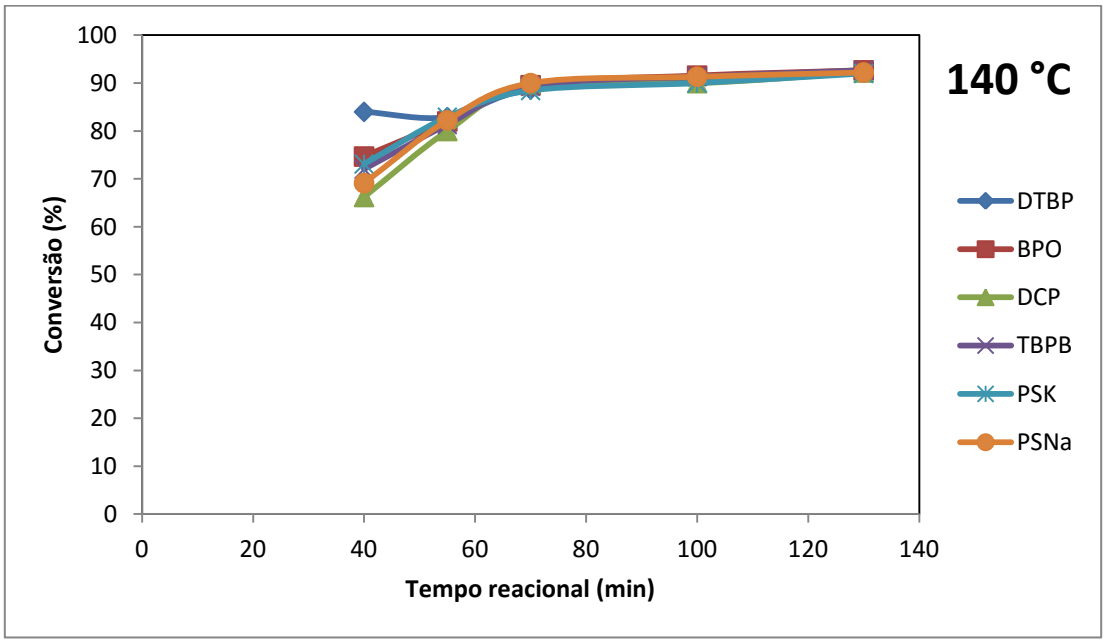


Figura 27 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 7-12.

A Figura 30 exibe o comportamento dinâmico das reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores a 160 °C.

