



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

**RAQUEL SANTOS SILVA**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE TUNGUE EM  
REATORES SONOQUÍMICOS**

**FORTALEZA**

**2019**

RAQUEL SANTOS SILVA

ESTUDO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE TUNGUE EM  
REATORES SONOQUÍMICOS

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

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S583e Silva, Raquel Santos.  
Estudo da reação de epoxidação do óleo de tungue em reatores sonoquímicos / Raquel Santos Silva. – 2019.  
67 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

1. Óleo de tungue. 2. Reator ultrassônico. 3. Epoxidação. I. Título.

CDD 660

---

RAQUEL SANTOS SILVA

ESTUDO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE TUNGUE EM  
REATORES SONOQUÍMICOS

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.

Aprovada em: 26 / 02 / 2019

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Filipe Xavier Feitosa (Examinador externo)  
Doutorando PPGEQ/UFC

A Deus.  
A minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ser minha força diária e sempre me guiar.

Aos meus pais e irmãos por acreditarem em mim e mesmo de longe ofertarem apoio e motivação para que eu atinja meus objetivos.

A minha família e amigos da Paraíba pela torcida e comemoração a cada passo dado. Amanda, Débora, Raíssa, Rayssa, Tuana e Vanessa vocês foram fundamentais na minha caminhada.

Ao Prof. Fabiano André Narciso Fernandes, por ter sido um profissional excepcional e no sentido mais literal e positivo da palavra, um orientador. Gratidão pela dedicação, paciência, e disposição que sempre teve comigo.

A grupo de pesquisa NADP, pela parceria diária e disposição pra ajudar durante estes dois anos, em especial a Dayanne e Virgínia.

Aos amigos que a UFC me proporcionou, Darlyson, Jorge, Karol, Liana e Ravena que são hoje também pra vida e que em tantos momentos foram minha família aqui em Fortaleza.

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

A FUNCAP pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.

*“Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar.”*

(Chico Science)

## RESUMO

As reações de epoxidação de óleos vegetais tem ganhado visibilidade por ser uma alternativa viável e ambientalmente amigável para a síntese de epóxidos em substituição aos epóxidos à base de petróleo. Estudos anteriores não abordaram a formação do subproduto de alto valor agregado ou exploraram algumas potenciais vias de otimização do processo. Assim, o presente trabalho avalia a epoxidação do óleo de tungue utilizando o peróxido de hidrogênio como reagente oxidante e variações de ácido orgânico como intermediários, além do uso de reatores sonoquímicos como intensificador da reação. Foram investigados os efeitos de vários parâmetros como a duração do pulso de ultrassom, a potência ultrassônica, a quantidade dos reagentes e o tipo de configuração do reator, com relação ao grau de rendimento em epóxidos e formação de produtos secundários. Industrialmente, o processo tradicional de epoxidação para alguns óleos vegetais, como a soja, tem um ciclo que varia entre 8 e 12 horas atingindo cerca de 85% de rendimento em epóxidos. Frente a isto, o uso do óleo de tungue em substituição ao de soja foi observado como sendo interessante, pois em reatores químicos como os utilizados no processo tradicional, atinge-se quase 91% de rendimento em epóxidos e seletividade próxima de 100% em 3 horas de experimento. A reação com óleo de tungue em reator sonoquímico, apresentou níveis de rendimento em epóxidos de quase 76%, também no tempo de 3 horas. Além disso, nestas reações se obteve como subproduto, majoritariamente, dois aldeídos de alto valor comercial, o 2,4-nonadienal e o hexanal, demonstrando assim que, comercialmente, o uso dessa tecnologia resulta na formação de produtos mais vantajosos. Nas reações em que não foi feito uso do componente intermediário, o rendimento em epóxidos chegou a quase 75%, comprovando a atuação do ultrassom na formação de radicais livres e consequente aumento na taxa reacional.

**Palavras-chave:** Óleo de tungue. Reator ultrassônico. Epoxidação.



## ABSTRACT

Epoxidation reactions of vegetable oils have gained visibility as a viable and eco-friendly alternative for the synthesis of epoxides instead of petroleum-based epoxides. Previous studies did not address the formation of the high value-added by-products or explore some potential pathways of the process optimization. Therefore, the present work evaluates the epoxidation of tung oil using hydrogen peroxide as an oxidizing reagent and variations of organic acid as intermediates in addition to the use of sonochemical reactors to enhance these reactions. The effects of various parameters such as ultrasonic pulse duration, ultrasonic power, quantity of reagents and reactor configuration type were investigated regarding the degree of yield of epoxides and the formation of by-products. Industrially, the traditional epoxidation process for some vegetable oils, such as soybeans, has a cycle ranging from 8 to 12 hours, reaching about an 85% yield of epoxides. In this case, the use of tung oil instead of soybean was observed to be interesting, since in chemical reactors as well as in the traditional process, it gives almost a 91% yield of epoxides, with a selectivity near 100% in 3 hours of experiment. The reaction with tung oil in a sonochemical reactor showed yield levels of epoxides near 76%, also in 3 hours. In addition, two aldehydes of high commercial value, the 2,4-nonadienal and hexanal, were obtained as by-products in these reactions, which demonstrates that the commercial use of this technology results in the formation of more advantageous products. In the reactions in which the intermediate component was not used, the yield of epoxide reached almost 75%, attesting the performance of the ultrasonic in the formation of free radicals and consequent increase in the reaction rate.

**Keywords:** Tung oil. Ultrasonic reactor. Epoxidation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular genérica de um triglicerídeo. _____	17
Figura 2 – Fotografias dos componentes da árvore do tungue: a) Planta; b) Flor; c) Folhas; d) Frutos verdes; e) Frutos em estado de maturação; e f) Sementes da espécie <i>Aleurites fordii</i> . _____	19
Figura 3 – Ácido $\alpha$ -eleosteárico. _____	21
Figura 4 – Epóxido/Anel oxirano. _____	22
Figura 5 – Reação de formação do ácido perfórmico. _____	24
Figura 6 – Reação de formação dos anéis oxirânicos. _____	24
Figura 7 – Crescimento e implosão de uma bolha num líquido irradiado com ultrassom. _____	27
Figura 8 – Sistema de banho ultrassônico. _____	28
Figura 9 – Sistema de uma sonda de ultrassom de imersão direta. _____	29
Figura 10 – Aparato experimental utilizado para experimento com ultrassom de sonda: Banho termostatizado acoplado ao reator/sistema de sonda ultrassônica em (a) e sistema de sonda ultrassônica em (b). ____	33
Figura 11 – Banho ultrassônico utilizado nos experimentos. _____	33
Figura 12 – Espectro de FTIR do óleo de tungue puro. _____	43
Figura 13 – Comparativo do rendimento em epóxidos entre os três tipos de sistema de mistura/tecnologias aplicadas. _____	44
Figura 14 – Comparativo do rendimento em epóxidos entre experimentos realizados em reator químico com diferentes velocidades de agitação. _____	45
Figura 15 – Avaliação do rendimento em epóxidos através da comparação das curvas cinéticas dos experimentos com ácido acético sob as diferentes potências de ultrassom utilizadas. _____	49
Figura 16 – Perfil de temperatura da mistura reacional e do banho termostatizado no experimento com razão molar de C=C/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> COOH fixado em 1:0,9:0,3. _____	50
Figura 17 – Efeito da proporção molar de ácido acético sobre o rendimento em epóxidos em diferentes experimentos. _____	51
Figura 18 – Influência da proporção molar de peróxido de hidrogênio sobre o rendimento em epóxidos para diferentes experimentos. _____	53

Figura 19 – Avaliação do efeito do tempo total de sonicação sobre o rendimento em epóxidos _____	54
Figura 20 – Espectro de CGMS para o teste com a composição molar de C=C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ácido fixada em 1:0,9:0,3, sob 275 W de potência ultrassônica. _____	56
Figura 21 – Estrutura molecular do 2,4-nonadienal e do hexanal, consecutivamente. _____	56
Figura 22 – Esquema de formação do hexanal a partir da quebra do composto epoxidado. _____	57
Figura 23 – Esquema de formação do 2,4-nonadienal a partir da quebra do composto epoxidado. _____	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das principais culturas em comparação ao Tungue.	18
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do banho ultrassônico e ponteira ultrassônica.	30
Tabela 3 – Variação da proporção molar entre insaturações e ácido acético utilizado nos experimentos.	36
Tabela 4 – Proporções de C=C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizadas nos experimentos.	37
Tabela 5 – Metodologia do tempo de sonicação utilizadas nos experimentos.	38
Tabela 6 – Bandas analisadas no FTIR para os experimentos de epoxidação.	39
Tabela 7 – Composição do óleo de tungue.	42
Tabela 8 – Efeito da potência de ultrassom sobre a reação de epoxidação do óleo de tungue com o ácido fórmico ou ácido acético em sistema de sonda ultrassônica.	47
Tabela 9 – Comparativo de valores de conversão, rendimento e seletividade para experimentos realizados em diferentes sistemas e com mesma composição molar.	58
Tabela 10 – Distribuição de subprodutos específicos dentro da totalidade de subprodutos.	59

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Óleos vegetais	17
2.2	Tungue	19
2.2.1	<i>Origem e características gerais</i>	20
2.2.2	<i>Outros estudos com o tungue</i>	21
2.3	Reação de Epoxidação	22
2.3.1	<i>Epoxidação de óleos vegetais</i>	23
2.3.2	<i>Descrição das reações principais</i>	23
2.4	Ultrassom	25
2.4.1	<i>Cavitação e a sonoquímica</i>	25
2.4.2	<i>Dispositivos geradores de ultrassom</i>	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Materiais	32
3.2	Configuração experimental	32
3.2.1	<i>Reatores ultrassônicos</i>	32
3.2.2	<i>Reator químico com agitação mecânica</i>	34
3.3	Procedimento experimental	34
3.3.1	<i>Comentários iniciais</i>	34
3.3.2	<i>Avaliação da potência de ultrassom sob as reações</i>	35
3.3.3	<i>Efeito do volume de ácido na reação de epoxidação sob influência do ultrassom de sonda</i>	36
3.3.4	<i>Estudo da influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na reação</i>	37
3.3.5	<i>Tipo de tecnologia aplicada</i>	37
3.3.6	<i>Influência do tempo de sonicação na reação</i>	38
3.4	Caracterização	38
3.4.1	<i>Análise em FTIR</i>	39
3.4.2	<i>Análise em CG-MS</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Comentários iniciais	42
4.2	Caracterização do óleo de tungue	42

<b>4.3</b>	<b>Tipo de tecnologia aplicada _____</b>	<b>43</b>
<b>4.4</b>	<b>Avaliação da potência de ultrassom sob as reações com diferentes tipos de ácido _____</b>	<b>46</b>
<b>4.5</b>	<b>Efeito do volume de ácido na reação de epoxidação sob influência do ultrassom de sonda _____</b>	<b>50</b>
<b>4.6</b>	<b>Estudo da influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na reação _____</b>	<b>52</b>
<b>4.7</b>	<b>Influência do tempo de sonicação na reação _____</b>	<b>54</b>
<b>4.8</b>	<b>Produtos secundários _____</b>	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES _____</b>	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS _____</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por soluções sustentáveis e inovadoras para otimização dos processos químicos e o desenvolvimento de produtos atendendo à demanda ambiental exigida atualmente, fazem parte de uma dinâmica constante no âmbito industrial. Óleos vegetais epoxidados são produtos de alto valor agregado que tem uso comercial consolidado e um crescente consumo na indústria de plastificantes, onde estão avançando da esfera de co-estabilizantes e plastificantes secundários para a de principal elemento plastificante em alguns compostos ou de base para a obtenção de outros plastificantes de origem renováveis (KARMALM et al., 2009; SEARS; DARBY, 1982).

A reação de epoxidação fundamenta-se em inúmeras reações exotérmicas ocorrendo juntamente com transferência de massa entre as fases líquidas distintas. Esse tipo de processo objetiva como produto final o óleo vegetal epoxidado, onde as insaturações dos triglicerídeos iniciais são substituídas por anéis oxirânicos (epóxido) através de reação com perácidos orgânicos. É importante saber ainda, que a formação desses perácidos acontece em reação paralela entre um reagente oxidante e um ácido intermediário.

Entre os diversos oxidantes testados para a epoxidação, o peróxido de hidrogênio aparece como um dos mais atraentes por tratar-se de um reagente ambientalmente amigável, devido a reação produzir apenas água como subproduto (BRUTCHEY et al., 2005; KWON et al., 2015; MORLANÉS; NOTESTEIN, 2010; NOYORI; AOKI; SATO, 2003). Na indústria, normalmente, as reações de epoxidação usando peróxido de hidrogênio são realizadas na fase líquida com um reator de batelada ou semi-batelada (AGARWALA; BANDYOPADHYAY, 2008; FAN; WU; TATSUMI, 2008; KWON et al., 2015; SHIN; CHADWICK, 2010).

Buscando a otimização do processo e a obtenção de produtos melhorados, a intensificação da reação de epoxidação torna-se essencial. Chavan e Gogate, (2015) relatam que esta intensificação pode ocorrer através de duas vias: equipamentos ou métodos modificados.

O reator sonoquímico é um dos equipamentos através do qual a intensificação pode ser obtida em diferentes aplicações de processamento

químico. Segundo Kelkar; Gogate; Pandit, (2008) e Stavarache *et al.*, (2007), as cavitações resultantes do ultrassom, melhoram a miscibilidade entre os reagentes e fornecem a energia necessária para a reação, diminuindo o tempo reacional, aumentando as taxas de rendimento em epóxidos e seletividade e dispensando o uso de maiores quantidades de reagentes.

Além do processamento, a indústria precisa levar em consideração a escolha da matéria prima, abrindo margem para insumos provindos de fontes renováveis e de origem vegetal. Neste cenário, este trabalho visa estudar a intensificação da reação de epoxidação do óleo de tungue, uma oleaginosa que oferece vantagens como não competir com a indústria alimentícia e apresentar custo de produção por hectare inferior ao da soja, que é o óleo vegetal mais utilizado nesse tipo de processamento, além de possuir maior potencial para a aplicação sugerida devido ao seu percentual de insaturações.

Assim, esta dissertação propõe uma avaliação experimental com os seguintes objetivos: 1) Análise da viabilidade da utilização do óleo de tungue para atingir níveis satisfatórios de epoxidação; 2) Otimização das condições operacionais para produção de epóxidos de óleo de tungue; 3) Avaliação da eficiência do uso de reatores sonoquímicos na reação de epoxidação; 4) Estudo das reações secundárias e consequente formação de subprodutos; Esses objetivos se desenvolvem a partir de informações que estão distribuídas ao longo desta dissertação, através de observações, conceitos e discussões.



