



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

INFLUÊNCIA DE INICIADORES DE RADICAIS LIVRES NA REAÇÃO DE MALEINIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

MAIA D. L. H.¹, FERNANDES F. A. N.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: dayanne.lara@gmail.com; fabiano@ufc.br

RESUMO – *O maleato de óleo de mamona (MACO) é utilizado em óleos secantes, tintas solúveis em água, produtos de cuidados pessoais, lubrificantes sintéticos, entre outros. A produção do MACO foi estudada a partir da reação de maleinização entre o óleo de mamona e o anidrido maleico na ausência e na presença de iniciadores de radicais livres. Os efeitos da temperatura (120-160 °C) e de quatro iniciadores na reação de maleinização do óleo de mamona foram avaliados, são eles: peróxido de benzoíla (BPO), peróxido di-terc-butil (DTBP), persulfato de sódio (PSNa) e persulfato de potássio (PSK). O uso destes iniciadores na reação contribuiu na redução do tempo de reação, em média 20%. O PSNa se mostrou bastante promissor na reação a 140 °C por ter atingido 90% de conversão em apenas 70 min.*

1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são matérias-primas provenientes de base biológica, de baixo custo, fácil disponibilidade, baixa toxicidade e potencialmente biodegradáveis. O óleo de mamona não é comestível e sua molécula é constituída principalmente de ésteres de 12-hidroxi-9-octadecênico (ácido ricinoleico), cerca de 90% deste ácido, o que o torna único entre os demais óleos. Nesta molécula existem três pontos altamente reativos: grupo éster, dupla ligação e hidroxila que propiciam diversas modificações químicas (Kundurú *et al.*, 2015; Mubofu, 2016).

Diversas alterações químicas estão sendo estudadas com o objetivo de aumentar a complexidade e a reatividade dos óleos vegetais, dentre estas a reação de maleinização. Nesta reação ocorre a adição de um composto insaturado, o anidrido maleico, na insaturação presente na molécula do óleo produzindo óleos maleinizados ou maleatos de óleos (Vibhute *et al.*, 2013). As aplicações destes maleatos podem estar diretamente nas formulações de tintas, vernizes, óleos secantes, detergentes líquidos, entre outros. Além disso, são aplicados como monômeros de poliestireno, polietileno, poliuretano e polilactídeo (PLA) (Mazo *et al.*, 2012).

Os iniciadores são substâncias capazes de produzir radicais livres. Existem diversos tipos de iniciadores: peróxidos orgânicos, persulfatos, compostos azo, par redox e raios UV. (Fernandes, Lona, 2004). O uso de peróxidos orgânicos, atuando como iniciadores, na reação de maleinização de óleos vegetais têm sido estudado com o intuito de acelerar a velocidade da reação. Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos: de benzoíla, de lauril e di-terc-butil (US 2374381, 1945). Contudo os persulfatos também podem gerar radicais livres reativos e não existe nenhum estudo da utilização de persulfatos nessa reação.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Este trabalho focou nos efeitos das condições operacionais e do comportamento dinâmico da reação de maleinização do óleo de mamona, na ausência e na presença de iniciadores, visando uma melhoria no processo para aplicações industriais. Os peróxidos de benzoíla (BPO) e di-terc-butil (DTBP), além dos persulfatos de sódio (PSNa) e de potássio (PSK) foram utilizados como iniciadores da reação de maleinização do óleo de mamona.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

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

2.1. Procedimento Experimental

As reações de maleinização do óleo de mamona ocorreram em um reator químico sob aquecimento e agitação magnética. A razão molar óleo de mamona/anidrido maleico foi fixa de 1:1. Inicialmente, a reação entre o óleo de mamona (0,16 mol – 150 g) e o anidrido maleico (0,16 mol – 15 g) ocorreu na ausência de iniciador de radicais livres, variando apenas a temperatura do processo de 120-160 °C (Tabela 1). Para analisar o comportamento dinâmico das reações foram coletadas amostras a cada 30 min da reação.

Posteriormente, as reações de maleinização do óleo de mamona foram realizadas na presença de diferentes iniciadores. Os efeitos do iniciador utilizado e a temperatura reacional (120-160 °C) foram avaliados na conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona no decorrer da reação (Tabela 1). A razão mássica de iniciador utilizada foi de 0,010%. Os quatro iniciadores usados foram: peróxido de benzoíla (BPO), peróxido di-terc-butil (DTBP), persulfato de potássio (PSK) e persulfato de sódio (PSNa).

2.2. Análise das Amostras

As estruturas moleculares do óleo de mamona e do MACO foram analisadas por um espectrômetro FTIR (Fourier Transform Infrared). Os espectros de absorvância do FTIR foram coletados pelo Cary 630 com o comprimento de onda na faixa de 400-4000 cm^{-1} e com resolução espectral de 1 cm^{-1} . O cálculo da conversão do óleo de mamona em MACO (Equação 1) foi realizado a partir dos espectros 1780 cm^{-1} que correspondem ao anidrido cíclico. Uma curva analítica foi construída. A indicação de que todo o anidrido maleico foi consumido na reação é quando não aparecem picos em 1780 cm^{-1} (Wang *et al.*, 2008).

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i - A_{om}} \right) \times 100 \quad (1)$$

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

A produtividade do maleato de óleo de mamona foi calculada através da Equação 2 :

$$\text{Produtividade (g/L.h)} = \frac{\text{massa de maleato de óleo de mamona formado (g)}}{\text{volume de reação (L).tempo (h)}} \quad (2)$$



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As conversões do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona (MACO) obtidas nas amostras foram determinadas pelo FTIR após 1,0 e 2,5 horas de reação (Tabela 1).

