



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Inês Carolina Pires Escobar

**BIOPLÁSTICOS A PARTIR DE ÓLEO
ALIMENTAR USADO**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Doutor César Augusto da Silva Henriques, pelo Professor Doutor Filipe João Cotovio Eufrásio Antunes e pelo Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Inês Carolina Pires Escobar

**BIOPLÁSTICOS A PARTIR DE ÓLEO ALIMENTAR
USADO**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Doutor César Augusto da Silva Henriques, pelo Professor Doutor Filipe João Cotovio Eufrásio Antunes e pelo Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

*“There are many hypotheses in science that are wrong.
That’s perfectly alright; It’s the aperture to finding out what’s right.”*

Carl Sagan

Agradecimentos

Após o ano mais desafiante, atípico e mais enriquecedor da minha vida, com muitos altos mas, também, com imensos obstáculos pelo meio, quero agradecer a quem me deu a mão, o ombro, a motivação e toda a força que foi necessária para levar até ao fim um projeto do qual me orgulho imenso.

Ao Professor Doutor Filipe Antunes quero agradecer todos os ensinamentos que me transmitiu, como orientador e como professor, pela motivação e entusiasmo que coloca nas suas palavras que em muito contribuíram para o crescimento do meu amor pela ciência.

Ao Doutor César Henriques, pela oportunidade de contribuir para um projeto que me diz tanto, pela disponibilidade e preocupação em ajudar. É um orgulho imenso ter contribuído um pouco mais para a EcoX.

Ao Professor Doutor Jorge Coelho, por toda a paciência, prontidão em ajudar e reunir a qualquer hora, por todos os conhecimentos transmitidos sobre uma área pela qual me apaixonei ao longo deste ano.

À Mestre Margarida Esteves agradeço-lhe tudo. Todo o apoio, motivação, amizade, conhecimentos transmitidos e prontidão em ajudar. Agradeço por ter sempre acreditado em mim e neste projeto, mesmo quando só víamos obstáculos, e por me fazer ver que tudo o que dá errado também contribui muito para o sucesso final.

Ao Doutor Hugo Filipe agradeço toda a disponibilidade em ajudar, todas as sugestões e questões que me levaram a fazer melhor. Agradeço todos os conhecimentos que me transmitiu e a motivação que me deu ao longo deste projeto.

À Carolina Jesus, à Cátia Esteves e a todo o grupo Colling agradeço por todas as dicas, sugestões, ensinamentos e ajuda ao longo destes meses. Agradeço por me acolherem, pela boa disposição e por todos os momentos que me proporcionaram, contribuindo para um ano mais fácil. Foi um prazer fazer parte deste grupo.

À Mestre Célia Frias agradeço por toda a disponibilidade, ajuda e conhecimentos transmitidos. Agradeço por me receber e integrar no grupo PolySyc.

A todo o grupo PolySyc por terem sido espetaculares para mim, por toda a ajuda e preocupação. Agradeço em especial às duas Patrícias por todos os favores que me fizeram, desde ligar reações a encontrar pulseiras perdidas na rua do DEQ. Agradeço à Inês por toda a simpatia

e interesse constante no meu trabalho. Agradeço a todos a boa disposição, a boa música e toda a integração que contribuíram para que tudo fosse mais fácil e divertido.

À minha afilhada, Bruna, pela amizade e por acreditar mais em mim do que eu própria. Obrigada por continuares a ser a melhor que a universidade me deu.

À minha família de Coimbra: Rita, Raquel, Catarina, Matilde, Rafaela, Eulálio, Sofia, Joana e Adelaide, um obrigada não chega! Agradeço todo o amor, amizade, todo o colo que me deram (e dão) não só neste ano, mas ao longo de todo o meu percurso académico. Foi um ano atípico que nos afastou durante grande parte dele, e que trouxe a saudade do amor, das gargalhadas, das palhaçadas, das danças na cozinha, da partilha, dos abraços, dos beijos, dos cafés depois de almoço, das conversas e da cumplicidade que é tão nossa... De tudo isso presencialmente porque, mesmo distanciadas, nunca falharam! Obrigada a todas por acreditarem tanto em mim e por serem uma fonte de inspiração.

À D. Mónica e D. Luísa, por serem as minhas mães de Coimbra, por todo o amor, amizade e colo que me deram (e continuam a dar) ao longo deste percurso académico.

Aos meus amigos de sempre, dos quais me ausentei bastante ao longo deste ano, um obrigado pela amizade e pelo carinho mas, em especial, à Cátia e ao Nuno, que são os meus melhores amigos. Agradeço pelos cafés, pelas conversas e, principalmente, pelo amor, a amizade e o apoio incondicional que sempre me deram. E também ao Ivo, agradeço-lhe pela bela amizade que temos e por todos aqueles cafés no DEM.

Ao Alex por ser o meu ombro, por me mostrar sempre o lado positivo da vida, por me motivar a fazer melhor, por ser um exemplo e uma inspiração para mim. Agradeço-lhe a força que me deu ao longo deste ano e a motivação para continuar e lutar pelos meus objetivos, todas as vezes que me limpou as lágrimas e que riu comigo. Obrigada por estares ao meu lado e acreditares sempre em mim!

A toda a minha família, pelo amor e carinho que sempre me deram. Por acreditarem em mim e por terem sempre uma palavra de motivação para dar. Um obrigado especial aos meus avós, que têm a forma mais pura de demonstrar que amam e que não se cansam de me dizer, mesmo que não seja por palavras, o quanto se orgulham de mim. Só por isso, já valeu!

À Sofia, que é o amor mais recente da família, agradeço-lhe pela alegria, pelos sorrisos e pelo carinho que me dá sem o saber. E ao meu Joãozito, por passar a vida a questionar a minha ausência e me mostrar amor de uma forma tão pura e genuína.

Aos meus pais e irmã, que são o meu pilar! Aos meus pais agradeço-lhes tudo, tudo o que sou e onde estou. Agradeço-lhes por serem o colo, o amor e o carinho, por estarem sempre quando preciso, por me motivarem e pelo orgulho desmedido que me têm. Só tenho de me desculpar pelas semanas seguidas sem ir a casa!

À minha irmã, que é a minha melhor amiga e um exemplo a seguir, agradeço-lhe por todas as palavras, por ser o meu colo, por me fazer acreditar nos meus sonhos e por me dar ferramentas e forças para lutar por eles. Agradeço-lhe por tudo o que fez e continua a fazer por mim e por, constantemente, me dizer o quanto me ama e o quanto se orgulha de mim.

Índice

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xv
Índice de Esquemas.....	xvii
Índice dos Anexos	xviii
Abreviaturas	xix
Resumo.....	xxii
Abstract	xxiii
CAPÍTULO I-INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Problema Geral.....	3
1.2. Importância da Economia Circular.....	5
1.3. Materiais poliméricos	6
1.4. Valorização do óleo alimentar usado.....	10
1.4.1. Parâmetros químicos do óleo alimentar.....	14
1.4.2. Estado de arte	15
1.4.2.1. Processos de modificação de óleos vegetais para formação de precursores poliméricos	16
1.4.2.2. Processos de formação de polímeros a partir de óleos vegetais	20
1.5. Planeamento Experimental	26
1.5.1. Design Box – Behnken.....	28
CAPÍTULO II-OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GORDOS	31
2.1. Objetivos.....	33
2.2. Caracterização das matérias – primas	34
2.2.1. Caracterização analítica quantitativa	34
2.2.2. Análise por espectroscopia de FTIR.....	38
2.2.3. Análise por espectroscopia de RMN ¹ H.....	41
2.3. Otimização do processo de saponificação.....	45

Índice

2.4. Caracterização dos ácidos gordos isolados.....	54
2.4.1. Análise de espectroscopia RMN ¹ H.....	54
2.5. Conclusões	57
CAPÍTULO III-POLIMERIZAÇÃO.....	59
3.1. Objetivos.....	61
3.2. Polimerização radicalar com ácidos gordos do óleo usado (AGOU)	62
3.2.1. Condições da reação de polimerização.....	62
3.2.2. Copolímeros AGOU – ST – DVB	64
3.2.3. Função dos monómeros na matriz polimérica.....	66
3.2.4. Copolímeros AGOU – ST – DVB – BA.....	69
3.2. Polimerização radicalar com Óleo de Soja Epoxidado Acrilado (AESO).....	74
3.2.1. Condições da reação de polimerização.....	75
3.2.2. Copolímeros AESO – ST – BA	78
3.4. Caracterização dos polímeros.....	80
3.4.1. Quantificação de extração das amostras.....	80
3.4.2. Análises Térmicas	81
CAPÍTULO IV-PARTE EXPERIMENTAL.....	91
4.1. Matéria – prima e reagentes.....	93
4.2. Instrumentação.....	93
4.3. Métodos e Procedimentos	96
4.3.1. Índices de caracterização do óleo.....	96
4.3.2. Processo de saponificação.....	99
4.3.2.1. Determinação do rendimento.....	100
4.3.2.2. Planeamento fatorial	101
4.3.3. Isolamento dos Ácidos Gordos.....	101
4.3.4. Processo de polimerização	102
4.3.5. Quantificação de extração das amostras.....	102
CAPÍTULO V-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

Índice

CAPÍTULO VI-ANEXOS.....	123
Anexo A – Caracterização da matéria – prima.....	125
Anexo B – Caracterização dos polímeros	126

Índice de Figuras

Figura 1.1. Histórico da produção mundial de óleos vegetais e respetivas aplicações comerciais. (Adaptado de: [7]).....	3
Figura 1.2. Número de publicações e patentes sobre a valorização de óleo alimentar usado nas últimas décadas e gráfico dos países com maior contribuição. (Adaptado de: [7])	5
Figura 1.3. Modelo de Economia Circular. (Adaptado de: [17])	6
Figura 1.4. Estrutura geral de um triglicerídeo. ³⁶	10
Figura 1.5. Cubo do Design Box – Behnken. (Adaptado de [74])	28
Figura 2.1. Valores do índice de saponificação para cada amostra de óleo.	34
Figura 2.2. Valores do índice de iodo para cada amostra de óleo.	35
Figura 2.3. Valores do índice de acidez para cada amostra de óleo.	37
Figura 2.4. Valores do índice de dienos conjugados para cada amostra de óleo.	38
Figura 2.5. Espectros FTIR das diferentes amostras de óleo: óleo de girassol (OG), óleo alimentar (OA), óleo usado (OU) e óleo usado purificado (OP).	39
Figura 2.6. Espectros RMN ¹ H das diferentes amostras de óleo: óleo de girassol (OG), óleo alimentar (OA), óleo usado (OU) e óleo usado purificado (OP) (CDCl ₃).....	41
Figura 2.7. Expansão da região a) dos grupos metileno a 1.30 ppm e b) do grupo metil terminal das cadeias de ácidos gordos a 0.88 ppm.....	42
Figura 2.8. Gráfico dos valores da resposta previstos vs. atuais.	46
Figura 2.9. Perturbação das diferentes variáveis no rendimento da saponificação. (A= concentração de KOH (%); B= temperatura (°C); C= tempo (h); D= proporção EtOH/óleo).	49
Figura 2.10. Gráficos de superfície de resposta (RSM) que mostram a interação entre duas variáveis no rendimento de saponificação do óleo alimentar. (a): interação entre a temperatura (B) e a concentração de KOH (A); (b) interação entre o tempo (C) e a concentração de KOH (A); (c) interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e a concentração de KOH (A); (d) interação entre o tempo (C) e a temperatura (B); (e) interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e a temperatura (B); (f) interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e o tempo (C).....	51
Figura 2.11. Espectro ¹ H RMN das amostras de ácidos gordos do óleo usado (AGOU) e do óleo purificado (AGOP) (CDCl ₃).	54
Figura 3.1. Polímeros realizados em diferentes moldes: a) silicone (40ST – 60DVB); b) vidro (15ST – 20DVB); c) teflon (15ST – 20DVB).....	63
Figura 3.2. Polímeros resultantes das diferentes formulações AGOU – ST – DVB.	65

Figura 3.3. Estrutura química do divinilbenzeno (DVB).....	66
Figura 3.4. Estrutura química do estireno (ST).	67
Figura 3.5. Diferentes formulações de “brancos” ST – DVB: 3.9 (50ST – 50DVB), 3.10 (70ST – 30DVB) e 3.11 (85ST – 15DVB).....	68
Figura 3.6. Estrutura química do acrilato de butilo.....	70
Figura 3.7. Diferenças visuais do polímero sem BA e com BA: 3.8 (20ST – 30DVB) e 3.12 (25ST – 20DVB – 25BA). (Nota: as percentagens dos monómeros são relativas à quantidade total de AGOU).....	70
Figura 3.8. Polímero 3.16 sem incorporação de óleo e polímeros com diferentes percentagens de óleo em relação à massa total dos restantes monómeros: 3.17 (30% de AGOU), 3.18 (40% de AGOU), 3.19 (50% de AGOU) e 3.20 (60% de AGOU).	73
Figura 3.9. Estrutura química do óleo de soja epoxidado acrilado (AESO).	74
Figura 3.10. Polímeros incorporados com AESO realizados em diferentes condições: 3.24 (75 °C e 4% BPO), 3.25 (75 °C e 5% BPO), 3.27 (85 °C e 3% BPO) e 3.28 (100 °C e 2% BPO)..	77
Figura 3.11. Polímeros constituídos de AESO – ST – BA: 3.29 (40% de AESO), 3.30 (50% de AESO), 3.31 (60% de AESO), 3.32 (70% de AESO), 3.33 (80% de AESO), 3.34 (90% de AESO) e 3.35 (100% de AESO). (Nota: As percentagens de AESO são relativas à quantidade total dos restantes monómeros).....	79
Figura 3.12. Análises térmicas (DSC e DMTA) ao polímero de referência (3.16).	81
Figura 3.13. Análise DSC dos polímeros com a) AGOU e b) AESO.	82
Figura 3.14. Curvas do módulo de elasticidade (linha simples) e da tan δ (linha tracejada) das amostras com AGOU.	83
Figura 3.15. Curvas do módulo de elasticidade (linha simples) e da tan δ (linha tracejada) das amostras com AESO.....	84
Figura 3.16. Curvas de perda de massa em função da temperatura para polímeros com incorporação de a) AGOU e b) AESO.	87

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Fórmula química e estrutura dos ácidos gordos mais comuns. (Adaptado de: [50])	11
Tabela 1.2. Resumo das principais tentativas de produção de precursores poliméricos e polímeros de base vegetal a partir de óleos vegetais.....	23
Tabela 1.3. Nomenclatura usada para os níveis de um fator.	27
Tabela 2.1. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.	40
Tabela 2.2. Atribuição dos desvios químicos dos sinais dos espectro RMN ¹ H.	44
Tabela 2.3. Arranjo do design Box – Behnken e respectivas respostas.	45
Tabela 2.4. Análise de variância do processo de saponificação do óleo alimentar pelo modelo RSM.	47
Tabela 2.5. Condições ideais e respetivo rendimento obtido pela metodologia RSM e rendimento obtido experimentalmente.	53
Tabela 2.6. Atribuição dos desvios químicos dos sinais dos espectros correspondentes aos óleo usado (OU) e óleo purificado (OP), bem como dos respectivos ácidos gordos obtidos, AGOU e AGOP.....	56
Tabela 3.1. Condições para polimerização com AGOU, após otimizações.....	64
Tabela 3.2. Diferentes formulações dos polímeros AGOU – ST – DVB e respectivas observações.....	64
Tabela 3.3. Resumo das abordagens adotadas para otimização dos polímeros resultantes.	69
Tabela 3.4. Formulações dos polímeros “brancos”, constituídos por ST – DVB – BA e respectivas propriedades observadas.....	72
Tabela 3.5. Percentagens de cada componente na matriz polimérica de cada polímero.....	74
Tabela 3.6. Resumo das abordagens adotadas para a otimização dos polímeros com AESO. .	75
Tabela 3.7. Condições de temperatura e concentração de BPO adotadas para a otimização dos polímeros resultantes com incorporação de AESO.	76
Tabela 3.8. Condições utilizadas na polimerização com AESO, após otimizações.	78
Tabela 3.9. Percentagem de cada componente na matriz polimérica de cada polímero com AESO.....	79
Tabela 3.10. Percentagens de massa extraída em cada amostra, com 12 horas de extração.	80
Tabela 3.11. Resultados da análise DMTA de todas as amostras.	85
Tabela 3.12. Temperaturas de interesse retiradas da análise de TGA.....	87
Tabela 4.1. Variáveis e respectivos níveis utilizados no planeamento fatorial.....	101

Índice de Esquemas

Esquema 1.1. Estrutura a) completa e b) simplificada do poliestireno.....	6
Esquema 1.2. Reações de uma polimerização catiónica.....	7
Esquema 1.3. Etapas de iniciação e propagação de uma polimerização aniónica.....	8
Esquema 1.4. Reação de uma polimerização radicalar.	8
Esquema 1.5. Mecanismo da formação de hidroperóxidos a partir de ácido linoleico, como exemplo.	12
Esquema 1.6. Mecanismo da decomposição de hidroperóxidos para a formação de produtos de oxidação secundária, onde (a) e (b) correspondem a uma clivagem homolítica, (a ₁) e (b ₁) a uma adição de um radical hidroxilo e (a ₂) e (b ₂) a uma transferência de hidrogénio.	13
Esquema 1.7. Reação de epoxidação de um triglicerídeo. ⁵³	16
Esquema 1.8. Reação de a) alcoólise dos triglicerídeos, seguida de uma b) esterificação do monoglicerídeo, formado anteriormente, com um poliácido, sendo apresentada sob a forma de polímero final. ²⁸	17
Esquema 1.9. Mecanismo da modificação do óleo de soja epoxidado com grupos acrilato.	18
Esquema 1.10. Reação de saponificação de um triglicerídeo.	19
Esquema 1.11. Reação de transesterificação de um triglicerídeo.....	20
Esquema 1.12. Exemplo da polimerização dos triglicerídeos com monómeros de ST e DVB. ⁷²	22
Esquema 2.1. Molécula de triglicerídeo com os protões numerados.....	43
Esquema 2.2. Ácido gordo linoleico e respectivos protões numerados.	55
Esquema 3.1. Matriz polimérica com a presença de um agente reticulante.	67
Esquema 3.2. Esquema de montagem do balão com funil de adição.....	71
Esquema 3.3. Decomposição do peróxido de benzoílo (BPO).....	77
Esquema 4.1. Representação esquemática da montagem de uma extração de Soxhlet.....	103

Índice dos Anexos

Tabela A.1. Composição química dos óleos de girassol e milho, realizada com diversa informação da literatura.....	125
Figura B.1. Espectros RMN H^1 do a) DVB; b) ST; c) AGOU e dos polímeros com incorporação de d) 50ST – 20DVB e e) 50ST – 50DVB em relação à massa total de AGOU ($CDCl_3$).	126
Figura B.2. Espectro RMN H^1 do AESO e respetiva molécula com protões numerados ($CDCl_3$).	126
Figura B.3. Espectro RMN H^1 do DVB e respetiva molécula com protões numerados ($CDCl_3$).	127
Figura B.4. Espectro RMN H^1 do ST e respetiva molécula com protões numerados ($CDCl_3$).	127
Figura B.5. Espectro RMN H^1 do BA e respetiva molécula com protões numerados ($CDCl_3$).	128
Figura B.6. Espectros RMN H^1 do a) AGOU e das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de b) 30; c) 40; d) 50 e e) 60% de AGOU.....	128
Figura B.7. Espectros RMN H^1 das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de a) 40; b) 50 e c) 60% de AESO.	129
Figura B.8. Espectros RMN H^1 das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de a) 70; b) 80; c) 90 e d) 100% de AESO.	129
Figura B.9. Curvas Tan δ a 1 Hz (simples) e 10 Hz (tracejado) correspondentes aos polímeros que apresentaram duas Tg: 3.16, 3.33 e 3.35.....	130

Abreviaturas

AESO	do inglês <i>Acrylated Epoxidized Soybean Oil</i>
Adj. R ²	Coefficiente de determinação ajustado
AG	Ácidos gordos
AGL	Ácidos gordos livres
AGOP	Ácidos gordo do óleo purificado
AGOU	Ácidos gordos do óleo usado
APA	Associação Portuguesa do Ambiente
BA	Acrilato de butilo
BPO	Peróxido de benzoílo
CV	Coefficiente de Variação
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DMTA	do inglês <i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>
DoE	do inglês <i>Design of Experiments</i>
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DVB	Divinilbenzeno
E'	Módulo de elasticidade
E''	Módulo de perda
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FTIR	do inglês <i>Fourier – Transform Infrared Spectroscopy</i>
gl	Graus de liberdade
IA	Índice de acidez
IDC	Índice de dienos conjugados
InI	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
OA	Óleo alimentar
OG	Óleo de girassol
OP	Óleo purificado
OU	Óleo alimentar usado
OV	Óleos vegetais
OVE	Óleos vegetais epoxidados

Abreviaturas

P(3HB)	Poli(3-hidroxibutirato)
PE	Poli-etileno
PHA	Poli-hidroxialcanoato
PmP	Polimetilpenteno
PP	Polipropileno
ppm	Partes por milhão
PS	Poli-estireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
R ²	Coeficiente de determinação
RA	Resinas alquídicas
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de próton
RSM	do inglês <i>Response Surface Methodology</i>
ST	Estireno
t _{1/2}	Tempo de meia-vida
T _{5%}	Temperatura na qual se perde 5% de amostra
T _{10%}	Temperatura na qual se perde 10% de amostra
T _β	Transição secundária (transição β)
T _i	Temperatura de inflexão
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
UV – Vis	Espectroscopia de Ultravioleta Visível

Resumo

Atualmente, cerca de 800 000 toneladas, por ano, de óleo alimentar usado são descartadas indevidamente no ambiente, afetando a qualidade das águas e dificultando o trabalho das ETARs. Assim sendo, a necessidade de desenvolver estratégias para a diminuição de impacto ambiental e aliar estas com a reutilização de resíduos é cada vez mais importante.

Por outro lado, o desenvolvimento de materiais poliméricos cada vez mais compatíveis com o meio ambiente é uma área de elevado interesse, especialmente se estes materiais forem derivados de fontes renováveis. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho assenta na valorização do óleo alimentar usado pela população, tornando-o numa matéria – prima sustentável para a produção de embalagens com características ideais que permitam o armazenamento de produtos de limpeza.

No primeiro capítulo apresenta-se o enquadramento teórico do problema do descarte do óleo alimentar usado, das características químicas e físicas do mesmo, do seu potencial na área de polímeros e a descrição de estudos da literatura nos quais utilizam esta matéria – prima para a produção de materiais poliméricos.

No segundo capítulo é apresentada a caracterização de óleos usados e virgens, através de métodos analíticos quantitativos e métodos espectroscópicos, com o propósito de comparar as amostras e confirmar a eficácia do óleo alimentar usado no processo de polimerização. De seguida, apresenta-se um planeamento experimental no qual se verificaram condições ideais para um rendimento de saponificação maximizado, a fim de se utilizar os ácidos gordos (AGOU) obtidos. Por fim, é descrita a caracterização dos ácidos gordos obtidos para verificar a eficácia do seu isolamento.

No terceiro capítulo é discutida a otimização do processo de polimerização, os reagentes utilizados e a sua função na matriz polimérica que levaram à obtenção de polímeros até 37.5% de AGOU. É também apresentado um estudo de polimerização com o óleo de soja epoxidado acrilado (AESO) de forma a comparar com a utilização de AGOU em termos de reatividade. Posteriormente, são apresentados estudos térmicos, como termogravimetria (TGA), com a qual se verificou uma boa estabilidade térmica em todos os polímeros, calorimetria diferencial de varrimento (DSC), que permitiu concluir que as amostras são amorfas e análise dinâmica termomecânica (DMTA), a partir da qual se discutiu os módulos de elasticidade e o fator $\tan \delta$ que permitiram concluir que uma maior incorporação de óleo leva a uma diminuição da temperatura de transição vítrea, indicando que estes atuam como um plastificante.

Abstract

Currently, about 800 000 tons, per year, of used oil are improperly disposed of in the environment, affecting the water quality and making a difficult work for the ETARs. So, there is an increasingly important need to develop strategies to reduce the environmental impact and combine this with reuse of this waste.

On the other hand, the development of polymeric materials more compatible with the environment is an area of high interest, especially if these materials are derived from renewable sources. Therefore, the major aim of this work is the valorisation of the used cooking oils, making it a sustainable raw material for the production of packages with the ideal characteristics which will allow the storage of cleaning products.

In the first chapter, it is described the theoretical supporting structure of used cooking oil disposal problem, its chemical and physical characteristics, its potential in the polymers area, and the description of literature studies in which this raw material is used for the production of polymeric materials.

In the second chapter, is presented the characterization of used and virgin oils, through quantitative analytic and spectroscopic methods, in order to compare the samples and confirm the efficiency of used cooking oil in the polymerization process. Then, an Experimental Design is also presented to verify the ideal conditions for a maximized hydrolyse reaction, in order to use the obtained fatty acids (AGOU). Finally, the characterization of the fatty acids obtained is described to verify their isolation efficiency.

In the third chapter, is disclosed the optimization of the polymerization process, the used reagents and their role in the polymeric matrix that led to obtaining polymers up to 37.5% of AGOU. In addition, is presented a polymerization study with acrylated epoxidized soybean oil (AESO) to compare with the use of AGOU in terms of reactivity. Finally, thermal studies are presented. With thermogravimetry (TGA), was verified a good thermal stability in all polymers. The differential scanning calorimetry (DSC), allowed to conclude that the samples are amorphous. And dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), allowed us to conclude that greater incorporation of oil leads to a decrease of the glass transition temperature, indicating that the oil acts as a plasticizer.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos desafios da química, nomeadamente, da química de polímeros, é o desenvolvimento de materiais poliméricos cada vez mais sustentáveis. Idealmente, que esses materiais sejam derivados de matérias-primas renováveis.^{1,2} Geralmente, os materiais poliméricos são sintetizados a partir de materiais à base de petróleo, pelo que, a sua substituição por recursos renováveis tem vindo a ser um desafio tanto ambiental como económico.^{3,4,5} Por outro lado, aliar as estratégias de diminuição de impacto ambiental com a reutilização de resíduos é um grande foco de interesse, onde a química poderá dar um contributo bastante considerável, procurando a circularidade no uso de materiais.

Os óleos vegetais são considerados uma das classes mais importantes de matérias-primas renováveis devido à grande variedade de transformações químicas que são possíveis, disponibilidade universal e baixo preço, sendo uma alternativa interessante na indústria química.⁴

1.1. Problema Geral

A produção e consumo de óleo alimentar tem vindo a crescer ao longo dos anos, como é possível verificar pelo histórico mundial dos anos de 2000 até 2019 através da **figura 1.1**. Este consumo está, inevitavelmente, correlacionado com o aumento da produção de óleo alimentar usado.

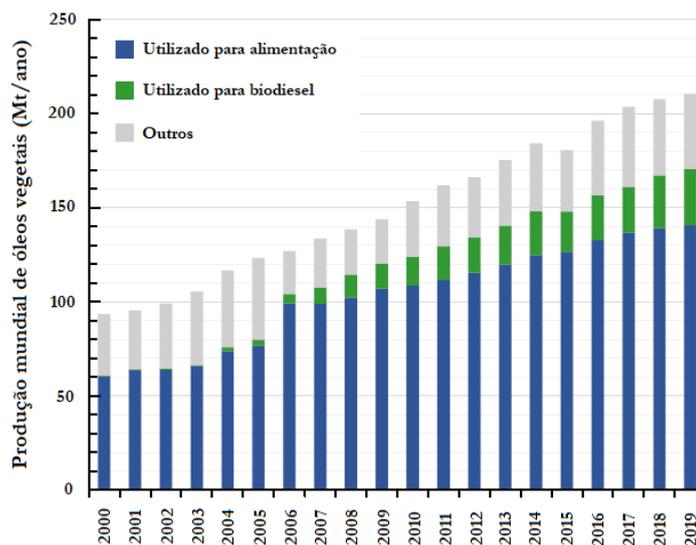


Figura 1.1. Histórico da produção mundial de óleos vegetais e respetivas aplicações comerciais. (Adaptado de: [6])

Atualmente, a quantidade produzida de óleo alimentar usado, por ano, em qualquer país, é extremamente elevada.⁷ Estimativas recentes, referentes ao ano de 2019, apontam para uma produção de cerca de 1,66 milhões de toneladas de óleo alimentar usado, por ano, apenas na Europa. Dos quais 0,854 milhões provém do setor doméstico, enquanto 0,806 milhões provém do sector profissional.⁸ No entanto, cerca de 800 000 toneladas de óleo alimentar usado são descartadas de forma inadequada, acabando no meio ambiente.⁸ O óleo alimentar usado, quando indevidamente descartados, provoca sérios problemas nos sistemas de tratamento de águas residuais, dificultando os trabalhos das ETARs⁹, contribuindo para um cenário de contaminação, quer dos solos, quer das águas, tanto a nível de aquífero como das ribeiras e águas do mar^{10,11}, e também para a possibilidade de ser prejudicial para o ser humano.¹¹

Segundo a Associação Portuguesa do Ambiente (APA), “1 litro de óleo alimentar usado deitado no ralo da banca da cozinha chega a contaminar de uma só vez 1 milhão de litros de água, o suficiente para a sobrevivência de uma pessoa, até aos 40 anos”.⁹ Este descarte inadequado em ralos provoca ainda um custo de milhões de euros na separação do óleo da água, dado ser um processo 700 vezes mais dispendioso do que a purificação normal da água.⁸

Desta forma, sendo importante a cuidada gestão de qualquer tipo de resíduo, nomeadamente dos resíduos de óleos usados, o governo português, através do Decreto-Lei nº152-D/2017 e da Diretiva nº 2008/98/CE, promove um consumo mais sustentável e uma prevenção e redução da quantidade de resíduos a eliminar, incentivando à valorização destes resíduos e à utilização dos materiais resultantes da valorização, a fim de preservar recursos naturais. Esta política assenta na melhoria da gestão de resíduos, a fim de evitar problemas na saúde humana e ambientais, centrando numa economia tendencialmente circular.

A **figura 1.2** mostra a evolução de publicações e patentes relativas à valorização do óleo alimentar usado até ao ano de 2020.

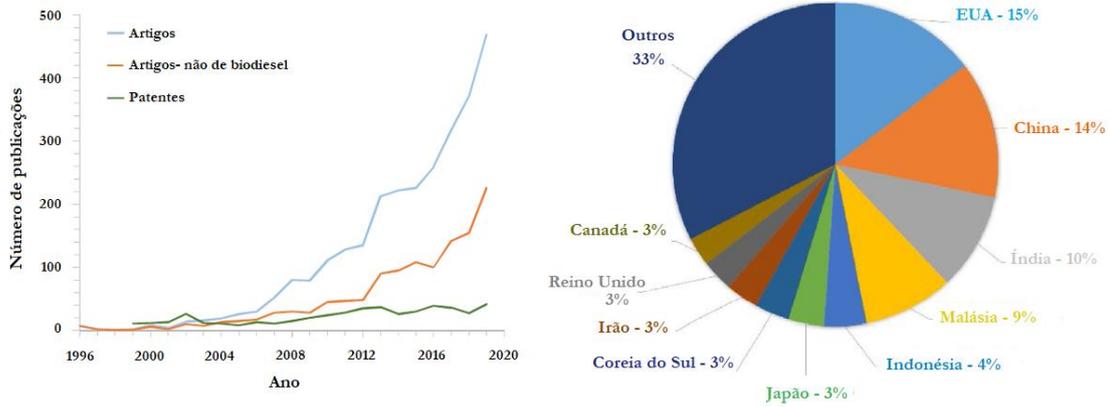


Figura 1.2. Número de publicações e patentes sobre a valorização de óleo alimentar usado nas últimas décadas e gráfico dos países com maior contribuição. (Adaptado de: [6])

1.2. Importância da Economia Circular

Atualmente, é possível observar que grande parte dos processos industriais são baseados numa sequência linear de: extração – transporte – consumo – descarte.¹² Esta economia linear é baseada essencialmente: 1) na busca dos recursos que a indústria precisa, 2) fazer as mercadorias necessárias para venda, 3) obter o lucro das mesmas, e 4) descartar tudo o que já não é necessário.

Embora a economia linear tenha tido bastante sucesso nas áreas industrializadas até ao século XX¹³, ela apresenta desvantagens relativamente a um modelo que tem estado muito presente nos dias de hoje, o modelo da Economia Circular.

A essência da Economia Circular baseia-se em particular num ciclo fechado que minimize desperdícios e impactos, nomeadamente, ambientais¹³, permitindo que os materiais sejam atualizados ou reutilizados.¹² Esta promove, essencialmente, a minimização de material virgem e a adoção de tecnologias limpas.

A lógica deste modelo económico, que tanto está presente nos dias de hoje, permite reutilizar os recursos/resíduos possíveis e reciclar o que não pode ser reutilizado¹⁴, assim como apresentado na **figura 1.3**.