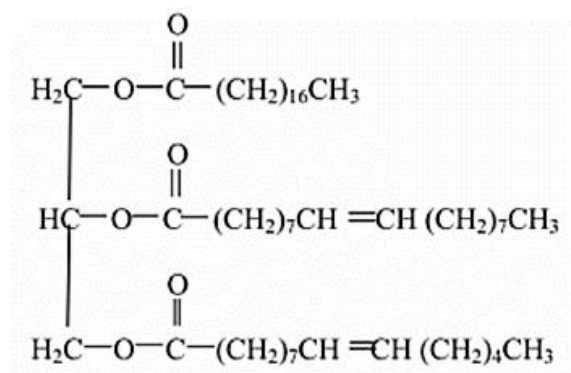
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óleos vegetais

As normas ambientais estão cada vez mais rigorosas em virtude de minimizar os danos ao meio ambiente. Uma alternativa útil na redução desse problema tem sido o uso de produtos à base de óleos vegetais, pois eles são conhecidos por serem sustentáveis e biodegradáveis em condições apropriadas (NARINE; KONG, 2005). Eles são também um excelente material de partida para obtenção de biopolímeros, pois contém em sua estrutura, insaturações substanciais que possibilitam várias modificações estruturais como a formação de epóxidos (NUNES; MARTINELLI; PEDROSO, 2008).

Os óleos vegetais são predominantemente formados por moléculas de triglicerídeos que também são conhecidas pelo nome de triacilglicerol (TAG). No óleo vegetal, a molécula de glicerol é ligada às três cadeias de ácidos graxos, podendo estas serem compostas por ácidos graxos saturados e insaturados (SAURABH et al., 2011). A Figura 1 mostra a estrutura molecular genérica de um triglicerídeo.

Figura 1– Estrutura molecular genérica de um triglicerídeo.



Fonte: Dinda, *et al.* (2008) e Wallace (1978).

A estrutura dos triacilgliceróis apresenta diferentes resíduos de ácidos graxos que variam em termos de comprimento, entre 14 e 22 carbonos, e funcionalidades químicas, contendo principalmente cadeias alifáticas lineares saturadas e insaturadas e, em poucas exceções, podem conter grupos

funcionais como hidroxila, carboxila e epoxídico (HERNÁNDEZ, 2015; RAQUEZ et al., 2010; SENIHA GÜNER; YAĞCI; TUNCER ERCIYES, 2006).

As propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais dependem da sua distribuição de ácidos graxos. Os números de suas duplas ligações, bem como suas posições dentro da cadeia, afetam fortemente as propriedades do óleo (BELGACEM; GANDINI, 2008). Existem alguns ácidos graxos que são menos comuns e que diferem dos ácidos graxos encontrados na natureza, por apresentarem diferenças estruturais significativas. Como exemplo pode ser citado o ácido graxo - ácido  $\alpha$ -eleosteárico, principal constituinte do óleo de tungue (*Aleurites fordii*), substância muito procurada pela indústria de tintas e vernizes (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

A Tabela 1 apresenta características dos principais óleos vegetais, alimentares ou não, em comparação ao tungue. Nesta tabela a unidade “kg/ha” aponta qual o peso de óleo produzido por hectare de área plantada e a unidade “% óleo” indica a porcentagem de óleo obtida em cada semente.

Tabela 1 – Características das principais culturas em comparação ao Tungue.

<b>Planta</b>	<b>Kg/ha</b>	<b>% óleo</b>	<b>Mercado</b>	<b>Cultivo</b>
Tungue	1240	30-40	Restrito	Incipiente no Brasil
Girassol	550	44	Mundial	Intensivo no mundo
Soja	450	20	Mundial	Intensivo no mundo
Mamona	450	48	Restrito	Restrita no Brasil
Algodão	315	15	Restrito	Intensivo no mundo

Fonte: Soares (2015) *apud* Cortês (2011).

Deste modo, é possível afirmar que a grande área cultivável brasileira propicia o plantio e cultivo de outras culturas não alimentares, incentivando assim os estudos sobre essa área. Dentro deste contexto, o óleo de tungue se enquadra como uma alternativa renovável e com grande variedade de aplicações industriais.

## 2.2 Tungue

O tungue é uma planta da família das Euforbiáceas e do gênero *Vernicia*, o qual é o nome botânico de um tipo de arbusto ou árvore que fornece óleos vegetais com propriedades secantes (GOOCH, 2011).

Os óleos secativos são obtidos na natureza e seus principais constituintes, os triacilgliceróis, são ésteres de ácidos graxos saturados com 12, 14, 16 ou 18 átomos de e ácidos graxos polinsaturados com 18 carbonos apresentando 1, 2 ou 3 ligações duplas (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000). O poder secante desses óleos está diretamente ligado às insaturações (GALVÃO et al., 2008) e a sua principal característica é a alta capacidade de formar filmes com ótimas propriedades óticas e mecânicas (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000).

O óleo de tungue é obtido especificadamente a partir de três espécies de planta: *Vernicia fordii*, *Vernicia montana* e *Vernicia cordata* (GOOCH, 2011). É possível encontrar na literatura classificação botânica considerando as três espécies descritas com o gênero *Aleurites*, sendo considerados sinônimos (ITIS, 2011). A Figura 2 exibe fotografias dos componentes da árvore do tungue.

Figura 2 – Fotografias dos componentes da árvore do tungue: a) Planta; b) Flor; c) Folhas; d) Frutos verdes; e) Frutos em estado de maturação; e f) Sementes da espécie *Aleurites fordii*.



Fonte: Lazzari e Baldasso (2016).

Estas espécies são cultivadas com a finalidade de produzir sementes e destas sementes se extrai, via prensagem ou com o uso de solventes, um óleo chamado "óleo de tungue", internacionalmente conhecido como "*Tung oil*" ou "*Wood oil*" (óleo de madeira) (GRUSZYNSKI, 2002). O óleo de tungue tem como principal característica seu poder secativo, pelo qual é um dos produtos preliminares principais usados na indústria da laca, tendo muitas aplicações industriais, tais como: na manufatura dos vernizes, das resinas, do couro artificial, sendo aplicado nas pinturas artísticas, nas tintas industriais, na proteção da madeira, usado também para revestir recipiente para o alimento, as bebidas, e para os fios elétricos e outras superfícies metálicas como: no rádio, no radar, e na tecnologia do telefone, entre muitos outros (AZAM; WARIS; NAHAR, 2005).

Além de tratar-se de uma matéria vegetal que não compete com a parte alimentícia da indústria, dentre as diversas aplicações, o tungue surge como uma alternativa para a produção de materiais que exigem maior resistência térmica e mecânica, como por exemplo as resinas poliméricas, fazendo-se necessário o entendimento das reações que para isso devem ocorrer. Assim, nos posteriores sub-tópicos serão abordadas informações a respeito das propriedades do óleo de tungue e suas respectivas características reacionais.

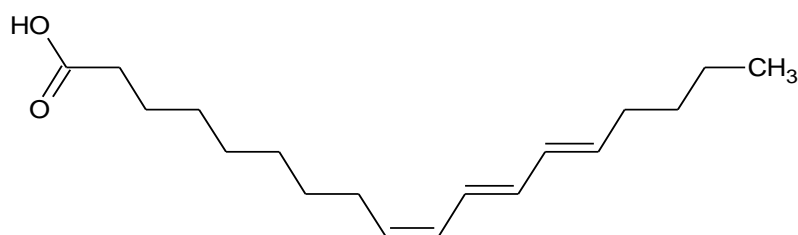
### **2.2.1 Origem e características gerais**

O tungue é uma árvore originária da Ásia, tendo sua predominância na China. Hoje, ele é produzido em diversos países, particularmente, na América do Sul, nos Estados Unidos e na África (GOLFETTO et al., 2011).

No Brasil, a sua produção é concentrada no Rio Grande do Sul (RS) e em torno da espécie *Aleurites fordii* que, segundo Duke, (1983), tem um teor de óleo na amêndoa que pode chegar a 63% de seu peso, sendo tal característica variável em função de diversos parâmetros do processo de plantio e cultivo.

O óleo de tungue distingue-se de outros óleos vegetais pelo elevado teor de ácido  $\alpha$ -eleosteárico presente. Este ácido graxo possui uma cadeia poliinsaturada com três duplas ligações conjugadas nos carbonos 9, 11 e 13 (BOCKISCH, 1998; GOOCH, 2011), como ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Ácido  $\alpha$ -eleosteárico.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os teores de óleo na semente podem variar entre 30 e 40%, sendo esse composto por 75- 80% de ácido  $\alpha$ -eleosteárico, 15% oleico, 4% palmítico e 1% ácido esteárico. Taninos, fitoesteróis e uma saponina tóxica também são encontrados (NIEDERSBERG, 2012).

### **2.2.2 Outros estudos com o tungue**

O óleo de tungue foi observado como um agente reparador autônomo para auto regeneração de revestimentos em epóxi por Samadzadeh *et al.*, (2011), e foi constatado que, na área da peça que foi encapsulada com óleo de tungue ocorreu uma polimerização que auxiliou na reparação, obtendo assim resultados animadores quanto a capacidade secativa do óleo de tungue.

Um derivado de óleo de tungue, éster dimetílico de ácido dicarboxílico epoxidado, foi preparado com sucesso e usado como plastificante primário verde e estabilizador térmico auxiliar de alta eficiência por Li *et al.*, (2017) e a aplicação de C21-DAE epoxidado como plastificante primário biológico para poli (cloreto de vinilo) melhorou significativamente a estabilidade térmica do PVC. Os autores concluíram que o óleo de tungue epoxidado - C21-DAE tem um bom potencial como plastificante primário de PVC.

Chen *et al.*, (2010) avaliou a viabilidade da produção de biodiesel a partir do óleo de tungue em relação ao rendimento de transesterificação e propriedades de biodiesel. Os autores afirmaram que as propriedades do biodiesel de óleo de tungue podem ser melhoradas pela mistura com biodiesel de canola e óleo de palma para satisfazer as especificações de biodiesel. Além disso, foram estabelecidas correlações lineares múltiplas entre propriedades de biodiesel e sua composição de éster metílico.

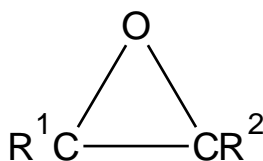
### 2.3 Reação de Epoxidação

Segundo Lligadas *et al.*, (2006), uma das mais importantes reações de funcionalização das ligações duplas dos carbonos é a reação de epoxidação. Trata-se de um passo fundamental tanto em processos na produção industrial de diferentes *commodities*, como na síntese de inúmeros intermediários, produtos químicos finos e farmacêuticos (HERNÁNDEZ, 2015; OYAMA, 2008).

A reação de epoxidação é definida por Gregório *et al.*, (2000) como sendo a formação de um éter cíclico de três membros a partir da reação de perácidos com olefinas. Esse anel é chamado de anel oxirânico ou mais usualmente de epóxido.

Epóxidos são versáteis intermediários em síntese orgânica que devido a polaridade e a tensão do formato de anel com três membros (dois carbonos e um oxigênio) como é evidenciado na Figura 4, são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, com agentes redutores e alguns agentes oxidantes. (HOLLEBEN; SCHUCH, 1997).

Figura 4 – Epóxido/Anel oxirano.



Fonte: Elaborado pela autora.

As substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio numa ligação dupla carbono-carbono para formar um epóxido são chamadas de reagentes epoxidantes (ALLAIN *et al.*, 1993; HOLLEBEN; SCHUCH, 1997). O reagente epoxidante mais utilizado tem sido o peróxido de hidrogênio que, em presença de um ácido carboxílico, se torna um perácido orgânico (GRIECO *et al.*, 1977; HOLLEBEN; SCHUCH, 1997).

### **2.3.1 Epoxidação de óleos vegetais**

Nos últimos anos, o uso de óleo vegetal nas indústrias tem recebido grande interesse. Além de tratar-se de uma fonte renovável, suas duplas ligações são usadas como locais reativos na estrutura molecular, permitindo assim que estes sejam funcionalizados por epoxidação e tornando o uso de óleo vegetal epoxidado mais comum.

Os óleos epoxidados são utilizados como plastificantes e estabilizantes para resinas de cloreto de polivinila (PVC), por exemplo. Além disso, devido à alta reatividade do anel oxirano, os epóxidos também atuam como matéria-prima para uma variedade de produtos químicos, como álcoois, glicóis, alcanolaminas, compostos carbonílicos, compostos olefínicos e polímeros como poliésteres, poliuretanos e resinas epoxídicas (GOUD *et al.*, 2007).

Os óleos vegetais apresentam baixo custo de produção e processamento, e constituem uma alternativa atrativa e sustentável na produção de materiais poliméricos e resinas que poderiam substituir parcialmente e, em certo grau, totalmente, os tradicionais polímeros à base de petróleo (HERNÁNDEZ, 2015; SHARMA; KUNDU, 2006).

Na literatura, Saurabh *et al.*, (2011) diz que os métodos estabelecidos de epoxidação são: Epoxidação pelo método convencional (*in situ*), epoxidação usando resina ácida de troca iônica (AIER), epoxidação usando enzimas e epoxidação usando catalisador de metal, porém, a epoxidação *in situ* de óleo vegetal é o método mais conveniente e economicamente viável.

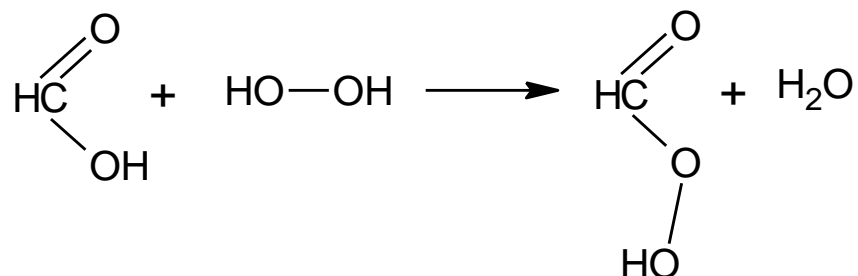
### **2.3.2 Descrição das reações principais**

A epoxidação *in situ* fazendo uso de peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio e ácido fórmico ou acético como o transportador de peroxigênio (LATOURETTE *et al.*, 1960), tem ganhado importância comercial.

A reação de epoxidação do óleo de tungue se dá em duas etapas que ocorrem simultaneamente. A primeira é a reação de formação do perácido orgânico, que usualmente ocorre entre o peróxido de hidrogênio e ácido fórmico

ou acético, formando ácido perfórmico ou ácido peracético. A Figura 5 mostra a formação do ácido perfórmico.

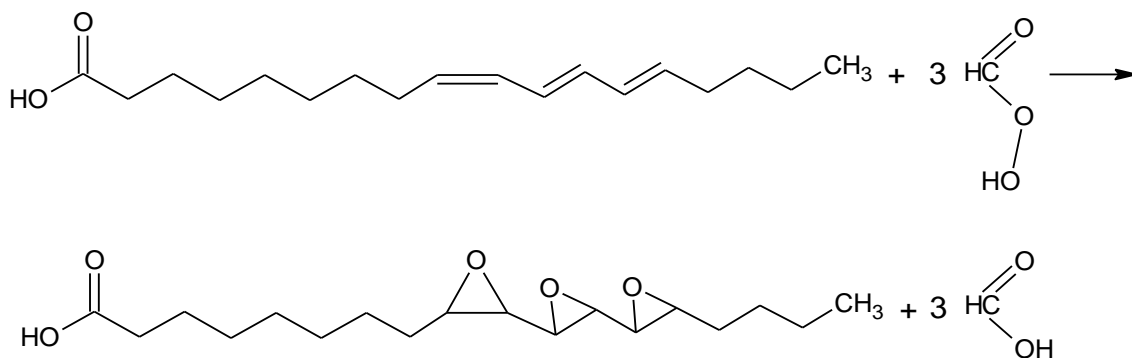
Figura 5 – Reação de formação do ácido perfórmico.