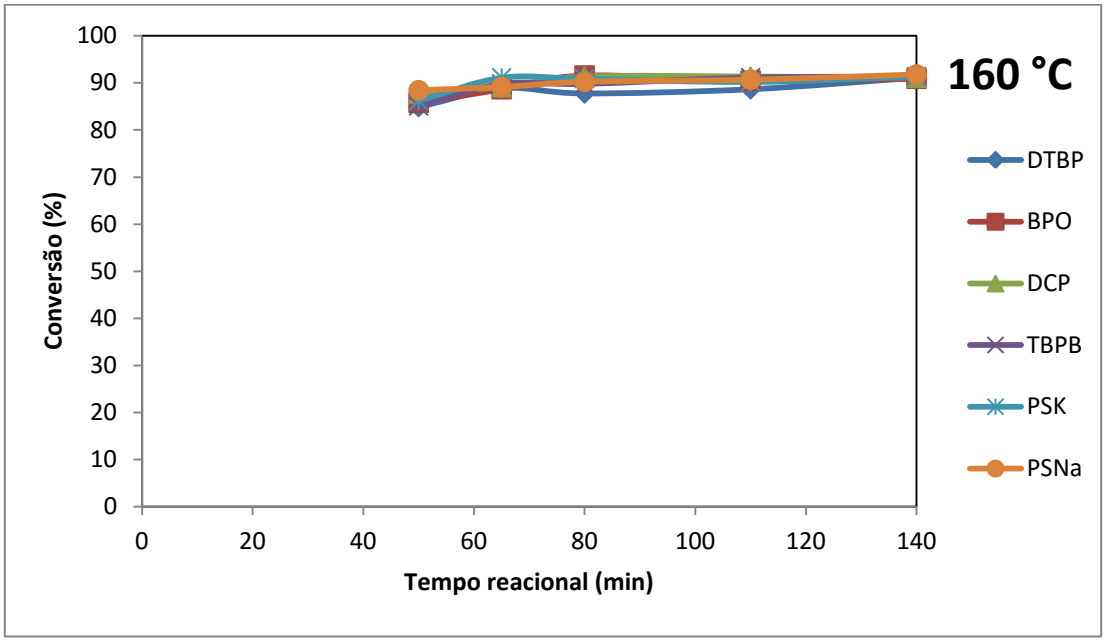


Figura 28 – Conversão em função do tempo para reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciador nos ensaios 13-18.

Pode-se constatar que o aumento da temperatura do sistema contribui para o aumento da velocidade da reação para todos os iniciadores avaliados. Nas temperaturas de 120 e 140 °C são observadas diferenças mais expressivas nas velocidades das reações dependendo do iniciador utilizado até 1 h da reação. Já para os ensaios realizados a 160 °C, independente do iniciador usado, observa-se que as cinéticas das reações foram praticamente iguais ao longo da reação.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram, respectivamente, as produtividades do maleato de óleo de mamona alcançadas nas reações a 120, 140 e 160 °C, na presença dos iniciadores estudados em função do tempo reacional.

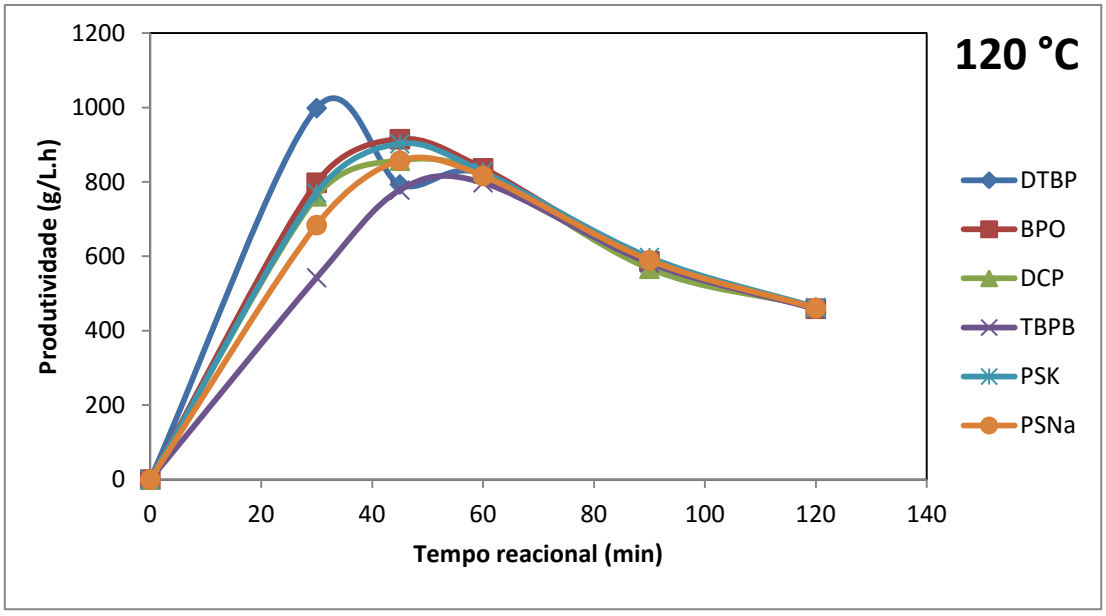


Figura 29 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 1-6 a 120 °C.

Observa-se que as produtividades máximas foram obtidas no intervalo de tempo de 30 a 45 min da reação de maleinização na presença de iniciadores, embora as conversões tenham sido menores que 66%. Até os 60 min de reação foi possível identificar que os iniciadores utilizados se comportam de forma diferente na produção do maleato de óleo de mamona. Após 60 min, verifica-se que as produtividades praticamente se igualaram, independente do iniciador utilizado.