Ínumeras são as vantagens associadas à adoção deste modelo de Economia Circular. Um estudo de sete nações europeias verificou que, uma mudança para este modelo económico, reduziria as emissões de gases de efeito de estufa até 70%.¹⁴

Apesar das vantagens, tanto ambientais como económicas, a consciencialização da economia circular é ainda diminuta e a sua adoção por setor industrial ainda é escassa.¹³

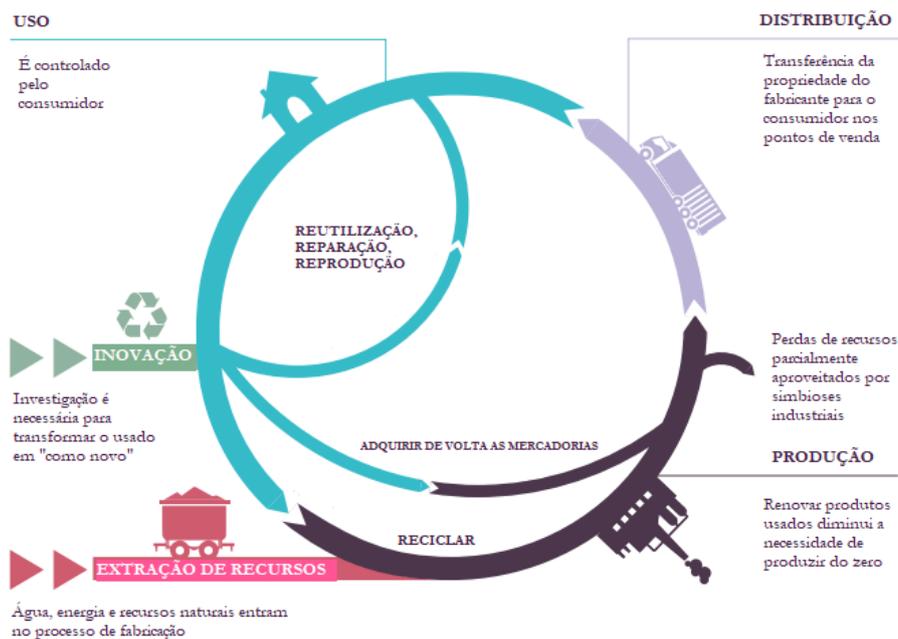
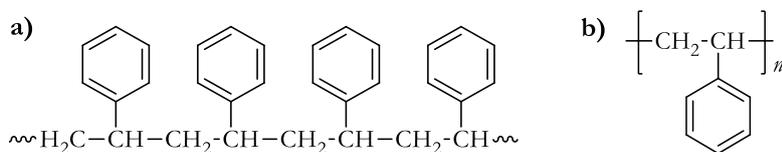


Figura 1.3. Modelo de Economia Circular. (Adaptado de: [14])

1.3. Materiais poliméricos

Um polímero poderá ser facilmente definido como sendo uma macromolécula resultante da união de um número considerável de moléculas mais pequenas, designadas por monómeros. É possível verificar no **esquema 1.1** o exemplo do poli-estireno como sendo a ligação de diversas moléculas de estireno.



Esquema 1.1. Estrutura a) completa e b) simplificada do poliestireno.

Monómeros são, geralmente, moléculas orgânicas simples através das quais os polímeros são produzidos.¹⁵ Uma vez que o carbono é um átomo muito versátil, devido à sua capacidade de formar quatro ligações covalentes com diferentes átomos, existe uma gama muito diversificada de monómeros levando a que haja diversos polímeros. Existem polímeros que apenas contém átomos de carbono e hidrogénio, como é o exemplo do poli-etileno (PE), polipropileno (PP), poli-estireno (PS) e polimetilpenteno (Pmp). Enquanto outros polímeros

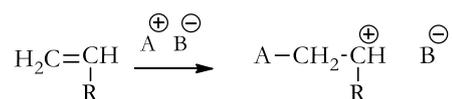
possuem outros átomos associados à cadeia, como é o caso do poli(cloreto de vinilo) (PVC), que possui um átomo de cloro na sua constituição, e o politetrafluoretileno (PTFE) que tem ligado um átomo de flúor.

A síntese de polímeros, a partir das moléculas orgânicas designadas de monómeros, dá-se, essencialmente, por dois mecanismos gerais designados de polimerização de adição (ou em cadeia) e polimerização de reação gradual (ou de condensação). Um dos aspetos que difere os dois mecanismos é a utilização de iniciador, sendo que a polimerização de adição requer a sua utilização ao contrário da polimerização de reação gradual, na qual ocorre a eliminação de uma pequena molécula, geralmente H₂O, que não fará parte do polímero resultante.¹⁶

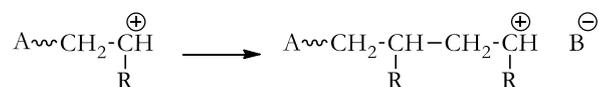
A polimerização de adição possui algumas vantagens, como o alto grau de polimerização, comparativamente com a de reação gradual¹⁶, podendo ser iniciada por um catião, anião ou radical e, posteriormente, ser designada de polimerização catiónica, polimerização aniónica ou polimerização radicalar, respectivamente.

Todas as polimerizações de adição são realizadas nas seguintes etapas: iniciação, propagação e terminação¹⁶, iniciando-se por moléculas denominadas iniciadores. Na polimerização catiónica o iniciador pode ser um eletrófilo, como o trifluoreto de boro (BF₃) ou cloreto de alumínio (AlCl₃), que forma um carbocatião quando reage com o monómero, como verificado no **esquema 1.2**. A terminação ocorre com a perda de um protão ou pela adição de um nucleófilo.

Iniciação



Propagação



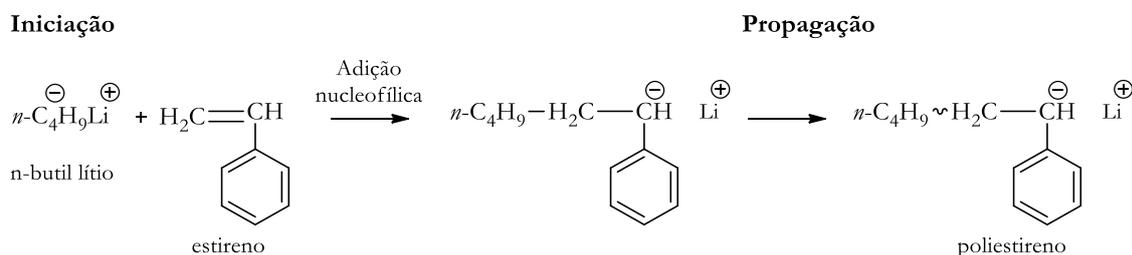
Terminação



Esquema 1.2. Reações de uma polimerização catiónica.

Enquanto que, na polimerização aniónica, o iniciador é um nucleófilo, como sodamida (NaNH₂) ou *n*-butil lítio (BuLi), que forma um carboanião quando reage com o monómero. A

propagação realiza-se com a adição desse carboanião às moléculas de monómero, e a terminação ocorre com a protonação do carboanião ou com a adição de um eletrófilo.

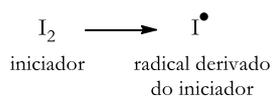


Esquema 1.3. Etapas de iniciação e propagação de uma polimerização aniônica.

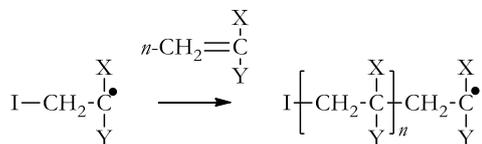
A polimerização radicalar é um mecanismo organizado essencialmente por três etapas diferentes: 1) iniciação, formação de radicais por decomposição de um iniciador e adição a uma unidade monomérica; 2) propagação, adição de monómeros ao radical ativo; 3) terminação, que pode ocorrer por combinação ou dismutação.¹⁷ Este processo de polimerização apresenta vantagens relativamente às polimerizações anteriores (catiônica e aniônica), dado ser um processo mais fácil de implementar e menos dispendioso, apresentando um enorme potencial para a preparação de polímeros ou copolímeros baseados em ácidos gordos.¹⁸

Os radicais livres formados são compostos resultantes da clivagem de compostos azo, peróxidos ou hidroperóxidos¹⁹, indicado pela letra *I* no **esquema 1.4**, sendo o mais comum, para iniciar as polimerizações, o peróxido de benzoílo.

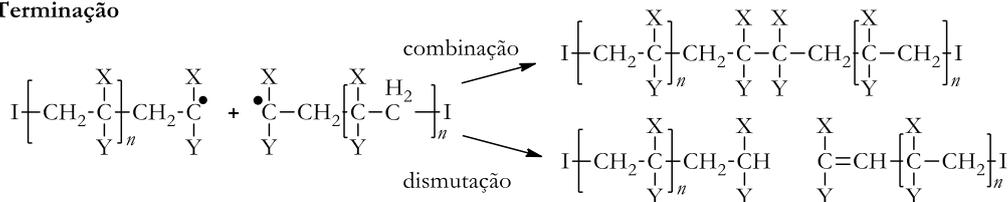
Iniciação



Propagação



Terminação



Esquema 1.4. Reação de uma polimerização radicalar.

Os polímeros encontram inúmeras aplicações em diversas áreas industriais.²⁰ Dependendo da área de aplicação, espera-se que exibam algumas propriedades específicas como estabilidade térmica, flexibilidade, resistência a produtos químicos, biocompatibilidade, adesão a substâncias metálicas, permeabilidade a gases e que não sejam inflamáveis.²¹

Geralmente, os polímeros são sintetizados a partir de materiais de origem fóssil, nomeadamente, a partir de petróleo. Embora, estes polímeros tenham sido os materiais selecionados para uma ampla variedade de aplicações e, de facto, tenham facilitado o desenvolvimento de novas tecnologias, o facto de não possuírem biodegradabilidade bem como a presença de componentes tóxicos²⁰ também gerou preocupações. Desde questões ambientais a questões de sustentabilidade, nomeadamente, questões relacionadas com emissões de gases de efeito de estufa, que contribuem para o aquecimento global e para mudanças climáticas.^{4,22,23} Em 2017, a produção global de plástico à base de petróleo foi de 348 milhões de toneladas, sendo a China e a Europa os maiores produtores de plástico.²²

Atualmente, diversos estudos académicos e industriais estão focados no desenvolvimento de polímeros a partir de recursos renováveis com a finalidade de substituir parcial ou totalmente os materiais de base petroquímica.^{24,25,22} Para que essa substituição seja possível, diversas estratégias foram e estão a ser estudadas simultaneamente, como a utilização de resíduos, de biomassa e/ou de vários recursos renováveis, de forma a satisfazer o requisito de sustentabilidade.²⁵

Em 2014, a produção de diferentes polímeros a partir de matérias-primas renováveis foi de 1,7 milhões de toneladas, com aumento para 7,8 milhões de toneladas até 2019.²⁶ Em 2017, os bioplásticos representaram cerca de 1% do plástico produzido globalmente, sendo a embalagem a principal aplicação.²²

O interesse pela produção deste tipo de polímeros tem vindo a crescer exponencialmente²¹, pela vantagem de minimizar impactos ambientais bem como pelas propriedades vantajosas que os biopolímeros nos podem oferecer, podendo ser aplicados em recipientes para alimentos, sacos do lixo, embalagens, áreas da saúde, etc.²⁷ Nos últimos tempos, a síntese de polímeros a partir de óleos vegetais apresentam propriedades promissoras a custos reduzidos.²⁰

Biopolímeros à base de óleo possuem muitas vantagens comparativamente com polímeros preparados a partir de monómeros à base de petróleo. Eles são biodegradáveis e, em muitos casos, mais baratos que os polímeros de petróleo.²¹

No entanto, muito esforços são ainda necessários para que seja possível alcançar biopolímeros com propriedades promissoras, assim como processos de polimerização não poluentes, rápidos e eficientes em termos energéticos.¹

1.4. Valorização do óleo alimentar usado

Para além de serem tradicionalmente usados na produção de biodiesel, os óleos alimentares usados possuem um enorme potencial para a obtenção de uma grande variedade de produtos de valor acrescentado, incluindo plastificantes, epóxidos, surfactantes, lubrificantes, biomateriais e polímeros.⁶

Os óleos vegetais são considerados uma das classes mais importantes de recursos renováveis para a produção de biopolímeros²⁸ devido à grande variedade de transformações químicas que são possíveis, disponibilidade universal e preço relativamente baixo. Deste modo, são um recurso de elevado interesse para a indústria química como alternativa a materiais de origem fóssil.⁴ A biodegradabilidade inerente aos óleos vegetais constitui também uma característica bastante atraente no contexto da crescente preocupação ambiental.^{25,28}

O principal constituinte dos óleos vegetais são os triglicerídeos, cuja estrutura geral se encontra representada pela **figura 1.4**.

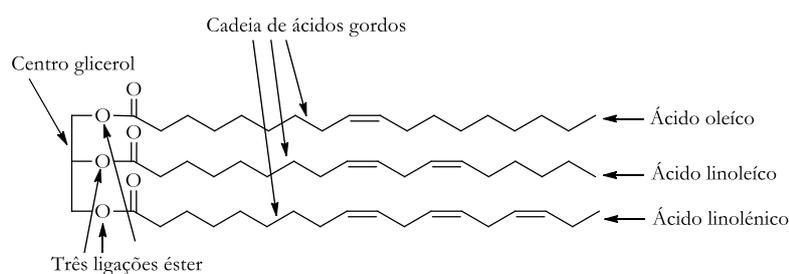


Figura 1.4. Estrutura geral de um triglicerídeo.²⁹

A molécula de triglicerídeo é formada por três ácidos gordos unidos por um centro de glicerol. A maior parte dos óleos vegetais mais comuns contêm ácidos gordos que variam entre 12 a 22 carbonos de comprimento, com 0 a 3 ligações duplas *cis*.^{29,30} Os ácidos gordos contribuem com 94-96% do peso total de uma molécula de triglicerídeo. Sendo que, alguns ácidos gordos são saturados, ou seja, não têm ligações duplas, e outros são insaturados, contendo, pelo menos, uma ligação dupla.²¹ Os ácidos gordos mais comuns encontram-se descritos na **tabela 1.1**.

Tabela 1.1. Fórmula química e estrutura dos ácidos gordos mais comuns. (Adaptado de: [31])

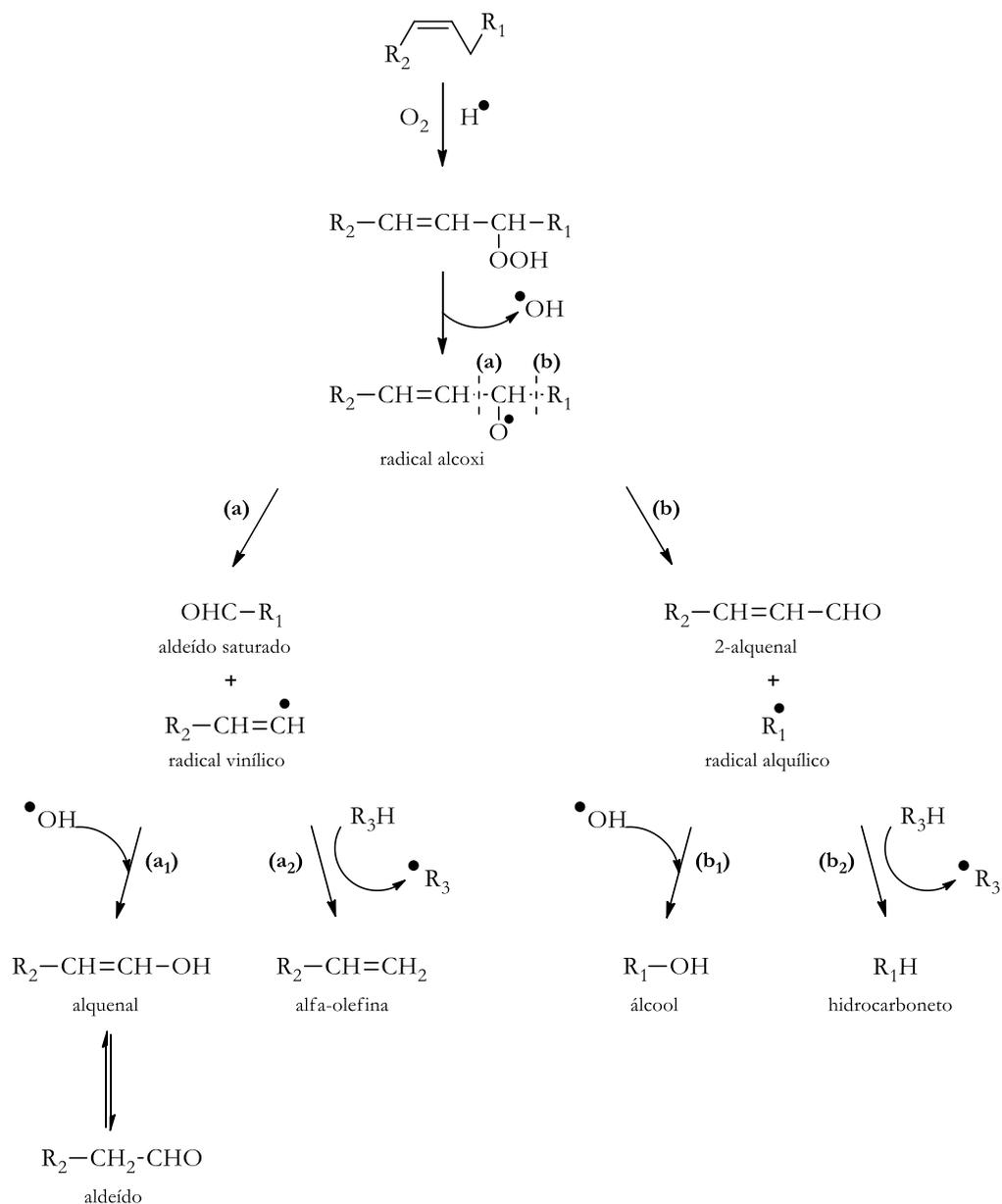
Ácidos gordos	Fórmula química	Estrutura
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	
Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	
Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	
Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	
α - eleosteárico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	
Vernólico	$C_{18}H_{32}O_3$	

O óleo alimentar é submetido a processos de oxidação, que ocorrem durante a fritura do mesmo. A fritura é um dos métodos mais populares na preparação de comidas dos tempos modernos.⁷ Durante este processo, o óleo é aquecido, dentro das condições atmosféricas normais, até temperaturas compreendidas entre 160-200°C por, relativamente, longos períodos de tempo.¹¹ No entanto, este uso contínuo do mesmo óleo causa diversas mudanças físicas e químicas no mesmo, dependendo da sua composição.

Algumas das mudanças físicas observadas dizem respeito a um aumento da viscosidade do óleo, aumento da capacidade térmica mássica, alteração da tensão superficial, mudança da coloração e um aumento na formação de espuma.⁷

Com o processo de fritura do óleo, é inevitável também a formação de produtos primários e secundários de oxidação. Este processo leva à formação simultânea de hidroperóxidos, possuindo ligações duplas conjugadas *cis*, *trans* ou *trans-trans* e, seguidamente, à formação de produtos de oxidação secundária, nomeadamente, aldeídos.³²

O processo oxidativo que ocorre nos óleos inicia-se com a formação de radicais a partir de moléculas de triglicéridos, presentes no óleo alimentar. Numa primeira etapa, ocorre a remoção de um átomo de hidrogénio da molécula de triglicérido levando à formação de radicais



Esquema 1.6. Mecanismo da decomposição de hidropéroxidos para a formação de produtos de oxidação secundária, onde (a) e (b) correspondem a uma clivagem homolítica, (a₁) e (b₁) a uma adição de um radical hidroxilo e (a₂) e (b₂) a uma transferência de hidrogénio.

Um dos parâmetros mais importantes, que afeta as propriedades dos óleos vegetais, é o grau de insaturação do óleo.²¹ Estas ligações duplas, presentes nos ácidos gordos, representam um excelente material de partida para modificações da cadeia de hidrocarbonetos e, deste modo, potenciar a produção de novos tipos de materiais, nomeadamente biopolímeros.²⁰

Apesar do processo de fritura ao qual os óleos alimentares são sujeitos, bem como dos produtos formados durante o mesmo, estes continuam a possuir material saponificável,

nomeadamente triglicérides, e ácidos gordos com ligações duplas, mantendo as características ideais para, eventualmente, produzir novos materiais poliméricos.

No entanto, alguns estudos poderão ser realizados de forma a verificar as suas propriedades químicas comparativamente com óleos vegetais no seu estado virgem, nomeadamente a realização de uma caracterização química dos óleos, por exemplo, através de métodos quantitativos analíticos (índice de saponificação, acidez e iodo).

1.4.1. Parâmetros físico-químicos do óleo alimentar

A análise físico-química dos óleos fornece informações importantes acerca da qualidade da matéria-prima. Essas propriedades químicas e físicas representam um papel importante na eficiência da posterior polimerização, bem como nas propriedades do futuro biopolímero.

Um dos principais parâmetros a ter em conta no processo de polimerização partindo de óleos vegetais, é o seu grau de insaturação.²¹ Este parâmetro pode ser facilmente medido através do método de Wijs. Este método quantifica o índice de iodo de um óleo que equivale ao número de gramas de iodo que é absorvido por 100 g de gordura, ou seja, as gramas de iodo que reagirão com as ligações duplas, sendo expresso em gramas de iodo.^{34,35} Assim sendo, quanto maior for o número de insaturações, maior será o índice de iodo.³⁶

Outro parâmetro importante é a quantidade de matéria saponificável existente no óleo, como triglicérides, di-acilglicérides, mono-acilglicérides e ácidos gordos. Este parâmetro é obtido a partir da quantificação do índice de saponificação que, por definição, corresponde ao número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar 1 g de óleo. Além disso, o índice de saponificação está também relacionado com a massa molar dos triglicérides constituintes do óleo, oferecendo uma informação qualitativa da sua composição, uma vez que a presença de ácidos gordos de cadeia mais curta fornece valores de saponificação mais elevados do que quando na presença de ácidos gordos de cadeia mais longa.^{37,38}

Os processos de fritura, nomeadamente processos de hidrólise que poderão ocorrer nos mesmo, levam à formação de ácidos gordos livres (AGL)³⁷, responsáveis pela acidez do óleo³⁶. Estes AGL são, geralmente, quantificados através do índice de acidez, que é determinado pelo número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1 g de óleo.³⁹

Dienos conjugados são formados como intermediários durante o processo de oxidação proveniente da fritura, por meio de uma deslocalização das ligações duplas de ácidos poli-insaturados.⁴⁰ O índice de dienos conjugados permite quantificar estes produtos de oxidação primária, não dependendo de reações químicas ou da verificação do aparecimento de uma cor, sendo apenas necessário uma baixa concentração de amostra.⁴¹ As gorduras e os óleos alimentares não sujeitos a processos oxidativos não absorvem radiação UV em comprimentos superiores a 210 nm, pois não contêm nenhum sistema dienóico conjugado. Na presença destes compostos, os óleos absorvem a 233 nm.^{37,41}

1.4.2. Estado de arte

Na literatura estão descritos vários os estudos focados no aproveitamento de óleos vegetais para produzir diferentes polímeros. Entre os polímeros obtidos encontram-se copolímeros de poliestireno⁴², poliuretanos²⁵, poliésteres⁴³ e poliamidas²⁴.

Geralmente, existem três possibilidades na preparação de polímeros a partir de óleos vegetais. A primeira corresponde a uma polimerização diretamente aos triglicerídeos, por meio de ligações duplas ou outros grupos funcionais reativos presentes na cadeia de ácidos gordos.^{25,4} Para tal, é necessário ter em conta a estruturas dos ácidos gordos constituintes dos óleos vegetais, sendo que os mais abundantes se encontram na **tabela 1.1**.

A segunda via consiste na modificação química das ligações duplas, introduzindo grupos funcionais mais fáceis de polimerizar, e a terceira é caracterizada pela transformação química dos óleos vegetais de modo a obter produtos químicos que possam ser utilizados como monómeros para a síntese dos polímeros.⁴

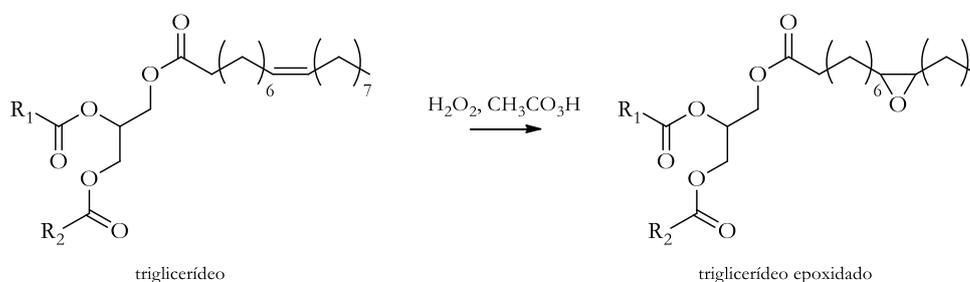
Diversos métodos de modificação dos óleos vegetais têm sido explorados e alguns aplicados com sucesso, incluindo epoxidação, esterificação, modificação com grupos acrilato, halogenação, transesterificação e hidrólise.^{22,44}

1.4.2.1. Processos de modificação de óleos vegetais para formação de precursores poliméricos

○ Epoxidação

Um caminho possível para a criação de bioplásticos a partir de óleos vegetais é a epoxidação para a formação de resinas de epóxido, sendo o caminho mais comum na produção de polímeros a partir de óleos e gorduras.⁴⁵ Este processo é um processo industrial com a vantagem de ser bem controlado e pouco dispendioso.⁴³

Os óleos vegetais são, frequentemente, epoxidados por meio de uma reação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido peracético (CH_3CO_3H) ou ácido fórmico (CH_2O_2), conforme se verifica na **esquema 1.7.**^{42,46}



Esquema 1.7. Reação de epoxidação de um triglicerídeo.⁴⁶

Contudo, a utilização destes ácidos pode ser tóxica para o ser humano e para o meio ambiente, exigindo uma manipulação cuidadosa. Alguns autores, substituem esses ácidos por um catalisador enzimático, a peroxigenase, que pode ser obtida a partir de sementes de aveia.⁴⁷

A função epóxido permite a formação de diferentes derivados devido à variedade de nucleófilos usados para a abertura do anel de epóxido⁴³, fazendo deste material uma matéria-prima atrativa para a síntese de resinas termoendurecíveis.⁴⁸ Os triglicerídeos epoxidados podem ser usados diretamente como plastificantes e estabilizadores de plástico, devido à alta reatividade do anel epóxido.⁴⁷

Os óleos vegetais epoxidados têm vindo a ser convertidos em polióis e, seguidamente em poliuretanos.^{42,49} Com o objetivo de formar poliuretanos a partir de óleos vegetais, Sylvain Caillol e colaboradores, fizeram reagir o óleo de soja epoxidado, através de uma abertura do anel epóxido, com diferentes ácidos carboxílicos: ácido láctico, ácido glicólico e ácido acético, levando à formação de diferentes polióis inodoros, com alta viscosidade e perfeitamente aplicáveis na síntese de poliuretanos.⁴³

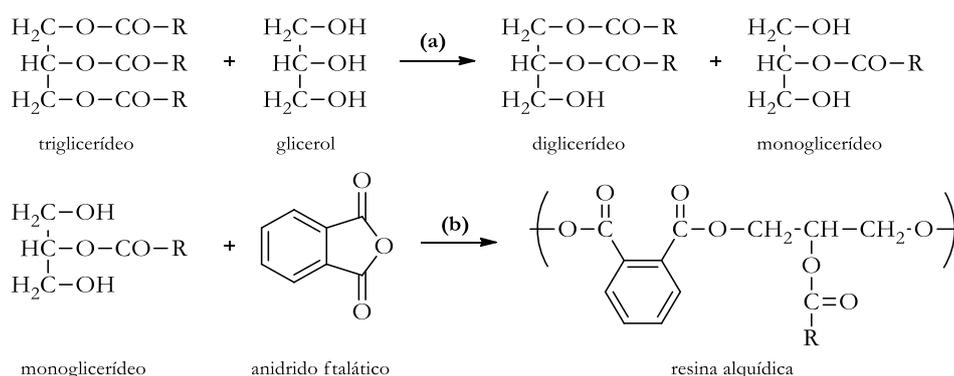
Ainda como exemplo de obtenção de bio-polióis, Maria Kuranska em cooperação com outros investigadores, descreveram catalisadores, como o ácido sulfúrico e o complexo de éter etílico ácido tetrafluorobórico, que funcionaram como nucleófilos na abertura do anel epóxido do óleo alimentar usado, previamente epoxidado.⁵⁰

Os poliuretanos são materiais amplamente utilizados em revestimentos, aplicações médicas, engenharia de construção, indústria de plásticos rígidos e flexíveis, adesivos, entre outros.⁵¹ Muitas publicações descrevem a formação destes materiais a partir da reação de isocianatos com os grupos hidroxilo dos bio-polióis.⁶ Contudo, a exposição a estes compostos pode provocar efeitos na saúde, como irritação de pele e asma.⁵²

o Esterificação

As resinas alquídicas são, de facto, a classe mais importante de resinas de revestimento. A popularidade destas resinas como revestimentos deve-se, em grande parte, às suas propriedades exclusivas de dureza, durabilidade, brilho, resistência à abrasão, entre outras.⁵³

Estas podem ser produzidas pela esterificação de ácidos gordos com poliácidos. Ocorrendo, numa primeira fase, uma reação de alcoólise do óleo vegetal com um poliálcool e, posteriormente, a esterificação do produto anterior por um anidrido (poliácido). Quatro tipos de reagentes anidridos são descritos para a produção de resinas alquídicas, como o anidrido glutárico, anidrido maleico, anidrido succínico e anidrido ftalático.²¹



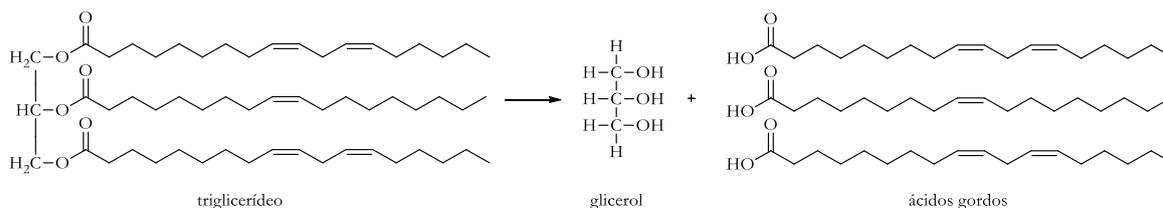
Esquema 1.8. Reação de a) alcoólise dos triglicerídeos, seguida de uma b) esterificação do monoglicerídeo, formado anteriormente, com um poliácido, sendo apresentada sob a forma de polímero final.²¹

metileno- γ -butirolactona, também conhecido como *Tulipana – A*, pode ser isolado de várias plantas.⁵⁷

De forma a obter polímeros com boas propriedades e de seguir processos biológicos, o grupo de investigação de Liu incorporou metacrilato de eugenol em óleo de soja epoxidado acrilado, levando a uma polimerização radicalar de forma a obter copolímeros termoendurecíveis biológicos.⁵³

o Hidrólise

Os triglicerídeos, na reação de hidrólise, produzem ácidos gordos livres que podem atuar como precursores em inúmeras reações de polimerização, uma vez que, as insaturações presentes nos ácidos gordos representam um excelente material de partida para a produção de novos tipos de materiais.²⁰



Esquema 1.10. Reação de hidrólise de um triglicerídeo.

A hidrólise pode ser ácida, quando na presença de um ácido, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídrico (HCl); básica por ação de uma base, como NaOH ou KOH; ou pode ser uma hidrólise enzimática, quando se utilizam enzimas, chamadas de lipases, para catalisar a reação.^{58,59}

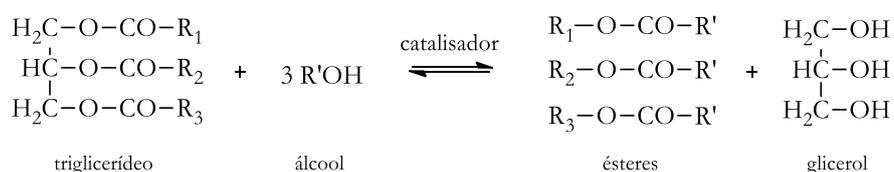
Relativamente a hidrólises convencionais, inúmeros investigadores descrevem estudos que utilizam como catalisador um reagente de Twitchell, que consiste numa mistura sulfonada de ácidos gordos oleicos, naftaleno e ácido sulfúrico.⁵⁹

As hidrólises convencionais possuem a grande vantagem de serem menos dispendiosas face às hidrólises enzimáticas. Estas últimas apresentam vantagens comparativamente às convencionais, como o menor consumo energético e não recorrer de condições de reação extremas (temperaturas e pressões baixas). No entanto, apresentam um custo muito elevado, dado que as enzimas são dispendiosas.^{59,60}

Os ácidos gordos livres encontram uma vasta diversidade de aplicações em surfactantes, indústria alimentar, aplicações biomédicas e produção de sabão⁵⁹, sendo bastante atrativa a sua utilização na produção de biopolímeros.

○ **Transesterificação e Etenólise**

Ésteres metílicos de ácidos gordos são comumente preparados por transesterificação direta de triglicerídeos dos óleos vegetais.^{45,61} Geralmente, a reação de transesterificação dos óleos vegetais ocorre com um álcool, na presença de ácidos ou bases fortes (**esquema 1.11**).



Esquema 1.11. Reação de transesterificação de um triglicerídeo.