Fonte: Elaborado pela autora.

A segunda etapa consiste na reação entre o perácido e o óleo de tungue e é a reação onde ocorre a formação dos grupos epóxidos. A Figura 6 representa de maneira genérica, no que diz respeito a quantidade de moléculas, essa reação.

Figura 6 – Reação de formação dos anéis oxirânicos.



Fonte: Elaborado pela autora.

É importante considerar também que consecutivamente à reação principal (formação do anel oxirano por reação de ligações duplas insaturadas da cadeia de hidrocarbonetos do óleo de tungue com o perácido), ocorrem várias outras reações deletérias. O uso dos dois ácidos em questão implica em perdas no processo em consequência da abertura do anel de oxirano e devem ser minimizados (CAMPANELLA; BALTANÁS, 2005a).



## **2.4 Ultrassom**

O Ultrassom é definido por Mason e Lorimer, (2002) como uma onda mecânica que se propaga no intervalo de frequência de 20 kHz a um limite superior que não é precisamente definido, mas é bem aceito como sendo 5MHz para os gases e 500 MHz para líquidos e sólidos.

Atualmente, a geração de ondas ultrassônicas é obtida pelo uso de transdutores ultrassônicos. Esses transdutores são feitos de materiais piezoelétricos, que geram as ondas variando suas dimensões quando sujeitos a um potencial elétrico alternando com uma frequência em um determinado valor, produzem o chamado efeito piezoelétrico (SCHNEIDER, 2005).

Mason e Lorimer, (2002) e Santos, (2009) afirmam que a utilização do ultrassom em uma ampla faixa de frequência pode ser dividida em duas áreas:

A primeira atua com ondas de altas frequências e baixa amplitude e trata dos efeitos físicos das ondas no meio, geralmente é chamada de “ultrassom de alta frequência” ou “baixa energia”. Usualmente, as ondas de alta frequência são usadas para medir a velocidade e coeficiente de absorção das ondas no meio no intervalo de 1 a 10 MHz. Essas medidas são informações que podem ser utilizadas em análises químicas e em diagnósticos de imagem para medicina.

A segunda grande área envolve as ondas de alta energia (baixa frequência) e encontra-se na faixa de 20 a 100 kHz. É utilizado em soldas plásticas, limpeza e, mais recentemente, na sonoquímica. O intervalo de uso sonoquímico foi estendido para 2 MHz com a elaboração de equipamentos capazes de gerar cavitação dentro de sistemas líquidos em altas frequências.

### **2.4.1 Cavitação e a sonoquímica**

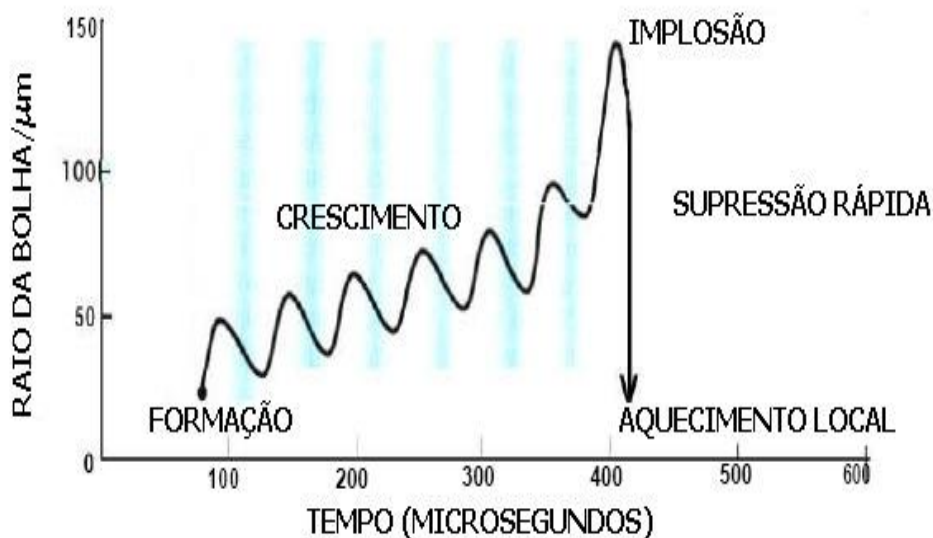
O fenômeno da cavitação foi descoberto no final do século XIX, em estudos sobre a causa dos danos produzidos pela erosão nas superfícies metálicas dos propulsores dos barcos. No entanto, somente nos anos 80 um equipamento de ultrassom moderno chegou a ser uma ferramenta de laboratório amplamente difundida e relativamente barata, permitindo assim, a realização da sonoquímica de forma controlada e eficaz (LUPACCHINI et al., 2017).

A sonoquímica consiste no desenvolvimento de reações químicas via ultrassom e acontece a partir da ativação dessas reações em consequência de um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir microbolhas de vapor e gases em um líquido, denominado cavitação. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão e expansão, que gera as bolhas de cavitação (SCHNEIDER, 2005).

Flint e Suslick, (1991) e Suslick, Hammerton e Cline, (1986) relataram que, na fase de descompressão de uma onda ultrassônica, as moléculas de um líquido podem ser submetidas a forças fortes o suficiente para desequilibrar as interações de Van Der Waals e, separá-las umas das outras localmente. Quando isso acontece, são formadas no interior algumas cavidades muito pequenas que tendem a se expandir até que a pressão seja suficientemente baixa para sustentar o seu crescimento. Nesta etapa, qualquer componente da mistura reacional pode evaporar no vácuo e diminuir a pressão negativa entre o interior da cavidade e o líquido que a envolve. Depois de alguns ciclos de compressão e descompressão, a cavidade pode ser conservada por vapores e se transformar em uma bolha com tempo de vida suficiente para alcançar dimensões macroscópicas, ou implodir violentamente gerando pontos quentes com pressões e temperaturas extremas de aproximadamente 1000 atm e 5000 K.

Devido a este fenômeno muito peculiar, a cavitação, é capaz de fornecer rapidamente as energias de ativação necessárias para iniciar reações químicas, preservando as condições médias da mistura relativamente leve. (LUPACCHINI *et al.*, 2017). O esquema de formação e implosão de bolhas é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Crescimento e implosão de uma bolha num líquido irradiado com ultrassom.



Fonte: Santos (2009) e Suslick (1989).

Na visão de Gong e Hart (1998), a intensidade e a reatividade das reações químicas associada às ondas sônicas de alta potência são regidas pelos seguintes parâmetros: amplitude e frequência de ultrassom, temperatura, tensão superficial, pressão de vapor, teor de gases em solução e geometria dos transdutores ultrassônicos.

Comparado aos métodos convencionais de ativação, como por exemplo, térmicos, fotoquímica, microondas e etc., segundo Baig e Varma (2012); Cravotto e Cintas (2012); Lupacchini *et al.* (2017) e Suslick (2014) a sonoquímica, assim como a mecanoquímica, proporciona condições diferenciadas de reação também através da ativação térmica. No nível molecular, Bang e Suslick (2010) e Suslick (2014), afirmam que não há interação direta entre espécies químicas e ultra-som, devido a dimensão molecular ser muito pequena se comparada ao comprimento de onda acústico. Eles dizem ainda que a energia cinética que promove a reação química é produzida pela cavitação acústica, responsável pelos perfis de alta pressão, alta energia e alta temperatura, localmente supridos às moléculas por um tempo muito curto.

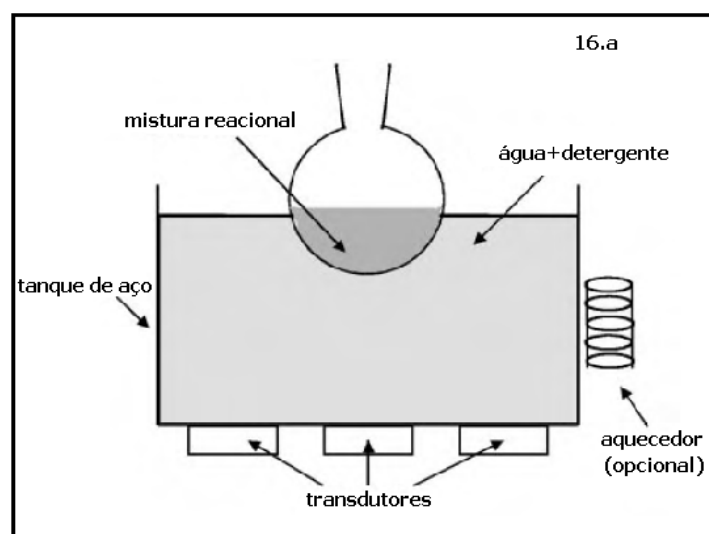
### 2.4.2 Dispositivos geradores de ultrassom

O ultrassom exerce um importante papel nas indústrias, onde é usado por exemplo para solda de plásticos, limpeza de materiais, preparação de emulsão e suspensão e desgaseificação de solventes. Além disso, tem amplo emprego em sínteses orgânicas, aumentando o rendimento, diminuindo o tempo de reação e aumentando a pureza do produto (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000).

A geração de ondas ultrassônicas é obtida através do uso de materiais piezoelétricos sujeitos a um potencial elétrico, no entanto, a transmissão dessas oscilações mecânicas para a mistura reacional pode ser projetada, mais comumente, em dois layouts diferentes: ponteira (ou sonda) ultrassônica e banho ultrassônico:

Segundo Lupacchini, et al. (2017) e Schneider (2005) nos banhos de sonicação, que também são chamados banhos de limpeza, os reagentes são simplesmente misturados e o frasco reacional suspenso no banho, numa posição que permita agitação do frasco em consequência da transmissão das ondas acústicas, que é feita de um ou múltiplos chifres metálicos para o volume de água no qual o vaso reacional é imerso, evitando assim o contato entre a mistura reacional e qualquer parte do equipamento ultrassônico. Esse tipo de sistema é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Sistema de banho ultrassônico.

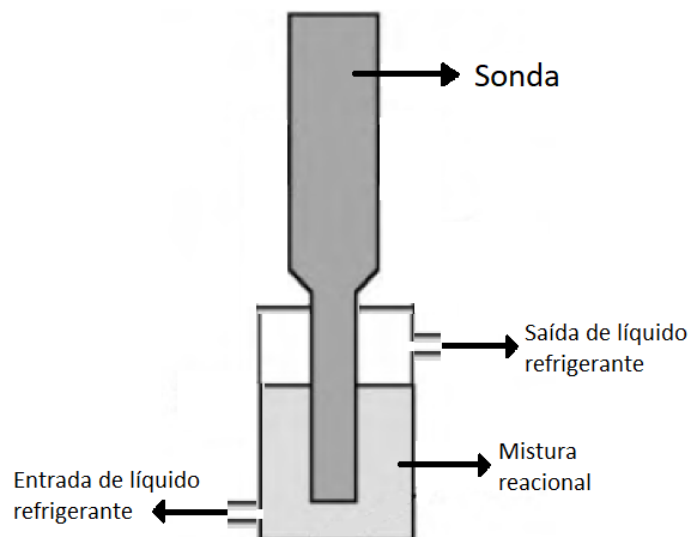


Fonte: Mason e Lorimer (2002) e Santos (2009).

Embora seja possível atingir somente uma intensidade de ultrassom menor, os banhos são úteis quando a perda e/ou contaminação de amostras devem ser evitadas, bem como na sonicação de várias amostras simultaneamente. A maioria dos banhos de limpeza opera perto de 40 kHz, mas também há algumas que alcançam entre centenas de kHz até poucos MHz (LUPACCHINI *et al.*, 2017). Entretanto, deve ser notado que há diversas possíveis desvantagens no uso do banho de limpeza, limitando sua aplicabilidade em geral. Estas restrições têm contribuído para o desenvolvimento da “sonda” de ultrassom (LOW; LEY, 1989).

Ponteiras de sonicação são definidas por Lupacchini, *et al.* (2017) como hastes de liga de titânio ligadas ao gerador de ultrassom e submersas diretamente na mistura reacional, evitando o contato direto entre o vaso de reação e a ponteira, mantendo um espaço mínimo entre elas (zona morta). A maioria das sondas de alta intensidade opera entre 20 e 40 kHz, permitindo assim a variação da cavitação entre de dezenas de Hz a dezenas de MHz. Contudo, a viscosidade intrínseca de alguns líquidos impede a cavitação acima desse regime de frequência. A Figura 9 mostra o esquema de sonda.

Figura 9 – Sistema de uma sonda de ultrassom de imersão direta.



Fonte: Adaptado de Mason e Lorimer (2002).

Os banhos de limpeza apresentam intensidade insuficiente para a maioria das aplicações, além de apresentar baixa reprodutibilidade devido à sua

geometria contestável, com a potência e a frequência variando com o transdutor utilizado. Bem mais recomendado é o equipamento de sonda ultrassônica, pois este consegue fornecer maior quantidade de energia ultrassônica, que está diretamente vinculada com a magnitude da vibração da ponteira. A possibilidade de controlar a entrada de energia para o transdutor, permitindo programar parâmetros como pulso, amplitude e monitorar o aumento da temperatura ao longo do tempo de reação, endossa a este sistema alta reprodutibilidade. Porém, a reprodutibilidade de uma reação conduzida via sonoquímica também é resultante de frequência e aparelho pois o número de bolhas derivadas da cavitação é determinado pela presença de ondas estacionárias e pelo volume do reator onde as bolhas estão sendo formadas (LUPACCHINI *et al.*, 2017). Na Tabela 2 os dois tipos de sistemas são comparados quanto as vantagens e desvantagens apresentadas por cada um.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do banho ultrassônico e ponteira ultrassônica

<b>Banho Ultrassônico</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipamento ultra-sônico mais amplamente disponível.</li> <li>• Boa distribuição de energia através das paredes do vaso de reação.</li> <li>• Não necessita de uma adaptação especial para reação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intensidade reduzida se comparado a ponteira ultra-sônica.</li> <li>• Frequência fixa.</li> <li>• Controle de temperatura ausente ou, quando existir de baixa acurácia.</li> <li>• A posição do vaso de reação em banhos afeta a intensidade de sonicação.</li> </ul>
<b>Ponteira Ultrassônica</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• A ponteira pode suportar altas intensidades de ultra-som (10-1000 W cm<sup>-2</sup>).</li> <li>• A intensidade pode ser controlada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Frequência fixa.</li> <li>• Dificuldade no controle da temperatura.</li> <li>• Pode ocorrer erosão conduzindo à contaminação por partículas metálicas.</li> </ul>

Fonte: Mason, (2002) e Santos, (2009).