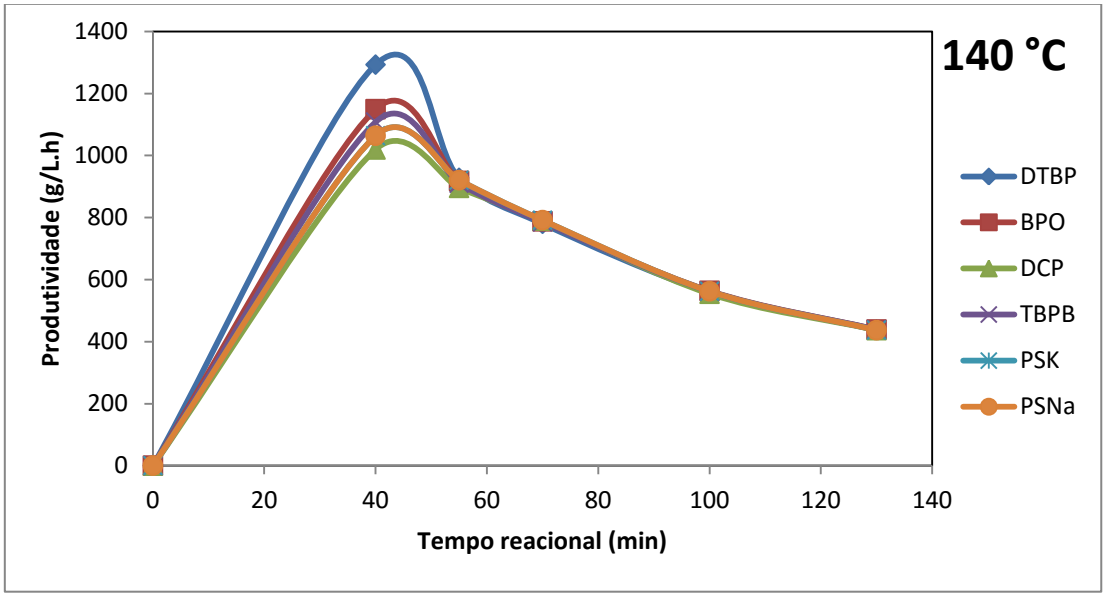


Figura 30 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 7-12 a 140 °C.

Os valores mais elevados das produtividades foram obtidos após, aproximadamente, 40 min de reação a 140 °C. Até 60 min de reação as produtividades foram máximas utilizando o iniciador DTBP e mínimas usando o DCP. Após este tempo, ambos os iniciadores tiveram produtividades muito próximas.