A reação de transesterificação foi descrita, em 2015, por Meiorin e colaboradores, na qual fizeram reagir óleos vegetais com metanol, sendo que todos os materiais obtidos apresentaram boas propriedades mecânicas, análogas a copolimerizações com estireno.⁴⁵

As reações de etenólise de ésteres metílicos de óleos vegetais têm-se destacado como uma importante rota catalítica para a obtenção de precursores de biopolímeros.⁶² A utilização de etileno na reação de etenólise dá origem a α -olefinas lineares que podem ser usadas em diversas aplicações, nomeadamente como co-monomeros na produção de polietileno.⁶¹

1.4.2.2. Processos de formação de polímeros a partir de óleos vegetais

○ **Fermentação**

Polímeros podem ser produzidos diretamente através de um processo de fermentação ou por polimerização de monómeros produzidos pelo mesmo processo. O processo de fermentação microbial consiste, essencialmente, na obtenção de energia por parte destes organismos, no qual ocorre a formação de moléculas orgânicas, classificando assim os microorganismos como capacitados para produzir diversos produtos químicos.⁶³

Exemplos de polímeros que podem ser produzidos através de fermentação microbial são os polihidroxialcanoatos (PHA). Este polímeros apresentam características de

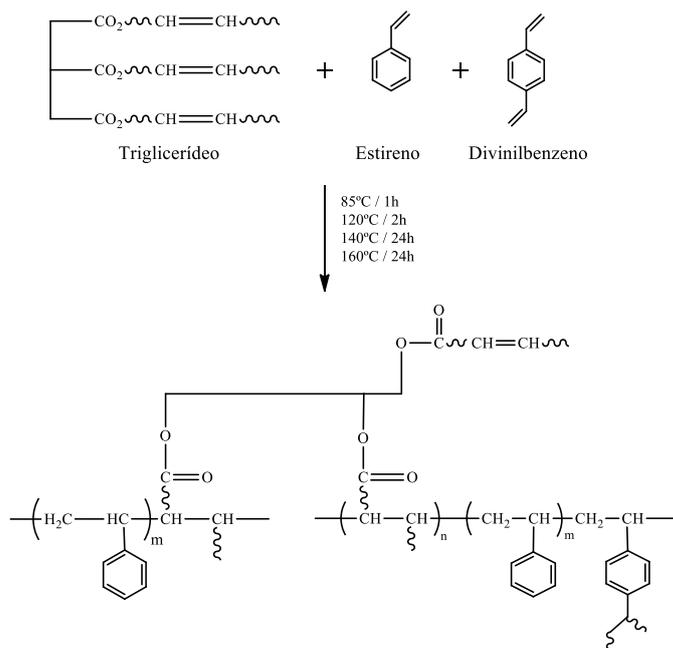
biodegradabilidade e biocompatibilidade, que permitem substituir alguns plásticos de base petroquímica.⁶³ Estes polímeros possuem ainda uma ampla aplicação para embalagens de produtos de medicina. Contudo, a fermentação deste material requer a utilização de uma fonte de carbono e energia, sendo o óleo alimentar usado utilizado por Ruiz et al.⁶⁴

Outro exemplo é o poli(3-hidroxibutirato) (P(3HB)), que possui características de durabilidade e estabilidade semelhantes aos plásticos convencionais, pertencendo a uma classe de biopolímeros não-tóxicos, podendo ser utilizado para diversas aplicações, incluindo embalagens rígidas ou materiais altamente elásticos. Este polímero é sintetizado intracelularmente por bactérias, nomeadamente *Cupriavidus necator*, sendo que, na presença de elevadas concentrações de fontes de carbono como açúcares, óleos vegetais, gorduras animais, ácidos gordos e glicerol, a produção é induzida.⁶²

Um dos principais problemas da formação de P(3HB) é o seu preço. O custo da fonte de carbono representa um fator bastante limitante à escala industrial. Assim sendo, de modo a tornar a síntese do P(3HB) menos dispendiosa, Kamilah e grupo de investigação descreveram uma fermentação na presença de óleo alimentar usado, como fonte de carbono, no processo de biosíntese deste polímero.⁶²

○ **Copolimerização com monómeros olefínicos**

Na literatura estão descritas várias publicações de copolimerizações de triglicerídeos com monómeros olefínicos, como estireno (ST)⁶⁵ e divinilbenzeno (DVB)⁶⁶, fazendo variar entre borrachas e plásticos resistentes e rígidos.⁶⁶



Esquema 1.12. Exemplo da polimerização dos triglicerídeos com monómeros de ST e DVB.⁶⁶

Porém, estes monómeros são compostos tóxicos, sendo o ST classificado como poluente perigoso do ar e suspeito de ser cancerígeno. Com o objetivo de encontrar um substituto, inúmeros estudos têm sido desenvolvidos. Em 2018, Lima e colaboradores, descreveram o acrilato de sobrerol e metacrilato de sobrerol como alternativas biológicas interessantes para a substituição do ST.⁶⁷

Tabela 1.2. Resumo das principais tentativas de produção de precursores poliméricos e polímeros de base vegetal a partir de óleos vegetais.

Processo	Matéria - prima	Produto	Condições de reação	Aplicações	Vantagens/desvantagens	Ref.
Epoxidação	Óleos vegetais (OV) / Ácidos gordos (AG)	Resinas epóxi	OV + H ₂ O ₂ + CH ₃ CO ₃ H <u>Cat.</u> : resina troca iónica Reação em tolueno, 60°C, 12h <u>Rend.</u> : ≥90% ⁵³	Precursor para a formação de resinas termoendurecíveis, plastificantes de PVC e estabilizadores de plásticos.	Elevada reatividade do anel epóxido torna-o um bom precursor polimérico; processo bem controlado e pouco dispendioso; utilização dos ácidos é prejudicial.	[46] [47]
			OV + H ₂ O ₂ + peroxigenase Reação em agitação, 20°C, ~24h <u>Rend.</u> : 93,9% ⁵⁴			[48] [68]
¹ Alcoólise seguida de ² Esterificação	OV	Resinas alquídicas	¹ Glicerol + OV + KOH Sob atm. N ₂ , 180°C (20°C/min) <u>Rend.</u> : ~50%	Resinas de revestimento (tintas); precursores para outros biopolímeros.	Resinas que possuem boas propriedades como dureza, durabilidade e brilho; palicação económica e fácil; grande parte biologicamente degradável.	[21] [69]
			² Monoglicerídeo + anidrido ftalático <u>Cat.</u> : KOH residual de 1) Sob atm. N ₂ , 205°C ⁸⁶			[54] [70]
Hidrólise	OV	Ácidos gordos livres	OV + H ₂ SO ₄ ou HCl ⁶⁸ OV + NaOH ou KOH ⁶⁸ OV + Lipases <i>Castor bean</i> 24°C; 0,16h; <u>Rend.</u> : ~100% ⁶⁹	Surfactantes, indústria alimentar, aplicações biomédicas, produção de sabão, precursores de biopolímeros.	Contribuem para o desenvolvimento de tecnologia limpas; processo enzimático é melhor para o ambiente que os convencionais, no entanto muito mais dispendioso, tornando este processo desfavorável economicamente.	[58] [59]
			OV + reagente de Twitchell 6h; <u>Rend.</u> : 93% ⁶⁹			[60]

Cat.= catalisador; **Rend.**= rendimento da reação.

Tabela 1.2. Continuação.

Processo	Matéria - prima	Produto	Condições de reação	Aplicações	Vantagens/desvantagens	Ref.
Modificação com grupos acrilato	¹ Óleos vegetais epoxidados (OVE)	Óleos vegetais acrilados	¹ OVE em clorofórmio + ácido acrílico + hidroquinona Reação em agitação e refluxo ^{31,44}	Precusores para polímeros termoendurecíveis.	Material mais reativo para posteriores polimerizações; facilmente misturado com outros monómeros reativos; processo comum não é amigo do ambiente.	[30] [31] [44] [56] [55]
	² OV / AG		² OV + ácido acrílico <u>Cat.</u> : BF ₃ Et ₂ O 80°C, <u>Rend.</u> : 71,6 – 90,9% ^{30,55}			
	³ Resinas alquídicas (RA)		³ RA + <i>n</i> -butanol + mistura de monómeros acrílicos 80°C, ~2h ⁵⁶			
¹Transesterificação seguida de ²etenólise	OV	α -olefinas lineares	¹ Metanol + OV Reação em agitação, 50°C, 45min ⁴⁵ ² ésteres metílico + etileno <u>Cat.</u> : à base de fosfina ⁷²	Comonómeros para a produção de polietileno; síntese de oxo-alcoóis na para a produção de detergentes e plastificantes.	Processo requer a purificação dos ésteres metílicos e catalisador.	45 72
Copolimerização com monómeros olefínicos	OV	Copolímero de óleo – ST – DVB	OV + ST + DVB + peróxido de benzoílo 85°C/1h, 120°C/2h, 140°C/24h, 160°C/24h <u>Rend.</u> : 77,5 – 98,4%	Produtos emborrachados; plásticos resistentes a rígidos.	Polimerização relativamente simples; utilização de ST pode ser prejudicial.	[66] [67]

Cat.= catalisador; **Rend.**= rendimento da reação.

Tabela 1.2. Continuação.

Processo	Matéria - prima	Produto	Condições de reação	Aplicações	Vantagens/desvantagens	Ref.
¹ Hidroalquilação seguida de uma ² reação com isocianatos	OVE	¹ Polióis e ² poliuretanos	¹ OVE + ácido láctico ou ácido glicólico Epóxido/ácido=4:2, 80°C ⁴³	Revestimentos, aplicações médicas, plásticos rígidos e flexíveis e adesivos.	Poliuretanos são aplicados em diversas áreas, no entanto a exposição a isocianatos pode provocar graves efeitos na saúde.	[6] [43] [50] [52]
			¹ OVE + ácido acético 4:5, 100°C ⁴³			
			¹ OVE + ácido sulfúrico 60-65°C; 0,3% catalisador (em relação massa total de OVE) ⁵⁰			
Fermentação	Óleo alimentar usado (OU)	PHA	¹ OVE + complexo de éter etílico ácido tetrafluorobórico ⁵⁰ 60-65°C; 0,3% catalisador ² polióis + isocianatos ^{6,43,50}	Embalagens para produtos médicos.	Polímeros biodegradáveis e biocompatíveis; preço relativamente alto comparativamente com plásticos convencionais.	[64]
		P(3HB)	Bactéria <i>Cupriavidus necator</i>	Embalagens rígidas e material altamente elástico.	Durável, estável e não tóxico; elevado custo na produção.	[62]

Cat.= catalisador; Rend.= rendimento da reação.

1.5. Planeamento Experimental

Atualmente, ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente aplicadas no sentido de otimizar métodos analíticos, possuindo a grande vantagem de reduzir o número de experiências que seriam necessárias, resultando num menor consumo de reagentes e num trabalho laboratorial definido e objetivo.⁷³

Design of Experiments (DoE) é uma abordagem útil na otimização de processos químicos. A revista científica, *Organic Process Research & Development*, expressa a opinião de que esta metodologia deveria ser frequentemente utilizada na indústria⁷⁴, pois possui a principal vantagem de, rapidamente, detetar como as diferentes interações entre variáveis podem afetar o rendimento ou a qualidade de um processo.⁷⁵

As variáveis, normalmente variáveis controláveis, são aquelas que podem ser modificadas ao longo de uma experiência. Como estas variáveis poderão afetar a resposta, pretende-se ter um maior conhecimento do seu efeito de forma a permitir melhorar um determinado processo.

Diversas ferramentas são aplicadas nestes estudos de forma a identificar condições que otimizem o valor da resposta e, também, quais os fatores em estudo que se mostram interdependentes, como os *half-normal plots*, análise de variância (ANOVA), gráficos de contorno, bem como através da metodologia designada por *response surface methodology* (RSM).^{75,76,77} A RSM explora a relação entre diversos fatores para uma ou mais respostas, além disso, é uma boa forma de ilustrar graficamente a relação entre as diferentes variáveis e as respostas.⁷⁸

Existem alguns *softwares* que permitem a realização destes estudos de otimização de processos que incluem *Design Expert*, MODDE, *DoE Fusion PRO*, STAVEX, Minitab, e JMP.⁷⁵

De modo a realizar um planeamento experimental, com experiências que nos forneçam informações úteis para a formação de modelos matemáticos, as seguintes etapas são essenciais⁷⁸:

i) *Escolha da resposta*

O primeiro objetivo é escolher a variável resposta que se pretende analisar como, por exemplo, o rendimento de um processo.

ii) *Escolha dos fatores e respetivos níveis*

Um fator é a variável que poderá afetar a resposta e, para que seja estudado o seu efeito, são usados dois ou mais valores desse mesmo fator, sendo denominados como níveis. As experiências mais utilizadas na indústria são as experiências fatoriais a 2 níveis (2^k) com um valor alto e outro baixo ou a presença ou ausência de uma determinada característica. É ainda possível que o fator tenha um valor intermédio (ponto central).

Tabela 1.3. Nomenclatura usada para os níveis de um fator.

	Alto	Intermédio	Baixo
Notação Geométrica	+	0	-

iii) *Escolha do plano de Planeamento Estatístico de Experiências*

Nesta etapa é escolhida a metodologia que indicará as combinações dos fatores de entrada que serão usados para fazer as experiências. Exemplos de ferramentas utilizadas são os Fatoriais Completos, Fatoriais Fracionados, *Definitive Screening Designs*, *Central Composite Design* e *Box-Behnken Design*.

iv) *Realização das experiências*

Uma vez escolhidas as variáveis de entrada e qual a resposta que se pretende estudar, procede-se à realização das combinações previamente obtidas pela ferramenta escolhida na etapa anterior.

v) *Seleção do modelo a ajustar aos resultados obtidos*

Os modelos mais comuns a ajustar são o linear, no qual só os efeitos principais é que entram, o quadrático, onde são tidos em conta os efeitos principais, efeitos de interação de segunda ordem e efeitos quadráticos, ou modelos de regressão completos, no qual todas as possíveis interações de ordem n são estudadas.

Estas ferramentas quimiométricas permitem o desenvolvimento de modelos matemáticos que possibilitam estudar a relevância de cada fator na resposta, bem como a interação entre os diferentes fatores.⁷⁴ Normalmente, um modelo de segunda ordem é utilizado na metodologia RSM, sendo representado pela **equação 1.1**:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.1)$$

Onde Y corresponde ao valor da resposta, β_0 é a constante, β_i , β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes linear, quadrático e de interação, respectivamente. X_i e X_j são os níveis das variáveis independentes.^{76,77}

1.5.1. Design Box – Behnken

O Design Box – Behnken é um ótimo design para a aplicação da metodologia RSM pois permite uma estimativa dos parâmetros do modelo quadrático, bem como, consegue informação suficiente para a realização de um teste da falta de ajuste do modelo (*Lack of Fit*).⁷³

Este design coloca pontos intermédios nas arestas de um desenho cúbico, bem como pontos no centro desse mesmo cubo, possuindo a vantagem, relativamente a outros designs, por não conter combinações nas quais todos os fatores estão simultaneamente nos seus níveis extremos (mais altos ou mais baixos). Por conseguinte, são úteis para evitar experiências realizadas em condições extremas, nas quais podem decorrer resultados insatisfatórios.^{73,79}

Tendo em conta três fatores, a representação gráfica pode ser vista como na figura seguinte:

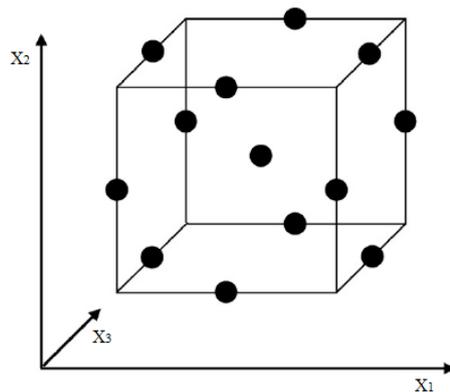


Figura 1.5. Cubo do Design Box – Behnken. (Adaptado de [73])

O número de experiências (N) necessárias para o desenvolvimento do design Box – Behnken é definido de acordo com a **equação 1.2**.

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (1.2)$$

Onde k é o número de fatores e C_0 é o número de pontos centrais.

Geralmente, as experiências são realizadas tendo em conta, pelo menos, três pontos centrais de maneira a estudar a reprodutibilidade, bem como para detetar a não linearidade da resposta.⁷⁵

CAPÍTULO II

OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GORDOS

2.1. Objetivos

O óleo alimentar usado, após ser submetidos a repetitivos e prolongados processos de fritura, encontra-se com algumas mudanças físicas e químicas relativamente ao seu estado inicial. Algumas mudanças podem ser verificadas através, por exemplo, da alteração da cor do óleo. No entanto, é necessária uma caracterização mais detalhada do óleo pré- e pós – fritura, tanto por métodos espectroscópicos, cromatográficos e métodos analíticos quantitativos. Estas análises são importantes pois, para além de fornecerem informações importantes acerca das propriedades químicas e físicas dos óleos, podem confirmar a eficácia das polimerizações do óleo e, por conseguinte, garantir as propriedades desejadas do futuro polímero.

No presente capítulo, as amostras de óleo alimentar usado (OU) foram comparadas com amostras de óleo de girassol puro (OG) e óleo alimentar virgem (OA), bem como, com amostras de óleo usado submetido a um tratamento de purificação com sílica gel (OP), através dos índices de saponificação, iodo, acidez e dienos conjugados e de métodos espectroscópicos de ressonância magnética nuclear (RMN) e de infravermelho (FTIR).

Após a caracterização da matéria – prima, o foco foi caracterizar os ácidos gordos obtidos do processo de saponificação. A utilização dos ácidos gordos isolados do óleo alimentar usado poderá trazer vantagens ao processo de polimerização, nomeadamente ao facto de tornar as ligações duplas mais disponíveis para a reação de polimerização.

Assim sendo, realizou-se a caracterização dos ácidos gordos obtidos no sentido de perceber se o isolamento foi eficiente e, principalmente, averiguar se ainda se encontram presentes outros compostos formados durante o processo de fritura que, eventualmente, possam prejudicar o processo de polimerização. A presença de compostos hidroperóxidos nas amostras pode interferir rapidamente nas reações de polimerização⁷⁵, podendo alterar as propriedades dos futuros polímeros. Além disso, compostos fenólicos, constituintes de alguns óleos vegetais⁸⁰, são conhecidos como inibidores das polimerizações radiculares, sendo mais reativos que os radicais alquílicos.⁸¹

2.2. Caracterização das matérias – primas

2.2.1. Caracterização analítica quantitativa

○ Índice de saponificação (IS)

A **figura 2.1** representa o IS de cada amostra de óleo que, por definição, corresponde ao número de mg de KOH necessário para saponificar 1g de óleo.³⁸

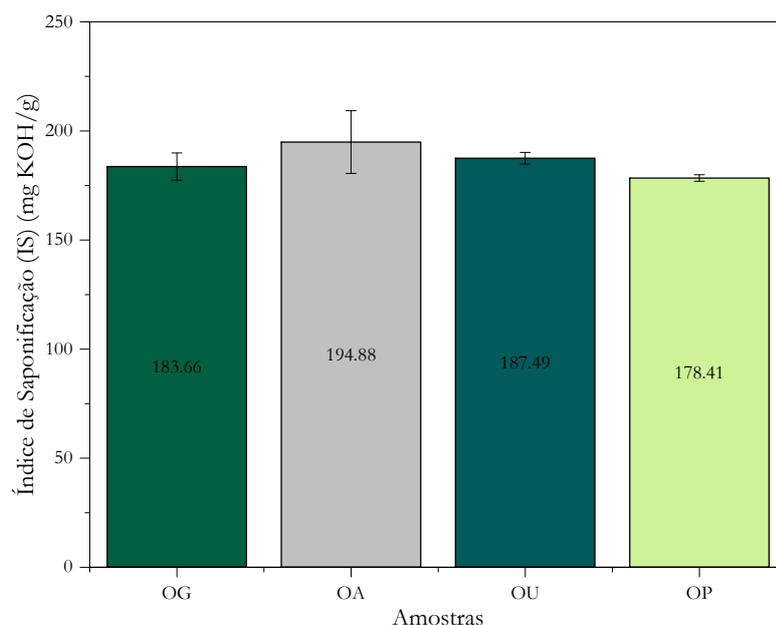


Figura 2.1. Valores do índice de saponificação para cada amostra de óleo.

Os valores de IS das quatro amostras não apresentam diferenças muito significativas, indicando semelhanças nas cadeias de ácidos gordos presentes em cada amostra.

A amostra que apresentou um IS mais elevado foi a amostra OA, com um índice de $194,88 \pm 14,35$ mg KOH/g. Este óleo contém na sua composição uma mistura de óleo de girassol refinado e óleo de milho refinado, ambos contendo elevadas percentagens de ácido linoleico e oleico⁸² (como é possível verificar na **tabela A1** do **anexo A**). Todavia, o óleo de milho possui uma percentagem maior de cadeias curtas na sua composição relativamente ao óleo de girassol. Assim sendo, de forma geral, a amostra OA poderá apresentar um valor ligeiramente superior quando comparado com a amostra OG, no entanto, considerando os erros associados à experiência, podemos concluir que o IS de OA se encontra semelhante ao IS de OG, cujo valor foi de $183,66 \pm 6,28$ mg KOH/g. Este valor apresenta-se em concordância com o valor teórico de 190 mg KOH/g.⁸³

Uma vez que a amostra OU corresponde a uma mistura de diversos óleos anteriormente consumidos pelo setor doméstico e, assumindo os óleos alimentares comerciais como os mais consumidos, é coerente a semelhança de valores de IS do OU quando comparados às amostras OA e OG, concluindo-se que nas amostras OU poderá estar presente, também, grandes quantidades de ácidos linoleico e oleico.

Tendo em conta que na amostra OU ocorreram reações de oxidação lipídica, durante a fritura, e considerando a formação de compostos durante esse processo, estes fatores não se revelam significativos para o resultado do IS, fornecendo apenas uma análise qualitativa de que esta amostra possui cadeias de ácidos gordos semelhantes aos óleos virgens analisados.

Com a purificação do óleo usado, alguns compostos são adsorvidos pela sílica, pelo que poderão ter sido removidos ácidos gordos livres de cadeias menores, o que se reflete na diminuição do IS para $178,41 \pm 1,49$ mg KOH/g.

○ *Índice de iodo (InI)*

O InI de uma gordura é determinado como sendo o número de gramas de iodo absorvido por cada 100g de gordura, estando associado à quantidade de insaturações presentes na amostra.⁸⁴ A **figura 2.2** representa os diferentes valores do InI para cada amostra de óleo.

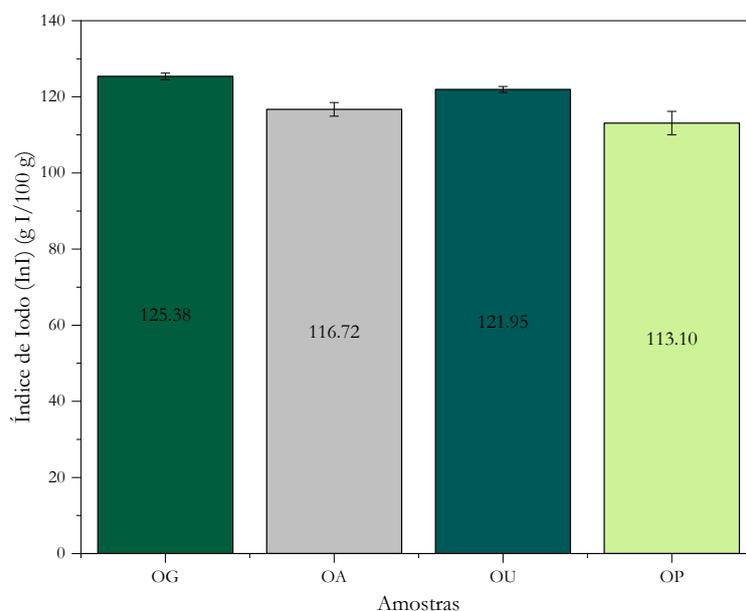


Figura 2.2. Valores do índice de iodo para cada amostra de óleo.

A amostra que apresentou um grau de insaturação mais elevado e, por conseguinte, o valor mais alto obtido de InI, foi o OG, com um valor de $125,38 \pm 0,86$ g I/100 g. Este valor é indicativo da presença de uma elevada quantidade de ácidos oleico e linoleico no óleo de girassol e encontra-se próximo do seu valor teórico de $130,2 \pm 0,24$ g I/100 g.⁸⁵

Através dos resultados apresentados na **figura 2.2**, observa-se um valor inferior de InI da amostra OA ($116,72 \pm 1,79$ g I/100 g) quando comparada com OG, sendo possível constatar uma menor proporção de ácidos gordos insaturados nessa mesma amostra. A amostra OA, contendo uma mistura de óleos de girassol e milho, possui uma percentagem maior de cadeias de ácidos gordos saturados relativamente a OG, pelo que é expectável o seu valor de InI, ainda assim, a proporção de ácidos oleico e linoleico é elevada.

É possível verificar, com estes resultados, uma elevada quantidade de insaturações na amostra OU, foi obtido um valor de $121,95 \pm 0,78$ g I/100 g. Com o processo oxidativo, ao qual esta amostra esteve sujeita durante a fritura, é natural a quebra de ligações duplas resultado de reações de oxidação e/ou polimerização e, especialmente, devido à incorporação de gorduras saturadas provenientes dos alimentos fritos nesse óleo.⁸³ O valor de InI obtido para esta amostra não diminui significativamente comparando com OG indicando que as reações de oxidação envolvidas durante a fritura tiveram pouca influência no grau de insaturação.

No entanto, o InI para a amostra OU apresentou-se ligeiramente superior à amostra OA. Estes resultados poderão indicar que OU possui uma mistura constituída por uma maior quantidade de óleos com elevado grau de saturação, como óleo de girassol, acabando por possuir um InI maior que a amostra OA, mesmo após as quebras de algumas insaturações. Constata-se então a existência de uma quantidade interessante de ácidos gordos insaturados nesta amostra, podendo corresponder a ácidos oleicos e linoleicos.

O processo de purificação do óleo usado reflete-se na perda de algumas ligações duplas, sendo que foi obtido o valor de InI menor, de $113,10 \pm 3,09$ g I/100 g.

o *Índice de Acidez (IA)*

O IA mede a quantidade de ácidos gordos livres presentes nas amostras de óleo. Pela observação da **figura 2.3** é possível concluir que, com o processo de fritura dos óleos, ocorre um aumento bastante significativo destes compostos.

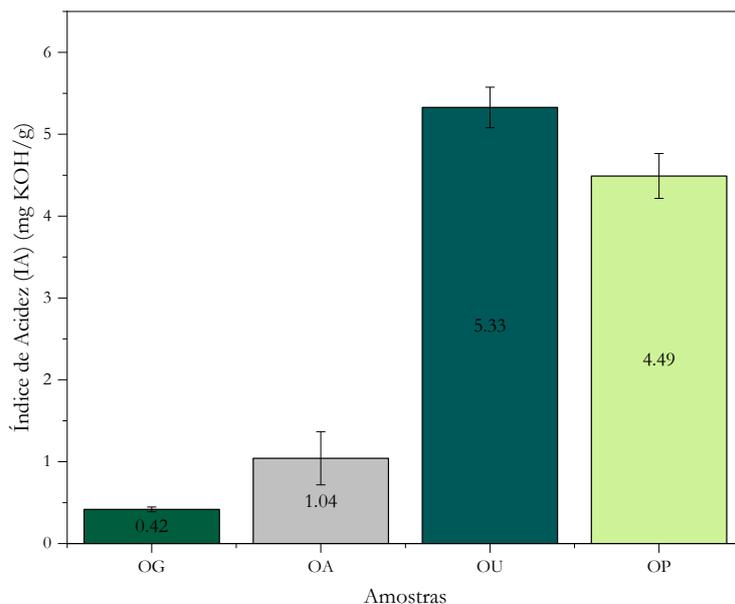


Figura 2.3. Valores do índice de acidez para cada amostra de óleo.

Como seria de prever, o valor de IA mais elevado foi obtido com a amostra OU, cujo valor foi de $5,33 \pm 0,25$ mg KOH/g, sendo cerca de 5 vezes superior ao IA da amostra OG e OA ($0,42 \pm 0,03$ e $1,04 \pm 0,32$ mg KOH/g, respectivamente), o que indica que durante o processo de fritura ocorreram reações de hidrólise, levando à quebra de ligações éster presentes entre os ácidos gordos e o glicerol da molécula de triglicerídeo.^{86,87}

Após o processo de purificação do óleo usado, cujo objetivo é remover certas impurezas e produtos de oxidação secundária durante o processo de fritura⁸⁷, alguns dos ácidos gordos livres formados de cadeias menores acabam por ser eliminados com este processo de purificação, assim foi obtido um valor de IA menor, de $4,49 \pm 0,27$ mg KOH/g.

Os ácidos gordos livres são compostos úteis para o desenvolvimento de materiais poliméricos, pelo que, através da análise destes dados, a utilização do óleo alimentar usado (OU) poderá ser a mais promissora.

- *Índice de Dienos Conjugados (IDC)*

Dienos conjugados são compostos que se formam durante o processo oxidativo ao qual os óleos são sujeitos. Estes compostos estão presentes em quantidades mínimas nos óleos, antes do processo de fritura, como é possível verificar através da **figura 2.4**. No entanto, durante a fritura, os triglicerídeos participam em reações radiculares levando à formação de dienos

conjugados, como podemos observar pelo valor obtido de $44,44 \pm 12,56\%$ de IDC na amostra OU.

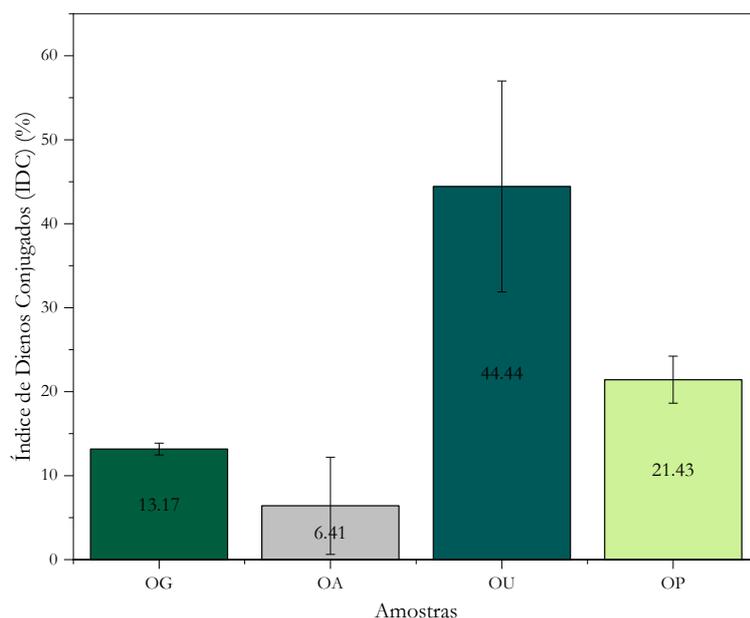


Figura 2.4. Valores do índice de dienos conjugados para cada amostra de óleo.

Observa-se ainda a eficácia do processo de purificação do óleo usado na remoção destes tipos de compostos, onde foi obtido um valor de IDC menor, de $21,43 \pm 2,80\%$.

2.2.2. Análise por espectroscopia de FTIR

A análise FTIR das diferentes amostras de óleo é útil para uma análise qualitativa das mesmas, podendo mostrar diferenças de intensidade e de frequência na qual o valor de absorvância é máximo, provenientes da natureza e composição das diferentes amostras.

Na **figura 2.5** é possível comparar os espectros normalizados correspondentes a cada amostra de óleo e, através da **tabela 2.1**, verificar mais detalhadamente a atribuição das bandas para cada amostra.

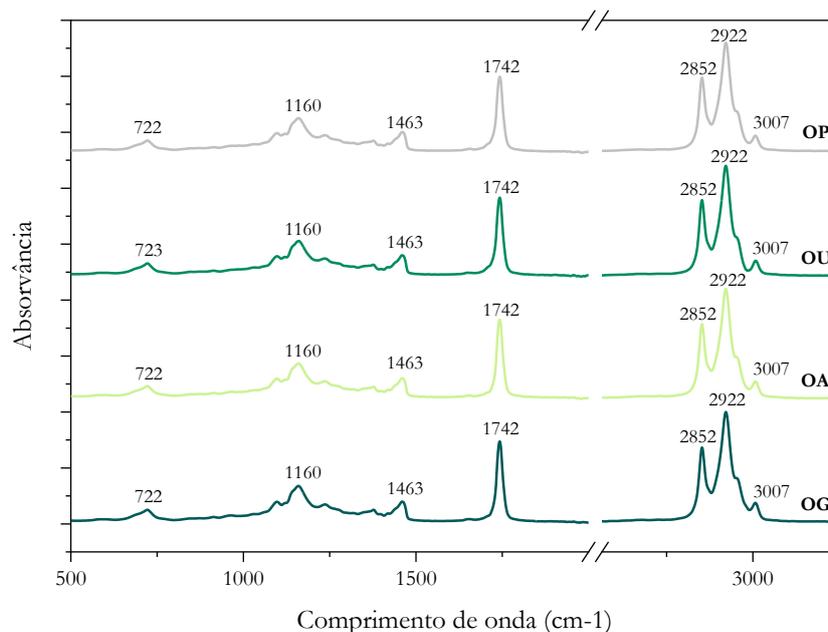


Figura 2.5. Espectros FTIR das diferentes amostras de óleo: óleo de girassol (OG), óleo alimentar (OA), óleo usado (OU) e óleo usado purificado (OP).

Os espectros não revelam diferenças significativas pelo que temos a indicação que os óleos após processos de fritura não sofrem modificações nos grupos funcionais que sejam detetáveis por esta técnica espectroscópica.

A banda que poderia evidenciar a presença de produtos de oxidação primários, nomeadamente hidroperóxidos, ou produtos de oxidação secundários nas amostras OU e OP, formados com o processo de fritura, encontra-se por volta de 3450 cm^{-1} ⁸⁸, contudo não é detetada nestas amostras. Sendo que, após muitos dias de fritura do mesmo óleo, a banda nesta zona tornar-se-ia mais larga e intensa⁸⁹, a sua ausência poderá ser um indicativo de que a amostra OU não foi excessivamente submetida a processos de fritura que levassem à formação de uma vasta quantidade de produtos de oxidação.

O sinal detetado a 3007 cm^{-1} é atribuído a ligações C-H de insaturações⁸⁸ e pode ser um indicativo do grau de insaturação das amostras de óleo. Neste sinal verifica-se uma diferença pouco significativa na sua intensidade nos espectros de óleos virgens comparativamente com óleos usados, pelo que se conclui um grau de insaturação muito semelhante entre todas as amostras. Este facto, também verificado através do índice de iodo (**figura 2.2**), favorecerá posteriores polimerizações, dado que as ligações duplas são fatores importantes nas mesmas.

Os sinais a 2992 e 2852 cm^{-1} representam as vibrações de alongamento das ligações C-H dos grupos alifáticos CH_2 . A sua intensidade é elevada para triglicerídeos⁹⁰, como é possível

verificar através da **figura 2.5**, sendo semelhante em todas as amostras de óleo. Ainda correspondente aos grupos alifáticos, surge o sinal a 1463 cm^{-1} , indicador das vibrações de flexão dos grupos CH_2 e CH_3 .⁹¹

O grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, constituinte dos triglicerídeos, absorve com uma frequência de 1742 cm^{-1} ⁹² é, também, muito semelhante entre as diferentes amostras. Deste modo, é possível concluir que a formação de produtos secundários durante o processo de fritura, como aldeídos, cetonas e ésteres, não foi significativa, caso contrário a intensidade desta banda nos espectros OU seria superior às restantes amostras.⁹³

Por fim, as ligações éster $\text{C}-\text{O}$ dos triglicerídeos apresentam uma vibração na zona de 1160 cm^{-1} não mostrando distinção entre as amostras. Bem como a banda a 722 cm^{-1} , correspondente à sobreposição das vibrações CH_2 e vibrações de olefinas *cis*-dissubstituídas, que poderia aumentar com a formação de produtos de oxidação na amostra OU⁸⁹, confirmando que a presença destes compostos não está em quantidades significativas na amostra OU.