Sabendo que as características físicas do meio determinam a entrada de energia ultrassônica no sistema, é fundamental um controle preciso da temperatura para manter a cavitação ideal. Diversas soluções podem ser adotadas, dentre elas: vasos incorporados a um sistema de resfriamento tal como uma camisa de água ou o uso de pulsos de radiação para dissipar a energia, enquanto a temperatura é monitorada continuamente. Tendo em conta que as características físicas do meio determinam a entrada de energia ultrassônica no sistema químico, um controle preciso da temperatura é fundamental para manter a cavitação ideal. Diversas soluções podem ser adotadas, dentre elas: vasos incorporados a um sistema de resfriamento tal como uma camisa de água ou o uso de pulsos de radiação para dissipar a energia, enquanto a temperatura é monitorada continuamente (LUPACCHINI *et al.*, 2017).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em duplicata com reagentes e equipamentos do laboratório do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos – NADP/UFC.

#### 3.1 Materiais

Nos experimentos foram utilizados óleo de tungue, ácido acético glacial (Grau AR), ácido fórmico (85%) e peróxido de hidrogênio aquoso (30%). Sendo o óleo de tungue adquirido da Indústria Campestre – São Paulo e os demais obtidos da Synth-Diadema / SP - Brasil. Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos do fornecedor.

#### 3.2 Configuração experimental

##### 3.2.1 Reatores ultrassônicos

Os reatores sonoquímicos utilizados no presente trabalho foram ultrassom de sonda da marca UNIQUE, modelo DES500 e o banho ultrassônico da marca ECO-SONICS modelo Q3.0L.

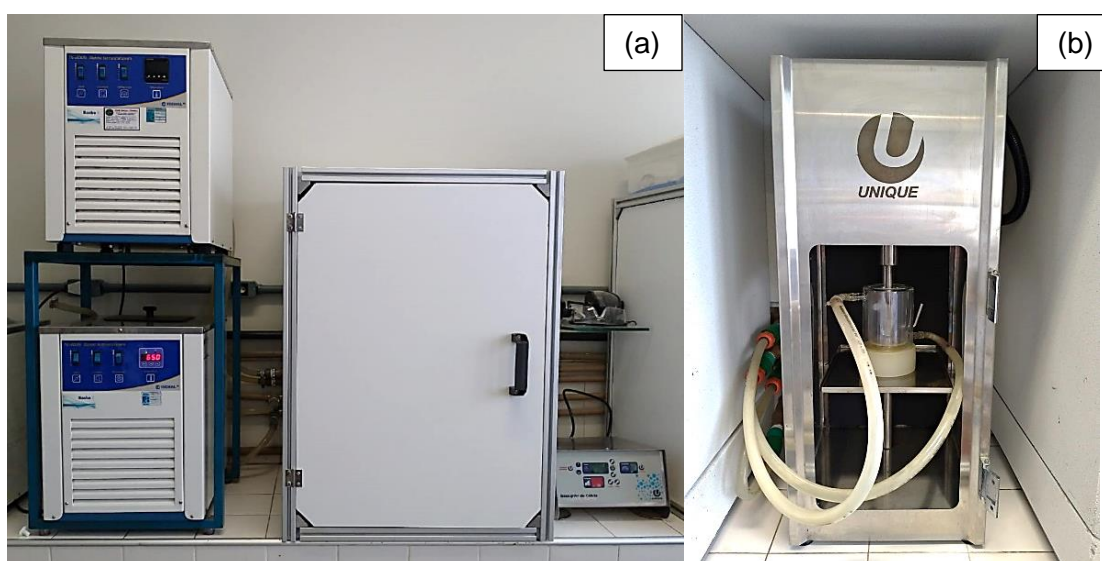
O sistema experimental utilizado nos testes com o reator de sonda ultrassônica, compreendeu um elemento de ultrassom tipo sonda (Desruptor de Célula Ultrassônico) com frequência de 19 kHz e potência de 500 Watts, munido com transdutor piezoelétrico com diâmetro de ponta de 1,3 cm. A ponteira ultrassônica foi imersa em um reator de vidro encamisado (250 mL), e ao conjunto, acoplado um termômetro, esse sistema pode ser verificado na Figura 10, item (b). Um banho termostático, de marca Tecnal e modelo TE2005, foi conectado ao reator encamisado para controlar a temperatura reacional. Essa configuração dos experimentos com sonda ultrassônica é mostrada na Figura 10, item (a).

A outra configuração de reator sonoquímico utilizada no trabalho foi o banho ultrassônico e consistiu em uma unidade do equipamento com capacidade para 3000 mL, que funciona a uma frequência de  $25 \pm 2$  kHz, potência nominal



110 Watts RMS e conta com 20 cm x 12 cm x 6 cm (L x B x H) de área útil (cesto), além de ser provido com transdutores piezoelétricos na parte inferior. Um reator de vidro de 400 mL foi acoplado ao equipamento e implementado com um termômetro suspenso por um gancho. A Figura 11 mostra o banho ultrassônico utilizado nos experimentos.

Figura 10 – Aparato experimental utilizado para experimento com ultrassom de sonda: Banho termostatzado acoplado ao reator/sistema de sonda ultrassônica em (a) e sistema de sonda ultrassônica em (b).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11 – Banho ultrassônico utilizado nos experimentos.



Fonte: Elaborado pela autora.

### **3.2.2 Reator químico com agitação mecânica**

O sistema com reator químico consistiu em um reator encamisado de vidro (MA502/D- Marconi Equipamentos) com capacidade para 1000 mL, equipado com um sistema automático de agitação mecânica (hélice com 4 pás) por corrente contínua com variador eletrônico de velocidade até 600 rpm. Acoplado a este sistema, dois termopares monitoraram as temperaturas da mistura de reação e do banho de resfriamento. Os experimentos foram conduzidos à 30°C.

## **3.3 Procedimento experimental**

### **3.3.1 Comentários iniciais**

As condições reacionais foram determinadas com base em estudos preliminares de reações de epoxidação, para adaptar à metodologia proposta.

Campanella e Baltanás (2005) constataram que, na reação de epoxidação do óleo de soja, a concentração excessiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não teve efeito positivo, pois acarreta na abertura dos anéis oxirânicos. Além disso, De Quadros Jr. e Giudici (2016) observaram em seus estudos influência também do meio ácido nesse processo de quebra do anel epóxido. Assim, com base nestes estudos e sabendo que o óleo de tungue possui um maior percentual de duplas ligações do que o óleo de soja, a razão molar de C=C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido adotada para o experimento padrão foi 1:0,9:0,3.

Foi determinado um experimento como padrão inicial, o qual serviu de base para as variações propostas em todas as etapas e análises. Este experimento está descrito a seguir:

Inicialmente foram adicionados no reator somente o óleo de tungue (129 mL) e o ácido acético (8.9 mL) ou fórmico (5.9 mL). Somente depois, o peróxido de hidrogênio (39,6 mL) foi adicionado por partes a cada 20 minutos, sendo a primeira adição deste, o tempo zero de reação e a última, ao completarem se as duas primeiras horas de experimento. Essa medida foi tomada para evitar a formação de zonas de alta concentração de peróxido de

hidrogênio pois outros trabalhos exprimiram que elas potencializam risco de explosões (CHAVAN; GOGATE, 2015).

Em se falando de epoxidação, trata-se de uma reação altamente exotérmica ( $\Delta H = -230,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  para cada dupla ligação) (SANTACESARIA et al., 2011), além disso, Vianello; Salzano e Maschio (2015), em seu estudo sobre os parâmetros de segurança e cinética de decomposição preliminar de ácidos organo-peróxi em fase aquosa, afirma o controle de temperatura como ferramenta à minimizar este problema. Sendo assim, por tratar-se de uma reação exotérmica e devido às propriedades intrínsecas dos ácidos, como a temperatura de reação por exemplo, o banho foi configurado de forma a remover o calor de reação e manter a temperatura da mistura reacional em 43°C.

De modo a eliminar quaisquer resistências à transferência de massa prevalentes no sistema, durante todo o experimento com ultrassom de sonda foram aplicados pulsos de ultrassom com 5 minutos de duração e intervalo de 15 minutos entre eles. Esses equipamentos não podem ser utilizados de modo contínuo devido ao aquecimento excessivo do material piezoelétrico, desta maneira, as pausas foram programadas a fim de promover o seu resfriamento.

No decorrer dos experimentos, sempre antes dos pulsos de ultrassom, foram sendo coletadas alíquotas (2 mL) em tempos pré-definidos para cada uma das etapas avaliadas. Além disso, o tempo reacional foi definido em 180 minutos, com base em estudos anteriores que ilustraram claramente a utilidade dos reatores sonoquímicos para a intensificação da reação de epoxidação do óleo de soja, reduzindo o tempo reacional das reações em relação ao método convencional utilizado nas indústrias e atingindo níveis de rendimento semelhantes (CHAVAN; PATWARDHAN; GOGATE, 2012).

### **3.3.2 Avaliação da potência de ultrassom sob as reações.**

Para avaliar o efeito da potência de ultrassom sob as reações entre o óleo de tungue e o ácido peroxiacético/perfórmico, foram conduzidos experimentos nas condições determinadas como padrão inicial (Descrita no tópico 3.3.1) utilizando o ultrassom de sonda com diferentes potências em diferentes experimentos.

As potências utilizadas nos experimentos para análise do seu efeito nas reações variaram entre 275 e 500 Watts.

Este conjunto de experimentos também permitiu analisar qual entre os ácidos, acético ou fórmico, torna melhor o processo para este sistema em termos de rendimento em anéis epóxido.

### **3.3.3 Efeito do volume de ácido na reação de epoxidação sob influência do ultrassom de sonda**

Tendo em vista que, na ausência de catalisador, o ácido acético apresenta maior estabilidade do que o fórmico em relação a decomposição, nesta etapa, a epoxidação do óleo de tungue foi realizada utilizando peróxido de hidrogênio e ácido acético. Esse fato será comentado posteriormente no decorrer do trabalho.

Sendo assim, com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de ácido acético na reação, foram realizados experimentos como descrito no tópico 3.3.1, aumentando o volume de ácido em 25%, sob influência do ultrassom de sonda com 425 W de potência. Também foram feitos experimentos na ausência de ácido com o intuito de demonstrar a sua atuação na reação de epoxidação do óleo de tungue sob influência de ultrassom. A variação da quantidade de ácido é exibida na Tabela 3:

Tabela 3 – Variação da proporção molar entre insaturações e ácido acético utilizado nos experimentos.

	Proporções (mol)	Potência (W)
C=C/CH <sub>3</sub> COOH	1:0	425
C=C/CH <sub>3</sub> COOH	1:0,3	425
C=C/CH <sub>3</sub> COOH	1:0,4	425

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.3.4 Estudo da influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na reação

Nesta etapa estudou-se o efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na reação de epoxidação. Como sugerido por Vianello *et al.*, (2017), o peróxido de hidrogênio escolhido foi a 30% em vez do comumente utilizado a 60% e esta medida foi tomada com o objetivo de reduzir o risco de explosão e corrosão.

Foram feitos experimentos de acordo com as condições expressas no tópico 3.3.1, exceto pelo volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado, que variou com o objetivo de avaliar a influência deste na reação de epoxidação. As proporções molares entre as insaturações e o peróxido de hidrogênio utilizadas nos experimentos variaram conforme apresentado na Tabela 4:

Tabela 4 – Proporções de C=C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas nos experimentos.

	Proporções (mol)	Potência US (W)
C=C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:0,6	425
C=C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:0,75	425
C=C/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:0,9	425

Fonte: Elaborado pela autora

### 3.3.5 Tipo de tecnologia aplicada

Sabendo que o uso de irradiações ultrassônicas tem sido investigado para a intensificação da reação de epoxidação, foram realizados experimentos para avaliar essa intensificação através do uso de tipos diferentes de mistura/agitação. Estes testes seguiram as condições do experimento padrão inicial descrito no tópico 3.3.1, exceto pelo mecanismo de mistura.

Foram escolhidos três tipos de sistema. Além dos ensaios já realizados no sistema de sonda de ultrassom, foram feitos ensaios num sistema de banho ultrassônico e em um sistema de reator químico com agitação mecânica, como descrito no tópico 3.2.

### 3.3.6 Influência do tempo de sonicação na reação

Para complementar a investigação à cerca da intensificação de reações de epoxidação do óleo de tungue utilizando a abordagem fundamentada em uso de ultrassom, foram realizados experimentos avaliando o efeito do tempo e metodologia do pulso de sonicação.

As condições experimentais seguiram o padrão descrito no tópico 3.3.1, variando as condições dos pulsos de ultrassom, conforme Tabela 5:

Tabela 5 – Metodologia do tempo de sonicação utilizadas nos experimentos.

Metodologia de pulso de ultrassom	Tempo de Sonicação	Duração do experimento	Potência US
Pulsos de ultrassom com 10 minutos de duração e intervalo de 10 minutos entre eles.	30 min	50 min	425 W
Um pulso de ultrassom com 5 minutos de duração e intervalo de 55 minutos seguido de pulsos de 5 minutos de duração com intervalo de 15 entre eles.	35 min	180 min	425 W
Pulsos de ultrassom com 5 minutos de duração e intervalo de 15 minutos entre eles.	45 min	180 min	425 W

Fonte: Elaborado pela autora.

Os intervalos entre os pulsos são necessários para que haja tempo para que o transdutor esfrie. Essa investigação é de grande importância nesse estudo, visto que a comprovação da utilidade de reatores sonoquímicos na intensificação de reações de epoxidação, aumenta a viabilidade de sua entrada para exploração comercial.

### 3.4 Caracterização

Para o acompanhamento do progresso da reação de epoxidação e a caracterização dos produtos obtidos ao longo do trabalho foram empregadas

duas análises com características qualitativas e quantitativas: No espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e no cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-MS).

### 3.4.1 Análise em FTIR

Para o estudo da quantificação das amostras obtidas a partir da reação de epoxidação do óleo de tungue utilizou-se um espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), modelo Cary 630 - Agilent Technologies.

Os espectros de absorvância do IV foram coletados pelo Cary 630 com o comprimento de onda na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras coletadas dos experimentos foram aplicadas diretamente no espectrômetro sem nenhum tratamento prévio.

Os resultados para as conversões calculadas para o óleo de tungue basearam-se na comparação entre os espectros no FTIR do óleo de tungue com os do óleo de tungue epoxidado. A absorvância obtida no espectro em cerca de 840  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao anel epóxido (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011). As vibrações observadas nas análises e os grupos característicos correspondentes estão ilustrados na tabela 6:

Tabela 6 – Bandas analisadas no FTIR para os experimentos de epoxidação.

Banda de absorvância ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
840	Anéis Epóxido
990	Duplas entre carbonos (C=C)
1435	Alcanos (-CH <sub>2</sub> )
3400	Grupos hidroxila

Fonte: Elaborado pela autora.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e o cálculo da conversão total do óleo de tungue na reação de epoxidação foi feito com base nos picos de absorvância equivalentes à conversão das insaturações em relação a estrutura primária do óleo que é constituída de alcanos (-CH<sub>2</sub>), conforme mostra a Equação 1.

$$\text{Conversão total do óleo (\%)} = \Delta \frac{A_{C=C}}{A_{alc}} = 3 \times \left( \frac{\left( \frac{A_{C=C}}{A_{alc}} \right)^{OT} - \left( \frac{A_{C=C}}{A_{alc}} \right)^A}{\left( \frac{A_{C=C}}{A_{alc}} \right)^{OT}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Os sobrescritos OT e A correspondem a “óleo de tungue” e “amostra no tempo t”, respectivamente, e A<sub>C=C</sub> é a absorvância do pico característico para duplas ligações entre carbonos, assim como A<sub>alc</sub> é a absorvância do pico característico para grupos alcanos.