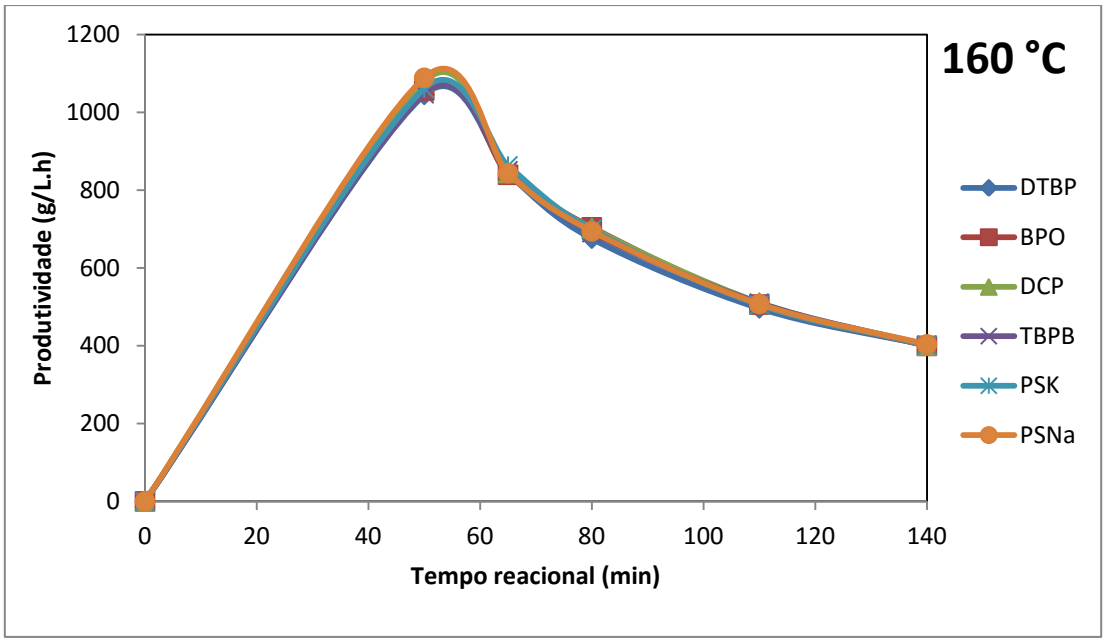


Figura 31 – Produtividade do maleato de óleo de mamona em função do tempo nos ensaios 13-18 a 160 °C.

Os valores de produtividade obtidos durante toda a reação de maleinização do óleo de mamona, a 160 °C foram muito próximos, independente do iniciador utilizado.

De um modo geral, os iniciadores estudados se comportam de forma muito semelhante após uma hora de reação. Além disso, observa-se que as máximas produtividades do maleato de óleo de mamona obtidas não alcançaram elevadas conversões de óleo de mamona.

A Tabela 18 apresenta os tempos reacionais necessários para a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona atingir 90% nas reações realizadas a 140 e a 160 °C. Nas reações de maleinização a 120 °C o tempo necessário para a conversão alcançar 90% foi de aproximadamente 120 min para todos os iniciadores estudados.

Tabela 18 – Tempo reacional para a conversão do óleo de mamona atingir 90% nas reações de maleinização utilizando iniciadores a 140 e 160 °C.

Temperatura	**t (min)**					
(°C)	**DTBP**	**BPO**	**DCP**	**TBPB**	**PSK**	**PSNa**
140	89,5	76,0	74,6	80,5	100,0	70,0
160	126,3	74,8	71,1	84,6	61,6	77,3

Observa-se que a reação de maleinização do óleo de mamona, a 140 °C, usando o iniciador PSNa, apresenta o menor tempo de reação (70,0 min) necessário para atingir 90% de conversão. Já na reação a 160 °C, utilizando o iniciador PSK, levou apenas 61,6 min para alcançar esta conversão.

A Tabela 19 exibe as produtividades de maleato de óleo de mamona obtidas quando a conversão do óleo de mamona alcançou 90% nas reações a 140 e 160 °C.

Tabela 19 – Produtividade do maleato do óleo de mamona quando a conversão do óleo de mamona alcança 90% nas reações de maleinização na presença de iniciadores a 140 e 160 °C.

Temperatura	**Produtividade (g/L.h)**					
(°C)	**DTBP**	**BPO**	**DCP**	**TBPB**	**PSK**	**PSNa**
140	635,7	742,8	753,3	707,4	554,0	791,5
160	444,4	747,5	786,6	663,1	907,5	721,5

As produtividades máximas foram obtidas na reação a 140 °C utilizando o PSNa (791,5 g/L.h) e a 160 °C usando o PSK (907,5 g/L.h), para 90% de conversão do óleo de mamona.

Em geral, os iniciadores estudados se comportam de forma muito semelhante na reação de maleinização do óleo de mamona. Um fator que pode ser determinante é o custo destes iniciadores. A Tabela 20 mostra as quantidades em massa/volume e o preço dos iniciadores utilizados nas reações de maleinização do óleo de mamona.

Tabela 20 – Quantidades em massa/volume e o preço dos iniciadores utilizados em cada reação de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores.

Iniciador	Massa/Volume	R$
DTBP	0,019 mL	0,019
BPO	0,015 g	0,019
DCP	0,015 g	0,027
TBPB	0,015 mL	0,016
PSK	0,015 g	0,009
PSNa	0,015 g	0,003

Observa-se que persulfatos tanto de sódio (PSNA) quanto de potássio (PSK) apresentaram os menores preços por reação. O iniciador PSNa tem o melhor custo beneficio. Já o DCP é o iniciador mais caro (R$ 0,027) entre os iniciadores estudados.

5.3 CONCLUSÃO

Em todas as reações de maleinização do óleo de mamona obteve-se a formação do maleato de óleo de mamona. Tanto os peróxidos orgânicos quanto os persulfatos estudados podem ser utilizados nessa reação. Contudo, os persulfatos apresentaram maior reatividade do que os peróxidos orgânicos.