Tabela 2.1. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.

Comprimento de onda (cm^{-1})				Atribuição das bandas
OG	OA	OU	OP	
3007	3007	3007	3007	Vibração de elongação C-H das insaturações dos ácidos gordos ^{88,94}
2922	2922	2922	2922	Vibrações de elongação simétricas e assimétricas de grupos CH_2 alifáticos ⁹⁰
2852	2852	2852	2852	
1742	1742	1742	1742	Absorção do grupo carbonilo dos triglicerídeos ^{92,94}
1463	1463	1463	1463	Vibração de flexão dos grupos alifáticos CH_2 e CH_3 ⁹¹
1160	1160	1160	1160	Vibrações dos grupos éster $\text{C}-\text{O}$ ^{91,93}
722	722	723	722	Sobreposição das vibrações de balanço CH_2 e das vibrações fora do plano das olefinas <i>cis</i> -dissubstituídas ⁹¹

OG: óleo de girassol; **OA:** óleo alimentar; **OU:** óleo usado; **OP:** óleo usado purificado

2.2.3. Análise por espectroscopia de RMN ^1H

As técnicas de RMN podem ser úteis para obter informações sobre o estado oxidativo das amostras de óleo usado, formação de produtos de oxidação durante o processo de fritura, bem como, através da integração dos sinais, perceber quais os triglicerídeos que se encontram em maior quantidade nas amostras. Contudo, tendo em conta que os óleos vegetais são, normalmente, constituídos por uma mistura de triglicerídeos, especificamente as amostras de óleo usado, os desvios químicos de componentes minoritários formados pela oxidação podem sobrepor-se com os desvios químicos correspondentes aos diferentes ácidos gordos⁹⁵, sendo desafiante a quantificação destes componentes. No entanto, através da **figura 2.6**, é possível comparar as diferentes amostras de óleos virgens (OG e OA) e usados (OU e OP), no sentido de perceber quais os ácidos gordos que poderão estar em maior quantidade nas amostras, assim como a existência de eventuais produtos de oxidação nas amostras de OU e OP.

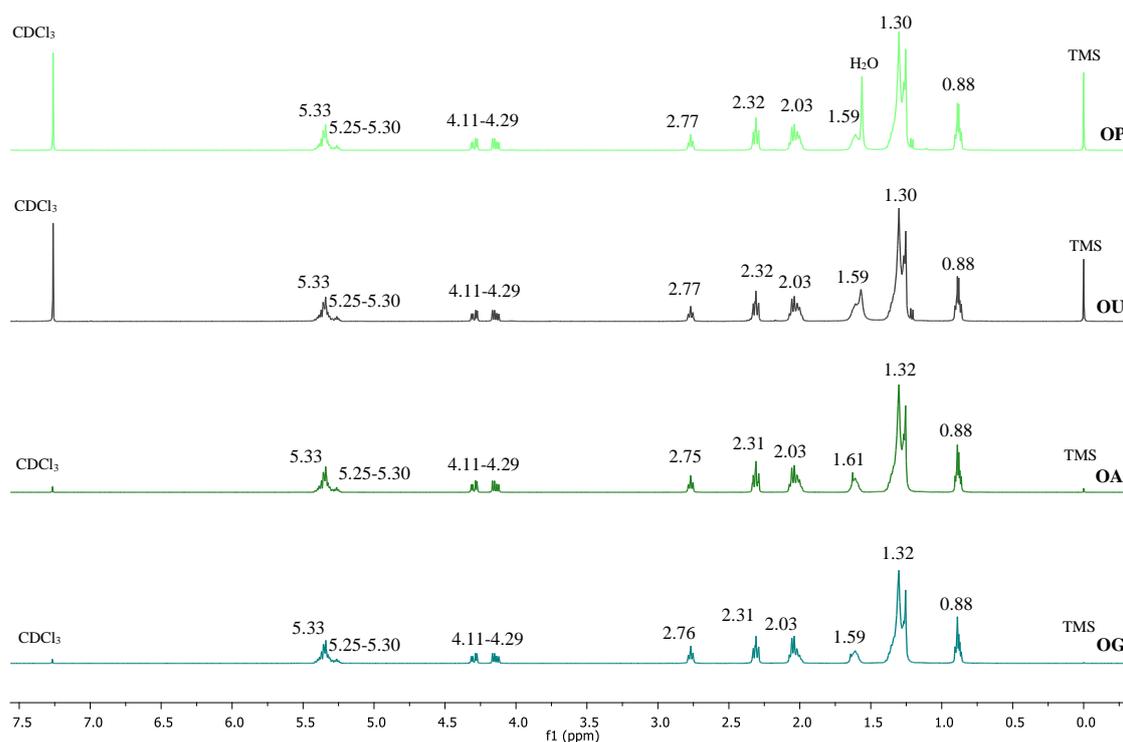


Figura 2.6. Espectros RMN ^1H das diferentes amostras de óleo: óleo de girassol (OG), óleo alimentar (OA), óleo usado (OU) e óleo usado purificado (OP) (CDCl_3).

Os sinais correspondentes a todos os espectros são concordantes com a literatura e a sua atribuição encontra-se mais à frente na **tabela 2.2**. A maior contribuição para o espectro total é dada pelo sinal a 1.30 ppm, correspondente aos grupos $-\text{CH}_2$ de todas as cadeias de ácidos gordos.⁹⁶ Este sinal reflete as proporções de grupos linoleicos, oleicos e saturados presentes na

amostra uma vez que é composto por uma sobreposição de picos, cada um correspondente aos diferentes ácidos gordos mencionados, como é possível observar na ampliação da **figura 2.7**.

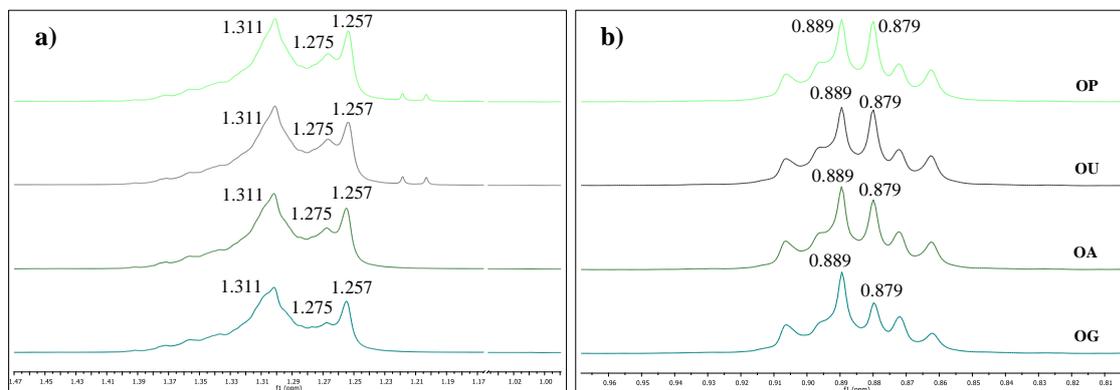


Figura 2.7. Expansão da região **a)** dos grupos metileno a 1.30 ppm e **b)** do grupo metil terminal das cadeias de ácidos gordos a 0.88 ppm.

A **figura 2.7a** mostra uma diferença na intensidade do sinal centrado a 1.275 ppm. Este sinal é referente à proporção de grupos oleicos presentes nas amostras⁹⁷, indicando que nas amostras OU e OP a proporção de ácidos oleicos é superior às amostras OG e OA. O sinal relativo aos grupos saturados, a 1.257 ppm⁹⁷ mantém-se semelhante em todas as amostras. Contudo, verifica-se um ligeiro desvio a 1.311 ppm, correspondente aos grupos linoleicos⁹⁷, nas amostras OG e OA, ou seja, a intensidade deste sinal é superior nos óleos virgens comparativamente com os óleos usados. Isto poderá ser indicativo de que, com o processo de oxidação ao qual os óleos usados foram sujeitos, poderá ter ocorrido alguma degradação de grupos linoleicos nessas amostras, possuindo uma maior proporção de grupos oleicos.

O sinal a 0.88 ppm diz respeito a uma sobreposição dos sinais tripleto dos prótons metílicos linoleicos, centrados a 0.889 ppm, e dos grupos oleicos, centrados a 0.879 ppm (**figura 2.7b**).⁹⁷ A intensidade do sinal a 0.879 ppm é superior nas amostras OU e OP, o que vem confirmar a maior proporção de ácido oleico comparativamente com as amostras OG e OA.

Em todos os espectros é possível verificar sinais que revelam a presença de grupos insaturados, correspondentes a ácidos oleicos e linoleicos. Os sinais correspondentes a essas insaturações encontram-se na zona de 2.03 ppm, referente a uma sobreposição dos sinais dos prótons α -metilénicos oleicos, linoleicos e linolénicos⁹⁸, o tripleto a 2.76 ppm, correspondente a grupos linoleicos e linolénicos⁹⁶, e a 5.33 ppm relativo aos prótons de ligações duplas. As integrações destes sinais sugerem a presença de triglicéridos compostos por duas cadeias de ácidos linoleicos e uma de ácido oleico nas amostras OG e OA. A semelhança destas duas

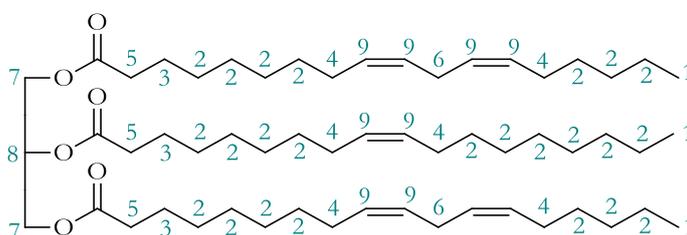
amostras é expectável, dado que o óleo alimentar é, maioritariamente, composto por óleo de girassol. Verifica-se, ainda, uma semelhança destes sinais também nas amostras OU e OP, concluindo que existem ácidos linoleicos presentes nestas amostras, apesar da sua menor proporção.

Os sinais a 1.59 ppm, referente a protão β -metileno do grupo acilo, a 2.32 ppm, relativo ao α -metileno do ácido e os duplos dupletos a 4.14 e 4.30 ppm, correspondentes ao grupo glicerol^{98,99}, encontram-se bastante semelhantes entre as quatro amostras, sendo que as suas integrações são de acordo com o esperado, com seis, seis e quatro protões integrados, respetivamente.

Por último, o sinal correspondente ao grupo CHOCOR do glicerol a 5.25 – 5.30 ppm que integra 1 protão, como expectável.

Alguns dos sinais que poderiam corresponder a produtos de oxidação primários e secundários, nomeadamente hidroperóxidos e aldeídos, encontrar-se-iam entre 5.45 – 10 ppm^{97,100} nas amostras OU e OP, assim como compostos fenólicos, que são constituintes de alguns óleos, observar-se-iam entre 6-7 ppm¹⁰¹. No entanto, não é visível a sua presença, o que poderá indicar que a quantidade destes compostos é nula ou não é significativa para aparecer nesta técnica espectroscópica. Porém, é observável o aparecimento de dois sinais a 1,20 ppm e 1,22 ppm, podendo indicar a presença de outros compostos formados durante o processo de oxidação.

Os **esquema 2.1** representa a molécula de triglicerídeos com os respetivos protões numerados e na **tabela 2.2** é possível verificar os sinais correspondentes a cada número.



Esquema 2.1. Molécula de triglicerídeo com os protões numerados.

Tabela 2.2. Atribuição dos desvios químicos dos sinais dos espectro RMN ¹H.

Nr. sinal	Protões	Multiplicidade	Desvio químico (ppm)				Grupo funcional
			OG	OA	OU	OP	
1	-CH ₃	m	0.88	0.88	0.88	0.88	Grupo metilo terminal (grupos linoleicos, oleicos e saturados) ^{98,99}
2	-(CH ₂) _n	m	1.32	1.32	1.30	1.30	Cadeia alifática ^{98,99}
3	-OCO-CH ₂ -CH ₂	m	1.59	1.61	1.59	1.59	Protão β-metileno – grupos acilo ^{98,99}
4	-CH ₂ -CH=CH-	m	2.03	2.03	2.03	2.03	Grupo α-metileno da ligação dupla – grupos acilo ^{98,99}
5	-OCO-CH ₂ -	t	2.31	2.31	2.32	2.32	α-metileno do ácido – grupos acilo ^{98,99}
6	=CH-CH ₂ -CH=	t	2.76	2.75	2.77	2.77	Grupo α-metileno de duas ligações duplas – grupos acilo ^{98,99}
7	-CH ₂ OCOR	dd	4.14; 4.30	4.14; 4.29	4.14; 4.29	4.11; 4.29	Grupos metileno do glicerídeo – grupos glicerol ^{98,99}
8	CH ₂ CHOCOR	m	5.25– 5.30	5.25– 5.30	5.25– 5.30	5.25– 5.30	Grupo glicerilo
9	-CH=CH-	m	5.33	5.33	5.33	5.33	Protões olefínicos – grupos acilo ^{98,99}

OG: óleo de girassol; **OA:** óleo alimentar; **OU:** óleo usado; **OP:** óleo usado purificado; **t:** triplete; **m:** multiplete; **dd:** duplo duplete.

2.3. Otimização do processo de saponificação

Nos dias de hoje, muitas ferramentas quimiométricas têm sido aplicadas no sentido de otimizar métodos analíticos, possuindo a vantagem de reduzir o número de experiências, resultando num menor consumo de reagentes e num trabalho laboratorial definido e objetivo.

O design Box – Behken foi aplicado com o intuito de estudar uma condição ótima, com rendimento elevado, fazendo variar quatro fatores da reação de saponificação do óleo alimentar. Esses fatores encontram-se descritos na **tabela 4.1** do procedimento (**secção 4.3.2.2.**), assim como os níveis desses mesmos fatores. De salientar que a utilização do óleo alimentar em alternativa ao óleo usado se deveu ao facto de não se verificarem diferenças significativas entre essas amostras, como indicado no **subcapítulo 2.1**.

O design gerou um total de 29 experiências, incluindo cinco pontos centrais, cujos respetivos valores de rendimento se apresentam na **tabela 2.3**.

Tabela 2.3. Arranjo do design Box – Behnken e respectivas respostas.

Experiência	X ₁ (%)	X ₂ (°C)	X ₃ (h)	X ₄ (EtOH/o)	R ₁ (%)
1	5	30	3.5	4	96.2
2	1	50	2	1	8.4
3	1	70	2	4	21.8
4	5	50	2	4	96.5
5	9	30	2	4	89.2
6	9	50	2	1	93.9
7	5	70	2	1	55.4
8	9	70	2	4	87.1
9	1	50	3.5	4	23.1
10	5	50	2	4	96.4
11	5	70	3.5	4	97.3
12	5	30	2	7	99.5
13	1	50	0.5	4	21.4
14	5	50	2	4	96.4
15	5	50	3.5	7	99.3
16	1	30	2	4	22
17	1	50	2	7	33.8
18	5	30	0.5	4	85.6
19	5	50	0.5	1	55.3
20	9	50	3.5	4	88.5
21	5	30	2	1	55.7

X₁: concentração de KOH (%); X₂: temperatura (°C); X₃: tempo (h); X₄: proporção EtOH/óleo; R₁: rendimento experimental (%)

Tabela 2.3. Continuação.

Experiência	X ₁ (%)	X ₂ (°C)	X ₃ (h)	X ₄ (EtOH/o)	R ₁ (%)
22	5	70	0.5	4	95.8
23	5	50	2	4	96.2
24	5	50	0.5	7	98.5
25	9	50	0.5	4	88.5
26	5	50	2	4	95.4
27	9	50	2	7	85.6
28	5	70	2	7	99.7
29	5	50	3.5	1	56

X₁: concentração de KOH (%); X₂: temperatura (°C); X₃: tempo (h); X₄: proporção EtOH/óleo; R₁: rendimento experimental (%)

A **figura 2.8** apresenta os valores previstos pelo planejamento, na qual é possível verificar três grupos diferentes de valores – baixos rendimentos, médios e altos rendimentos – sendo que, a maior quantidade se centra nos altos valores da resposta.

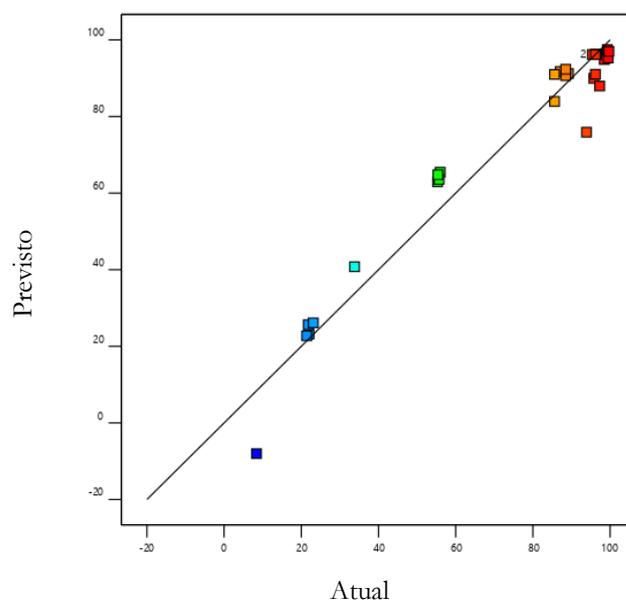


Figura 2.8. Gráfico dos valores da resposta previstos vs. atuais.

Os pontos não estão distribuídos ao longo da reta, concentrando-se em diferentes grupos. Isto poderá indicar que os níveis escolhidos para os fatores poderão ter sido muito díspares, e assim o resultado da resposta foi obtido em extremos, ou seja, um grupo com valores muito baixos, outro com valores médios e o terceiro com valores de rendimento elevados.

○ *Ajuste do modelo*

A relação entre as diferentes variáveis e a resposta foi descrita através de um modelo de segunda – ordem, cuja relação é dada pela seguinte equação, em termos dos fatores codificados:

$$R1 = 96,18 + 33,53X_1 + 0,7417X_2 + 1,28X_3 + 15,98X_4 - 0,4750X_1X_2 - 0,4250X_1X_3 - 8,43X_1X_4 - 2,28X_2X_3 + 0,1250X_2X_4 + 0,0250X_3X_4 - 34,24X_1^2 - 3,99X_2^2 - 3,97X_3^2 - 12,02X_4^2$$

Os resultados da análise de variância (ANOVA) encontram-se na **tabela 2.4**, bem como a significância dos resultados, através do *p-value*.

Tabela 2.4. Análise de variância do processo de saponificação do óleo alimentar pelo modelo RSM.

Fonte	Soma de quadrados	gl	Quadrado médio	F-value	p-value
Modelo	24833.45	14	1773.82	20.09	< 0.0001
A-KOH	13487.11	1	13487.11	152.78	< 0.0001
B-T	6.60	1	6.60	0.0748	0.7885
C-tempo	19.51	1	19.51	0.2210	0.6455
D-EtOH/O	3062.41	1	3062.41	34.69	< 0.0001
AB	0.9025	1	0.9025	0.0102	0.9209
AC	0.7225	1	0.7225	0.0082	0.9292
AD	283.92	1	283.92	3.22	0.0945
BC	20.70	1	20.70	0.2345	0.6357
BD	0.0625	1	0.0625	0.0007	0.9791
CD	0.0025	1	0.0025	0.0000	0.9958
A²	7606.46	1	7606.46	86.17	< 0.0001
B²	103.48	1	103.48	1.17	0.2972
C²	102.19	1	102.19	1.16	0.3002
D²	937.04	1	937.04	10.61	0.0057
Residual	1235.86	14	88.28		
Lack of Fit	1235.05	10	123.50	611.41	< 0.0001
Pure Error	0.8080	4	0.2020		
Cor Total	26069.31	28			

CV= 12.74%; R²= 0.9526; Adj. R²= 0.9052; gl: graus de liberdade.

Estes resultados mostram um R^2 do modelo de 0.9526, que indica que o modelo ajustado explica 95.26% da variabilidade dos dados. Este valor, bem como o valor do R^2 ajustado de 0.9052, levam a crer que o modelo é adequado para o ajuste dos dados. Contudo, o valor de *lack of fit* deixa dúvida quanto ao ajuste dos dados. Este valor é útil, pois traduz-se na soma de quadrados de falta de ajuste e, através da **tabela 2.4**, verifica-se um valor de *lack of fit* de 611.41 significativo, como indica o *p-value* de < 0.0001 . Nestes casos, em que o *lack of fit* é significativo, os desvios da linha ajustada excedem significativamente o que deveria ser esperado como *pure error* da replicação.¹⁰² Esta diferença significativa é observada na mesma tabela, onde o valor dos quadrados médios para o *pure error* é de 0.2020, enquanto que para o *lack of fit* é de 12.50.

Com estes resultados entende-se que o modelo quadrático, indicado pelo programa *Design Expert*, utilizado no ajuste dos dados explica a variabilidade dos mesmos, no entanto o modelo falha no ajuste, revelando-se num *lack of fit* elevado. Esta falha reflete-se na agregação de valores observada na **figura 2.5**. De salientar que, mesmo após seguir a indicação de transformações no modelo que, à partida, poderiam linearizar e simplificar o mesmo, o *lack of fit* mantém-se sempre significativo, o que leva a concluir que a gama de valores utilizados para os níveis dos diferentes fatores, poderá ser muito grande acabando por não mostrar efeito no valor da resposta.

O coeficiente de variação (CV) é uma medida da variação residual dos dados em relação ao tamanho da média¹⁰² e demonstra que o desvio padrão é 12.74% da média. Quanto mais baixa a percentagem CV mais confiáveis são os resultados, no entanto, esta percentagem não representa um valor assim tão elevado, pelo que podemos confiar nos resultados da experiência.

Para além destes dados, a **tabela 2.4** fornece informação sobre a significância do efeito das quatro variáveis, bem como da sua interação, na resposta. Verifica-se então que apenas o efeito da concentração de KOH (**A**) e da proporção EtOH – óleo (**D**) são significantes na resposta, dado possuírem um *p-value* inferior a 0,05. Esta informação suporta a análise realizada no ponto a seguir.

- *Efeito das variáveis na resposta*

A **figura 2.9** representa a perturbação que as variáveis apresentam no valor da resposta, apresentando os fatores codificados.

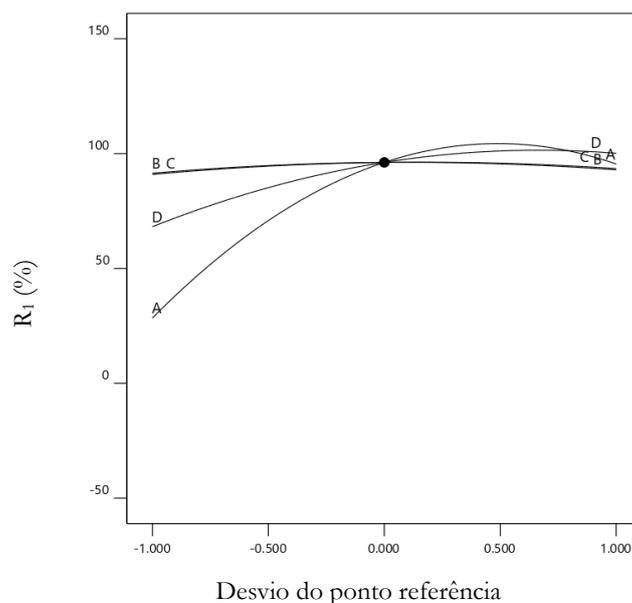


Figura 2.9. Perturbação das diferentes variáveis no rendimento da saponificação. (**A**= concentração de KOH (%); **B**= temperatura (°C); **C**= tempo (h); **D**= proporção EtOH/óleo).

Com a crescente concentração de KOH (curva **A**), o valor do rendimento de saponificação aumenta, como seria de prever. Quando a concentração de KOH aumenta, a probabilidade da colisão de óleo e KOH aumenta e, conseqüentemente, aumenta o rendimento do processo de saponificação. No entanto, na **figura 2.9** é possível observar um momento, onde o valor da resposta é máximo, a partir do qual ocorre um ligeiro decréscimo do rendimento. Esta forma da curva poderá ser um indicativo de que a gama de concentração escolhida para este planeamento fatorial poderá ser demasiado larga, dado que o esperado seria que os pontos se mantivessem numa linha reta quando atingem o máximo. Contudo, este fenómeno é expectável pois, com uma concentração elevada de KOH, este começa a saturar a interface de solvente – óleo¹⁰², deixando de ter efeito positivo no valor da resposta e, até mesmo, dificultar a colisão entre moléculas de óleo e solvente, diminuindo o valor do rendimento de saponificação.

Existem dois fatores que parecem contribuir muito pouco para o valor da resposta, sendo eles a temperatura (curva **B**) e o tempo (curva **C**). Quanto ao efeito da temperatura, teoricamente o seu aumento conduz a um acréscimo da probabilidade de colisão entre as moléculas de óleo e de solvente e, conseqüentemente, a um aumento do rendimento de saponificação.⁷⁶ Contudo, isso não se verifica, pelo que poderá indicar que a concentração de KOH pode estar a sobrepor-se a estas variáveis. O aumento da temperatura apresenta-se irrelevante no processo de saponificação pois, mesmo tendo em consideração a larga gama de concentrações utilizada no planeamento, quando a reação é realizada com concentrações

inferiores o rendimento já se encontra elevado, levando a que a alteração da temperatura não chegue a ser significativa, acontecendo o mesmo para concentrações mais elevadas de KOH.

Por outro lado, o aumento da temperatura é um fator importante na diminuição da tensão superficial entre dois líquidos, favorecendo o processo de saponificação.[24] Contudo, este efeito é mais vantajoso aquando de uma superfície óleo – água, dada a sua imiscibilidade. Com a utilização do etanol como solvente e, sendo ele um solvente com ligações polares e ligações apolares, a superfície é mais facilmente miscível, levando a que este efeito da temperatura não seja tão evidente neste caso.

O mesmo se verifica com o aumento da variável tempo (curva **C**). A gama de valores escolhida para esta variável não mostrou efeito no valor da resposta indicando que, mesmo com o tempo mínimo, este revela-se suficiente para que a reação aconteça. O efeito da concentração e da proporção EtOH – óleo poderá ser tão significativa que o tempo de reação acaba por ser pouco significativa. De outro modo, com o passar do tempo, a quantidade de ácidos gordos formados durante a saponificação poderá ficar acumulada na interface EtOH – óleo, reduzindo o contacto entre as moléculas de óleo e as moléculas de KOH.¹⁰³

A proporção EtOH – óleo (Curva **D**) tem um efeito positivo na resposta. Os valores de resposta mais baixos derivam da proporção 1:1, indicando que uma maior quantidade de óleo e, portanto, uma menor diluição, presente no sistema poderá levar a um aumento da tensão superficial, ou seja, favorece a separação das fases, diminuindo a probabilidade de colisão entre as moléculas de solvente e óleo e, conseqüentemente, diminuindo o valor da resposta. Um sistema mais diluído levará a uma maior exposição dos triglicéridos ao solvente e, eventualmente, dará valores de rendimento superiores, devido ao aumento do número de colisões.¹⁰⁴ Assim sendo, o aumento da diluição da reação, ou seja, o aumento da proporção EtOH – óleo, favorece o aumento da resposta obtida, chegando a um momento que deixa de ter efeito no rendimento.

○ *Análise de superfície de resposta (RSM)*

A mútua interação entre os diferentes fatores foi analisada pela metodologia RSM. A **figura 2.10** mostra os gráficos RSM da interação entre duas variáveis diferentes.

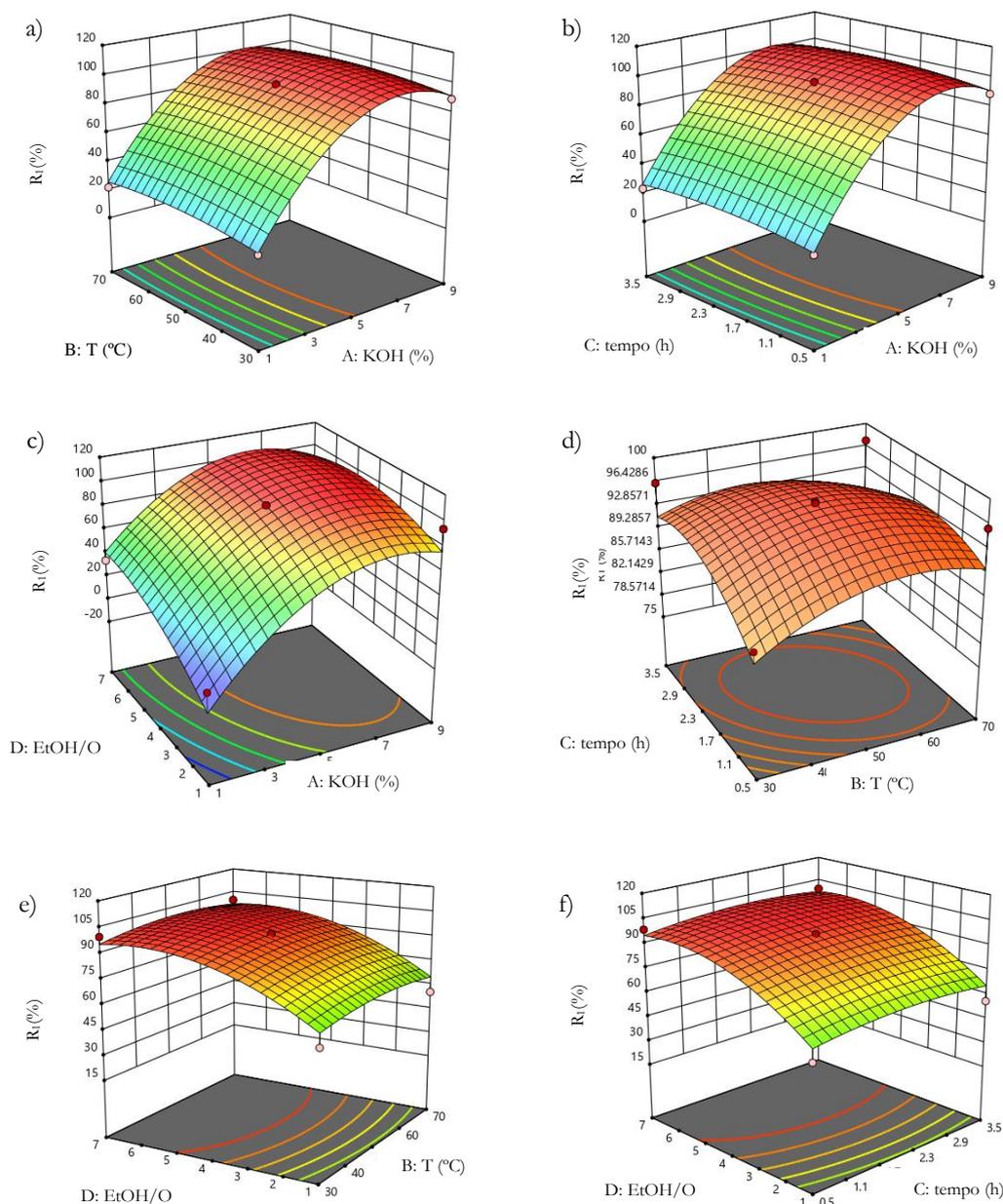


Figura 2.10. Gráficos de superfície de resposta (RSM) que mostram a interação entre duas variáveis no rendimento de saponificação do óleo alimentar. **(a):** interação entre a temperatura (B) e a concentração de KOH (A); **(b)** interação entre o tempo (C) e a concentração de KOH (A); **(c)** interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e a concentração de KOH (A); **(d)** interação entre o tempo (C) e a temperatura (B); **(e)** interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e a temperatura (B); **(f)** interação entre a proporção EtOH/óleo (D) e o tempo (C).

A **figura 2.10a)** mostra que, efetivamente, existe um aumento do valor do rendimento com o aumento da concentração de KOH na reação de saponificação. No entanto, acima de 7% de KOH o valor da resposta começa a diminuir, como verificado anteriormente através da **figura 2.9** (gráfico de perturbação de cada fator). Esta diminuição poderá então corresponder

a uma saturação da interface solvente – óleo proveniente da elevada concentração de KOH. A mútua interação entre a concentração de KOH e a temperatura acaba por não ter efeito no valor da resposta dado que, com o aumento da temperatura, não surgem variações no rendimento. Estas variações apenas são obtidas com a alteração da concentração de KOH.

Na **figura 2.10b)** verifica-se uma resposta semelhante à anterior dado apenas se observar o efeito da variação da concentração de KOH, não revelando qualquer alteração ao longo do tempo estudado.

A interação entre a proporção EtOH – óleo e a concentração de KOH traduz um efeito positivo na resposta, uma vez que, aumentando as duas variáveis, o valor da resposta aumenta, como verificado na **figura 2.10c)**. Num meio reacional com 7%, ou mais, de KOH e com uma proporção acima de 1:6 (óleo – solvente), o rendimento tende a diminuir. Isto indica a saturação da interface por parte da elevada concentração de KOH conjugando com a menor quantidade de moléculas de triglicerídeo disponíveis para a saponificação acontecer, proveniente da elevada proporção EtOH – óleo. Para a mesma concentração de KOH, mas para valores ligeiramente inferiores de proporção EtOH – óleo, o rendimento encontra-se maximizado uma vez que aumenta a quantidade de moléculas de triglicerídeo.

De salientar ainda o rendimento inferior a 10% quando presente uma menor concentração de KOH (1%) e uma menor proporção óleo – solvente (1:1). Nestas condições, a reação quase não ocorre e é verificada a baixa miscibilidade entre as duas fases. Uma menor quantidade de solvente resulta numa menor solubilidade do óleo e, conseqüentemente, numa menor exposição das moléculas de triglicerídeo ao solvente. Conjugando isso com uma baixa quantidade de KOH, este não terá condições para hidrolisar as moléculas de triglicerídeos, levando a um rendimento de 8%.