O rendimento em epóxidos foi calculado considerando as bandas de absorvâncias correspondentes à formação do grupo epóxi e feita segundo a Equação 2.

$$\text{Rendimento em epóxidos (\%)} = \Delta \frac{A_{ox}}{A_{alc}} = \left( \frac{\left( \frac{A_{ox}}{A_{alc}} \right)^A - \left( \frac{A_{ox}}{A_{alc}} \right)^{OT}}{\left( \frac{A_{ox}}{A_{alc}} \right)^{MAX} - \left( \frac{A_{ox}}{A_{alc}} \right)^{OT}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde A<sub>ox</sub>: Absorvância do pico característico do grupo epóxi, A<sub>alc</sub>: absorvância do pico correspondente ao agrupamento alcano e os sobrescritos A e OT equivalem a Amostra no tempo t e óleo de tungue, respectivamente.

A diferença entre a conversão total do óleo e o rendimento em epóxidos calculados resulta no rendimento de produtos de secundários, que serão caracterizados em análise por cromatografia gasosa, e é calculado conforme a Equação 3.

$$\text{Rendimento em outros} = \text{Conversão total do óleo} - \text{Rendimento em epóxidos} \quad (3)$$

$$\text{Rendimento em outros} = \Delta \frac{A_{C=C}}{A_{alc}} - \Delta \frac{A_{ox}}{A_{alc}}$$



### **3.4.2 Análise em CG-MS**

Uma amostra de 0,1 mL do produto da reação foi misturada a 2 mL de metanol e deixado a temperatura ambiente por 24 h para reação das cadeias de óleo com o metanol (esterificação lenta). Após a etapa de reação, uma alíquota de 50 µL da mistura esterificada foi adicionada à 1.5 mL de metanol em um vial de cromatografia.

Para a obtenção dos perfis cromatográficos, foi usado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (Thermos modelo ISQ). A separação dos compostos foi realizada em coluna capilar de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, de polietileno glicol (0,25 µm de espessura). Uma alíquota de 1 mL foi injetada no cromatógrafo, tendo hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor e detector eram de 230 e 250°C, respectivamente. O espectrômetro de massa foi ajustado para detecção a 70 eV. A temperatura inicial do forno foi de 50°C por 1 min, subindo para 250°C a uma razão de 5°C/min, e mantido nesta temperatura por 10 min.

A identificação dos principais picos das amostras foi feita com base no banco de dados da biblioteca de espectrometria de massa do NIST.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Comentários iniciais

Neste estudo foram desconsideradas as observações de diferentes cinéticas para os tipos distintos de insaturações (Tabela 7) dos ácidos existentes no óleo de tungue (NIEDESBERG, 2012), visto que o óleo de tungue utilizado apresentava composição constante permitindo considerar a cinética média das reações das diferentes insaturações com os perácidos. Essa questão foi assegurada pelo fato de que foi adquirido uma grande quantidade de óleo de tungue, de um mesmo lote, suficiente para realização de todos os experimentos do presente estudo.

Tabela 7 – Composição do óleo de tungue.

<b>Componente</b>	<b>%</b>
<b>alfa-eleosteárico</b>	75-80
<b>Oleico</b>	15
<b>Palmítico</b>	4
<b>Esteárico</b>	1
<b>Taninos, fitoesteróis e saponina tóxica</b>	0-5

Fonte: Adaptado de Nievesberg (2012).

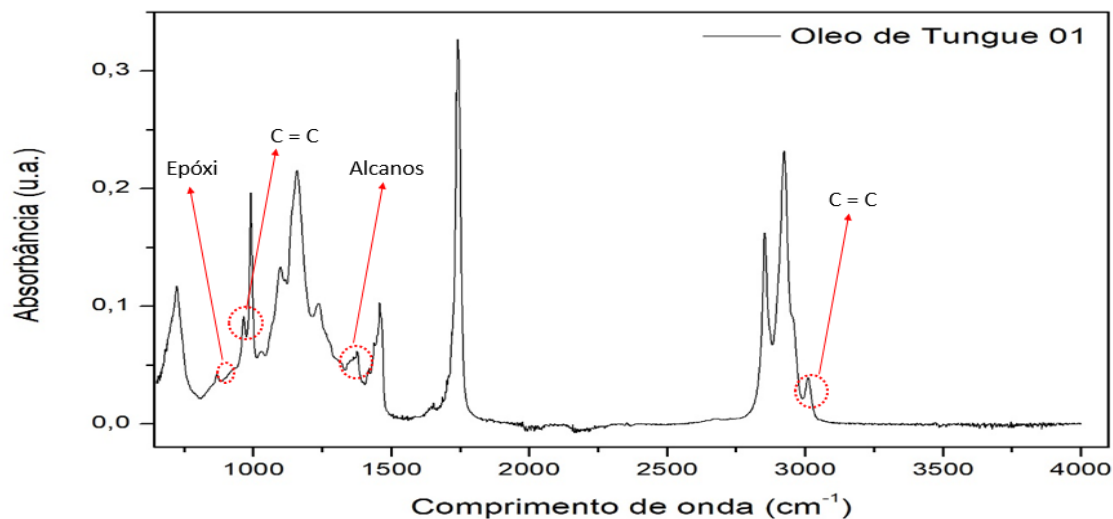
A abordagem da análise de incerteza adotada na discussão, foi a de propagação de considerações do erro e os componentes de incerteza foram calculados a partir de repetições diretas do resultado da medição, como sugerido na metodologia do NIST ( National Institute of Standards and Technology).

### 4.2 Caracterização do óleo de tungue

Como pode ser visto na Figura 12, no espectro de FTIR do óleo de tungue, a absorção nas bandas que representam o grupo epóxi ( $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ ) não

é observada e as bandas  $990\text{ cm}^{-1}$  e  $3010\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações duplas  $\text{C} = \text{C}$ .

Figura 12 – Espectro de FTIR do óleo de tungue puro.



Fonte: Elaborado pela autora.

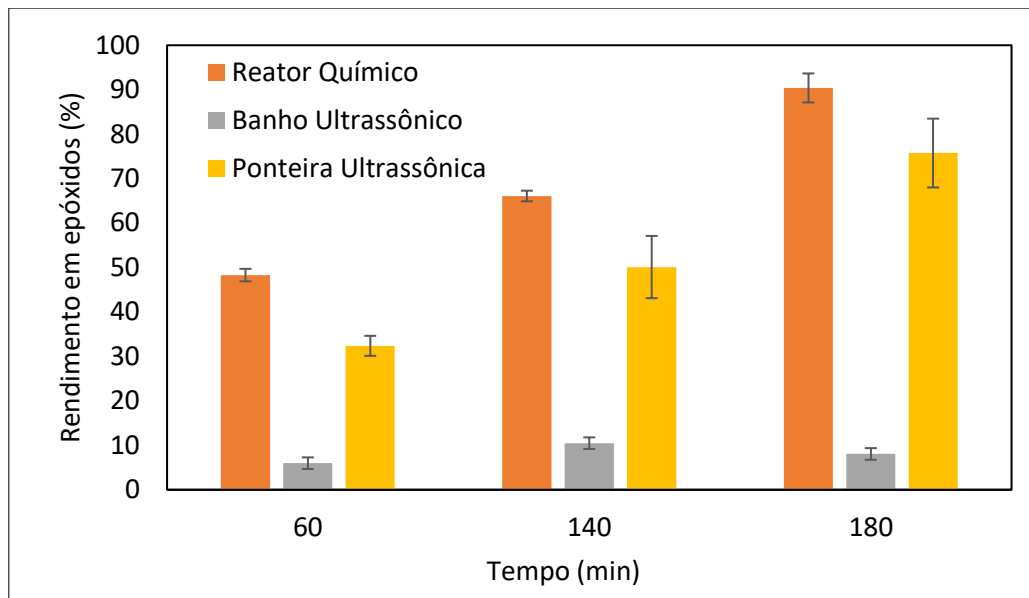
As bandas de absorvância a  $840\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  serviram como base de cálculo para as conversões de epóxidos. Também ficou evidente que a banda de absorvância referente aos alcanos ( $1373\text{-}1461\text{ cm}^{-1}$ ) (SALIMON; SALIH, 2010), é claramente visível nos espectros.

O cálculo do índice de iodo permite a determinação da porcentagem de insaturações presentes no óleo. Esse cálculo foi realizado para amostras de óleo de tungue puro e epoxidado e os valores encontrados foram condizentes ao expresso pela banda de absorvância  $990\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3 Tipo de tecnologia aplicada

Foram realizados diferentes experimentos para avaliação da influência do tipo de mistura na reação. Utilizou-se três tipos de sistemas: ultrassom de ponteira, banho de ultrassom e um sistema em reator químico com agitação mecânica via hélice de 4 pás. A Figura 13 mostra o comparativo do desempenho dos testes com melhores condições dos três experimentos em relação ao rendimento de epóxidos.

Figura 13 – Comparativo do rendimento em epóxidos entre os três tipos de sistema de mistura/tecnologias aplicadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados para os experimentos com a mistura reacional no banho de ultrassom utilizando potência de 25 kHz, foram avaliados e, como pode ser observado nos resultados exibidos na Figura 13, apresentaram baixo desempenho, alcançando valores de rendimento em epóxidos muito pequenos (8,1%) em comparação aos outros tipos de sistema. Foi observada uma diferença de 82,3% a menos para esse tipo de sistema em relação ao do reator químico, indicando esta configuração experimental como insatisfatória para a essa finalidade.

Esse resultado ocorre alinhado ao apresentado na literatura, e decorre da eventualidade de que devido a mistura reacional não estar diretamente exposta às irradiações ultrassônicas, resultando numa transmissão indireta das vibrações do sistema, a mistura tornou-se limitada e conseqüentemente a transferência de massa entre as fases insuficiente, resultando num baixo valor de rendimento em epóxidos.

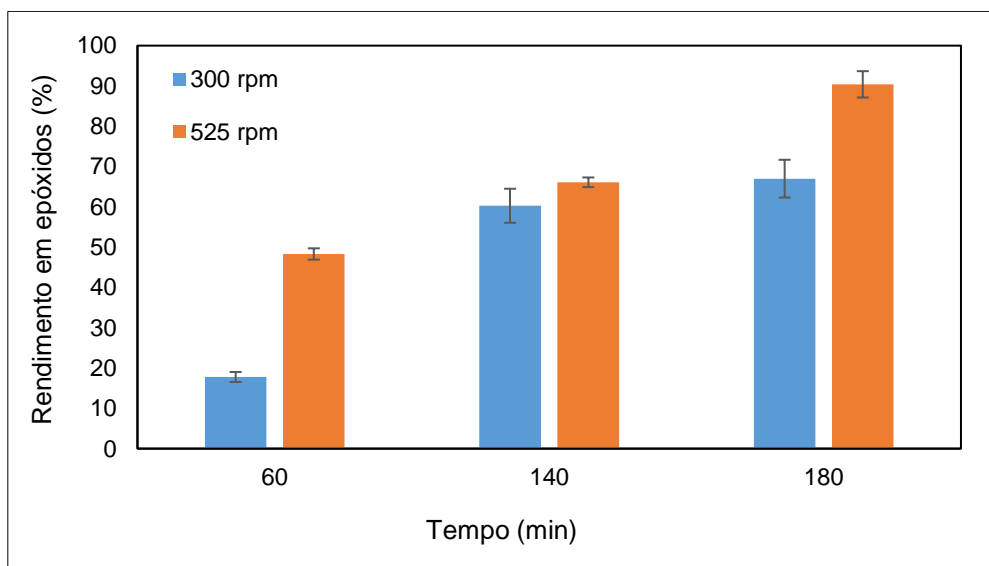
Diferente do relatado na literatura, a Figura 13 apresenta um resultado bastante expressivo nos experimentos no sistema com reator químico, atingindo 90,3% de rendimento em epóxidos em 3 horas de experimento. Segundo (CHAVAN; PATWARDHAN; GOGATE, 2012), em um sistema similar, esse

percentual é de cerca de 87% em 10 horas de experimentos, quando utilizando o óleo de soja.

O experimento em reator químico foi realizado sob agitação de 525 rpm e esse resultado fica ainda acima do melhor obtido com intensificação da reação via ponteira ultrassônica com 425 W de potência (75,8% de rendimento em epóxidos) e denota que a mistura e contato entre fases foi satisfatória mostrando essa configuração como a mais adequada caso a obtenção de epóxidos seja prioridade no processo.

Em consonância com a curiosidade à cerca do desempenho obtido nos experimentos de epoxidação do óleo de tungue em reator químico com agitação mecânica, foi investigado o seu comportamento em experimentos sob velocidade de agitação diferente (300 rpm). A comparação entre as duas velocidades é ilustrada na Figura 14.

Figura 14 – Comparativo do rendimento em epóxidos entre experimentos realizados em reator químico com diferentes velocidades de agitação.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise da Figura 14, mostra que a velocidade do rotor é um parâmetro importante para o rendimento de epóxidos e seus efeitos são visíveis entre as duas velocidades testadas. A velocidade de 300 rpm não promoveu agitação envolvendo toda a massa, e, sendo a mistura e o contato entre as fases

um fator de extrema importância em sistemas multifásicos, os valores de rendimento de epóxidos apresentado foi menor, sendo de cerca de 67% para 300 rpm e de quase 91% para 525 rpm.

A literatura afirma ainda que o aumento na velocidade do rotor ajuda na miscibilidade da reação, mas promove também a degradação dos anéis oxirano, porém, em desacordo com esta observação, os índices de seletividade observados foram semelhantes para as duas velocidades.

É importante salientar que esses experimentos apresentaram como um dos subprodutos um aldeído de 9 carbonos (2,4-nonadienal) com alto valor de mercado. Esse subproduto tem valor econômico muito maior do que o óleo epoxidado e posteriormente neste trabalho esse tema será abordado.

Sendo assim, comercialmente, ainda que o produto almejado seja um epóxido, torna-se mais interessante a aplicação de um sistema configuracional que, mesmo trazendo uma redução de pequena proporção na produção de epóxidos, promova a obtenção de uma maior quantidade formada de subproduto que apresenta um maior valor comercial. Deste modo, este trabalho prossegue a investigação da reação de epoxidação em sistemas de ultrassom com a finalidade de entender o que as diferentes configurações oferecem em termos de condições econômicas, científicas ou tecnológicas.

#### **4.4 Avaliação da potência de ultrassom sob as reações com diferentes tipos de ácido**

Nesta etapa foi investigado a influência da dissipação de energia na mistura reacional utilizando sistema de sonda de ultrassom, onde a mesma atuou por imersão direta na mistura operando com frequência de 19 kHz e diferentes potências.