A máxima conversão obtida foi de 92,7% quando a reação de maleinização do óleo de mamona ocorreu a 140 °C sem iniciador, ou utilizando 0,010% de razão mássica do iniciador peróxido de benzoíla (BPO), ou peróxido de terc-butil-peroxibenzoato (TBPB), após 2,5 h de reação. Portanto, o uso do iniciador não contribuiu com o aumento significativo da conversão do óleo de mamona nessas condições.

O aumento da temperatura contribuiu para que maiores conversões e produtividades fossem obtidas nas reações realizadas tanto na presença de iniciadores quanto na ausência destes, durante 1 h de reação. Neste tempo, o uso dos iniciadores ocasionou maiores conversões.

A maior vantagem foi observada ao utilizar o iniciador persulfato de sódio (PSNa) na reação a 140 °C, em que a conversão foi 18,9% maior se comparada com a reação realizada na ausência de iniciador. Além disso, o PSNa é o iniciador de menor custo por reação.

A presença dos iniciadores nas reações de maleinização do óleo de mamona reduziu o tempo reacional em média 30 min para obter 90% de conversão. Para alcançar esta conversão na reação a 160 °C utilizando o iniciador persulfato de potássio (PSK) foram necessários apenas 61,6 minutos. Nessas condições o PSK se mostrou bastante eficiente obtendo a máxima produtividade (907,5 g/L.h), sendo esta 45,6% maior do que na reação sem iniciador .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. *7*, n. 4, p. 469–479, 2014.

BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M. A R.; METZGER, J. O.; SCHÄFER, H. J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 17, p. 3854–71, 2011.

BOSCH, C. M.; VELO, E.; RECASENS, F. Safe storage temperature of peroxide initiators: prediction of self-accelerated decomposition temperature based on a runaway heuristics. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1451–1457, 2001.

CANDY, L.; VACA-GARCIA, C.; BORREDON, E. Synthesis and characterization of oleic succinic anhydrides: Structure-property relations. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 4, p. 271–277, 2005.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M; NETO, S. C. A revolução verde da mamona. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 1, 2010.

COMYN, J. Compatibility. In: PACKHAM, D.E., Handbook of adhesion (ed.2). John Wiley & Sons, Ltd, Inglaterra, 61-69, 2005.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Conjuntura Mensal - Maio/2015. Nono Levantamento. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_12_14_26_59_mamonamaio2015.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2015.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra de grãos brasileiros. Nono Levantamento – Junho/2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_11_09_00_38_boletim_graos_junho_2015.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2015.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; FURTADO, C. R. G; ABRANTES, T. A. S.; CASTRO,D. F. Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 46–50, 2004.

DOAN, L.G. Ricin: mechanism of toxicity, clinical manifestations and vaccine development. A review. **Journal of Toxicology**, v. 2, n. 2, p. 201-208, 2004.

FAOSTAT – Banco de Dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. Disponível em: <http://faostat.fao.org/>. Acesso em: 25 jun. 2015.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes**- Ciência e Tecnologia, Abrafati, São Paulo 3. Ed., 2005.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização.** 1. Ed. Série Polímeros, 2004.

FONSECA, N. B. S.; SOTO-BLANCO, B. Toxicidade da ricina presente nas sementes de mamona Toxicity of ricin present in castor bean seeds. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 3, p. 1415–1424, 2014.

FRITZSCHE, L.; KNORR, A. Continuous Synthesis of a High Energetic Substance Using Small Scale Reactors. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 685–690, 2013.

GHORUI, S.; BANDYOPADHYAY, N. R.; RAY, D.; SENGUPTA, S.; KAR, T. Use of maleated castor oil as biomodifier in unsaturated polyester resin/fly ash composites. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 893–899, 2011.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**, ed. Taylor & Francis LTD, United Kingdom, 2004.

GUNER, S. F.; YAGCI, Y.; ERCIYES, T. **Polymers from triglyceride oils**. Progress in Polymer Science, Oxford, v. 31, p. 633-670, 2006.