É possível, aumentado a escala dos eixos do gráfico, verificar um ligeiro aumento do valor da resposta aquando do aumento da variável tempo e temperatura da reação na **figura 2.10d)**. Embora estas variáveis, de forma geral, pareçam não representar efeito na resposta, verifica-se esse efeito positivo e leva a concluir que, efetivamente, a gama escolhida da concentração de KOH e da proporção EtOH – óleo é demasiado elevada, pelo que os seus efeitos no valor da resposta acabam por se sobrepor aos efeitos do tempo e da temperatura. Este facto poderá ser benéfico do ponto de vista industrial, dado que rendimentos elevados são obtidos sem ser necessário elevados gastos energéticos e longos períodos de reação. Percebe-se ainda, pela **figura 2.10d)**, uma diminuição do valor da resposta com condições de temperatura acima de 60 °C e a partir de 2 horas de reação. A temperaturas mais elevadas existe uma maior

probabilidade de colisão entre as moléculas de triglicerídeo e solvente e, por consequência, uma maior rapidez no processo de saponificação pelo que, acima de 2 horas de reação, a diminuição do rendimento poderá estar relacionada com a saturação da interface por parte dos ácidos gordos livres formados durante a reação.

As **figuras 2.10e) e 2.10f)** evidenciam uma vez mais que a variável proporção EtOH – óleo se sobrepõe às variáveis temperatura e tempo, onde se confirma o efeito positivo na resposta por parte do aumento da proporção EtOH – óleo que se mantém mesmo com a variação do tempo e da temperatura de reação.

○ *Parâmetros ótimos previstos*

Na **tabela 2.5** é possível verificar as condições ideais, obtidas pela metodologia RSM, para um rendimento elevado de saponificação e o respetivo rendimento previsto. A tabela também apresenta o rendimento obtido experimentalmente nessas condições (embora com ligeiras mudanças).

Tabela 2.5. Condições ideais e respetivo rendimento obtido pela metodologia RSM e rendimento obtido experimentalmente.

Variáveis	Previsto	Experimental
Concentração de KOH (%)	5.15	5.15
Temperatura (°C)	52.85	50
Tempo (h)	1.35	1.35 (1 h 21 min)
Proporção EtOH - óleo	6.706	7
Rendimento (%)	100.63	98.5±1.1

Concluiu-se que o valor de rendimento obtido experimentalmente encontra-se próximo do valor previsto pelo modelo.

2.4. Caracterização dos ácidos gordos isolados

2.4.1. Análise de espectroscopia RMN ^1H

Na **figura 2.11** é possível verificar todos os sinais correspondentes aos espectros de RMN ^1H das amostras de ácidos gordos obtidos do óleo usado (AGOU) e do óleo purificado (AGOP).

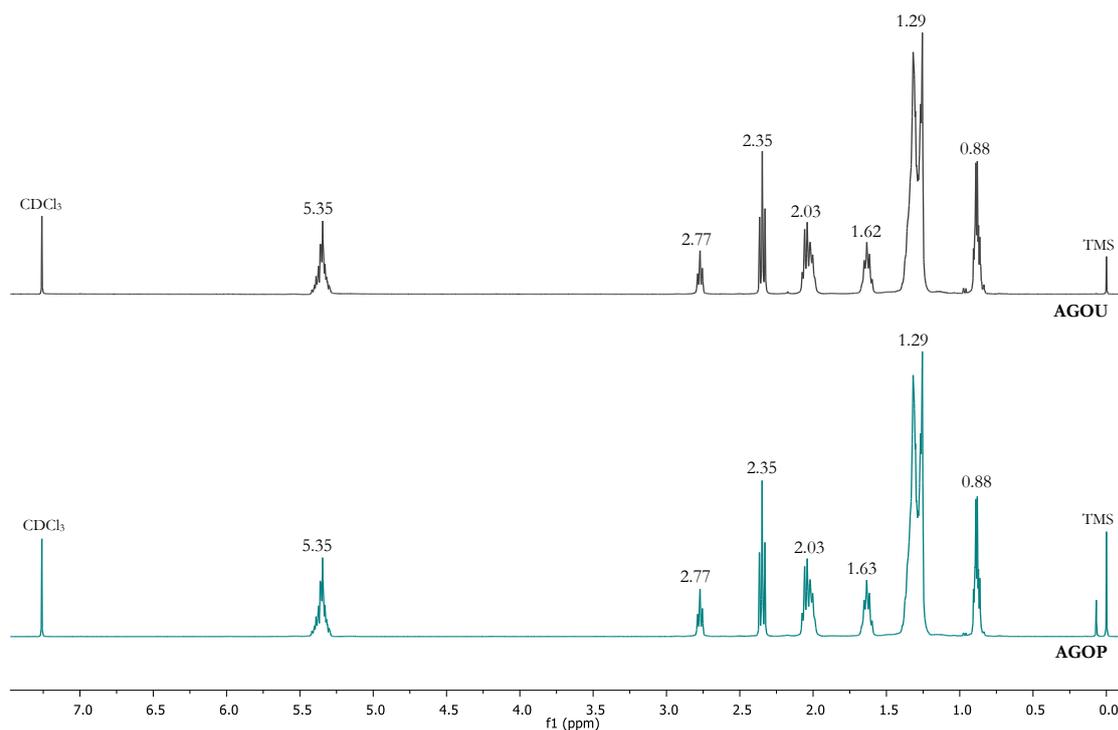


Figura 2.11. Espectro ^1H RMN das amostras de ácidos gordos do óleo usado (AGOU) e do óleo purificado (AGOP) (CDCl_3).

Por análise da **figura 2.11**, é possível constatar a presença de apenas ácidos gordos nas amostras, essencialmente, pelo desaparecimento dos duplos dupletos entre 4.14 – 4.30 ppm, referentes aos grupos glicerilo, e do multipletos de 5.25-5.30 ppm, correspondente ao grupo CH do glicerol. Estes desaparecimentos sugerem a quebra desejada da ligação éster.

Adicionalmente, verificamos o aparecimento do sinal tripleto correspondente ao próton do α -metileno do ácido, a 2.35 ppm, que se encontra mais desviado comparativamente com os respectivos óleos de origem, como é possível constatar na **tabela 2.6**, confirmando a presença de ácidos gordos livres. Os sinais de $-\text{CH}_2$ dos ácidos gordos são detetados a desvios químicos mais elevados do que os do éster como consequência do efeito de desblindagem mais forte do grupo carboxílico relativamente ao grupo éster⁹⁵. Uma vez que prótons se apresentam mais

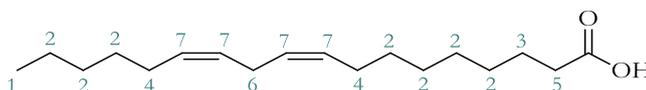
desprotegidos contra o campo magnético criado na espectroscopia de RMN em grupos carboxílicos que em grupos éster, atingindo deslocamentos químicos mais elevados.

Verifica-se a presença de ácidos oleicos e linoleicos nos sinais a 0.890 ppm (grupos linoleicos) e 0.880 ppm (grupos oleicos) com uma proporção similar às amostras dos óleos de origem, como era expectável.

Uma nota importante de referir é o desaparecimento de pequenos sinais que, anteriormente, eram visíveis nos espectros OU e OP (**figura 2.6**) com desvio químico de 1.20 – 1.22 ppm. Este desaparecimento poderá indicar que o processo de extração dos ácidos gordos se mostrou vantajoso na eliminação de compostos formados com o processo de fritura dos óleos.

Relativamente ao próton do grupo hidroxilo (-OH) dos ácidos gordos livres, este não é observado nos espectros obtidos. Quando se utiliza clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente, nenhum sinal de -COOH dos ácidos gordos livres é visível pois ocorre uma troca de prótons quando o CDCl_3 se encontra puro¹⁰⁵. Com a utilização de outro solvente poderia aparecer um sinal singlete entre 11 – 12 ppm. Skiera descreveu uma solução a esta rápida troca de prótons que consiste em dissolver a amostra numa mistura de CDCl_3 e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) (5:1).⁹⁵

O **esquema 2.2** que se segue corresponde ao ácido linoleico com os respetivos prótons numerados, com o propósito de associar cada próton aos sinais descritos na **tabela 2.6**. Esta tabela apresenta a comparação dos respetivos desvios químicos com os sinais correspondentes aos óleos de partida (OU e OG) com o propósito de perceber se existem diferenças entre os desvios que justifiquem a presença de ácidos gordos livres e a ausência de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol.



Esquema 2.2. Ácido gordo linoleico e respectivos prótons numerados.

Tabela 2.6. Atribuição dos desvios químicos dos sinais dos espectros correspondentes aos óleo usado (OU) e óleo purificado (OP), bem como dos respectivos ácidos gordos obtidos, AGOU e AGOP.

Nr. sinal	Protões	Multiplidade	Desvio químico (ppm)				Grupo funcional
			OU	OP	AGOU	AGOP	
1	-CH ₃	t	0,88	0,88	0,88	0,88	Grupo metilo terminal ^{98,99}
2	-(CH ₂) _n	m	1,30	1,30	1,29	1,29	Cadeia alifática ^{98,99}
3	-OCO-CH ₂ -CH ₂	m	1,59	1,59	1,62	1,63	Protão β-metileno – grupos acilo ^{98,99}
4	-CH ₂ -CH=CH-	m	2,03	2,03	2,03	2,03	Grupo α-metileno da ligação dupla – grupos acilo ^{98,99}
n.d.	-OCO-CH ₂ -	t	2,32	2,32	n.d.	n.d.	α-metileno do ácido – grupos acilo ^{98,99}
5	-OCO-CH ₂ -	t	n.d.	n.d.	2,35	2,35	α-metileno dos ácidos gordos livres ⁹⁵
6	=CH-CH ₂ -CH=	t	2,77	2,77	2,77	2,77	Grupo α-metileno de duas ligações duplas ^{98,99}
n.d.	-CH ₂ OCO R	dd	4,14-4,29	4,11-4,29	n.d.	n.d.	Grupos metileno do glicerídeo ^{98,99}
n.d.	CH ₂ CHO COR	m	5,25– 5,30	5,25– 5,30	n.d.	n.d.	Grupo glicerilo
7	-CH=CH-	m	5,33	5,33	5,35	5,35	Protões olefínicos ^{98,99}

OU: óleo usado; OP: óleo purificado; AGOU: ácidos gordos do óleo usado; AGOP: ácidos gordos do óleo purificado; n.d.: não detetado.

2.5. Conclusões

No presente capítulo verificou-se a semelhança entre as amostras de óleo usado comparativamente com as amostras de óleos virgens, através da determinação de diferentes métodos quantitativos analíticos e técnicas espectroscópicas. Os resultados obtidos foram os esperados e permitiram concluir que, mesmo após o processo de fritura a que o óleo é sujeito, este apresenta-se com propriedades igualmente promissoras para a sua aplicação na indústria de polímeros.

A otimização do processo de saponificação é uma metodologia a adotar dado que o objetivo é tornar este projeto aplicável industrialmente. Esta otimização, apesar de os valores dos parâmetros utilizados no *design* não terem sido os mais indicados, permitiu obter determinadas condições, que numa perspetiva industrial podem ser benéficas, para um rendimento perto de 100%.

A utilização dos ácidos gordos em alternativa aos triglicerídeos foi uma escolha baseada na maior disponibilidade das ligações duplas comparativamente às moléculas de triglicerídeos e, também, na eventual possibilidade de ocorrer uma hidrólise inesperada no polímero formado. No presente capítulo, os ácidos gordos obtidos com o processo de saponificação e, isolados dos restantes produtos da reação, foram caracterizados. A sua caracterização permitiu concluir o sucesso no seu isolamento, bem como a vantagem desta na eliminação de determinados componentes que poderão corresponder a compostos anteriormente formados durante o processo de fritura.

CAPÍTULO III

POLIMERIZAÇÃO

3.1. Objetivos

Após uma revisão do estado de arte, foi possível concluir que existem, até aos dias de hoje, essencialmente duas abordagens para o desenvolvimento de materiais poliméricos a partir de óleos vegetais. A primeira abordagem baseia-se na polimerização direta dos triglicerídeos, sendo que a segunda é assente na modificação das suas ligações duplas, no sentido de introduzir grupos facilmente polimerizáveis. Os triglicerídeos ou ácidos gordos são, usualmente, copolimerizados com monómeros olefínicos, nomeadamente estireno (ST) e divinilbenzeno (DVB), a fim de melhorar as propriedades dos polímeros e, conseqüentemente, tornar menos limitada a sua utilidade.⁴

Sendo este um projeto que visa tornar possível a sua aplicabilidade industrial, as abordagens adotadas neste capítulo estiveram sempre em concordância com a possibilidade dessa aplicabilidade. Deste modo, a abordagem escolhida foi a utilização direta dos ácidos gordos do óleo usado (AGOU) para uma posterior polimerização com os monómeros de ST e DVB, iniciada pelo peróxido de benzoílo (BPO). A modificação dos ácidos gordos, no sentido de os tornar mais reativos para a polimerização foi, primeiramente, colocada de lado visto que implica a realização de outros processos, nomeadamente epoxidações e acrlações¹⁰⁶, tornando o processo mais moroso e dispendioso a nível industrial. As dificuldades e obstáculos desta polimerização, bem como a incorporação do monómero acrilato de butilo (BA), são discutidos no presente capítulo.

Apresenta-se ainda um estudo da polimerização com óleo de soja epoxidado acrilado (AESO) com o propósito de comparar com os polímeros realizados anteriormente e verificar vantagens na utilização de ácidos gordos incorporados com grupos reativos. Essa comparação foi realizada através da caracterização de todos os polímeros por DSC, TGA e DMTA.

De salientar que o principal objetivo neste projeto seria, eventualmente, substituir os monómeros olefínicos utilizados, particularmente o estireno, por compostos que tornassem o processo menos prejudicial ao meio ambiente. No entanto, apesar da literatura disponível que menciona processos para a obtenção de potenciais substitutos do estireno⁶⁷, estes tornariam o processo mais dispendioso e difícil de aplicar industrialmente, pelo que a ideia acabou por permanecer em tentar otimizar o melhor possível uma matriz polimérica que contivesse a maior quantidade possível de óleo vegetal.

3.2. Polimerização radicalar com ácidos gordos do óleo usado (AGOU)

3.2.1. Condições da reação de polimerização

Os primeiros polímeros consistiram em perceber as melhores condições para realizar a polimerização, com as quais se identificou o melhor molde para a realização da polimerização em massa, a quantidade ideal de iniciador para que a polimerização ocorra, e ainda, a melhor forma de a realizar para que não ocorram perdas de monómeros durante o processo. De notar que as formulações dos polímeros realizados neste subcapítulo se basearam em manter a mesma quantidade de ácidos gordos e variar as percentagens dos restantes monómeros (ST e DVB) em relação à massa total dos ácidos gordos, sendo que os polímeros são indicados como 40ST – 20DVB quando na sua formulação possuir 40% de ST e 20% de DVB em relação à massa total de ácidos gordos.

○ *Quantidade de iniciador*

Os primeiros resultados, nos quais se fez variar a percentagem do iniciador BPO, permitiram concluir que a polimerização ocorre com 1% de BPO, em relação à massa total dos restantes monómeros, não sendo necessário utilizar mais iniciador na polimerização radicalar.

○ *Moldes*

Relativamente aos moldes utilizados para colocar os monómeros, inicialmente, escolheram-se moldes de silicone e, após estarem horas na estufa, a remoção dos filmes tornou-se difícil uma vez que ficavam colados, levando à danificação dos respetivos moldes. De seguida, optou-se por utilizar placas de vidro contudo, os resultados foram semelhantes à utilização do silicone, levando a que a remoção dos filmes da placa se tornasse difícil. A terceira opção foi recorrer a moldes de teflon, com os quais os filmes se retiravam mais facilmente, optando-se pela utilização destes moldes nas formulações seguintes. A **figura 3.1** demonstra as diferenças visualizadas nos polímeros com a utilização dos diferentes moldes.

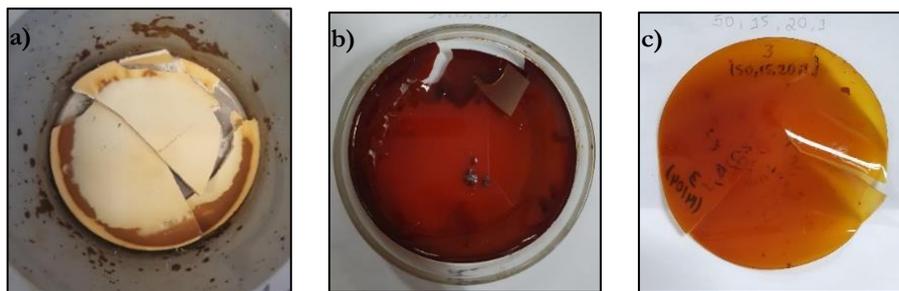


Figura 3.1. Polímeros realizados em diferentes moldes: a) silicone (40ST – 60DVB); b) vidro (15ST – 20DVB); c) teflon (15ST – 20DVB).

Com os polímeros anteriores, apesar de não corresponderem todos à mesma formulação, percebe-se que, com os moldes de silicone e de vidro, o polímero fica agarrado ao molde e, ao tentar retirar-se, acaba por rasgar mais facilmente. No entanto, com o molde de teflon o polímero é retirado com maior facilidade, sem que este seja danificado.

o ***Perda de monómeros***

Todos os primeiros polímeros preparados rasgavam, indicando que os monómeros não estavam a fazer ligações entre eles que tornassem a estrutura final mais resistente. De forma a investigar a origem desse problema, percebeu-se a perda de cerca de 1 g de amostra quando esta se encontrava na estufa a temperaturas elevadas. A realização destes primeiros polímeros foi efetuada com a seguinte gama de temperaturas: 1 hora a 85 °C, 2 horas a 120 °C, 24 horas a 140 °C e 24 horas a 160 °C. Pelo que, verificou-se que no momento em que se alterava a temperatura para 140 °C, os monómeros encontravam-se pouco viscosos observando que, com este aumento de temperatura, poderia estar a ocorrer a evaporação de alguma quantidade de ST, uma vez que o ponto de ebulição deste monómero se encontra próximo desse valor, cerca de 145 °C.¹⁰⁷ Com o propósito de evitar perdas dos monómeros, o processo de polimerização foi, de seguida, realizado com os moldes tapados com uma folha de alumínio, com as quais se deixou de verificar perdas na massa do polímero.

o ***Gama de temperatura***

Uma vez que, com a gama de temperatura mencionada acima, até atingir os 140 °C, ocorria pouca reticulação dos monómeros dado o tempo insuficiente para que isso acontecesse, optou-se por alterar essa gama, passando a realizar-se a polimerização nas seguintes condições:

12 horas a 120 °C, 12 horas a 140 °C e 12 horas a 160 °C, sendo que, ao fim do tempo a 120 °C, já se verifica a ocorrência de reticulação. Posto isto, as condições ótimas para polimerização com AGOU encontram-se descritas na **tabela 3.1**.

Tabela 3.1. Condições para polimerização com AGOU, após otimizações.

Quantidade de iniciador (%)	Temperatura de estufa (°C)	Tempo (horas)
1	120	12
	140	12
	160	12

3.2.2. Copolímeros AGOU – ST – DVB

Após a otimização do modo de realização da polimerização, particularmente, de forma a não ocorrerem perdas dos monómeros, procedeu-se à execução de diferentes formulações de polímeros.

A realização das seguintes formulações, apresentadas na **tabela 3.2**, basearam-se em incorporar uma elevada quantidade de ST e DVB, mantendo o AGOU como monómero maioritário, e diminuir as quantidades dos outros monómeros, verificando as diferenças que essa variação provoca nos polímeros, bem como a função que cada monómero está a exercer na matriz polimérica.

Tabela 3.2. Diferentes formulações dos polímeros AGOU – ST – DVB e respectivas observações.

Nr. Polímero	Percentagem ST (%)	Percentagem DVB (%)	Observações:
3.1	50	50	Extremamente denso e partia com aplicação de alguma força
3.2	50	40	Denso e quebrava mais facilmente
3.3	50	30	Denso mas já se verificava alguma flexibilidade
3.4	50	20	Pouco denso, com alguma flexibilidade, e rasgava com a dobragem
3.5	50	10	Flexível e rasgava
3.6	40	30	Flexível e rasgava
3.7	30	30	Flexível e rasgava
3.8	20	30	Flexível e rasgava

ST: estireno; DVB: divinilbenzeno.

Os polímeros obtidos não se mostraram resistentes à dobração, uma vez que partiam ou rasgavam facilmente, como indicado nas observações da tabela. Estes resultados poderão indicar que as ligações duplas presentes nos ácidos gordos utilizados não possuem reatividade suficiente para que consigam reagir com os restantes monómeros.

Na **figura 3.2** é possível observar alguns dos polímeros obtidos, bem como zonas dos polímeros que partiram ou rasgaram.

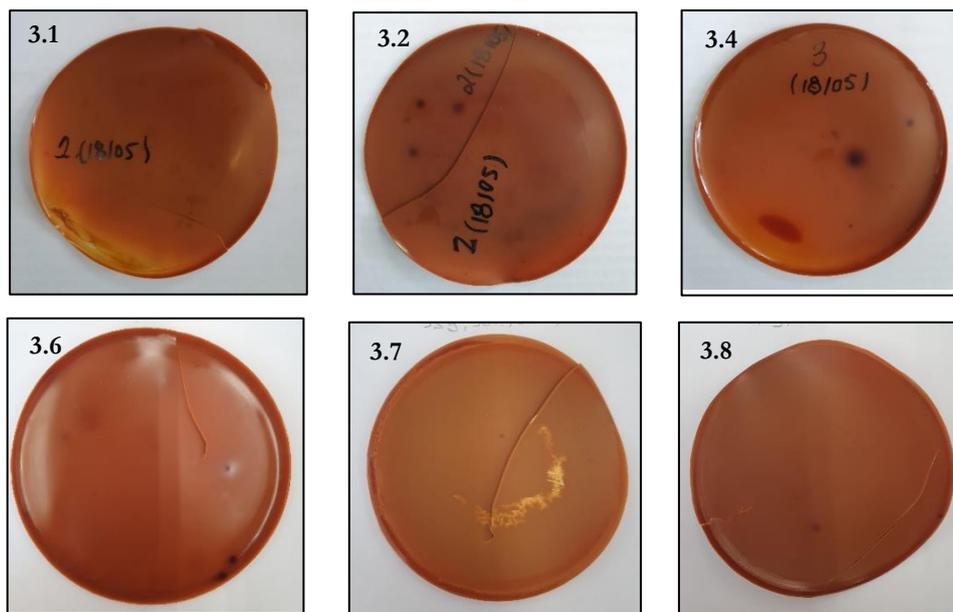


Figura 3.2. Polímeros resultantes das diferentes formulações AGOU – ST – DVB.

As observações indicadas na tabela anterior permitem concluir que com o aumento da percentagem de DVB os polímeros resultantes apresentam-se mais densos e duros e, conseqüentemente, com a aplicação de alguma força, acabam por partir. De salientar ainda que, com a incorporação de uma baixa quantidade de ST, o polímero torna-se demasiado flexível acabando por rasgar muito facilmente.

O facto de os polímeros resultantes apresentarem uma estrutura frágil, que rasga ou parte, demonstra que os monómeros não estão fortemente ligados entre si. Com o propósito de perceber quais os compostos, bem como as respetivas percentagens, que poderão estar fracamente ligados com a matriz polimérica, realizou-se uma extração de Soxhlet ao polímero com maior quantidade de DVB (50ST – 50DVB) e outra extração ao polímero que apresenta menor quantidade de DVB (50ST – 20 DVB).

Verificou-se, através de uma análise de RMN ^1H , que se extrai, essencialmente, ácidos gordos, como é possível observar pela **figura B1 (capítulo VI)**, através de uma comparação com os espectros de AGOU, ST e DVB. O polímero que contém maior percentagem de DVB (50ST – 50DVB) apresenta uma menor percentagem de parte solúvel, cerca de 8,3%, comparativamente com o polímero com menos DVB (50ST – 20DVB), cuja percentagem extraída foi de 23,1%.

3.2.3. Função dos monómeros na matriz polimérica

○ *Função do divinilbenzeno*

O DVB, cuja estrutura se encontra na **figura 3.3**, funciona como um agente reticulante, cuja finalidade é controlar a densidade de reticulação dos polímeros resultantes.¹⁰⁸ O aumento da percentagem do agente reticulante leva a um aumento da densidade de reticulação das cadeias e à redução da mobilidade das mesmas¹⁰⁹, produzindo polímeros cada vez mais duros¹¹⁰, levando a que estes possam partir mais facilmente. Com a diminuição da quantidade de DVB verifica-se uma diminuição dessa densidade, tornando o polímero mais flexível.

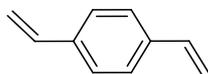
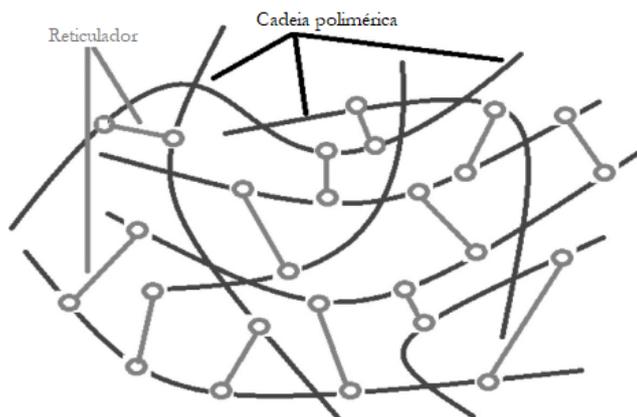


Figura 3.3. Estrutura química do divinilbenzeno (DVB).

De salientar ainda que, com uma percentagem bastante elevada de DVB poderá ocorrer uma separação de fases nos polímeros, como se verifica na **figura 3.1a**. A reatividade das ligações duplas $\text{C} = \text{C}$ presentes no DVB é extremamente elevada o que leva a que estes monómeros, quando presentes em maior quantidade, reajam entre eles conduzindo a uma reação heterogénea e, conseqüentemente, a uma separação de fases.¹¹¹

Conclui-se então que a utilização deste monómero, dada a sua reatividade, tem de ser em baixas quantidades de forma a obter um polímero com a densidade de reticulação desejada para este projeto e, preferencialmente, sem separação de fases.

O **esquema 3.1** representa uma matriz polimérica na qual está presente um agente reticulante, de forma a perceber a sua função no polímero resultante.



Esquema 3.1. Matriz polimérica com a presença de um agente reticulante.

○ ***Função do estireno***

Um dos passos chave na formação de copolímeros com óleos vegetais assenta na incorporação de monómeros cujas funções químicas conferem rigidez ao polímero como, por exemplo, estruturas aromáticas.^{65,112} Neste sentido, a incorporação de ST é útil, uma vez que este é constituído por um grupo aromático, como verificado pela **figura 3.4**, e a sua diminuição resulta num polímero mais flexível, podendo levar à maior facilidade em rasgar.

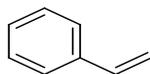


Figura 3.4. Estrutura química do estireno (ST).

○ ***Função dos ácidos gordos***

Através das extrações de Soxhlet, percebe-se que são os AGOU que não estão a estabelecer ligações, como seria o ideal, com os restantes monómeros. Uma vez que este representa o composto maioritário na polimerização, muitas das suas moléculas poderão estar a representar-se como um *filler* para a matriz polimérica.

A utilização de *fillers* é bastante comum na indústria polimérica, principalmente com o propósito de baixar custos da produção de polímeros. No entanto, quando utilizados em grandes quantidades, os *fillers* acabam por prejudicar as propriedades da matriz polimérica, levando à diminuição da sua resistência.¹¹³ Assim sendo, quanto maior a quantidade de AGOU utilizada na polimerização, maior a quantidade de moléculas que não estabelecem ligações com os restantes monómeros e, conseqüentemente, maior a percentagem dessas moléculas que é extraída. Na verdade, estas moléculas acabam por estar “em excesso” e não contribuir

ativamente para a melhoria de propriedades, como a flexibilidade, prejudicando a resistência do polímero resultante.

Com o propósito de visualizar melhor o papel que os AGOU desempenham na matriz polimérica, procedeu-se à realização de “brancos”, apenas constituídos com ST e DVB, que se encontram na **figura 3.5**.

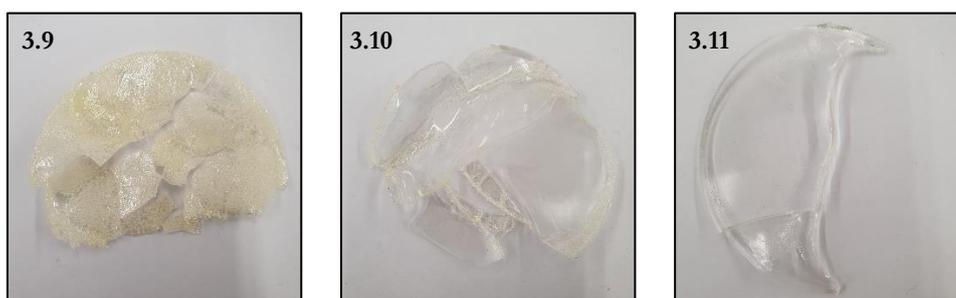


Figura 3.5. Diferentes formulações de “brancos” ST – DVB: **3.9** (50ST – 50DVB), **3.10** (70ST – 30DVB) e **3.11** (85ST – 15DVB).

Com estas imagens observa-se que, com uma elevada quantidade de DVB, uma vez que é o monómero mais reativo¹¹⁴, ocorre a total quebra do polímero, mesmo antes de se retirar da estufa, lembrando um vidro completamente quebradiço. O polímero apresenta-se menos quebradiço com uma menor quantidade de DVB e, mais importante, esse efeito deixa de se verificar com a incorporação de AGOU na formulação.

Assim sendo, a realização destes “brancos” permitiu concluir que algumas moléculas de AGOU acabam por contribuir ativamente no aumento da flexibilidade dos polímeros, devido às suas longas cadeias.¹¹⁵ Este papel ativo poderá acontecer até uma determinada percentagem de incorporação de AGOU, pelo que poderão ser denominados como plastificantes, uma vez que contribuem para o aumento da flexibilidade do polímero.¹¹⁶ A partir dessa mesma percentagem, os AGOU passam a ter um efeito de *filler*, prejudicando a resistência do polímero.

Foi ainda possível observar um aspeto importante nas reações de polimerização: as diferentes temperaturas de ativação dos monómeros.

○ **Temperatura de ativação dos monómeros**

Um aspeto importante a ter em conta nas reações de polimerização são as energias de ativação dos diferentes monómeros, uma vez que estas refletem a energia necessária para que a

polimerização ocorra. Neste caso, considerou-se a temperatura na qual a reticulação acontece para os diferentes monómeros.

As diferentes temperaturas de ativação foram observadas aquando da realização dos “brancos”. Esses polímeros foram realizados a 120 °C, sendo que os monómeros reticularam em menos de 1 hora. A temperatura de ativação do ST e DVB, para que a polimerização aconteça, é muito mais baixa que a temperatura respetiva aos óleos vegetais, uma vez que estes monómeros são muito mais reativos.^{117,66} Assim sendo, os monómeros olefínicos começam a reticular por volta de 100°C¹¹⁸, – contrariamente aos óleos vegetais que se tornam mais viscosos $\geq 160^{\circ}\text{C}^{66}$ – reagindo mais facilmente um com o outro do que com as ligações duplas presentes nas cadeias de ácidos gordos.

3.2.4. Copolímeros AGOU – ST – DVB – BA

Com o propósito de melhorar os polímeros resultantes, de forma a obtê-los mais resistentes e, também, de contornar o problema das diferentes temperaturas de ativação, optou-se por realizar diversas abordagens que se encontram resumidas na **tabela 3.3**. Estas abordagens são apresentadas detalhadamente a seguir à tabela, sendo que as primeiras abordagens mantiveram os AGOU como monómero maioritário.

Tabela 3.3. Resumo das abordagens adotadas para otimização dos polímeros resultantes.

Abordagens	Objetivo
Adição de um monómero acrilado	Melhorar propriedades dos polímeros, nomeadamente a resistência, acrescentando outro monómero reativo
Adição dos monómeros ao longo da reação	Contornar o problema das diferentes temperaturas de ativação que poderão dificultar a ligação aos AGOU
Incorporação dos AGOU numa formulação base	Realizar uma formulação base, sem AGOU, que seja resistente e, partindo dela, adicionar diferentes percentagens de AGOU

○ *Adição de um monómero acrilado*

Decidiu incorporar-se um monómero do tipo acrilato, também ele reativo, que pudesse melhorar as propriedade do polímero. O monómero escolhido para a incorporação nas seguintes formulações foi o acrilato de butilo (BA), cuja estrutura se encontra na **figura 3.6**.

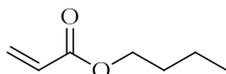


Figura 3.6. Estrutura química do acrilato de butilo.

Os compostos acrílicos são excelentes opções uma vez que aumentam a durabilidade do polímero, aumentando, por exemplo, a resistência dos mesmos^{119,120}, e também a sua flexibilidade proveniente da cadeia alifática. Na **figura 3.7** é possível comparar as diferenças visuais de um polímero sem BA e outro com a sua incorporação.