Na execução das corridas experimentais, que tiveram 180 minutos de duração, a potência de ultrassom foi avaliada em quatro níveis diferentes: 500 W, 425 W, 350 W e 275 W. Para uma melhor visualização desse efeito, foi feito o cálculo da densidade de potência, que relaciona cada potência utilizada com o volume da amostra, permitindo assim uma melhor comparação entre os diferentes sistemas. Sabendo que a mistura reacional teve 170 mL, estes valores

representam  $2941 \text{ W/L}^{-1}$ ,  $2500 \text{ W/L}^{-1}$ ,  $2059 \text{ W/L}^{-1}$  e  $1618 \text{ W/L}^{-1}$ , para 500, 425, 350 e 275 W, respectivamente.

Além disso, como inicialmente não se conhecia o comportamento dos diferentes ácidos na mistura reacional, para fins comparativos, nestes experimentos avaliou-se também a influência das potências ultrassônicas para duas condições diferentes: utilizando ácido fórmico (AF) e utilizando ácido acético (AA).

Os resultados obtidos para o rendimento de epóxidos após 180 minutos de experimento, são exibidos na Tabela 8:

Tabela 8 – Efeito da potência de ultrassom sobre a reação de epoxidação do óleo de tungue com o ácido fórmico ou ácido acético em sistema de sonda ultrassônica.

Potência (W)	Efeito da potência	
	Rendimento em epóxidos com AF (%)	Rendimento em epóxidos com AA (%)
275	50,7	64,1
350	52,2	52,6
425	52,0	75,8
500	13,0	28,9

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 8 mostra que para os experimentos utilizando ácido fórmico, houve um comportamento semelhante para as três menores potências ultrassônicas (425, 350 e 275 W) em relação ao rendimento de epóxidos. Os valores alcançados foram bem próximos, denotando que o uso da menor potência é mais interessante para esse sistema, visto que, fazendo uso de uma menor quantidade de energia, se atinge um nível muito semelhante de rendimento de epóxidos.

Para os testes com ácido acético, os resultados da Tabela 8 mostram que o melhor desempenho em relação ao rendimento em epóxidos foi alcançado no experimento realizado sob 425 W de potência, e sugere este como sendo o limite de uso de potência visto que com o aumento de 425 para 500 W, o

rendimento de epóxidos diminui em grande proporção, assim como ocorreu nos experimentos com ácido fórmico.

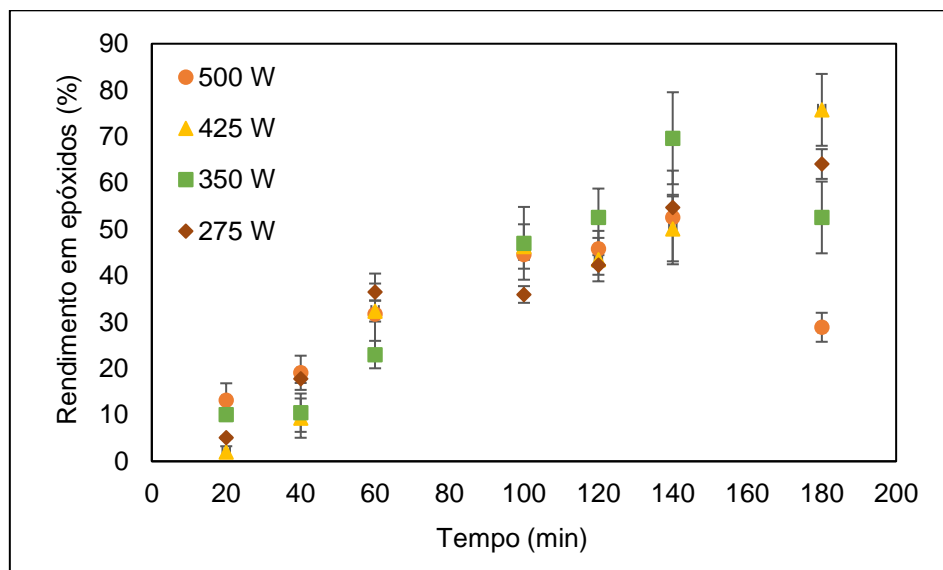
Sendo assim, tanto nos experimentos com ácido acético quanto para os com ácido fórmico, o uso de potência de ultrassom em nível muito elevado acarreta numa diminuição drástica do rendimento em epóxidos. Essa diminuição pode ser atribuída à hipótese de que os efeitos cavitacionais em quantidades significativamente mais altas de dissipação de energia facilitam outros tipos de reações que não as de epoxidação.

Comparando os experimentos realizados com os dois tipos de ácidos sob as diferentes potências ultrassônicas, é visto que se chega a um maior valor de rendimento em epóxidos fazendo uso do ácido acético. Desta forma, este foi determinado como sendo o ácido utilizado na realização das análises das outras variáveis estudadas neste trabalho.

A comparação das curvas cinéticas para os experimentos com ácido acético sob as diferentes potências de ultrassom utilizadas indiciam também que, até atingir o limite de potência ultrassônica sugerido, o aumento da dissipação de energia na mistura reacional ocasiona crescimento do rendimento em epóxidos na reação. Esse crescimento se deve às correntes de mistura e circulação mais eficientes e foi observado também por Hingu, Gogate e Rathod, (2010) e Sutkar e Gogate, (2009), mostrando assim uma tendência de que com um aumento na potência, maior o número de cavidades se formando e maior a transferência de massa na interface dos líquidos. Deste modo, dentro do limite, este sistema torna-se mais eficiente com maior entrada de energia para aumentar o rendimento em epóxidos, assim como foi predito por Rooze *et al.*, (2011) e Yang e Chiu, (2011). Esse aumento no rendimento em epóxidos com o aumento da potência ultrassônica pode ser observado através da Figura 15:



Figura 15 – Avaliação do rendimento em epóxidos através da comparação das curvas cinéticas dos experimentos com ácido acético sob as diferentes potências de ultrassom utilizadas.



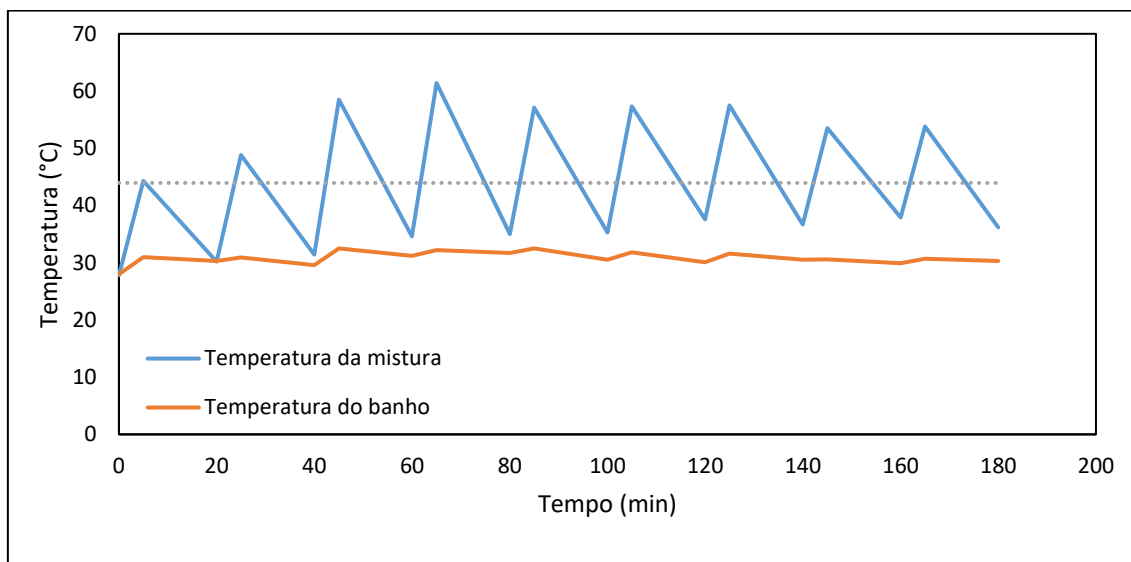
Fonte: Elaborada pela autora.

Observando a Figura 15 percebe-se ainda que, nos experimentos com 500 e 350 W, após o tempo de 140 minutos ocorre uma redução no rendimento em epóxidos. Essa diminuição é um indício de que pelo fato de ao longo da reação o ácido acético ser regenerado, o anel epóxido pode abrir e reagir novamente com o ácido acético para formar hidroxiacetatos ou um glicol, por exemplo, como é relatado também no trabalho de Chavan e Gogate, (2015). Essas observações sinalizam diminuição na seletividade da reação e maior influência do ácido acético na formação de epóxidos nos primeiros 140 minutos da reação. Dado que se atinge maior rendimento de epóxidos em um tempo reduzido, este é indicado como sendo o tempo ótimo para os testes sob estas potências ultrassônicas.

Sabendo que a temperatura é um fator importante para o desenvolvimento da reação e que a reação de epoxidação é uma reação altamente exotérmica, a observação do perfil de temperatura do sistema abona a afirmação de que as reações principais e secundárias ocorrem.

A Figura 16 mostra o perfil de temperatura da mistura reacional em azul e do banho termostatizado em vermelho no experimento com razão molar de C=C/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH fixado em 1:0,9:0,3.

Figura 16 - Perfil de temperatura da mistura reacional e do banho termostaticado no experimento com razão molar de C=C/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH fixado em 1:0,9:0,3.



Fonte: Elaborada pela autora.

A temperatura da mistura reacional aumenta rapidamente após cada pulso de ultrassom, caracterizando grandes overshoot térmicos, atingindo até 61,4 °C. Certamente, os componentes reagem e epóxidos e glicóis são formados pois durante o pulso de ultrassom, ocorre a formação de um “vortex” que resulta numa agitação vigorosa da mistura, onde os reagentes segregados são trazidos de volta para a reação e o contato entre as fases é melhorado.

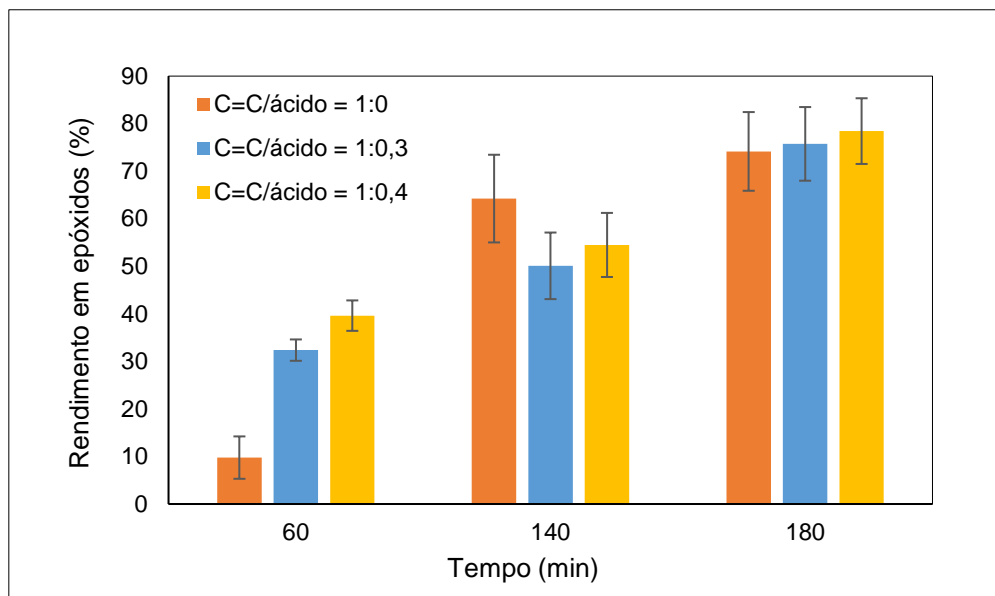
A cor da mistura reacional muda de amarelo claro para cor de laranja (começam a existir triglicerídeos epoxidados) e depois para um creme claro com aspectos esbranquiçados (indicando reação completa, baixa concentração de insaturações). Esse fato também é relatado por De Quadros Jr. e Giudici, (2016).

#### 4.5 Efeito do volume de ácido na reação de epoxidação sob influência do ultrassom de sonda

Para avaliação do efeito do ácido acético, foram realizados testes com a razão molar entre insaturações e ácido acético variando entre 1:0 e 1:0,4 mols. A porcentagem de rendimento de epóxidos para os diferentes testes apresentou

grande variação ao longo dos experimentos como pode ser conferido na Figura 17:

Figura 17 – Efeito da proporção molar de ácido acético sobre o rendimento em epóxidos em diferentes experimentos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 17, fica evidente que os experimentos com todas as variações de ácido acético apresentaram atividade crescente em relação ao rendimento em epóxidos ao longo do experimento, denotando assim o tempo como variável importante para o sistema.

Após 180 minutos de experimento, os três experimentos atingiram níveis de rendimento em epóxido bastante aproximados, sendo estes valores para os experimentos com ácido 75,8 e 78,4% para os experimentos com a quantidade padrão de ácido e com a adição de 25% a mais do que o padrão inicial, respectivamente.

O experimento que não utilizou ácido acético, atingiu 74,2% de rendimento de epóxidos, resultado bastante aproximado ao maior obtido. Esse fato pode ser justificado pela hipótese de que a dissipação de energia resultante do ultrassom atuou de maneira eficiente e positiva na mistura reacional, diminuindo a limitação da reação em relação à transferência de massa ou cinética intrínseca. Além disso, como consequência do uso de ultrassom, a

formação de radicais livres  $\text{OH}^\cdot$  é facilitada e conseqüentemente, na presença de água, também a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Os resultados para o teste sem ácido mostraram ainda ~100% de seletividade, indicando que a formação de produtos secundários para este sistema é muito pequena, evidenciando deste modo a influência do meio ácido para a quebra dos anéis epóxido, assim como foi observado por De Quadros Jr. e Giudici, (2016) ao estudar a epoxidação do óleo de soja. Deste modo, este sistema se torna mais interessante para a produção exclusiva de epóxidos por alcançar um alto nível de rendimento, aumento na seletividade e redução de custos visto que não se utiliza o ácido.