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

Ensaio	Temperatura (°C)	Iniciador	Conversão (%)	
			1,0 h	2,5 h
1	120	-	64,7	90,7
2	120	BPO	76,7	89,6
3	120	DTBP	84,2	90,0
4	120	PSK	80,7	90,2
5	120	PSNa	79,6	89,8
6	140	-	75,7	92,7
7	140	BPO	89,6	92,7
8	140	DTBP	88,7	92,4
9	140	PSK	88,4	92,0
10	140	PSNa	90,0	92,2
11	160	-	87,0	91,3
12	160	BPO	90,7	90,9
13	160	DTBP	87,8	91,1
14	160	PSK	90,9	91,3
15	160	PSNa	90,2	91,8

Da Tabela 1, observa-se que em 1 hora de reação o aumento da temperatura proporciona maiores valores de conversões do óleo de mamona em MACO, esse aumento de conversão foi mais significativo nas reações realizadas na ausência de iniciador. Em 2,5 h de reação, o aumento da temperatura de 120-160 °C elevou o gasto com aquecimento do reator e pouco contribuiu para na conversão (89,8-92,7%) independente do tipo de iniciador utilizado.

A menor conversão (64,7%) foi obtida na reação de maleinização do óleo de mamona a 120 °C, em 1,0 h de reação na ausência de iniciador. Ao utilizar o iniciador DTBP (ensaio 3) houve um acréscimo de 30,1% na conversão. Nestas condições ficou mais evidente a vantagem do uso de iniciador na reação, a fim de obter uma maior conversão do óleo.

A conversão e a produtividade do produto desejado são parâmetros de fundamental importância em processos industriais. No ensaio 1 realizado na ausência de iniciador, a 120 °C, a produtividade obtida foi de apenas 369,4 g/L.h num maior tempo reacional (150 min) para alcançar 90% de conversão. Já nos ensaios 2-5 o tempo necessário para obter 90% de conversão foi aproximadamente 120 min para todos os iniciadores.

A Tabela 2 exibe os tempos reacionais e as respectivas produtividades obtidas para alcançar 90% de conversão do óleo de mamona nas temperaturas de 140 e 160 °C. As produtividades máximas foram obtidas na reação a 140 °C utilizando o PSNa (791,5 g/L.h) em 70 minutos e a 160 °C usando o PSK (907,5 g/L.h) em 61,6 minutos.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

Tabela 2– Produtividade de maleato do óleo de mamona e tempo reacional para atingir 90% de conversão do óleo de mamona.

Iniciador	Produtividade (g/L.h)		Tempo (min)	
	140 °C	160 °C	140 °C	160 °C
Nenhum	540,9	619,4	103,0	91,4
DTBP	635,7	444,4	89,5	126,3
BPO	742,8	747,5	76,0	74,8
PSK	554,0	907,5	100,0	61,6
PSNa	791,5	721,5	70,0	77,3

5. CONCLUSÃO

Em todas as reações de maleinização do óleo de mamona obteve-se a produção do maleato de óleo de mamona. Tanto os peróxidos orgânicos quanto os persulfatos estudados podem ser utilizados nessa reação como iniciadores. Contudo, os persulfatos apresentaram maior reatividade do que os peróxidos orgânicos. A maior vantagem foi observada ao utilizar o iniciador persulfato de sódio (PSNa) na reação a 140 °C, em que a conversão foi 18,9% maior se comparada com a reação realizada na ausência de iniciador. A presença dos iniciadores nas reações de maleinização do óleo de mamona reduziu o tempo reacional em média 30 min para obter 90% de conversão. Para alcançar esta conversão na reação a 160 °C utilizando o iniciador persulfato de potássio (PSK) foram necessários apenas 61,6 minutos. Nessas condições o PSK se mostrou bastante eficiente obtendo a máxima produtividade (907,5 g/L.h), sendo esta 45,6% maior do que na reação sem iniciador.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. *Introdução à modelagem de sistemas de polimerização*. São Paulo: Editora Booklink, 2004.
- KUNDURU, K. R., ARIJIT B., MORAN H. Z., ABRAHAM J. D. Castor Oil-Based Biodegradable Polyesters. *Biomacromolecules*, v. 16, p. 2572–2587, 2015.
- MAZO, P.; RIOS, L.; ESTENOZ, D.; SPONTON, M. Self-esterification of partially maleated castor oil using conventional and microwave heating. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 347–351, 2012.
- MUBOFU, E. B. 2016. Castor Oil as a Potential Renewable Resource for the Production of Functional Materials. *Sustainable Chemical Processes*, v. 4, p. 1-11, 2016.
- PATENT, UNITED STATES. Root, F. B; Montclair, N. J. *Drying Oil Products and Process of Making*. PI 2374381, julho 1943, 24 abril 1945.
- VIBHUTE, B. P., KARADBHAJANE, V. Y. Preparation of Maleinized Castor oil (MCO) By Conventional Method And It's Application in the Formulation of Liquid. *International Journal of ChemTech Research*, v. 5, p. 1886–1896, 2013.
- WANG, H. J., RONG, M. Z., ZHANG, M. Q., HU, J., CHEN, H. W. Biodegradable Foam Plastics Based on Castor Oil. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 615–623, 2008.