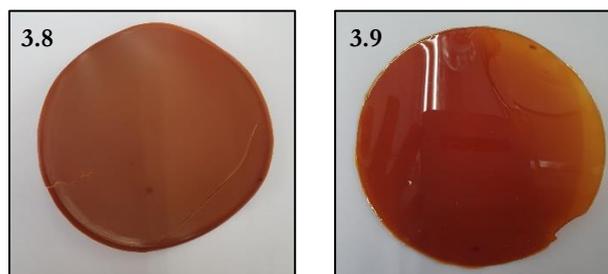


Figura 3.7. Diferenças visuais do polímero sem BA e com BA: **3.8** (20ST – 30DVB) e **3.12** (25ST – 20DVB – 25BA). (Nota: as percentagens dos monómeros são relativas à quantidade total de AGOU)

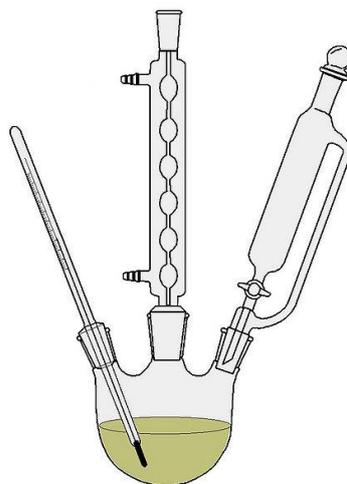
A incorporação de um composto acrílico foi com o propósito de este estabelecer ligações com os restantes monómeros, incluindo com AGOU, uma vez que as ligações duplas do BA são bastante reativas mas, principalmente, para criar um equilíbrio de flexibilidade – rigidez à matriz polimérica, uma vez que o anel aromático dos outros monómeros reativos (ST e DVB) resulta em polímeros rígidos.

A adição de BA nas formulações melhorou aspetos como a maleabilidade, brilho e transparência, no entanto os polímeros apresentavam-se pouco resistentes com a elevada quantidade de AGOU nas formulações.

○ **Adição dos monómeros ao longo da reação**

Com o propósito dos monómeros reativos reagirem com os AGOU, continuando a manter estes como o composto maioritário nas formulações e tendo em conta as diferenças nas temperaturas de ativação dos constituintes realizou-se uma experiência na qual os monómeros mais reativos (ST, DVB e BA) foram colocados ao longo da reação.

Como dito anteriormente, os monómeros ST e DVB reagem muito rapidamente entre eles e, com a adição de BA, também ele um monómero com ligações duplas reativas, os AGOU “em excesso” continuam a agir como um *filler* para o polímero. De forma a tentar contornar essas diferenças de reatividade, colocou-se a totalidade dos AGOU e 25% dos restantes compostos (monómeros + iniciador) num balão de três tubuladuras, com condensador de modo a não perder monómeros por evaporação, com o funil de adição no qual foram colocados os restantes 75% dos monómeros, e com um termómetro para controlar a temperatura de reação, como esquematizado pelo **esquema 3.2**.



Esquema 3.2. Esquema de montagem do balão com funil de adição.

A ideia baseou-se em colocar os monómeros, gota a gota, ao longo da reação, de forma a que os monómeros olefínicos pudessem reagir com as ligações duplas dos AGOU, uma vez que encontrariam mais facilmente essas moléculas do que outras de ST ou DVB. Contudo, mesmo após algumas horas a 120 °C e mais algumas a 140 °C, não se verificou nenhuma alteração na viscosidade dos monómeros presentes no balão, o que indica que a reticulação não aconteceu.

A razão para que a reticulação não aconteça está relacionada com o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do iniciador escolhido para a polimerização. O BPO a 120°C apresenta um $t_{1/2}$ de 3 minutos¹²¹, ou seja, passado esse tempo metade da quantidade de BPO terá sido gasta. Um curto $t_{1/2}$ significa que estarão menos radicais ativos para a polimerização e, tendo em conta ainda a questão de que no balão se encontram maioritariamente AGOU, com ligações duplas pouco reativas capazes de formar radicais, traduzir-se-á numa maior dificuldade para a iniciação da polimerização.

As soluções possíveis que poderiam contornar o esgotamento do iniciador seriam: optar pela utilização de um iniciador com um $t_{1/2}$ mais longo como, por exemplo, o peróxido di-*tert*-butilo¹²², no entanto, a seleção de um iniciador com $t_{1/2}$ mais longo poderá resultar na presença de resíduos de iniciador no polímero final, o que não é favorável industrialmente¹²³; ou colocar mais iniciador ao longo da reação e, parecendo não ser a solução mais adequada, ponderou-se a redução da quantidade de AGOU, sendo este o composto menos reativo que, em excesso, prejudica a resistência dos polímeros.

○ **Incorporação de diferentes percentagens de AGOU numa formulação base de ST – DVB – BA**

Em seguida, a decisão tomada baseou-se na realização de polímeros “brancos”, constituídos por ST – DVB – BA, com o propósito de obter um polímero final maleável e, principalmente, resistente, cuja estrutura não parta nem rasgue e, posteriormente, inserir diferentes percentagens de AGOU. Assim sendo, manteve-se a utilização do mesmo iniciador, sendo este um dos mais utilizados na polimerização radicalar¹²⁴, pois com uma maior quantidade de monómeros reativos, embora o curto $t_{1/2}$, poderá haver formação de radicais suficientes para ocorrer a propagação da polimerização. Tendo em conta também as baixas temperaturas de ativação dos monómeros ST, DVB e BA, comparativamente com AGOU, as polimerizações foram realizadas a 75 °C. As formulações dos polímeros “brancos” encontram-se descritas na **tabela 3.4**, bem como as respetivas observações.

Tabela 3.4. Formulações dos polímeros “brancos”, constituídos por ST – DVB – BA e respetivas propriedades observadas.

Nr. polímero	ST (%)	DVB (%)	BA (%)	Observações
3.13	50	10	40	Polímeros partiram facilmente na estufa
3.14	30	10	60	Polímero não uniforme, pois algumas zonas partiram
3.15	55	5	40	Polímero uniforme e resistente
3.16	50	5	45	Polímero uniforme e resistente

ST: estireno; **DVB:** divinilbenzeno; **BA:** acrilato de butilo.

A introdução de BA fornece maleabilidade aos polímeros “brancos” pelo que o resultado é muito melhor comparativamente aos “brancos” da **figura 3.5**. Destes resultados o polímero que apresenta melhores características de resistência e maleabilidade é o polímero **3.16**.

A partir desta formulação, à qual se pode denominar como formulação base, acrescentar-se-á diferentes percentagens de AGOU, no sentido de perceber qual a quantidade máxima de ácidos gordos que se pode introduzir no polímero de forma a manter as suas características e a sua resistência.

Assim sendo, adicionaram-se diferentes percentagens de AGOU, relativamente à massa total de ST – DVB – BA, que foram de 10% a 60% de AGOU. Os polímeros resultantes a partir de 30% de AGOU são apresentados na **figura 3.8**.

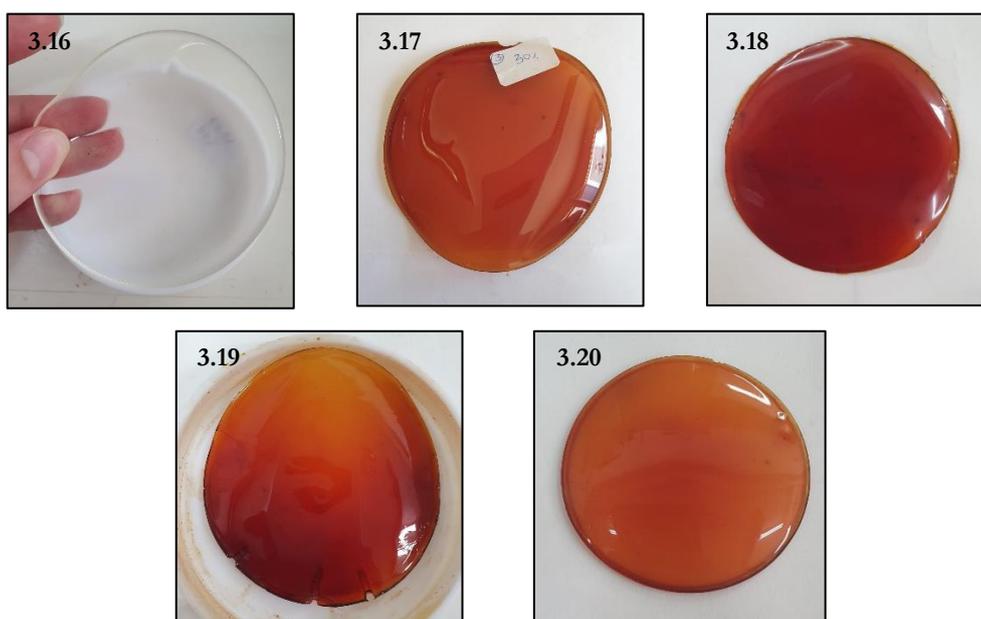


Figura 3.8. Polímero **3.16** sem incorporação de óleo e polímeros com diferentes percentagens de óleo em relação à massa total dos restantes monómeros: **3.17** (30% de AGOU), **3.18** (40% de AGOU), **3.19** (50% de AGOU) e **3.20** (60% de AGOU).

O polímero **3.20** já se apresentava demasiado flexível e frágil pelo que não se realizou polímeros com percentagens de AGOU superiores. Todos os polímeros realizados apresentaram-se visualmente promissores e resistentes, uma vez que não rasgavam nem partiam como os polímeros até então realizados.

Na **tabela 3.5** são descritas as percentagens de cada componente nos polímeros com AGOU.

Tabela 3.5. Percentagens de cada componente na matriz polimérica de cada polímero.

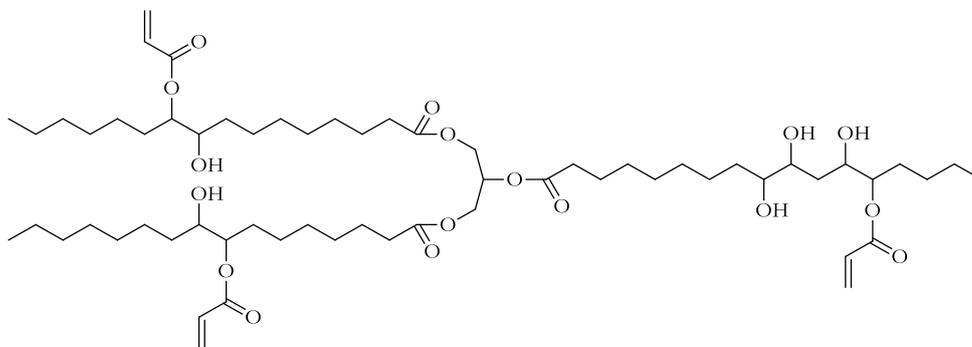
Amostra	AGOU (%)	ST (%)	DVB (%)	BA (%)
3.17	23.1	38.5	3.8	34.6
3.18	28.6	35.7	3.6	32.1
3.19	33.4	33.3	3.3	30
3.20	37.6	31.2	3.1	28.1

A incorporação de uma maior percentagem de AGOU nas formulações leva a polímeros mais frágeis, pelo que se pode concluir que não poderemos obter polímeros com elevada quantidade de AGOU. Uma vez que a reatividade destes compostos é baixa, quando presentes em maior quantidade, acabam por agir como um *filler* da matriz polimérica pelo que deixam de ser ativos na polimerização.

A solução seria introduzir grupos funcionais mais reativos nas ligações duplas dos ácidos gordos para que estes compostos se tornassem facilmente polimerizáveis. Nesse sentido, procedeu-se à realização de polímeros com óleo de soja epoxidado acrilado (AESO) com o intuito de perceber as vantagens de utilizar um óleo mais reativo.

3.2. Polimerização radicalar com Óleo de Soja Epoxidado Acrilado (AESO)

Óleos vegetais modificados com ligações duplas acrílicas exibem reatividades mais altas e, ao participar em polimerizações radicalares, produzem polímeros termoendurecíveis com propriedades térmicas e mecânicas promissoras.^{4,125} Além disso, a conjugação de comonómeros, como o ST, com o óleo de soja epoxidado acrilado (AESO) pode resultar em polímeros com boas propriedades mecânicas.¹²⁵

**Figura 3.9.** Estrutura química do óleo de soja epoxidado acrilado (AESO).

Posto isto e, basendo-se no polímero **3.16** (50ST – 5DVB – 45BA), adicionou-se diferentes percentagens de AESO. Os polímeros obtidos ficaram mais rígidos e densos comparativamente aos polímeros com AGOU, em condições equivalentes. Este resultado indicou a necessidade de reduzir a percentagem de monómeros olefínicos, uma vez que o anel aromático destes monómeros confere a rigidez ao material polimérico, ou na alteração das condições de polimerização.

3.2.1. Condições da reação de polimerização

A **tabela 3.6** descreve os procedimentos abordados no sentido de melhorar os polímeros resultantes e, posteriormente, discute-se detalhadamente cada uma das abordagens.

Tabela 3.6. Resumo das abordagens adotadas para a otimização dos polímeros com AESO.

Abordagem	Objetivo
Diminuição da quantidade de monómeros olefínicos	Uma vez que estes fornecem rigidez, derivada do anel aromático, a sua diminuição resulta em polímeros mais flexíveis
Alteração da temperatura inicial de polimerização e da concentração de iniciador	Procurar condições que sejam mais favoráveis na utilização do AESO, uma vez que este óleo possui funcionalidades muito mais reativas que os AGOU

○ **Diminuição da percentagem dos monómeros ST e DVB**

Com o intuito de obter polímeros menos rígidos e com alguma flexibilidade, realizaram-se algumas formulações com percentagens mais baixas de ST, sem ST ou sem DVB.

As formulações realizadas permitiram concluir que o ST não deve ser diminuído uma vez que torna o polímero demasiado flexível mas que, em contrapartida, com a incorporação de AESO, não é necessário o agente reticulante DVB. Isto deve-se à elevada reatividade das ligações duplas de AESO que se encontram em diversos pontos da molécula e facilitam a sua ligação ao ST, como tal não é necessário a incorporação de um reagente para ajudar na reticulação. Assim sendo, na ausência de ST, os polímeros resultantes possuem uma baixa densidade de reticulação, uma vez que as longas cadeias alifáticas das moléculas de AESO não fornecem a resistência desejada.¹²⁶

○ **Alteração da temperatura e concentração do iniciador**

As formulações com AESO foram realizadas com 0% de DVB, mantendo-se as mesmas quantidades de ST e BA e as mesmas rampas de temperatura até então utilizadas. No entanto, como o AESO é um composto com as ligações duplas mais expostas que o tornam mais reativo comparativamente com os AGOU, a temperatura necessária para que a polimerização ocorra é inferior. Assim sendo, testaram-se diferentes temperaturas de polimerização e ajustou-se a concentração de iniciador BPO com o propósito de otimizar os polímeros resultantes, como detalhado na **tabela 3.7**.

Tabela 3.7. Condições de temperatura e concentração de BPO adotadas para a otimização dos polímeros resultantes com incorporação de AESO.

Nr. polímero	Temperatura da reação (°C)	Quantidade de BPO (%)
3.21	75	1
3.22	75	2
3.23	75	3
3.24	75	4
3.25	75	5
3.26	85	2
3.27	85	3
3.28	100	2

Utilizaram-se três temperaturas diferentes de polimerização, sendo que a partir de 85 °C os polímeros se apresentaram irregulares e com muitas “bolhas”. Com 75 °C e pouca percentagem de iniciador BPO (**3.21** e **3.22**) a reticulação mostrou-se difícil de ocorrer mas, pelo contrário, nos polímeros **3.24** e **3.25** as irregularidades mencionadas anteriormente eram visíveis. A **figura 3.10** mostra alguns desses polímeros resultantes.

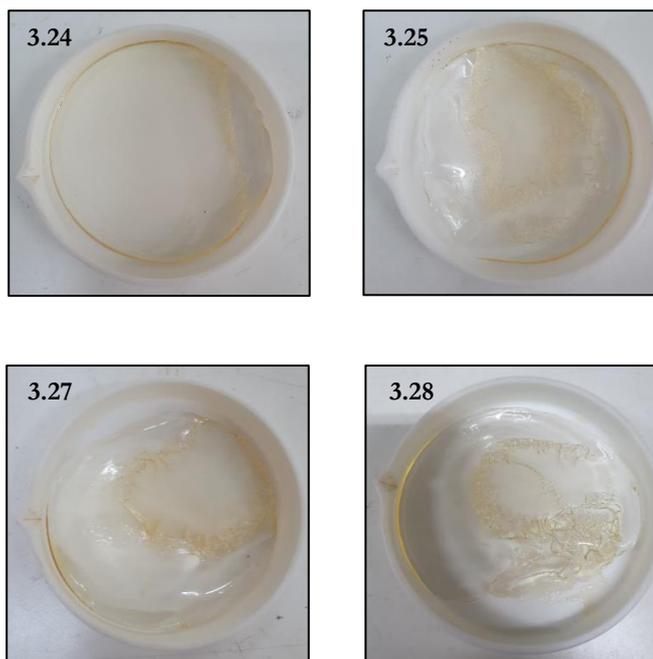
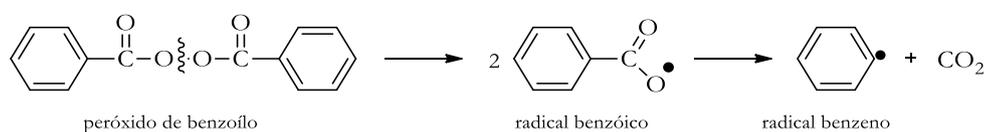


Figura 3.10. Polímeros incorporados com AESO realizados em diferentes condições: **3.24** (75 °C e 4% BPO), **3.25** (75 °C e 5% BPO), **3.27** (85 °C e 3% BPO) e **3.28** (100 °C e 2% BPO).

As “bolhas” que se verificam nos resultados anteriores poderão corresponder a CO_2 formado com a decomposição do iniciador BPO, como indicado pelo **esquema 3.3**. A decomposição do BPO pode levar à formação de radicais fenílicos, que podem eventualmente dimerizar entre si, e de CO_2 , sendo mais suscetível de acontecer quando a temperatura de reação for mais elevada. No entanto, outro fator importante que acelera a decomposição é a concentração de iniciador presente, uma vez que quanto maior a sua concentração, mais rápido a sua decomposição.^{127,128} Como tal, o aparecimento destas irregularidades surge quando a temperatura inicial da reação é mais elevada mas também quando a quantidade de BPO é maior, o que leva a crer que poderá corresponder ao CO_2 formado da decomposição.



Esquema 3.3. Decomposição do peróxido de benzoílo (BPO).

Posto isto, estabeleceu-se um meio-termo destas condições com temperaturas não muito elevadas e percentagens de BPO baixas o suficiente para iniciar uma polimerização.

As condições ótimas para a polimerização com AESO que foram utilizadas na realização dos próximos polímeros estão descritas na **tabela 3.8**. A temperatura inicial escolhida foi 75 °C,

com 3% de BPO (equivalente ao polímero **3.23**). Contudo, com uma maior quantidade de percentagem de AESO, 75 °C não é suficiente para que toda a quantidade de óleo reticule, ficando uma camada pegajosa no polímero que desaparece com o aumento da temperatura para 110 °C.

Tabela 3.8. Condições utilizadas na polimerização com AESO, após otimizações.

Quantidade de iniciador (%)	Temperatura de estufa (°C)	Tempo (horas)
3	75	12
	110	12 ou mais

3.2.2. Copolímeros AESO – ST – BA

Otimizadas as condições, incorporou-se diferentes percentagens de AESO na formulação base, sem o DVB. Os polímeros resultantes mostraram-se bastante promissores, uma vez que a percentagem de incorporação de AESO ultrapassou bastante a percentagem conseguida de incorporação de AGOU, reforçando a elevada reatividade de AESO comparativamente aos óleo vegetais com ligações duplas não modificadas.

As propriedades dos polímeros resultantes apresentaram-se promissoras mesmo com a incorporação de 100% de AESO em relação à massa total dos restantes monómeros. Uma vez que até 40% de incorporação os polímeros apresentaram propriedades muito semelhantes e bastante resistentes, os polímeros estudados foram apenas de 40% a 100% de incorporação de AESO, como observado na **figura 3.11**.

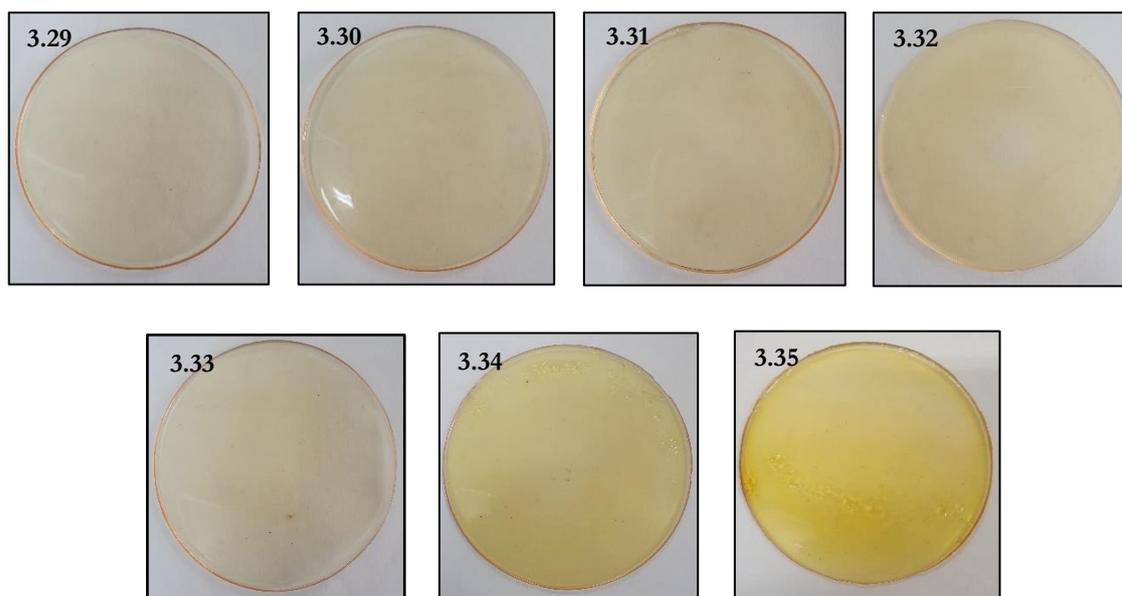


Figura 3.11. Polímeros constituídos de AESO – ST – BA: **3.29** (40% de AESO), **3.30** (50% de AESO), **3.31** (60% de AESO), **3.32** (70% de AESO), **3.33** (80% de AESO), **3.34** (90% de AESO) e **3.35** (100% de AESO). (**Nota:** As percentagens de AESO são relativas à quantidade total dos restantes monómeros)

Os polímeros com uma elevada incorporação de AESO são bastante promissores, uma vez que se apresentam mais resistentes comparativamente com os polímeros constituídos com elevada percentagem de AGOU. Para além da possibilidade de incorporar mais quantidade de óleo, a utilização de AESO possui outras vantagens que não se verificam com a utilização de AGOU, como a baixa temperatura de polimerização que resulta em polímeros mais transparentes e visualmente mais interessantes para uma futura embalagem.

Na **tabela 3.9** é possível verificar a percentagem de cada componente presente nos diferentes polímeros com AESO.

Tabela 3.9. Percentagem de cada componente na matriz polimérica de cada polímero com AESO.

Nr. Polímero	AESO (%)	ST (%)	BA (%)
3.29	29.7	37.0	33.3
3.30	34.5	34.5	31.0
3.31	38.7	32.3	29.0
3.32	42.4	30.3	27.3
3.33	45.7	28.6	25.7
3.34	48.8	27.0	24.3
3.35	51.3	25.6	23.1

3.4. Caracterização dos polímeros

3.4.1. Quantificação de extração das amostras

Os polímeros resultantes foram sujeitos as extrações de Soxhlet com o propósito de determinar a quantidade extraída de cada amostra. Através da **tabela 3.10** é possível observar a percentagem de massa extraída à medida que a percentagem de incorporação de óleo (AGOU ou AESO) aumenta.

Tabela 3.10. Percentagens de massa extraída em cada amostra, com 12 horas de extração.

Nr. Polímero	Amostra	Quantidade extraída (%) ^d
3.16	Branco ^a	2.68
3.17	30AGOU ^b	11.78
3.18	40AGOU	12.30
3.19	50AGOU	13.57
3.20	60AGOU	20.41
3.29	40AESO ^c	3.18
3.30	50AESO	4.32
3.31	60AESO	4.34
3.32	70AESO	9.27
3.33	80AESO	10.35
3.34	90AESO	11.24
3.35	100AESO	11.64

^aPolímero de referência constituído com 50ST-5DVB-45BA. ^bPolímeros com diferentes percentagens de AGOU relativamente à massa total dos monómeros ST, DVB e BA. ^cPolímeros com percentagens diferentes de AESO relativamente à massa total dos monómeros ST e BA. ^dPercentagem que foi extraída da amostra sujeita à extração de Soxhlet: ver mais detalhes no **subcapítulo 4.3.5**.

Os resultados permitem concluir que a quantidade de matéria extraída aumenta conforme aumenta a percentagem de incorporação de AGOU ou de AESO. É possível ainda observar que, com a incorporação de AGOU, a percentagem de matéria extraída é muito superior aos polímeros com AESO. Uma vez que a matéria extraída corresponde maioritariamente a óleo, tanto para polímeros com AGOU ou com AESO (como podemos verificar no **capítulo VI** nas **figuras B6, B7 e B8**), esta observação vem reforçar a elevada reatividade do AESO comparativamente aos óleos com ligações não modificadas pois, utilizando como exemplo 40% de incorporação de óleo, a matéria extraída com a utilização de AGOU (**3.18**) é de 12.30% e com AESO (**3.29**) é de 3.18%, e ainda, com a incorporação de 30% de AGOU (**3.17**) e com a introdução de 100% de AESO (**3.35**) a percentagem extraída é semelhante. Conclui-se então que, com a utilização de um óleo modificado, como o AESO, ocorre a ligação de uma maior quantidade desse composto à matriz polimérica e, consequentemente, uma menor quantidade extraída.

Estes resultados permitem ainda fortalecer a ideia de que, conforme aumenta a quantidade de óleo presente na formulação, maior a quantidade deste composto que atua como um *filler*, pois acaba por não participar ativamente na polimerização e pode até prejudicar a resistência do polímero, como discutido na **subcapítulo 3.2.3**. Esta ideia verifica-se melhor com a utilização de AGOU visto que possui uma reatividade muito inferior ao AESO.

3.4.2. Análises Térmicas

A **figura 3.12** apresenta os resultados das análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e dinâmica termomecânica (DMTA), com a qual se retira o módulo de elasticidade (E') e a $\tan \delta$, realizadas ao polímero branco (**3.16**), que é uma referência para os restantes polímeros constituídos com óleo.

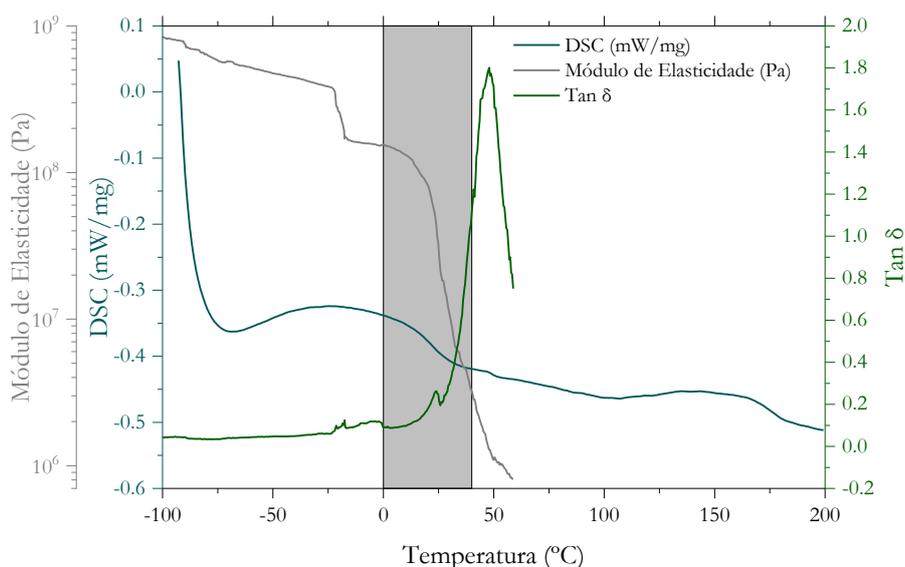


Figura 3.12. Análises térmicas (DSC e DMTA) ao polímero de referência (**3.16**).

Através da curva de DSC, é possível verificar que a amostra é amorfa, uma vez que não são perceptíveis mudanças como cristalização ou transições de fase (fusão). Os termoplásticos são polímeros amorfos ou semicristalinos e, mesmo com processos de aquecimento – arrefecimento – aquecimento, é comum não se verificar qualquer alteração nas suas propriedades térmicas, pelo que esta observação era expectável.¹²⁹ Contudo, observa-se uma banda entre 100 – 175 °C que poderá corresponder a uma eliminação de monómeros não reagidos, uma vez que a partir dos 60 °C o polímero se encontra muito mole, motivo que levou a análise de DMTA a terminar.

Pela análise do módulo de elasticidade (E'), verifica-se uma queda do mesmo por volta dos $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ que coincide com um ligeiro pico da $\tan \delta$. Esta transição poderá corresponder a uma transição secundária ou transição β e está relacionada com o relaxamento e mobilidade das ramificações e cadeias laterais da matriz polimérica.¹³⁰ Por volta dos $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ o módulo E' começou a decair abruptamente e essa queda é acompanhada por duas transições vítreas que se verificam a $24.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $47.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambas sensíveis à frequência como verificado pela **figura B9** do **capítulo VI**. A presença de duas T_g pode ser explicada pelo facto da reticulação não ser homogénea, pelo que a amostra poderá conter zonas mais reticuladas que outras.

Nestas análises, considerou-se uma zona de temperatura, entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se encontra sombreada, na qual poderá ser utilizada a embalagem desejada com este projeto e verifica-se que nesta temperatura ocorre uma pequena transição para o estado borrachoso da amostra. Nesta zona de interesse a embalagem poderá apresentar-se com zonas onde ocorre uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e zonas mais rijas. Verifica-se ainda um módulo de elasticidade entre $1.5 \times 10^8\text{ Pa}$ e $2.7 \times 10^7\text{ Pa}$.

o Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A **figura 3.13** apresenta todas as curvas de DSC dos polímeros contituídos por AGOU e por AESO.

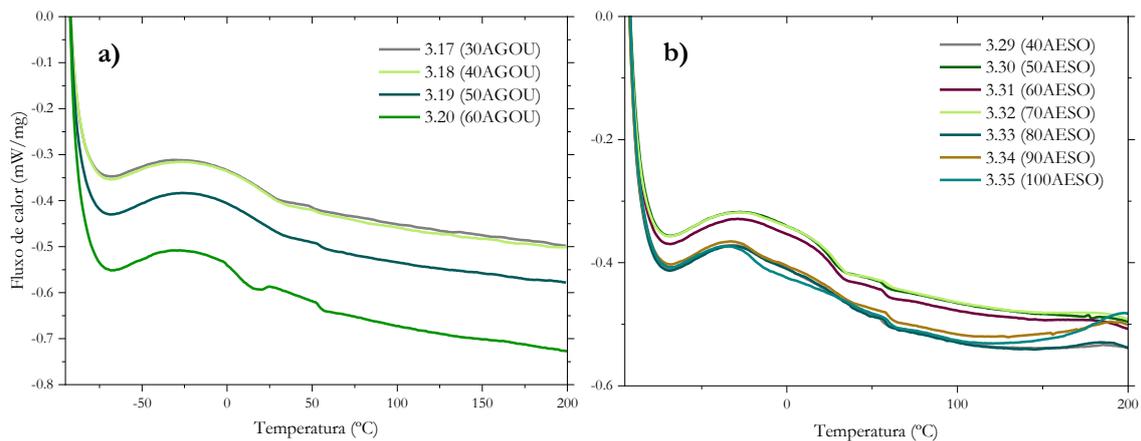


Figura 3.13. Análise DSC dos polímeros com **a)** AGOU e **b)** AESO.

Os resultados do DSC reforçam a ideia anterior, todas as amostras parecem corresponder a polímeros amorfos pois não se verifica qualquer cristalização nem transições de fase. No polímero **3.35** 100AESO verifica-se o início de uma banda a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que poderá corresponder a uma degradação deste composto, pelo que se terá mais certezas com a análise

das curvas de TGA, posteriormente analisadas. É ainda possível observar uma transição por volta dos 54 °C comum a todas as amostras de AGOU e uma transição equivalente em todas as amostras com AESO a 58 °C que indicam transições vítreas do mesmo composto. Esta transição poderia corresponder a um composto que não estivesse reticulado com a amostra, contudo, segundo a literatura, as Tg dos constituintes dos polímeros são bastante diferentes das temperaturas indicadas, uma vez que são superiores a 100 °C para o ST e DVB¹³¹, para o BA ronda os - 54 °C, para o AESO - 4.1 °C e para triglicerídeos encontra-se entre - 20 °C e 2.6 °C¹³².

○ **Análise Dinâmica Termomecânica (DMTA)**

A influência da adição de diferentes percentagens de óleo e de diferentes óleos nas propriedades termomecânicas do polímero foi avaliada por DMTA. Na **figura 3.14 e 3.15** é possível verificar os módulos de elasticidade e o fator de perda $\tan \delta$, obtidos da análise de DMTA aos polímeros com incorporação de AGOU e AESO, respetivamente.

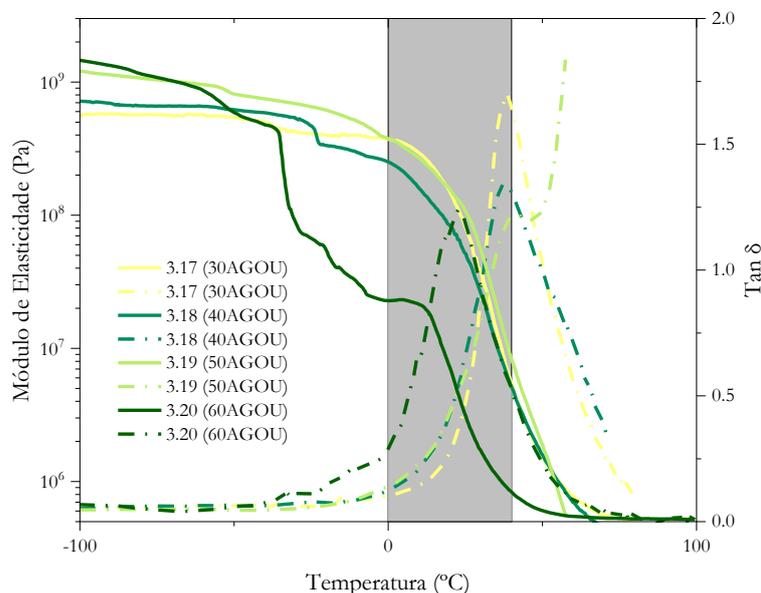


Figura 3.14. Curvas do módulo de elasticidade (linha simples) e da $\tan \delta$ (linha tracejada) das amostras com AGOU.