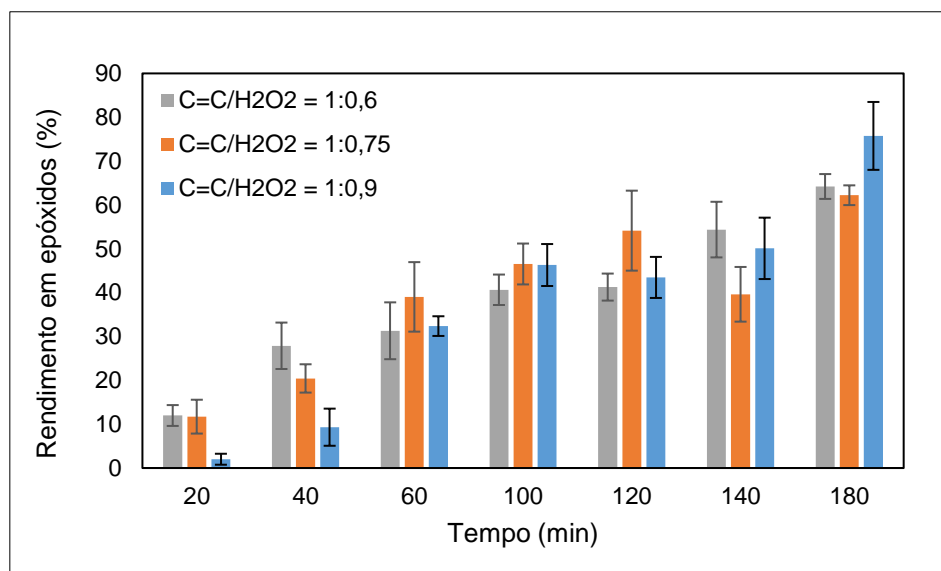
Ao aumentar a pressão de vapor de uma mistura, o que acontece quando o ácido acético está na reação, ocorre a diminuição na intensidade de colapso cavitacional, na temperatura máxima alcançada e conseqüentemente, no avanço da reação. Frizzo *et al.*, (2016) explica essa teoria dizendo que a formação da interface gás/líquido é de grande importância para a cavitação e componentes com baixa tensão superficial apresentam maior potência dissipada. Então, uma mistura com menor pressão de vapor aumenta a intensidade da cavitação e em decorrência disso, as taxas de reação sonoquímicas, como relatado por Luche, (1998).

#### **4.6 Estudo da influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na reação**

Para avaliar a influência do peróxido de hidrogênio na reação de epoxidação do óleo de tungue, foram realizados experimentos utilizando diferentes proporções molares de  $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$  porém, como é conhecido o fato de que um sistema com peróxido de hidrogênio altamente concentrado promove o ataque aos grupos oxirano dos ácidos graxos de cadeia longa (CAMPANELLA; BALTANÁS, 2005), as variações aplicadas foram pra concentrações menores do que a adotada no experimento padrão (1:0,9), sendo fixadas em 1:0,75 e 1:0,6. Deve-se essa diminuição ao fato de que o ultrassom atua de maneira a formar radicais livres  $\text{OH}^\cdot$  e também  $\text{H}_2\text{O}_2$ , compensando essa menor concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional.

Os experimentos foram realizados sob mesma potência de ultrassom (425 W) e os resultados estão expressos na Figura 18.

Figura 18 – Influência da proporção molar de peróxido de hidrogênio sobre o rendimento em epóxidos para diferentes experimentos.



Fonte: Elaborada pela autora.

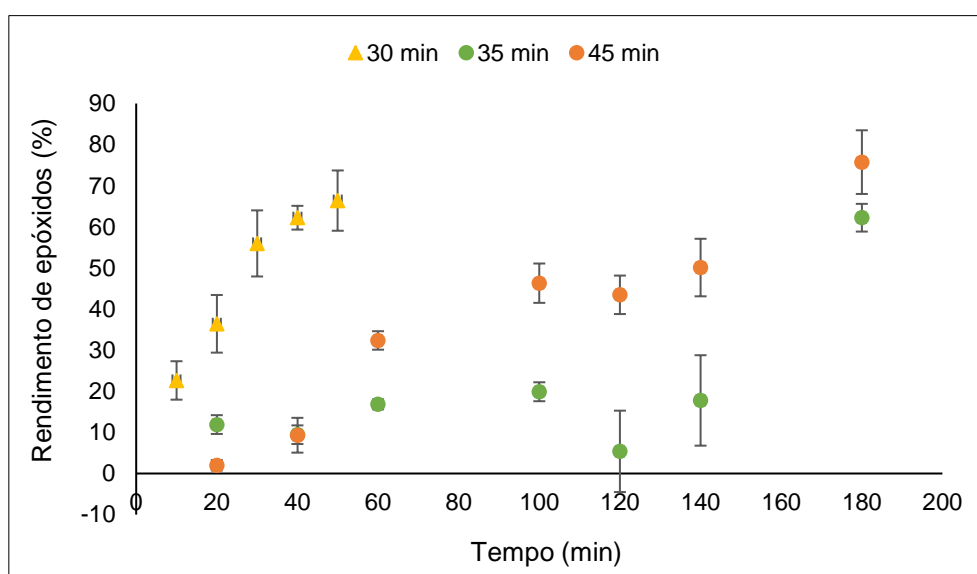
Os resultados ilustrados na Figura 18, mostram que o efeito da proporção molar entre peróxido de hidrogênio e insaturações sobre o rendimento de epóxidos foi pequeno até atingir os valores fixados no experimento determinado como padrão inicialmente.

Esses experimentos relacionaram, dentro do intervalo analisado, o aumento do rendimento de epóxidos com o aumento na proporção molar do peróxido de hidrogênio visto que, no tempo 180 minutos, para as duas menores proporções os valores obtidos foram menores, porém aproximados, sendo 64,2 e 62,2% para variação em 30 e 15% a menos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente e 75,8% para o experimento padrão. É importante retratar que, esse aumento para o rendimento de epóxidos é limitado pelo excesso de peróxido, pois, sob condições extremas de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a reação de degradação do anel epoxi é favorecida. Sendo assim, a condição ótima para estes experimentos foi a definida no padrão inicial.

#### 4.7 Influência do tempo de sonicação na reação

Através da observação das três condições de tempo de sonicação foi possível avaliar a importância da duração do pulso e do intervalo para arrefecimento do transdutor e, em que tempo de reação a atuação do ultrassom apresenta maior efetividade, como ilustra a Figura 19.

Figura 19 – Avaliação do efeito do tempo total de sonicação sobre o rendimento em epóxidos



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 19 mostra que no experimento com 35 minutos de sonicação, foi alcançado 75,8% de rendimento de epóxidos, sendo este no tempo 180 minutos. Em contrapartida, no experimento com 30 minutos de sonicação, mesmo com o tempo reacional desse sendo limitado em 50 minutos para evitar o aquecimento excessivo do transdutor e consequentes danos ao equipamento, foi obtido 66,4% de rendimento de epóxidos. A extensão dos efeitos de cavitação foi maior no sistema à medida que a mistura reacional foi exposta a irradiações ultrassônicas em pulsos de maior tempo, ainda que totalizando um tempo de sonicação menor. Assim, com um aumento no tempo do pulso de ultrassom, a extensão desse rendimento foi mais efetiva logo no tempo inicial de reação, mostrando um maior rendimento em epóxidos, em menor tempo reacional total e com uso reduzido de energia. Resultados semelhantes foram observados por

Chavan, Patwardhan e Gogate, (2012) em seus estudos sobre a intensificação da epoxidação do óleo de soja utilizando reatores sonoquímicos.

Ainda devido aos efeitos de cavitação aumentados durante um período maior de tempo, as reações secundárias também são favorecidas, levando a uma formação aumentada de produtos secundários. Estas implicações são semelhantes às encontradas por Chavan e Cogate (2015), quando estudaram o efeito de temperaturas melhoradas em sínteses de óleo de girassol epoxidado assistidas por ultrassom para aplicação como plastificante, onde foi relatado que o aumento na temperatura resultou em uma epoxidação mais rápida e uma taxa mais alta de hidrólise, levando a clivagem do anel epóxi.

Foi possível ainda, observar que o teste com 35 minutos de sonicação (5 minutos de sonicação e 55 minutos de pausa adicionados de 2 horas com 5 minutos de sonicação e 15 de pausa) apresentou uma atuação pouco expressiva do pulso de ultrassom, sendo o tempo uma variável de maior importância para este experimento, que apresentou em seu tempo final o menor valor de rendimento de epóxidos, com 62,2%.

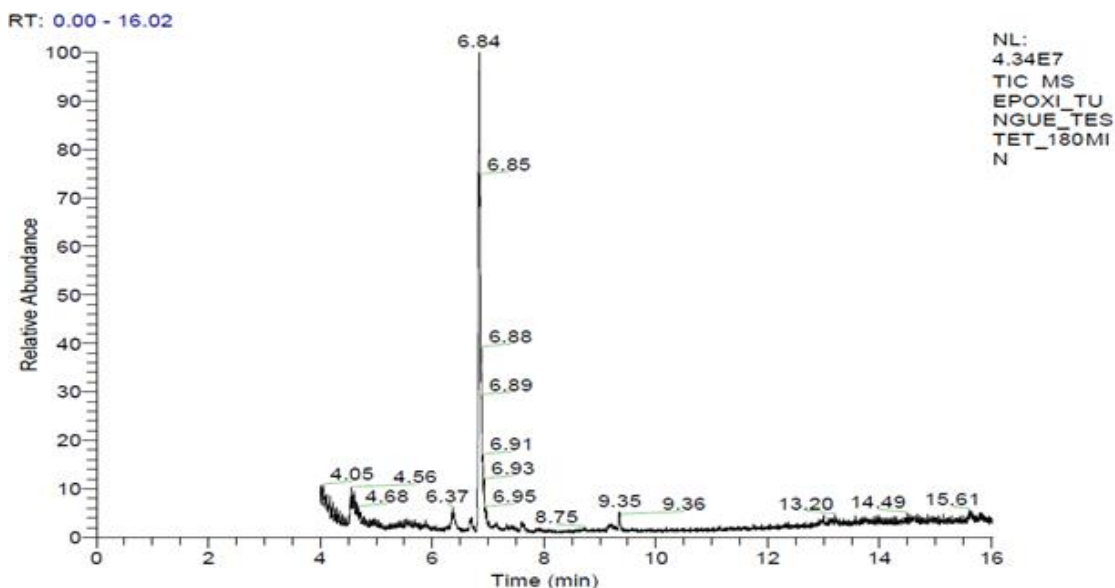
#### **4.8 Produtos secundários**

Comercialmente, óleos epoxidados com menor teor de produtos secundários e maior quantidade de anéis oxirano são mais atraentes, porém, a natureza dos produtos secundários pode mudar essa visão. Sabendo disso, é importante avaliar as reações secundárias que ocorrem no sistema reacional, assim como o subproduto gerado.

Deste modo, as amostras foram analisadas em CGMS e, em acordo ao sugerido na literatura, foram identificados majoritariamente dois aldeídos como os produtos secundários das reações de epoxidação do óleo de tungue, sendo eles o 2,4-nonadienal e o hexanal. A análise de algumas amostras mostrou também traços de outros compostos como por exemplo o 2,4,6-undecanal.

A Figura 20 mostra o espectro do CGMS da corrida com maior proporção de 2,4-nonadienal, onde podem ser identificados os picos referentes a este subproduto e ao hexanal, sendo estes os principais produtos secundários encontrados nos testes.

Figura 20 – Espectro de CGMS para o teste com a composição molar de C=C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido fixada em 1:0,9:0,3, sob 275 W de potência ultrassônica.

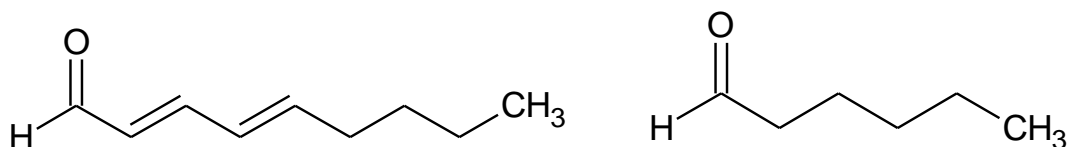


Fonte: Elaborada pela autora.

Em geral, a análise de CGMS da amostra para o tempo final do teste da Figura 20 mostrou a presença em menor proporção de sinais característicos ao hexanal no pico 1 (referente ao tempo de retenção 4,51 min), e característicos ao 2,4-nonadienal no pico 2 (referente ao tempo de retenção 6,75 min), sendo este o composto com maior proporção.

A estrutura dos compostos majoritários no subproduto é exibida na Figura 21:

Figura 21 – Estrutura molecular do 2,4-nonadienal e do hexanal, consecutivamente.



Fonte: Elaborada pela autora.

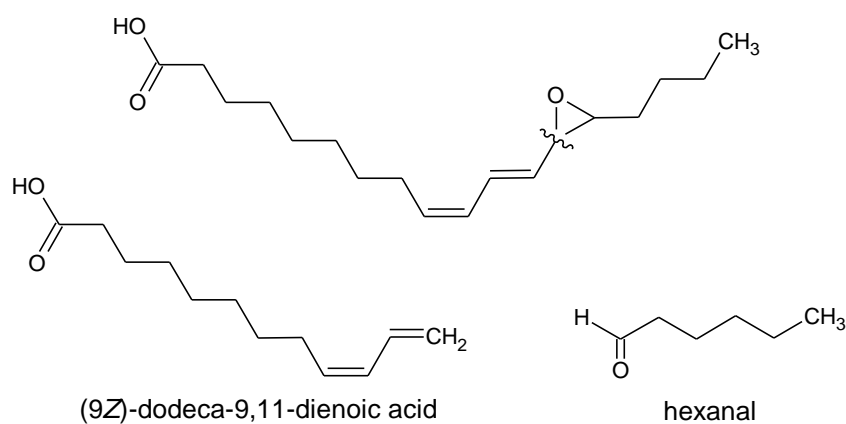
Trata-se de dois aldeídos que são amplamente utilizados na indústria alimentícia e cosmética para dar característica de cheiro ou sabor artificial.



Destacam-se principalmente pelo alto valor comercial que apresentam, especialmente o 2,4-nonadienal que é vendido em grau de pureza comercial por R\$ 5820,00 por quilograma na Sigma Industria Química.

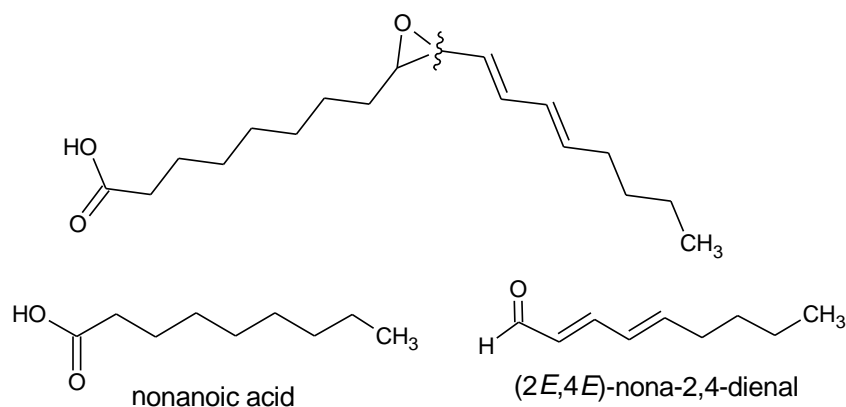
É atribuída como rota de produção para estes subprodutos, a hipótese que envolve a quebra da molécula epoxidada facilitada pelo uso de ultrassom, como segue nos esquemas apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 – Esquema de formação do hexanal a partir da quebra do composto epoxidado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 23 – Esquema de formação do 2,4-nonadienal a partir da quebra do composto epoxidado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para uma melhor análise da reação de epoxidação do óleo de tungue, foram calculadas a conversão total do óleo e o rendimento em produtos

secundários, de acordo com as equações 1 e 3 já escritas neste trabalho. A Tabela 9 compara os melhores valores de conversão total do óleo, rendimento em epóxidos e produtos secundários e seletividade para as melhores condições dos experimentos analisados.