HASHEM, A. I.; ELMAGD, W. S. I.; SALEM, A. E.; M. EL-KASABY.; EL-NAHAS, A. M. Treatment of some vegetable oils with maleic anhydride a route to synthetic lubricants. **Energy Sources,** v. 35, p. 1-4, 2013.

HERBERT, K.; PETER, H. G.; RAINER, S.; WILFRIED, M. **Peroxy compounds, organic in ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

HU, G. H; FLAT, J. J.; LAMBLA, M. Free-radical grafting of monomers onto polymers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications. **Reactice Modifiers for polymers**. ed. 1. Blackie Academic & Professional, p. 1-53, 1997.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção Agrícola (LSPA). Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201504.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2015.

ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, 2014.

KRESSER, T. O. J. **Polyolefin Plastics**, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1969.

LAVA, C.; ZHANG, W. E. I.; PETROVIC, Z. S. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils. J**ournal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 809–819, 2003.

LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. ***Materials Today***, v. 16, n. 9, p. 337–343, 2013.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MAZO, P. C.; ESTENOZ, D.; RÍOS, L. A. Kinetics of the esterification of maleic anhydride with castor oil . **Latin American Applied Research**, v. 41, p. 11–15, 2011.

MAZO, P.; ESTENOZ, D.; SPONTON, M.; RIOS, L. Kinetics of the Transesterification of Castor Oil with Maleic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 1355–1361, 2012.

MAZO, P.; RIOS, L.; ESTENOZ, D.; SPONTON, M. Self-esterification of partially maleated castor oil using conventional and microwave heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 347–351, 2012.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788, 2007.

MESHRAM, P. D.; PARATE, V. R.; PURI, R. G. Synthesis and characterization of maleinized linseed oil based disinfectant cleanser. **J. Surface Sci. Technol**, v. 27, n. 1-2, p. 1-13, 2011.

MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692–704, 2014.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1086–91, 2006.

PAN, Y;, ZHANG, Y.; JIANG, J.; DING, L. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature of organic peroxides using the quantitative structure–property relationship (QSPR) approach. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 31, p. 41–49, 2014.

PATENT, UNITED STATES. Root, F. B; Montclair, N. J. **Drying Oil Products and Process of Making**. PI 2374381, julho 1943, 24 abril 1945.

PATENT, UNITED STATES. Bertz, S. H.; Miksza, F. M.; Zucker,E. **High Purity Adduct of Castor Oil and Maleic Anhydride.** PI 2551352, maio 1951, 1 maio 2001.

SANTOS, J. A. T.; SANTOS, D.; SOUSA, T. A. F.; SOUZA, H. C. L.; CARTAXO, W. V. Mamona na agricultura familiar: gerando renda e promovendo inclusão social. **IV**

CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, João Pessoa, PB, p. 375–379, 2010.

SCHOLZ, V.; DA SILVA, J. N. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**,v. 32, n. 2, p. 95–100, 2008.

SEVERINO, L. S.; AULD, D. L.; BALDANZI, M.; CÂNDIDO, M. J. D.; CHEN, G.; CROSBY, W.; … ZIELER, H. A Review on the Challenges for Increased Production of Castor. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 4, p. 853, 2012.

STUDER, K.; NESVADBA, P.; JUNG, T.; BENKHOFF, J.; POWELL, K.; LORDELOT, C. Novel curing agents: Thermal radical initiators as viable alternatives to peroxides. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, n. 2-4, p. 119–125, 2008.

TRAN, P.; SEYBOLD, K.; GRAIVER, D.; NARAYAN, R. Free radical meleation of soybean oil via a single-step process. **Journal of the American Oil,** v. 82, n. 3, p. 189–194, 2005.

VIBHUTE, B. P.; KHOTPAL, R. R.; KARADBHAJANE, V. Y.; KULKAMI, A. S. Preparation of maleinized castor oil (MCO) by conventional method and it´s application in the formulation of liquid detergent **International Journal of ChemTech Research,** v. 5, n. 4, p. 1886-1896, 2013.

WANG, H. J.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; HU, J.; CHEN, H. W. Biodegradable Foam Plastics Based on Castor Oil. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 615–623, 2008.