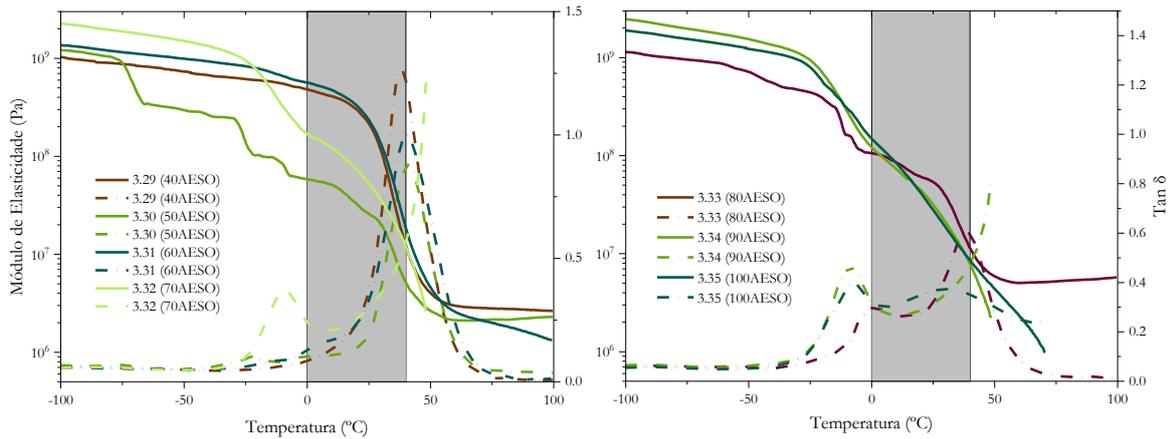


Figura 3.15. Curvas do módulo de elasticidade (linha simples) e da $\tan \delta$ (linha tracejada) das amostras com AESO.

Por observação dos gráficos anteriores, conclui-se que o módulo de elasticidade (E') permanece constante a baixas temperaturas e, quanto maior a incorporação de óleo, mais cedo ocorre a queda do mesmo. A diminuição do módulo E' indica o início da mobilidade das cadeias poliméricas³⁰, deste modo é possível concluir que com uma quantidade superior de óleo esse início acontece a temperaturas mais baixas, como seria expectável uma vez que as percentagens totais de ST e DVB são inferiores nessas amostras, logo a rigidez é inferior.

Em relação à zona sombreada, verifica-se que os polímeros **3.20** (60AGOU), **3.32** (70AESO), **3.33** (80AESO), **3.34** (90AESO) e **3.35** (100AESO) poderão não ser os mais indicados para uma embalagem visto que nessa zona ocorre a transição para o seu estado borrachoso ou já se encontram nesse estado, apresentando uma mobilidade das cadeias poliméricas superior a outras formulações.

Verifica-se ainda que a queda do módulo de elasticidade acompanha o pico da $\tan \delta$, correspondente às transições vítreas da amostra e que em muitos polímeros se observa transições β e duas transições vítreas como discutido no polímero **3.16** (figura 3.12). As temperaturas correspondentes a todas as transições observadas encontram-se na **tabela 3.11**, que descreve os todos resultados obtidos da análise de DMTA.

Tabela 3.11. Resultados da análise DMTA de todas as amostras.

Nr. Polímero	Tg ^a	T _β ^b	E' _{25°C} (Pa) ^c	Tan ($\frac{E''}{E'}$) ^d
3.16	24.3; 47.9	-20.0	2.7×10^7	1.8
3.17	38.2	n.d.	8.5×10^7	1.7
3.18	37.8	n.d.	5.2×10^7	1.3
3.19	57.5	n.d.	1.1×10^8	1.2
3.20	22.8	-33.7	3.3×10^6	1.2
3.29	38.0	n.d.	2.2×10^8	1.3
3.30	40.3	-73.1; -22.4	2.6×10^7	0.9
3.31	40.7	n.d.	2.4×10^8	1.0
3.32	-9.2	n.d.	5.3×10^7	0.4
3.33	-1.4; 38.8	n.d.	5.4×10^7	0.6
3.34	-8.4	n.d.	3.2×10^7	0.5
3.35	-8.4; 31.1	n.d.	2.8×10^7	0.4

^atemperatura de transição vítrea; ^btemperatura de transição β ; ^cvalor do módulo de elasticidade a 25 °C; ^dvalor da tan δ no pico correspondente ao Tg.

Pela análise da **tabela 3.11**, verifica-se que o Tg tende a diminuir com a incorporação de óleo, excluindo o polímero **3.19** (50AGOU) cujo Tg se desviou bastante dos outros valores, resultado de algum problema que possa ter ocorrido com a amostra durante a análise. Esta tendência reforça a ideia de que o óleo poderá estar a atuar como um plastificante até determinada percentagem de incorporação, dado que aumenta a flexibilidade e diminui a Tg do polímero.[34]

Observa-se ainda que a partir de 70% de incorporação de AESO, ou seja, os polímeros do **3.32** ao **3.35** apresentados na **tabela 3.11**, possuem um Tg muito inferior aos anteriores e muito semelhante entre eles, o que poderá corresponder ao Tg do AESO que não reticulou, uma vez que está próximo do seu valor teórico de -4.1 °C. Após esta transição, verifica-se outro Tg nos polímeros **3.33** (80AESO) e **3.35** (100AESO), acompanhado com o decréscimo do módulo E', que poderá então pertencer à matriz polimérica. Nos polímeros **3.32** (70AESO) e **3.34** (90AESO) não se verifica outra Tg pois o equipamento de DMTA termina a análise com o amolecimento da amostra. Esta observação leva a concluir que, conforme aumenta a percentagem de óleo, aumenta a quantidade do mesmo que atua como um *filler*, preenchendo apenas a amostra sem estabelecer ligações com a matriz polimérica.

As transições β parecem estar presentes também em algumas amostras, nomeadamente nos polímeros **3.20** (60AGOU) e **3.30** (50AESO), que poderá corresponder à mobilidade de cadeias ramificadas.

Com a análise do módulo de elasticidade, retirou-se o valor de E' para 25 °C com o propósito de discutir uma relação entre a elasticidade e as diferentes percentagens de óleo nos

polímeros a essa temperatura. Estudos anteriores indicam que polímeros com maior percentagem de óleo possuem um módulo de elasticidade inferior, uma vez que não há tanta predominância dos segmentos rígidos de ST – DVB.⁶⁶ A 25 °C não se verifica uma linearidade nesse decréscimo, mas pode-se afirmar que os módulos de elasticidade inferiores correspondem aos polímeros com maior percentagem de óleo, sendo a amostra **3.20** (60AGOU) a que possui o módulo mais baixo.

A análise de DMTA permite estudar propriedades como amortecimento e rigidez de um material através da $\tan \delta$, que representa o rácio entre a energia dissipada ou perdida na forma de calor (módulo de perda, E'') e a energia absorvida ou armazenada (módulo de elasticidade, E') durante a tensão aplicada.¹³⁰ Assim sendo, o valor de $\tan \delta$ correspondente ao pico da Tg de cada amostra foi retirado. Conclui-se através desses valores, descritos na **tabela 3.11**, que o polímero **3.16** apresenta um valor superior aos restantes polímeros, ou seja, esta amostra dissipa mais energia do que armazena, pelo que se pode caracterizar como o polímero mais rígido e com uma menor capacidade de amortecimento. Geralmente, com o aumento da percentagem de óleo, este valor tende a diminuir, assim sendo, as amostras com valores inferiores correspondem aos polímeros **3.32** (70AESO), **3.33** (80AESO), **3.34** (90AESO) e **3.35** (100AESO), indicando polímeros mais flexíveis e com uma maior capacidade de amortecimento. A amostra **3.31** (60AESO) parece ser a ideal, uma vez que possui uma $\tan \delta$ igual a 1, perdendo tanta energia como a que armazena.

o **Análise Termogravimétrica (TGA)**

Realizaram-se estudos de TGA nos polímeros para analisar os impactos das diferentes percentagens de óleo nos polímeros, bem como o impacto da incorporação de diferentes óleos. As curvas termogravimétricas são apresentadas na **figura 3.16**.

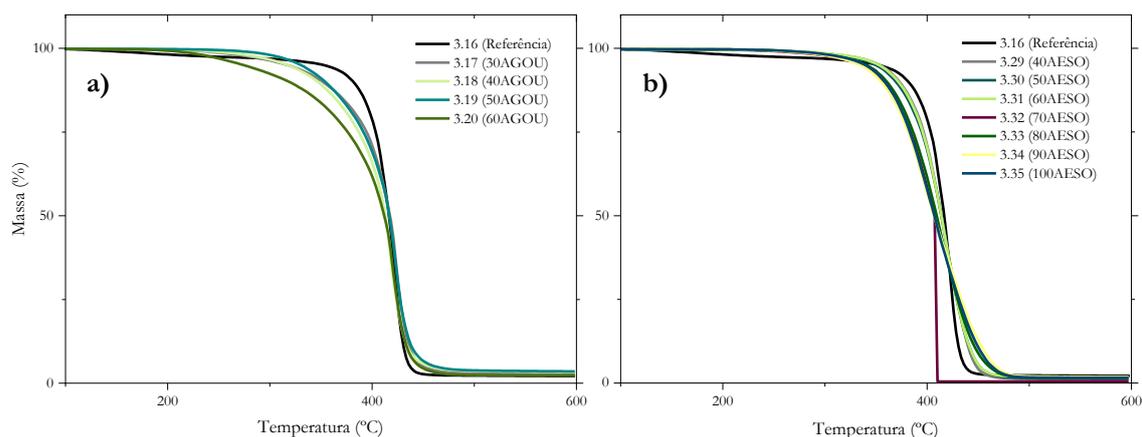


Figura 3.16. Curvas de perda de massa em função da temperatura para polímeros com incorporação de a) AGOU e b) AESO.

Por observação da **figura 3.16** verifica-se que o polímero **3.16** (referência) apresenta uma pequena perda da massa abaixo dos 200 °C, o que está de acordo com a degradação descrita na análise da curva de DSC anteriormente. Esta perda poderá corresponde a parte da amostra pouco reticulada e poderia não verificar-se com o aumento do período de tempo em que o polímero se encontra na estufa.

A **tabela 3.12** representa as temperaturas nas quais ocorre a perda de 5% da massa total da amostra ($T_{5\%}$), de 10% da amostra ($T_{10\%}$) e a temperatura de inflexão, na qual ocorre a perda de metade da massa total perdida durante a análise (T_i).

Tabela 3.12. Temperaturas de interesse retiradas da análise de TGA.

Nr. polímero	$T_{5\%}$ (°C) ^a	$T_{10\%}$ (°C) ^b	T_i (°C) ^c
3.16	353.8	381.9	409.5
3.17	317.3	352.0	418.8
3.18	317.8	347.3	416.7
3.19	331.1	354.4	414.8
3.20	274.8	319.0	418.0
3.29	353.8	373.0	420.0
3.30	350.2	370.0	420.5
3.31	353.2	372.4	415.4
3.32	335.8	357.4	407.4
3.33	340.6	361.0	413.8
3.34	334.7	355.0	396.0
3.35	341.1	359.8	410.4

^atemperatura na qual ocorre a perda de 5% da massa total de amostra; ^btemperatura na qual ocorre a perda de 10% da massa total da amostra; ^ctemperatura de inflexão: na qual ocorre a perda de metade da massa total perdida durante a análise.

A análise destas temperaturas permite concluir que, de um modo geral, com a incorporação de uma maior quantidade de óleo, a amostra perde 5% ou 10% do peso a temperaturas mais baixas. Esta perda mais antecipada poderá corresponder aos AGOU ou AESO que não se encontram ligados à matriz polimérica.

Contudo, esta diminuição do $T_{5\%}$ e do $T_{10\%}$ é mais acentuada nos polímeros com incorporação de AGOU, principalmente, no polímero **3.20** (60AGOU), isto deve-se ao facto de os AGOU serem menos reativos que o AESO e de a probabilidade de ligarem à matriz polimérica ser inferior, mas também ao facto de o óleo vegetal, nomeadamente o óleo de girassol, começar a degradar por volta de 200 °C¹³³, contrariamente ao AESO, cuja degradação começa acima de 300 °C.¹³⁴

No geral, conclui-se que todas as amostras, mesmo as que contém elevadas quantidades de óleo, possuem uma ótima estabilidade térmica pois apenas começam a degradar perto de 300 °C e a perda de uma elevada percentagem de massa apenas se dá por volta de 400°C como indicado pelos valores de T_i .

3.5. Conclusões

Após otimizações dos processos de polimerização, conseguiu-se obter polímeros até 37.6% de incorporação de AGOU e 51.3% de incorporação de AESO. Os polímeros obtidos apresentaram-se visualmente promissores, com alguma resistência e flexibilidade que poderá ser interessante para aplicar numa embalagem.

Segundo as extrações de Soxhlet verificou-se que, quanto maior a percentagem de incorporação de óleo, maior a percentagem de massa extraída. Estes resultados reforçam a ideia de que a partir de uma quantidade de óleo incorporado, o mesmo passa a atuar como um *filler* do polímero, tendo-se verificado maior percentagem extraída nos polímeros com AGOU, principalmente na amostra **3.20** (60AGOU), uma vez que a probabilidade de este reticular com os restantes compostos é inferior.

Com as análises térmicas realizadas a todas as amostras, nomeadamente a análise de DSC, conclui-se que se tratam de polímeros amorfos, uma vez que as curvas não apresentaram alterações nas propriedades térmicas, como cristalização ou transições de fase.

Através da análise do módulo de elasticidade (E'), cujo decaimento acompanha os picos observados nas curvas de $\tan \delta$, retirou-se as temperaturas de transição vítrea mas foi também

possível verificar transições secundárias em alguns compostos, denominadas como transições β . Este tipo de transições verificaram-se no polímero **3.16** (referência) e nas amostras **3.20** (60AGOU) e **3.30** (50AESO). A 25 °C o módulo de elasticidade das amostras não apresentou uma linearidade no seu decréscimo comparativamente ao polímero de referência, verificando-se o módulo mais baixo para a amostra **3.20** (60AGOU).

A análise de DMTA permitiu concluir a função de plastificante do óleo na matriz polimérica, uma vez que as Tg tenderam a diminuir com o aumento da percentagem de óleo. No entanto, nos polímeros com maior quantidade de AESO verificou-se o aparecimento de duas Tg, uma correspondente ao AESO não reagido na amostra, pelo que se depreende que nas amostras **3.32** (70AESO), **3.33** (80AESO), **3.34** (90AESO) e **3.35** (100AESO) existe uma quantidade considerável de AESO não reagido.

Comparando a $\tan \delta$ entre todas as amostras, conclui-se que o polímero de referência apresentou um valor superior, o que indica uma maior rigidez relativamente às restantes amostras. Esta observação era expectável dado que apresenta uma maior quantidade de ST e DVB que conferem essa rigidez. Os valores mais baixos correspondem às amostras **3.20** (60AGOU), **3.32** (70AESO), **3.33** (80AESO), **3.34** (90AESO) e **3.35** (100AESO), indicando polímeros mais flexíveis e com uma capacidade maior de amortecimento. A amostra que aparenta ser ideal, possuindo uma $\tan \delta = 1$, é o polímero **3.20** (60AESO).

Em modo de conclusão e considerando uma gama de temperatura na qual poderá ser utilizada a futura embalagem, os polímeros que se apresentam mais promissores são as amostras **3.17** (30AGOU, 23.1%), **3.18** (40AGOU, 28.6%), **3.19** (50AGOU, 33.3%), **3.29** (40AESO, 29.6%), **3.30** (50AESO, 34.5%) e **3.31** (60AESO, 38.7%), sendo que todas as amostras apresentaram boa estabilidade térmica. Com este trabalho foi possível então obter polímeros até cerca de 30% de AGOU com uma tecnologia aplicável à escala industrial, sendo que com a introdução de grupos mais reativos no óleo, essa percentagem pode aumentar.

3.6. Perspetivas futuras

Com este projeto foi desenvolvido um processo promissor a ser aplicável industrialmente para obtenção de polímeros incorporados com óleo alimentar usado, com potencial para serem transformados numa embalagem. Contudo, há ainda muito a fazer no sentido de tentar otimizar este processo com o propósito de conseguir incorporar mais percentagem de óleo, uma vez que o objetivo é criar um produto cada vez mais compatível com

o meio ambiente. Várias outras estratégias podem ser adotadas, como a utilização de outros monómeros ou iniciadores no processo de polimerização.

Relativamente aos polímeros obtidos, alguns estudos terão que ser realizados para comprovar a eficácia dos mesmos na produção de uma embalagem como, por exemplo, testes de tração e testes de solubilidade de forma a perceber se o polímero em questão absorverá o líquido que será armazenado na embalagem.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

No presente capítulo encontram-se descritos todos os reagentes, bem como, a matéria – prima utilizada ao longo do projecto. De seguida, as características da instrumentação utilizada na caracterização dos óleos e polímeros, assim como uma breve descrição da mesma. Por fim, são apresentados os diversos procedimentos relativos a cada capítulo pelos quais se seguiram para a realização do presente trabalho.

4.1. Matéria – prima e reagentes

O óleo alimentar usado foi fornecido pela EcoXperience (Coimbra, Portugal), o óleo alimentar (Vita D'Or) e o óleo de girassol puro (Fula) foram provenientes de hipermercados, e o óleo de soja epoxidado acrilado (AESO) adquirido da Sigma – Aldrich, sendo que este contém éter monometil de hidroquinona como inibidor.

Acetona (99,7%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), ácido acético glacial (99,7%, Panreac), amido de batata (Sigma – Aldrich), acrilato de butilo (BA) ($\geq 99\%$, Aldrich), peróxido de benzoílo (BPO) (75%, Acros Organics), ciclohexano ($>99,5\%$, Chem – Lab), cloreto de sódio (NaCl) (99,7%, VWR), clorofórmio deuterado (CDCl_3) (99,8% D + 0,03 TMS; água $<0,01\%$, Eurisotop), diclorometano ($>99\%$, Sigma – Aldrich), divinilbenzeno (DVB) (estabilizado com 4-tert-butilcatecol, Riedel – de Haen), estireno (ST) ($\geq 99\%$, Sigma – Aldrich), etanol (96%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), éter etílico (99,9%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), fenolftaleína (99%, Pancreac), hexano (98%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), iodeto de potássio (KI) (VWR), isooctano (98%, Merck), sulfato de sódio anidro (99,7%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), reagente de Wijs (Honeywell), ácido clorídrico (HCl) (37%, Fisher) e hidróxido de potássio (KOH) (86,7%, VWR) foram utilizados conforme recebidos.

4.2. Instrumentação

○ *Espectroscopia de Ultravioleta – Visível (UV – Vis)*

A espectroscopia UV – Vis consiste, essencialmente, na interação de radiação eletromagnética, na região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm), com a matéria. A absorção desta radiação por parte de moléculas, átomos ou iões está associada a transições eletrónicas, nas quais um eletrão é promovido dum estado eletrónico de baixa energia

para outro de energia mais elevada. Assim sendo, um feixe de luz passa diretamente na célula que contém a amostra e outro numa célula com a referência, sendo os dois sinais tratados electronicamente, de modo a obter diretamente a absorvância da amostra.¹³⁵

Esta técnica é utilizada na determinação do índice de dienos conjugados, uma vez que estes compostos são cromóforos fortes podendo ser detetados espectrofotometricamente. Quando presentes, eles demonstram uma absorção característica na região de UV a 233 nm.¹³⁶

Os valores de absorvância foram registados num espectrofotómetro UV – Vis 2450 da Shimadzu, dentro de uma gama de comprimento de onda de 800 – 200 nm.

○ *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia FTIR é utilizada para obter o espectro de transmissão ou absorção de uma amostra na zona do infravermelho do espectro eletromagnético, de forma a identificar a presença de compostos orgânicos e inorgânicos nessa mesma amostra.¹³⁷ Esta técnica baseia-se no facto de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração e, assim sendo, quando a amostra recebe radiação eletromagnética com energia suficiente, a luz é absorvida e ocorre a vibração da ligação e a consequente variação do momento dipolar da amostra.¹³⁸ O espectro pode ser apresentado em % de transmitância ou absorvância.¹³⁹

Esta técnica espectroscópica FTIR é frequentemente utilizada na análise de óleos e gordura¹⁴⁰, pelo que foi realizada para a caracterização das diferentes amostras de óleo. Os espectros foram registados num espectrofotómetro FT-IR Thermo Nicolet 380, equipado com um aparelho ATR Smart Orbit. A gama espectral foi de 4000 – 400 cm⁻¹ com uma resolução de 8 cm⁻¹ e 64 scans, tendo-se realizado um *background* antes de cada análise.

○ *Espectroscopia de Ressonância Magnética e Nuclear (RMN)*

A espectroscopia de RMN é uma técnica para determinação das estruturas de moléculas orgânicas e biomoléculas em solução. As propriedades magnéticas de determinados núcleos atômicos são exploradas, podendo fornecer informações como a estrutura covalente, a estereoquímica e conformação das moléculas.¹⁴¹ Deste modo, na presença de um campo magnético, núcleos ativos à RMN, como ¹H e ¹³C, absorvem radiação magnética numa frequência característica que os leva a uma transição de nível energético originando um sinal no

espectro, cuja intensidade será diretamente proporcional ao número de núcleos em ressonância que originaram esse sinal.

A espectroscopia RMN de prótons (^1H RMN) é utilizada para estudar as alterações ocorridas nos óleos de fritura, em termos de componentes principais e de alguns secundários.¹⁴² Assim sendo, é utilizada para caracterização das diferentes amostras de óleo usado, dos ácidos gordos obtidos pelo processo de saponificação, bem como, para análise dos componentes solúveis provenientes da extração de soxhlet das amostras poliméricas.

Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker Avance III, operando a 400 MHz. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e os desvios químicos são apresentados em ppm relativamente ao padrão interno trimetilsilano (TMS).

○ *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise TGA é um ramo da análise térmica que estuda a variação do peso de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. A amostra pode ser submetida a uma taxa de aquecimento constante (medição dinâmica) ou mantida a uma temperatura constante (medição isotérmica)¹⁴³, sendo possível traçar o perfil da variação do peso da amostra através de uma curva. O principal objetivo de uma análise TGA é que a mudança de massa de uma amostra forneça informações sobre determinados eventos térmicos, como absorção, adsorção, sublimação, decomposição, oxidação, entre outros.¹⁴⁴

As amostras foram submetidas a uma análise TGA num equipamento TG 209 F1 *Libra* (Netzsch), num intervalo de temperatura de 30 a 600 °C e com uma taxa de aquecimento 10 °C/min sob fluxo de azoto 250.0 mL/min. O *software* utilizado para tratamento dos dados foi o NETZSCH Proteus *Thermal Analysis* versão 8.0.2.

○ *Calorimetria Diferencial de Varimento (DSC)*

O DSC é uma técnica na qual é medida a diferença da taxa de fluxo de uma amostra e da referência, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada. Através desta técnica é possível estudar alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase ou reações que possam provocar variações de calor, bem como saber a que

temperaturas elas ocorrem. O DSC permite ainda estudar transições que envolvam variações de entropia, como transições vítreas (T_g).^{145,146}

As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 204 F1 *Phoenix* (Netzsch). As amostras foram analisadas em três ciclos (– 95 °C a 200 °C, 200 a – 95 °C e – 95 °C a 300 °C) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de azoto (250.0 mL/min). O software NETZSCH Proteus Thermal Analysis versão 8.0.2 foi utilizado para o tratamento dos dados.

○ *Análise Dinâmica Termomecânica (DMTA)*

A análise DMTA fornece informações sobre as propriedades dinâmicas e termomecânicas de um polímero. Esta análise pode ser facilmente descrita como a aplicação de uma força oscilante numa amostra, a uma dada temperatura e frequência, e a análise da resposta da amostra a essa força. Assim sendo, a DMTA regista parâmetros denominados como módulo de perda (E''), módulo de elasticidade (E') e fator $\tan\left(\frac{E''}{E'}\right)$, sendo que E' mostra a capacidade da amostra de armazenar energia e representa as suas propriedades elásticas, E'' diz respeito à capacidade da amostra de perder energia, representando a sua propriedade de viscosidade e a razão entre ambas é uma medida do amortecimento da amostra.^{147,148} Os resultados obtidos permitem assim analisar mudanças de fase ou transições vítreas (T_g) e determinadas propriedades do material, como fragilidade, rigidez, resistência ao impacto e amortecimento.

As propriedades viscoelásticas das amostras foram analisadas no equipamento Triton 2000 DMA (Triton Technology Ltd), operando com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, de –100 °C a 100°C com uma frequência de 1 e 10 Hz. As amostras foram analisadas com a geometria de *dual cantilever*.

4.3. Métodos e Procedimentos

4.3.1. Índices de caracterização do óleo

○ *Índice de Saponificação*

Com o intuito de determinar o índice de saponificação de uma amostra de óleo (de acordo com o AOCS *Official Method* Cd 3-25¹⁴⁹), procedeu-se à preparação de uma solução

etanólica de KOH 0.5 M. Num balão de fundo redondo de 100 mL pesou-se 1 g de óleo e adicionaram-se 25 mL da solução etanólica preparada anteriormente. Seguidamente, a mistura foi aquecida a refluxo. Após 30 minutos, deixou-se a mistura arrefecer. Realizou-se a titulação com uma solução de HCl 0.5 M previamente preparada e padronizada, com 2-3 gotas de fenolftaleína como indicador, até a mistura ficar incolor.

De salientar que, para cada amostra, realizou-se três réplicas e um branco (sem o óleo).

O índice de saponificação (IS), expresso em mg de KOH por g de óleo, é, posteriormente, determinado através da **equação 4.1**.

$$IS = \frac{M \times (B-A) \times c}{m(\text{amostra})} \quad (4.1)$$

Sendo que M corresponde à massa molecular (g/mol) de KOH, B ao volume (mL) da solução de HCl gasta na titulação do ensaio branco, A ao volume (mL) de HCl gasto na mistura com a amostra, c à concentração (mol/L) da solução de HCl (após a padronização desta solução a concentração obtida foi de 0.47 M) e m a massa (g) da amostra utilizada em cada ensaio.

○ *Índice de Iodo*

De forma a determinar o índice de iodo, através do AOCS *Official Method* Cd 1-25¹⁴⁹, foi necessário preparar previamente uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) 100 g/L e uma solução de tiosulfato de potássio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de 0.1 M.

Num Erlenmeyer de 250 mL pesou-se 0.13 g de óleo, com rigor de 0.0001 g. Seguidamente, adicionou-se 15 mL de uma mistura dissolvente, previamente preparada, de ciclohexano/ácido acético glacial (1:1), e 25 mL de reagente de Wijs (ICl em ácido acético). Colocou-se uma tampa, e após a mistura ser homogeneizada sob agitação, foi mantida no escuro durante 1 h.

Depois desse período de tempo, adicionou-se 20 mL da solução de KI. A solução foi titulada com a solução de tiosulfato de potássio até a coloração escura desaparecer e verificar-se um tom amarelado. De seguida, adicionou-se umas gotas de solução de amido (0.1 g de amido de batata + 10 mL de água), continuando a titulação até a mistura ficar incolor, sempre com agitação forte.

Foram realizadas três réplicas paralelamente e um ensaio branco (sem óleo).

O índice de iodo (InI), expresso em g de iodo que reagem com 100g de óleo, é calculado tendo em conta a **equação 4.2**.

$$InI = \frac{M \times c \times (V_1 - V_2)}{m(amostra)} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo que M corresponde à massa molecular (g/mol) de iodo, c à concentração (mol/L) da solução de tiosulfato de sódio, V_1 ao volume (mL) da solução de tiosulfato de potássio gasta no ensaio branco, V_2 ao volume (mL) de tiosulfato gasto na determinação das amostras e m a massa (g) da amostra utilizada em cada ensaio.

○ *Índice de Acidez*

Para o determinar o índice de acidez (IA), de acordo com a norma AOCS *Official Method* Cd 3a-63¹⁴⁹, pesou-se 1 g de óleo, num Erlenmeyer de 100 mL. Adicionou-se 50 mL de uma mistura dissolvente de éter etílico/etanol (1:1). De seguida, adicionou-se 2-3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com a solução de KOH 0.5 M, previamente preparada e padronizada, até a mistura ficar com uma cor rosada.

Na determinação deste índice foram também realizadas três réplicas.

O IA, expresso em mg de KOH por g de óleo, é determinado a partir da **equação 4.3**.

$$IA = \frac{56,11 \times V \times c}{m(amostra)} \quad (4.3)$$

Tendo em conta que V diz respeito ao volume (mL) da solução de KOH, c à concentração (mol/L) da solução de KOH (após a padronização desta solução a concentração obtida foi de 0.51 M) e m à massa da amostra, em g.

○ *Índice de Dienos Conjugados*

Para analisar a presença de dienos conjugados nas amostras de óleo seguiu-se a norma AOCS *Official Method* Cd 7-58¹⁴⁹. Deste modo, diluiu-se 10 mg de amostra em 25 mL de

isooctano, de forma a obter uma absorvância entre 0.2 a 0.8. Os espectros de UV-Vis foram medidos, usando a referência de isooctano, e registou-se a absorvância a 233 nm.

A percentagem (m/m) de dienos conjugados, calculou-se através da **equação 4.4**.

$$IDC = 0.91 \times \left[\left(\frac{A}{l \times c} \right) - a_0 \right] \quad (4.4)$$

Sendo que A corresponde à absorvância registada a 233 nm, l o comprimento (cm) da célula, c a concentração (g/L) da diluição final da amostra, e a_0 a absorvância a 233 nm corrigida para a absorção por grupos ácidos (0.03) ou ésteres (0.07).

4.3.2. Processo de saponificação

Num balão de diluição preparou-se a solução de KOH etanólico a utilizar no processo de saponificação. A solução foi preparada tendo em conta a concentração final, no meio reacional, considerando a variação da proporção óleo-solvente. Desta forma, a concentração de cada solução de KOH etanólico foi calculada da seguinte forma:

$$C_i = \frac{C_f \times (f_{\text{óleo}} + f_{\text{solvente}})}{f_{\text{solvente}}} \quad (4.5)$$

Sendo que C_i corresponde à concentração (mol/L) da solução de KOH etanólico a preparar, C_f a concentração (mol/L) de KOH etanólico que se pretende no meio reacional, $f_{\text{óleo}}$ é a fração de óleo presente na reação e f_{solvente} corresponde à fração de solução KOH etanólico presente no meio reacional (ou seja, para uma proporção 1:7, $f_{\text{óleo}} = 1$ e $f_{\text{solvente}} = 7$)

Dando como exemplo os parâmetros otimizados pelo *Design Expert*, para uma concentração de 5,15%, preparou-se uma solução de KOH etanólico de 5,89%. De seguida, para uma proporção de 1:7, pesou-se 10 g de óleo num balão de fundo redondo. Seguidamente, considerando as diferentes densidades do óleo e do solvente, calculou-se o volume a adicionar de solvente de modo a ser diretamente proporcional ao volume colocado anteriormente de óleo, salientando para o registo também da massa pesada de solvente. Assim sendo, o volume de solvente foi calculado da seguinte forma:

$$V_{solvente} = \frac{m_{\text{óleo}}}{d_{\text{óleo}}} \times f_{solvente} \quad (4.6)$$

Em que $V_{solvente}$ corresponde ao volume (L) a medir para o balão da reação, $m_{\text{óleo}}$ à massa (g) de óleo pesada, $d_{\text{óleo}}$ diz respeito à densidade (g/dm^3) do óleo cujo valor, calculado previamente, é de $0.893 \text{ kg}/\text{dm}^3$ e $f_{solvente}$ corresponde à fração de solvente que se pretende colocar na reação (no caso de uma proporção 1:7, então $f_{solvente} = 7$).

Registados os valores das massas pesadas de óleo e de KOH etanólico, e considerando os parâmetros otimizados pelo *Design Expert*, colocou-se a mistura reacional sob agitação a uma temperatura de 50°C durante 1 hora e 21 minutos.

4.3.2.1. Determinação do rendimento

Após a realização da reação de saponificação, foi determinado o rendimento de reação por titulação ácido – base. Retirou-se 10 g de amostra da mistura reacional, adicionou-se 2-3 gotas de fenolftaleína. A amostra foi titulada com uma solução de HCl 0.5 M (cuja concentração exata, após padronização, é de 0,47 M), preparada previamente, até a mistura ficar incolor. O volume gasto de titulante foi registado e calculou-se o rendimento através da **equação 7**. De salientar que, para o cálculo do rendimento, realizou-se uma reação, denominada “branco”.

$$\eta (\%) = \frac{M \times (V_{branco} - V_{amostra}) \times c}{1000 \times m_{amostra}} \times \left(\frac{f_o + f_{EtOH}}{f_o} \right) \times 100 \quad (4.7)$$

Sendo que M corresponde à massa molar média dos ácidos gordos¹⁵⁰ (g/mol), V_{branco} ao volume (mL) de titulante gasto na titulação do branco, $V_{amostra}$ corresponde ao volume (mL) de titulante gasto na presença de amostra, c diz respeito à concentração (mol/L) do titulante, $m_{amostra}$ corresponde à massa (g) da amostra titulada, f_o é o fator de óleo e f_{EtOH} diz respeito ao fator do solvente.

A **equação 4.7** foi adaptada tendo em conta as equações utilizadas para os índices de caracterização dos óleos, nomeadamente de saponificação (**equação 4.1**), de forma a quantidade presente de ácidos gordos na amostra, considerando o fator da diluição do óleo no solvente.