Tabela 9 – Comparativo de valores de conversão, rendimento e seletividade para experimentos realizados em diferentes sistemas e com mesma composição molar .

Tecnologia	Conversão total do óleo (C=C) (%)	Rendimento de epóxidos (%)	(%) de produtos secundários	Seletividade de epóxido (%)
425 W	85,9	75,8	10,2	88,2
275 W	88,0	64,1	24,0	72,8
525 rpm	100	90,3	9,7	90,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Mesmo apresentando conversão total de óleo menor do que o experimento realizado sob 275 W de potência de ultrassom, dentre os experimentos realizados em reator de ponteira ultrassônica, o experimento feito sob 425 W de potência apresentou maior valor de rendimento em epóxido e menor produção de produto secundários, caracterizando o produto dessa reação como um óleo epoxidado de maior valor comercial.

Todavia, dentre todos os tipos de sistemas, o experimento realizado no reator de ponteira ultrassônica sob menor potência (275 W), apresentou uma maior quantidade de subprodutos, e, sabendo que estes apresentam um valor agregado elevado, este sistema é o mais indicado se esse subproduto passar a ser também de interesse comercial.

Objetivando a comercialização do subproduto gerado, ainda de acordo com a análise feita no CGMS, a porcentagem de 2,4-nonadienal para o experimento realizado sob menor potência (275 W) no reator de ponteira ultrassônica é de 22% dentro dos 24% de produto secundários, evidenciando este, que é o subproduto com maior valor comercial, como o principal subproduto nessa reação.

O experimento feito no reator químico (525 rpm) apresentou o menor rendimento em produtos secundários, assim, este sistema mostrou-se interessante quando o objetivo é a produção prioritária de óleo epoxidado, visto que, também apresentou o maior rendimento em epóxido dentre os sistemas testados. De acordo com a fração de 2,4-nonadienal calculada a partir da análise no CGMS, a porcentagem desse composto foi de 9,3% dentro de 9,7% de produtos secundários para este experimento.

Para fins de melhor visualização, a fração (%) dos produtos secundários específicos encontrados com maior frequência dentro da porcentagem total de subprodutos são exibidas na Tabela 10.

Tabela 10 – Distribuição de subprodutos específicos dentro da totalidade de subprodutos.

<b>Sistema</b>	<b>Subprodutos (%)</b>	<b>% 2,4 - nonadienal</b>	<b>% Hexanal</b>	<b>% 2,4,6- undecanal</b>
<b>275 W</b>	24,0	22,1	1,9	0,0
<b>525 rpm</b>	9,7	9,3	0,2	0,2

Elaborada pela autora.

Os valores apresentados na Tabela 10 correspondem aos resultados observados para os sistemas com maior e menor proporção de subprodutos em seu rendimento.

## 5 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados demonstraram que a utilização do óleo de tungue como matéria prima para reação de epoxidação é viável devido ao seu alto potencial de cultivo e cultura além de apresentar vantagens como o índice elevado de insaturações, que favorece a reação de epoxidação. Além do mais, o uso do óleo de tungue em reação de epoxidação dispensa o uso de catalisadores inorgânicos, atingindo níveis melhores de rendimentos em epóxido do que alguns processos em que se faz uso do catalisador, tradicionalmente, com óleo de soja.

O uso do óleo de tungue também proporcionou uma diminuição expressiva no tempo reacional para reação de epoxidação em comparação ao óleo de soja. Nos processos tradicionais com óleo de soja esse ciclo pode chegar a 12 horas, enquanto com o óleo de tungue, em um processo semelhante foram atingidos níveis maiores de rendimento em epóxidos num intervalo de 3 horas. A facilidade de reação pode ser explicada pela hipótese de que no óleo existe uma alta concentração de ácido alfa eleosteárico que apresenta três duplas ligações insaturadas, diminuindo a energia (e conseqüentemente a estabilidade) do composto.

Dentre os testes realizados fazendo uso de ácido, o com ácido acético apresentou melhor desempenho em relação ao rendimento em epóxido do que o com ácido fórmico, porém, ainda nesse contexto, o uso de ultrassom otimizou o processo no sentido de dispensar o uso de ácido na reação, atingindo níveis semelhantes de rendimento em epóxidos se comparado aos experimentos realizados com ácido. A necessidade de um intermediário de reação foi compensada pelos radicais livres  $\text{OH}^\cdot$  formados através da atuação do ultrassom.

O uso de ultrassom mostrou-se mais vantajoso quando a mistura reacional foi exposta a pulsos com maior tempo de duração, onde a extensão dos efeitos cavitacionais sobre o rendimento em epóxidos foi observada maior no sistema logo no tempo inicial de reação, indicando esta metodologia como otimização para o processo visto que ela proporciona menor gasto de energia, exige menor tempo reacional e apresenta valor satisfatório de rendimento em epóxidos.

A obtenção dos subprodutos que apresentam alto valor agregado foi favorecida pelo uso de menor potência ultrassônica, sendo este o sistema mais interessante caso haja interesse comercial também neste subproduto. Pois, apesar de ter um menor rendimento em epóxido (que possui valor comercial mais baixo), apresenta um maior rendimento em subprodutos de valor comercial elevado. Além disso, os subprodutos formados majoritariamente nessas reações são aldeídos de uso já consolidado na indústria e, particularmente, o 2,4-nonadienal, não apresenta atualmente um processo de obtenção simplificado, tornando esta, uma rota provável em busca da otimização desse processo.

## REFERÊNCIAS

- AGARWALA, A.; BANDYOPADHYAY, D. The Radical Versus Non-radical Reactive Intermediates in the Iron(III) Porphyrin Catalyzed Oxidation Reactions by Hydroperoxides, Hydrogen Peroxide and Iodosylarene. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 3–4, p. 256–261, 17 ago. 2008.
- ALLAIN, E. J. et al. Highly Enantioselective Epoxidation of Disubstituted Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chloroperoxidase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p. 4415–4416, 1993.
- AZAM, M. M.; WARIS, A.; NAHAR, N. M. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 4, p. 293–302, 2005.
- BAIG, R. B. N.; VARMA, R. S. Alternative energy input: Mechanochemical, microwave and ultrasound-assisted organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1559–1584, 2012.
- BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039–1059, 2010.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications. In: **Monomers, Polymer and Composites from Renewable Resources**. Great Britain: Elsevier, 2008. p. 41.
- BOCKISCH, M. Nonedible oils and fats. In: **Fats and Oils Handbook**. 2nd ed. Illinois: AOCS Press, 1998. p. 311–316.
- BRUTCHEY, R. L. et al. Influence of Surface Modification of Ti-SBA15 Catalysts on the Epoxidation Mechanism for Cyclohexene with Aqueous Hydrogen Peroxide. **Langmuir**, v. 21, n. 21, p. 9576–9583, out. 2005.
- CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. **Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: ii. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids** *Latin American Applied Research*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.scielo.org.ar/pdf/laar/v35n3/v35n3a07.pdf>>.

Acesso em: 23 nov. 2018a.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. **Catalysis Today**. Anais...2005b

CHAVAN, A. P.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 842–850, 2015a.

CHAVAN, V. P.; PATWARDHAN, A. V.; GOGATE, P. R. Intensification of epoxidation of soybean oil using sonochemical reactors. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 54, p. 22–28, 2012.

CHEN, Y. H. et al. Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties in different fatty acid compositions. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9521–9526, 2010.

CORTÊS, N. **Movimentando o Brasil a biodiesel**. Disponível em: <<http://www.cdes.gov.br/documento/936112/movimentando-o-brasil-a-biodieselconselheiro-%0Anelson-cortes-.html>>.

CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. Harnessing mechanochemical effects with ultrasound-induced reactions. **Chemical Science**, v. 3, n. 2, p. 295–307, 2012.

DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 100, p. 87–93, 1 fev. 2016.

DINDA, S. et al. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. **Bioresource Technology**, 2008.

DUKE, J. A. **Handbook of energy crops**. Purdue: Purdue University, 1983.

FAN, W.; WU, P.; TATSUMI, T. Unique solvent effect of microporous crystalline titanosilicates in the oxidation of 1-hexene and cyclohexene. **Journal of Catalysis**, v. 256, n. 1, p. 62–73, 15 maio 2008.

FLINT, E. B.; SUSLICK, K. S. The Temperature of Cavitation. **American Association for the Advancement of Science**, v. 253, n. 5026, p. 1397–1399,

1991.

FRIZZO, C. P. et al. Sonochemical heating profile for solvents and ionic liquid doped solvents, and their application in the N-alkylation of pyrazoles.

**Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 432–439, 2016.

GALVÃO, E. L. et al. Avaliação do Potencial Antioxidante e Extração Subcrítica do Óleo de Linhaça. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 551–557, 2008.

GOLFETTO, D. C. et al. Estudo e aplicação da amêndoa do Tungue (Aleurites fordii) na produção do biodiesel. **Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente**, p. 55–66, 2011.

GONG, C.; HART, D. P. Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 104, n. 5, p. 2675–2682, 1998.

GOOCH, J. . Aleurites. In: **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. 2nd ed. New York: Springer, 2011. p. 37.

GOUD, V. V. et al. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 15, p. 4065–4076, 2007.

GREGÓRIO, J. R. et al. **Macromol. Rapid Commun**. 21st ed. [s.l.: s.n.].

GRIECO, P. A. et al. Organoselenium Chemistry. Epoxidation of Olefins with Benzeneseleninic Acid and Hydrogen Peroxide (“Benzeneperoxyseleinic Acid”). **Journal of Organic Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 2034–2036, 1977.

GRUSZYNSKI, C. **Resíduo agro-industrial “casca de tungue” como componente de substrato para plantas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

HERNÁNDEZ, N. L. P. **Síntese de biopolímeros a partir de óleo de mamona para aplicações médicas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2015.

HINGU, S. M.; GOGATE, P. R.; RATHOD, V. K. Synthesis of biodiesel from



waste cooking oil using sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 827–832, 2010.

HOLLEBEN, M. L. A. VON; SCHUCH, C. M. Activating agents of the hydrogen peroxide in the epoxidation of unfunctionalized alkenes. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 58–71, 1997.

ITIS, S. I. T. I. **Vernicia Lour**. Disponível em:

<[http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search\\_topic=TSN&search\\_value=500609](http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=500609)>.

KARMALM, P. et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. **Polymer Degradation and Stability**, 2009.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 3, p. 188–194, 1 mar. 2008.

KWON, S. et al. A kinetic study of vapor-phase cyclohexene epoxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mesoporous TS-1. **Journal of Catalysis**, v. 326, p. 107–115, 1 jun. 2015.

LATOURETTE, H. K. et al. A Novel Continuous Countercurrent Epoxidation Process. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 37, p. 559 – 563, 1960.

LAZZARI, L. K.; BALDASSO, C. **Influência da secagem e granulometria das sementes do tungue (aleurites fordii) e do tempo de extração no rendimento de óleo extraído**. Fortaleza: [s.n.].

LI, M. et al. Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly(vinyl chloride). **Materials & Design**, v. 122, p. 366–375, 15 maio 2017.

LLIGADAS, G. et al. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 634–645, 2006.

LOW, C. M. R.; LEY, S. V. **Ultrasound in Synthesis**. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

- LUCHE, J. ONOCHEMISTRY Jean-Louis L. **Evolution**, p. 53–56, 1998.
- LUPACCHINI, M. et al. Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions. **Tetrahedron**, v. 73, n. 6, p. 609–653, 2017.
- MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J. Drier Influence on the Curing of Linseed Oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 107–113, 2000.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Quím. Nova**, v. 23, p. 1–6, 2000.
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing**. [s.l.] Ed. Wiley-VCH, 2002.
- MORLANÉS, N.; NOTESTEIN, J. M. Grafted Ta–calixarenes: Tunable, selective catalysts for direct olefin epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 2, p. 191–201, 22 out. 2010.
- NARINE, S. S.; KONG, X. Vegetable Oils in Production of Polymers and Plastics. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: John Wiley & Sons**. [s.l: s.n.]. p. 279–306.
- NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. [s.l.] Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC, 2012.
- NOYORI, R.; AOKI, M.; SATO, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1977, 2003.
- NUNES, M. R. D. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO (ACAC) 2/TBHP #. **Quim. Nova**, v. 31, n. 4, p. 818–821, 2008.
- OYAMA, S. T. Rates, Kinetics, and Mechanisms of Epoxidation: Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Routes. In: **Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 3–99.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, 2013.

RAQUEZ, J. M. et al. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 4, p. 487–509, 2010.

ROOZE, J. et al. Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 209–215, 2011.

SALIMON, J.; SALIH, N. Chemical modification of oleic acid oil for biolubricant industrial applications. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 7, p. 1999–2003, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2011.

SAMADZADEH, M. et al. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 383–387, 2011.

SANTACESARIA, E. et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 198–209, 1 set. 2011.

SANTOS, F. F. P. DOS. **Produção de biodiesel assistida por ultra – som**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2009.

SAURABH, T. et al. Epoxidation of Vegetable Oils: a Review. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. 2, n. 4, p. 491–501, 2011.

SCHNEIDER, C. C. **Utilização de ultrassom em química orgânica**. [s.l.] Universidade Federal De Pelotas, 2005.

SEARS, J. K.; DARBY, J. R. The technology of plasticizers. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, 1982.

SENIHA GÜNER, F.; YAĞCI, Y.; TUNCER ERCIYES, A. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 633–670, 2006.

SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils—A review. **Prog. Polym. Sci**, v. 31, p. 983–1008, 2006.

SHIN, S. B.; CHADWICK, D. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Epoxidation of Propene with Hydrogen Peroxide over Titanium Silicalite (TS-1). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 17, p. 8125–8134, set. 2010.

SOARES, V. R. **Requirements and restrictions of vegetable tung oil as an insulating liquid for electrical distribution transformers of medium voltage**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

STAVARACHE, C. et al. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 4, p. 413–417, 1 abr. 2007.

SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 260, n. 2, p. 80–86, 1989.

SUSLICK, K. S. Mechanochemistry and sonochemistry: Concluding remarks. **Faraday Discussions**, v. 170, p. 411–422, 2014.

SUSLICK, K. S.; HAMMERTON, D. A.; CLINE, R. E. The Sonochemical Hot Spot. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 18, p. 5641–5642, 1986.

SUTKAR, V. S.; GOGATE, P. R. Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 26–36, 2009.

VIANELLO, C. et al. Preliminary Study of Epoxidation of Soybean Oil in Stirred Tank Reactor: the Effect of the Mixing Program. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, n. 2015, p. 1051–1057, 2017.

VIANELLO, C.; SALZANO, E.; MASCHIO, G. **Safety Parameters and Preliminary Decomposition Kinetic of Organo-Peroxy Acids in Aqueous Phase**. Chemical engineering transactions. **Anais...2015** Disponível em: <[www.aidic.it/cet](http://www.aidic.it/cet)>. Acesso em: 25 nov. 2018

WALLACE, J. C. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3rd ed. New York:

John Wiley and Sons, 1978.

YANG, H. M.; CHIU, C. C. Ultrasound-assisted phase-transfer catalysis: Benzoylation of sodium 4-acetylphenoxide by dual-site phase-transfer catalyst in a tri-liquid system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 363–369, 2011.