4.3.2.2. Planeamento fatorial

A análise de planeamento fatorial foi realizada com o objetivo de identificar as condições ótimas de quatro variáveis que maximizem o valor do rendimento de saponificação. As variáveis independentes escolhidas foram temperatura, concentração de KOH, proporção óleo – solvente e tempo de reação, como podemos verificar na **tabela 4.1** com os respectivos níveis codificados e não codificados.

Tabela 4.1. Variáveis e respectivos níveis utilizados no planeamento fatorial.

Variáveis da reação	Símbolo	Níveis das variáveis		
		- 1	0	1
Concentração de KOH (%)	X ₁	1	5	9
Temperatura (°C)	X ₂	30	50	70
Tempo (h)	X ₃	0,5	2	3,5
Proporção EtOH – óleo	X ₄	1	4	7

A introdução destes níveis no programa de *Design Expert* (versão 12, StatEase), gerou um total de 29 experiências com diferentes condições, encontrando-se na **tabela 2.3 (secção 2.2)** com o respectivo valor da resposta obtido. O modelo de segunda – ordem foi aplicado para descrever a contribuição dos diversos fatores no rendimento da saponificação do óleo alimentar, e a equação geral é apresentada da seguinte forma:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.8)$$

Onde Y representa o valor da resposta, β_0 é uma constante, β_i , β_{ii} β_{ij} e correspondem aos coeficientes linear, quadrático e de interação do modelo, respectivamente. X_i e X_j dizem respeito aos níveis de cada variável.

4.3.3. Isolamento dos Ácidos Gordos

O procedimento da extração de ácidos gordos foi adaptado de um método descrito por Salimon e colaboradores (2011)¹⁵⁰.

Após a reação de saponificação, realizou-se uma extração com hexano, guardando a fase aquosa que contém o material saponificado. Este passo foi repetido três vezes. À fase aquosa

realizou-se um tratamento com uma solução de HCl 6 M, previamente preparada, até pH entre 3 – 1.

Realizou-se a extração da solução acidificada com éter etílico, repetindo este passo três vezes. Neutralizou-se a fase orgânica com água destilada, por três vezes, e por fim, de igual forma com uma solução saturada de NaCl. A fase orgânica secou-se com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrou-se e evaporou-se. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 5.43 – 5.28 (m, 9H), 2.77 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H), 2.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 7H), 2.03 (dq, $J = 12.9, 6.5$ Hz, 12H), 1.68 – 1.58 (m, 7H), 1.41 – 1.22 (m, 64H), 0.88 (d, $J = 3.8$ Hz, 12H).

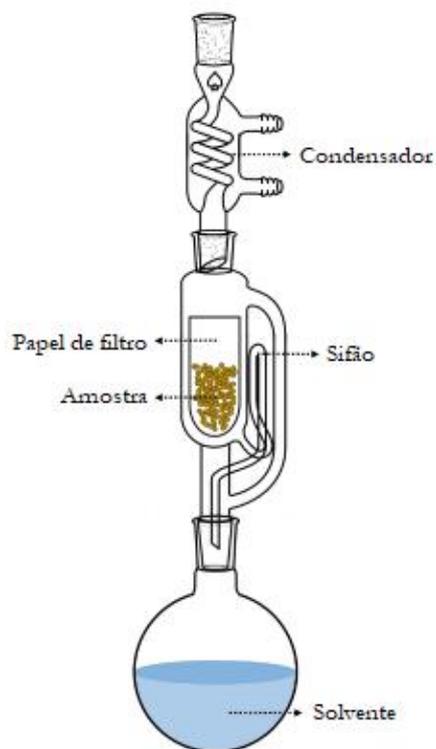
4.3.4. Processo de polimerização

Os compostos para a polimerização foram pesados num gobelé e, posteriormente, com algum aquecimento, agitou-se para uma melhor dissolução.

De seguida, foram vertidos para uma placa de teflon, tapados com folha de alumínio e colocados na estufa previamente aquecida à temperatura de interesse.

4.3.5. Quantificação de extração das amostras

Com o propósito de extrair componentes solúveis dos polímeros procedeu-se a uma extração de Soxhlet. Tipicamente, nesta extração, a amostra é colocada num extrator de soxhlet, que é gradualmente preenchido com um solvente que se encontra num balão de fundo redondo e devolvido ao mesmo através de um sifão, como mostra o **esquema 4.1**.¹⁵¹



Esquema 4.1. Representação esquemática da montagem de uma extração de Soxhlet.

O procedimento da extração de Soxhlet foi adaptado de alguns métodos descritos na literatura.^{66,152}

Pesou-se 2 g de polímero e colocou-se dentro de papel de filtro. Cerca de 150 mL de diclorometano foram aquecidos a 80 °C, durante 12 horas. Após o procedimento, o solvente foi evaporado.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Crivello, J. V.; Narayan, R. Epoxidized Triglycerides as Renewable Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (3), 692–699. <https://doi.org/10.1021/cm00021a036>.
- (2) Firdaus, M.; Meier, M. A. R. Renewable Co-Polymers Derived from Vanillin and Fatty Acid Derivatives. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (1), 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.017>.
- (3) Erhan, S. Z.; Sheng, Q.; Hwang, H. S. Volatile By-Products during Heat Polymerization of Soybean Oil. *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80* (2), 177–180. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0673-5>.
- (4) Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Galià, M.; Cádiz, V. Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113* (1), 46–58. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000103>.
- (5) Vieira, M. G. A.; Da Silva, M. A.; Dos Santos, L. O.; Beppu, M. M. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.
- (6) Orjuela, A.; Clark, J. Green Chemicals from Used Cooking Oils: Trends, Challenges, and Opportunities. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26* (44), 100369. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100369>.
- (7) Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K. Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (9), 2901–2913. <https://doi.org/10.1021/ie0510526>.
- (8) Loizides, M. I.; Loizidou, X. I.; Orthodoxou, D. L.; Petsa, D. Circular Bioeconomy in Action: Collection and Recycling of Domestic Used Cooking Oil through a Social, Reverse Logistics System. *Recycling* **2019**, *4* (2). <https://doi.org/10.3390/recycling4020016>.
- (9) Grande, C. E. Que ... Recolha de Óleos Alimentares Usados Recolha de Óleos Alimentares Usados Como Fazer ? Colocar Na Garrafa : Não Colocar Na Garrafa : **2006**. <https://apambiente.pt/sites/default/files/2021-06/folheto.pdf>
- (10) Math, M. C.; Kumar, S. P.; Chetty, S. V. Technologies for Biodiesel Production from Used Cooking Oil - A Review. *Energy Sustain. Dev.* **2010**, *14* (4), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.08.001>.

- (11) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (12) Schulte, U. G. New Business Models for a Radical Change in Resource Efficiency. *Environ. Innov. Soc. Transitions* **2013**, *9*, 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.eist.2013.09.006>.
- (13) Sariatli, F. Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability. *Visegr. J. Bioeconomy Sustain. Dev.* **2017**, *6* (1), 31–34. <https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>.
- (14) Stahel, W. R. The Circular Economy. *Nature* **2016**, *531* (7595), 435–438. <https://doi.org/10.1038/531435a>.
- (15) American Chemistry Council. The Basics: Polymer Definition and Properties <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/> (accessed Feb 1, 2021).
- (16) Candlin, J. P. *Chapter 3 Polymeric Materials: Composition, Uses and Applications*; Elsevier B.V., 2008; Vol. 53. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(08\)00403-0](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(08)00403-0).
- (17) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley & Sons, Ed.; 2003.
- (18) Lomège, J.; Lapinte, V.; Negrell, C.; Robin, J. J.; Caillol, S. Fatty Acid-Based Radically Polymerizable Monomers: From Novel Poly(Meth)Acrylates to Cutting-Edge Properties. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 4–26. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01156>.
- (19) Felisberto, R.; Lamas, L.; Lopes, M.; Souza, P.; Rodrigues, A. L. Lipoperoxidação Dos Óleos Alimentares. *Rev. Lusófona Ciência e Med. Veterinária* **2011**, *4*, 12–17.
- (20) Kavitha, V.; Radhakrishnan, N.; Madhavacharyulu, E.; Sailakshmi, G.; Sekaran, G.; Reddy, B. S. R.; Rajkumar, G. S.; Gnanamani, A. Biopolymer from Microbial Assisted in Situ Hydrolysis of Triglycerides and Dimerization of Fatty Acids. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (1), 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.022>.
- (21) Seniha Güner, F.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyes, A. Polymers from Triglyceride Oils. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>.
- (22) Mendieta, C. M.; Vallejos, M. E.; Felissia, F. E.; Chinga-Carrasco, G.; Area, M. C. Review: Bio-Polyethylene from Wood Wastes. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28* (1).

- <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01582-0>.
- (23) Kaplan, D. L. Introduction to Biopolymers from Renewable Resources. *Biopolym. from Renew. Resour.* **1998**, 1–29. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_1.
- (24) Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J. P.; Robin, J. J. A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-Ene Reaction to the Study of the Final Material. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49* (11), 2434–2444. <https://doi.org/10.1002/pola.24674>.
- (25) Maisonneuve, L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Vegetable Oils: A Source of Polyols for Polyurethane Materials. *OCL - Oilseeds fats, Crop. Lipids* **2016**, *23* (5). <https://doi.org/10.1051/ocl/2016031>.
- (26) Ryszkowska, J.; Auguścik, M.; Zieleniewska, M.; Szczepkowski, L.; Kurańska, M.; Bąk, S.; Antos-Bielska, M.; Prociak, A. Semi-Rigid Polyurethane Foams with Rapeseed Polyol of Different Viscosity. *Polimery/Polymers* **2018**, *63* (1), 10–17. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.1.2>.
- (27) Velde, K. Van De; Kiekens, P. Biopolymers: Overview of Several Properties and Consequences on Their Applications. *eb - Elektrische Bahnen* **2001**, *99* (12), 483.
- (28) Türünc, O.; Meier, M. A. R. Thiol-Ene vs. ADMET: A Complementary Approach to Fatty Acid-Based Biodegradable Polymers. *Green Chem.* **2011**, *13* (2), 314–320. <https://doi.org/10.1039/c0gc00773k>.
- (29) Sharma, V.; Kundu, P. P. Addition Polymers from Natural Oils-A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (11), 983–1008. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003>.
- (30) Zhang, C.; Yan, M.; Cochran, E. W.; Kessler, M. R. Biorenewable Polymers Based on Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Methacrylated Vanillin. *Mater. Today Commun.* **2015**, *5*, 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.09.003>.
- (31) Xia, Y.; Larock, R. C. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Green Chem.* **2010**, *12* (11), 1893–1909. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- (32) Guillén, M. D.; Goicoechea, E. Detection of Primary and Secondary Oxidation Products by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in Sunflower Oil during Storage. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (26),

- 10729–10736. <https://doi.org/10.1021/jf071712c>.
- (33) Choe, E.; Min, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2006**, *5* (4), 169–186. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>.
- (34) Kyriakidis, N. B.; Katsiloulis, T. ABSTRACT: A New Calculation Method For. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77* (12), 1235–1238.
- (35) Wijs, I. M. D. E. Revista Saúde Em Foco. *Edição nº 10*. 2018, pp 17–30.
- (36) Fokou, E.; Achu, M. B.; Kansci, G.; Ponka, R.; Fotso, M.; Tchiégang, C.; Tchouanguép, F. M. Chemical Properties of Some Cucurbitaceae Oils from Cameroon. *Pakistan J. Nutr.* **2009**, *8* (9), 1325–1334. <https://doi.org/10.3923/pjn.2009.1325.1334>.
- (37) Shahidi, F.; Ambigaipalan, P. Quality Assurance of Fats and Oils. *Bailey's Ind. Oil Fat Prod.* **2020**, 1–17. <https://doi.org/10.1002/047167849x.bio072.pub2>.
- (38) Silva, R. M.; Placido, G. R.; Silva, M. A. P.; Castro, C. F. S.; Lima, M. S.; Caliari, M. Chemical Characterization of Passion Fruit (*Passiflora Edulis* f. *Flavicarpa*) Seeds. *African J. Biotechnol.* **2015**, *14* (14), 1230–1233. <https://doi.org/10.5897/ajb2014.13945>.
- (39) Paquot, C. Standard Methods For The Analysis Of Oils, Fats and Derivatives; Press, P. F., Ed.; 1979.
- (40) Farhoosh, R.; Moosavi, S. M. R. Evaluating the Performance of Peroxide and Conjugated Diene Values in Monitoring Quality of Used Frying Oils. *J. Agric. Sci. Technol.* **2009**, *11* (2), 173–179.
- (41) Bachari-Salch, Z.; Ezzatpanah, H.; Aminafshar, M.; Safafar, H. The Effect of Refining Process on the Conjugated Dienes in Soybean Oil. *J. Agric. Sci. Technol.* **2013**, *46* (18), 7202–7212.
- (42) Wang, S.; Vajjala Kesava, S.; Gomez, E. D.; Robertson, M. L. Sustainable Thermoplastic Elastomers Derived from Fatty Acids. *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7202–7212. <https://doi.org/10.1021/ma4011846>.
- (43) Caillol, S.; Desroches, M.; Boutevin, G.; Loubat, C.; Auvergne, R.; Boutevin, B. Synthesis of New Polyester Polyols from Epoxidized Vegetable Oils and Biobased Acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114* (12), 1447–1459. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200199>.
- (44) Pelletier, H.; Gandini, A. Preparation of Acrylated and Urethanated Triacylglycerols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2006**, *108* (5), 411–420. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501168>.

- (45) Meiorin, C.; Aranguren, M. I.; Mosiewicki, M. A. Polymeric Networks Based on Tung Oil: Reaction and Modification with Green Oil Monomers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.005>.
- (46) Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polym. Rev.* **2012**, *52* (1), 38–79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>.
- (47) Piazza, G. J.; Nuñez, A.; Foglia, T. A. Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Methyl Esters, and Alkenes by Immobilized Oat Seed Peroxygenase. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2003**, *21* (3), 143–151. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(02\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(02)00122-4).
- (48) Esen, H.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. Photolytic and Free-Radical Polymerization of Monomethyl Maleate Esters of Epoxidized Plant Oil Triglycerides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *103*, 626–633. <https://doi.org/10.1002/app.25155>
- (49) Takeda, Y.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Selective Hydrogenation of Higher Saturated Carboxylic Acids to Alcohols Using a ReO_x-Pd/SiO₂ Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (11), 2221–2223. <https://doi.org/10.1039/c2cy20302b>.
- (50) Kurańska, M.; Benes, H.; Polaczek, K.; Trhlikova, O.; Walterova, Z.; Prociak, A. Effect of Homogeneous Catalysts on Ring Opening Reactions of Epoxidized Cooking Oils. *J. Clean. Prod.* **2019**, *230*, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.096>.
- (51) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. Fatty Acid-Derived Diisocyanate and Biobased Polyurethane Produced from Vegetable Oil: Synthesis, Polymerization, and Characterization. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (4), 884–891. <https://doi.org/10.1021/bm801411w>.
- (52) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. Non-Isocyanate Polyurethanes: From Chemistry to Applications. *RSC Adv.* **2013**, *3* (13), 4110–4129. <https://doi.org/10.1039/c2ra21938g>.
- (53) Liu, K.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. Biorenewable Thermosetting Copolymer Based on Soybean Oil and Eugenol. *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.021>.
- (54) Aydin, S.; Akçay, H.; Özkan, E.; Güner, F. S.; Erciyes, A. T. The Effects of Anhydride Type and Amount on Viscosity and Film Properties of Alkyd Resin. *Prog. Org. Coatings* **2004**, *51* (4), 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.009>.

- (55) Zhang, P.; Zhang, J. One-Step Acrylation of Soybean Oil (SO) for the Preparation of SO-Based Macromonomers. *Green Chem.* **2013**, *15* (3), 641–645. <https://doi.org/10.1039/c3gc36961g>.
- (56) Dziczkowski, J.; Dudipala, V.; Soucek, M. D. Grafting Sites of Acrylic Mixed Monomers onto Unsaturated Fatty Acids: Part 2. *Prog. Org. Coatings* **2012**, *73* (4), 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.12.006>.
- (57) Moreno, M.; Goikoetxea, M.; De La Cal, J. C.; Barandiaran, M. J. From Fatty Acid and Lactone Biobased Monomers toward Fully Renewable Polymer Latexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (24), 3543–3549. <https://doi.org/10.1002/pola.27422>.
- (58) Hijazin, C. A. H.; Simões, A. T.; Silveira, D. R. Hidrólise Ácida, Alcalina e Enzimática. *Rev. Atitude - Fac. Dom Bosco Porto Alegre* **2010**, No. 7, 89–93.
- (59) Goswami, D.; Basu, J. K.; De, S. Lipase Applications in Oil Hydrolysis with a Case Study on Castor Oil: A Review. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2013**, *33* (1), 81–96. <https://doi.org/10.3109/07388551.2012.672319>.
- (60) Abdelmoez, W.; Mustafa, A. Oleochemical Industry Future through Biotechnology. *J. Oleo Sci.* **2014**, *63* (6), 545–554. <https://doi.org/10.5650/jos.ess14022>.
- (61) Pradhan, R. A.; Arshad, M.; Ullah, A. Solvent-Free Rapid Ethenolysis of Fatty Esters from Spent Hen and Other Lipidic Feedstock with High Turnover Numbers. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *84*, 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.01.002>.
- (62) Kamilah, H.; Al-Gheethi, A.; Yang, T. A.; Sudesh, K. The Use of Palm Oil-Based Waste Cooking Oil to Enhance the Production of Polyhydroxybutyrate [P(3HB)] by *Cupriavidus Necator* H16 Strain. *Arab. J. Sci. Eng.* **2018**, *43* (7), 3453–3463. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3118-1>.
- (63) Lee, J. W.; Kim, H. U.; Choi, S.; Yi, J.; Lee, S. Y. Microbial Production of Building Block Chemicals and Polymers. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22* (6), 758–767. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.02.011>.
- (64) Ruiz, C.; Kenny, S. T.; Narancic, T.; Babu, R.; Connor, K. O. Conversion of Waste Cooking Oil into Medium Chain Polyhydroxyalkanoates in a High Cell Density Fermentation. *J. Biotechnol.* **2019**, *306* (August), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2019.08.020>.

- (65) Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (3), 703–723. <https://doi.org/10.1002/app.1897>.
- (66) Li, F.; Larock, R. C. Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil - Styrene - Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (4), 1018–1025. <https://doi.org/10.1021/bm034049j>.
- (67) Lima, M. S.; Costa, C. S. M. F.; Coelho, J. F. J.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C. A Simple Strategy toward the Substitution of Styrene by Sobrerol-Based Monomers in Unsaturated Polyester Resins. *Green Chem.* **2018**, *20* (21), 4880–4890. <https://doi.org/10.1039/c8gc01214h>.
- (68) Saithai, P.; Lecomte, J.; Dubreucq, E.; Tanrattanakul, V. Effects of Different Epoxidation Methods of Soybean Oil on the Characteristics of Acrylated Epoxidized Soybean Oil-Co-Poly(Methyl Methacrylate) Copolymer. *Express Polym. Lett.* **2013**, *7* (11), 910–924. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.89>.
- (69) Hlaing, N. N.; Oo, M. M. Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **2008**, *48*, 155–161.
- (70) Islam, M. R.; Beg, M. D. H.; Jamari, S. S. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (18), 9016–9028. <https://doi.org/10.1002/app.40787>.
- (71) Sabin, P.; Benjelloun-Mlayah, B.; Delmas, M. Offset Printing Inks Based on Rapeseed and Sunflower Oil. Part I: Synthesis and Characterization of Rapeseed Oil- and Sunflower Oil-Modified Alkyd Resins. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74* (5), 481–489. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0169-y>.
- (72) Press, P.; Caplus, D.; Service, C. A. United States Patent: Process for Co-Producing Olefins and Esters by Ethenolysis. **2010**, *2* (12).
- (73) Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S.; et al. Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597* (2), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- (74) Laird, T. Design of Experiments (DoE). *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6* (4), 337. <https://doi.org/10.1021/op0255581>.

- (75) Weissman, S. A.; Anderson, N. G. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19* (11), 1605–1633. <https://doi.org/10.1021/op500169m>.
- (76) Chen, W.; Sun, S.; Liang, S.; Peng, L.; Wang, Y.; Shen, M. Lipase-Catalyzed Hydrolysis of Linseed Oil: Optimization Using Response Surface Methodology. *J. Oleo Sci.* **2014**, *63* (6), 619–628. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13189>.
- (77) Aslan, N.; Cebeci, Y. Application of Box-Behnken Design and Response Surface Methodology for Modeling of Some Turkish Coals. *Fuel* **2007**, *86* (1–2), 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.010>.
- (78) Wu, C. F.; Hamada, M. *Experimental Design and Optimization*; 1995.
- (79) Rao, J.; Kumar, B. *3D Blade Root Shape Optimization: 10th International Conference on Vibrations in Rotating Machinery*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2012.
- (80) Quiles, J. L.; Ramírez-Tortosa, M. C.; Gómez, J. A.; Huertas, J. R.; Mataix, J. Role of Vitamin E and Phenolic Compounds in the Antioxidant Capacity, Measured by ESR, of Virgin Olive, Olive and Sunflower Oils after Frying. *Food Chem.* **2002**, *76* (4), 461–468. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00307-7).
- (81) Lartigue-Peyrou, F. The Use of Phenolic Compounds as Free-Radical Polymerization Inhibitors. *Ind. Chem. Libr.* **1996**, *8* (C), 489–505. [https://doi.org/10.1016/S0926-9614\(96\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0926-9614(96)80036-0).
- (82) Barrera-Arellano, D.; Badan-Ribeiro, A. P.; Serna-Saldivar, S. O. *Corn Oil: Composition, Processing, and Utilization*, 3rd ed.; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811971-6.00021-8>.
- (83) Juárez, M. D.; Osawa, C. C.; Acuña, M. E.; Sammán, N.; Gonçalves, L. A. G. Degradation in Soybean Oil, Sunflower Oil and Partially Hydrogenated Fats after Food Frying, Monitored by Conventional and Unconventional Methods. *Food Control* **2011**, *22* (12), 1920–1927. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.05.004>.
- (84) Albuquerque, M. C. G.; Machado, Y. L.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L.; Firmiano, L. R.; Parente, E. J. S. Properties of Biodiesel Oils Formulated Using Different Biomass Sources and Their Blends. *Renew. Energy* **2009**, *34* (3), 857–859. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.07.006>.

- (85) Díaz, M. F.; Hernández, R.; Martínez, G.; Vidal, G.; Gómez, M.; Fernández, H.; Garcés, R. Comparative Study of Ozonized Olive Oil and Ozonized Sunflower Oil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17* (2), 403–407. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000200026>.
- (86) Kane, S. N.; Mishra, A.; Dutta, A. K. Productions of Sunflower Oil Biodiesel and Used Cooking Oil through Heterogeneous Catalysts Compared to Conventional Homogeneous Catalysts. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *755* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>.
- (87) Rehab, F. M. A.; Anany, A. M. E. Physicochemical Studies on Sunflower Oil Blended with Cold Pressed Tiger Nut Oil during the Deep Frying Process. *Grasas y Aceites* **2012**, *63* (4), 455–465. <https://doi.org/10.3989/gya.057612>.
- (88) Talpur, M. Y.; Hassan, S. S.; Sherazi, S. T. H.; Mahesar, S. A.; Kara, H.; Kandhro, A. A.; Sirajuddin. A Simplified FTIR Chemometric Method for Simultaneous Determination of Four Oxidation Parameters of Frying Canola Oil. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *149*, 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.098>.
- (89) Guillén, M. D.; Cabo, N. Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra to Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (2), 709–719. <https://doi.org/10.1021/jf9808123>.
- (90) Alexa, E.; Dragomirescu, A.; Pop, G.; Jianu, C.; Dragoş, D. The Use of FT-IR Spectroscopy in the Identification of Vegetable Oils Adulteration. *J. Food, Agric. Environ.* **2009**, *7* (2), 20–24.
- (91) Rohman, A.; Man, Y. B. C. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Analysis of Extra Virgin Olive Oil Adulterated with Palm Oil. *Food Res. Int.* **2010**, *43* (3), 886–892. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.006>.
- (92) van de Voort, F. R.; Ismail, A. A.; Sedman, J.; Emo, G. Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71* (3), 243–253. <https://doi.org/10.1007/BF02638049>.
- (93) Rohman, A. Infrared Spectroscopy for Quantitative Analysis and Oil Parameters of Olive Oil and Virgin Coconut Oil: A Review. *Int. J. Food Prop.* **2017**, *20* (7), 1447–1456. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1213742>.
- (94) Zhao, K.; Shi, L.; Liu, Z.; Li, J. Quality Analysis of Reheated Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **2015**, No. Icectt, 245–249. <https://doi.org/10.2991/icectt->

- 15.2015.47.
- (95) Di Pietro, M. E.; Mannu, A.; Mele, A. NMR Determination of Free Fatty Acids in Vegetable Oils. *Processes* **2020**, *8* (4). <https://doi.org/10.3390/PR8040410>.
- (96) Popescu, R.; Costinel, D.; Dinca, O. R.; Marinescu, A.; Stefanescu, I.; Ionete, R. E. Discrimination of Vegetable Oils Using NMR Spectroscopy and Chemometrics. *Food Control* **2015**, *48*, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.04.046>.
- (97) Guillen, M. D.; Goicoechea, E. Oxidation of Corn Oil at Room Temperature: Primary and Secondary Oxidation Products and Determination of Their Concentration in the Oil Liquid Matrix from ¹H Nuclear Magnetic Resonance Data. *Food Chem.* **2009**, *116* (1), 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.029>.
- (98) Guillén, M. D.; Ruiz, A. Monitoring the Oxidation of Unsaturated Oils and Formation of Oxygenated Aldehydes by Proton NMR. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107* (1), 36–47. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200401056>.
- (99) Guillén, M. D.; Ruiz, A. High Resolution ¹H Nuclear Magnetic Resonance in the Study of Edible Oils and Fats. *Trends Food Sci. Technol.* **2001**, *12* (9), 328–338. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00101-7).
- (100) Tyl, C. E.; Brecker, L.; Wagner, K. H. ¹H NMR Spectroscopy as Tool to Follow Changes in the Fatty Acids of Fish Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110* (2), 141–148. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700150>.
- (101) Alonso-Salces, R. M.; Holland, M. V.; Guillou, C. ¹H-NMR Fingerprinting to Evaluate the Stability of Olive Oil. *Food Control* **2011**, *22* (12), 2041–2046. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.05.026>.
- (102) Anderson, M.; Whitcomb, P. *RSM Simplified*; 1967.
- (103) Puthli, M. S.; Rathod, V. K.; Pandit, A. B. Enzymatic Hydrolysis of Castor Oil: Process Intensification Studies. *Biochem. Eng. J.* **2006**, *31* (1), 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.017>.
- (104) Alenezi, R.; Baig, M.; Wang, J.; Santos, R.; Leeke, G. A. Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil for Biodiesel. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2010**, *32* (5), 460–468. <https://doi.org/10.1080/15567030802612341>.
- (105) Skiera, C.; Steliopoulos, P.; Kuballa, T.; Holzgrabe, U.; Diehl, B. Determination of Free

- Fatty Acids in Edible Oils by ¹H NMR Spectroscopy. *Lipid Technol.* **2012**, 24 (12), 279–281. <https://doi.org/10.1002/lite.201200241>.
- (106) Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A. Acrylated Vegetable Oils as Photocrosslinkable Materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99 (6), 3218–3221. <https://doi.org/10.1002/app.22322>.
- (107) Patnode, W.; Scheiber, W. J. The Density, Thermal Expansion, Vapor Pressure, and Refractive Index of Styrene, and the Density and Thermal Expansion of Polystyrene. **1989**, No. 3, 2–3.
- (108) Li, F.; Larock, R. C. New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. I. Synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80 (4), 658–670. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010425\)80:4<658::AID-APP1142>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010425)80:4<658::AID-APP1142>3.0.CO;2-D).
- (109) Li, F.; Larock, R. C. New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. III. Tensile Stress - Strain Behavior. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2001**, 39 (1), 60–77. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010101\)39:1<60::AID-POLB60>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010101)39:1<60::AID-POLB60>3.0.CO;2-K).
- (110) Kangwansupamonkon, W.; Damronglerd, S.; Kiatkamjornwong, S. Effects of the Crosslinking Agent and Diluents on Bead Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85 (3), 654–669. <https://doi.org/10.1002/app.10620>.
- (111) Li, F.; Marks, D. W.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U. Soybean Oil–Divinylbenzene Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and Their Relationships. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (22), 7925–7939. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00030-6).
- (112) Li, F.; Hasjim, J.; Larock, R. C. Synthesis, Structure, and Thermophysical and Mechanical Properties of New Polymers Prepared by the Cationic Copolymerization of Corn Oil, Styrene, and Divinylbenzene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90 (7), 1830–1838. <https://doi.org/10.1002/app.12826>.
- (113) Petrucci, R.; Torre, L. *Filled Polymer Composites*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00002-6>.
- (114) Collapsed, C.; States, R.; Balkag, T. I.; Scientific, M. Heterogeneous Styrene-Divinylbenzene. *Polymer (Guildf)*. **1986**, 31, 1785–1795.

- (115) Habib, F.; Bajpai, M. Synthesis and Characterization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil for UV-Cured Coatings. *Chem. Chem. Technol.* **2011**, *5* (3), 317–326. <https://doi.org/10.23939/chcht05.03.317>.
- (116) Calado, L. M. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos: Estudo Da Sua Reologia e Extrusão. **2015**, 106.
- (117) Kundu, P. P.; Larock, R. C. Effect of Drying Catalysts on the Properties of Thermal Copolymers from Conjugated Linseed Oil-Styrene-Divinylbenzene. *Prog. Org. Coatings* **2009**, *65* (1), 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.019>.
- (118) Sharma, V.; Banait, J. S.; Larock, R. C.; Kundu, P. P. Synthesis and Characterization of Styrene-Co-Divinylbenzene-Graft-Linseed Oil by Free Radical Polymerization. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2* (4), 265–276. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.32>.
- (119) Li, D.; Grady, M. C.; Hutchinson, R. A. High-Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and Butyl Acrylate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (8), 2506–2517. <https://doi.org/10.1021/ie049651k>.
- (120) Jovanović, R.; Ouzineb, K.; McKenna, T. F.; Dubé, M. A. Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate Latexes: Adhesive Properties. *Macromol. Symp.* **2004**, *206*, 43–56. <https://doi.org/10.1002/masy.200450204>.
- (121) Paoprasert, P.; Moonrinta, S.; Kanokul, S. Highly Efficient Interpenetrating Polymerization of Styrene and 4-Vinylpyridine with Poly(Ethylene Terephthalate) Using Benzoyl Peroxide. *Polym. Int.* **2014**, *63* (6), 1041–1046. <https://doi.org/10.1002/pi.4607>.
- (122) Asandei, A. D.; Saha, G. Cp 2TiCl-Catalyzed Living Radical Polymerization of Styrene Initiated from Peroxides. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44* (3), 1106–1116. <https://doi.org/10.1002/pola.21206>.
- (123) Zhang, M.; Ray, W. H. Modeling of “Living” Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (20), 4336–4352. <https://doi.org/10.1021/ie0009482>.
- (124) Moad, G.; John, C.; Al, E. Initiating Free Radical Polymerization. *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65–80.
- (125) Liu, W.; Chen, T.; Fei, M. en; Qiu, R.; Yu, D.; Fu, T.; Qiu, J. Properties of Natural Fiber-Reinforced Biobased Thermoset Biocomposites: Effects of Fiber Type and Resin

- Composition. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *171* (March), 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.048>.
- (126) Liu, W.; Fei, M. en; Ban, Y.; Jia, A.; Qiu, R.; Qiu, J. Concurrent Improvements in Crosslinking Degree and Interfacial Adhesion of Hemp Fibers Reinforced Acrylated Epoxidized Soybean Oil Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *160*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.019>.
- (127) Luft, G.; Mehrling, P.; Seidl, H. Decomposition of Polymerization Initiators under High Pressures. *Die Angew. Makromol. Chemie* **1978**, *73* (1), 95–111. <https://doi.org/10.1002/apmc.1978.050730108>.
- (128) Nozaki, K.; Bartlett, P. D. The Kinetics of Decomposition of Benzoyl Peroxide in Solvents. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (9), 1686–1692. <https://doi.org/10.1021/ja01213a002>.
- (129) Gregorova, A.; Al, E. *Application of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*; Ali Elkordy, A., Ed.; 2013.
- (130) Lorandi, N. P.; Odila, M.; Cioffi ++, H.; Ornaghi, H. +. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials. *Sci. Cum Ind. (Sci. Cum Ind.)* **2016**, *4* (13), 48–60.
- (131) Ellis, T. S.; Karasz, F. E.; Brinke, G. Ten. The Influence of Thermal Properties on the Glass Transition Temperature in Styrene/Divinylbenzene Network–Diluent Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28* (1), 23–32. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280103>.
- (132) Yang, L.; Fu, L.; Dai, C.; Zhao, C.; Ma, L. Thermal and Mechanical Properties of Acrylated Epoxidized-Soybean Oil-Based Thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117* (5), 2220–2225. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (133) Jayadas, N. H.; Nair, K. P.; Ajithkumar, G. Vegetable Oils as Base Oil for Industrial Lubricants-Evaluation Oxidative and Low Temperature Properties Using TGA, DTA and DSC. **2016**, 1–2.
- (134) Beheraa, D.; Banthia, A. K. Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109* (5), 2583–2590. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (135) J. M. Gaspar Martinho. Espectroscopia de Absorção No Ultravioleta e Visível. *Bol. da*

- Soc. Port. Química* **1994**, 2 (1), 46. <https://doi.org/10.52590/m3.p576.a3000622>.
- (136) Corongiu, F. P.; Banni, S. Detection of Conjugated Dienes by Second Derivative Ultraviolet Spectrophotometry. *Methods Enzymol.* **1994**, 233 (C), 303–310. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(94\)33033-6](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(94)33033-6).
- (137) Mohamed Shameer, P.; Mohamed Nishath, P. *Exploration and Enhancement on Fuel Stability of Biodiesel: A Step Forward in the Track of Global Commercialization*; Elsevier Ltd, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102791-2.00008-8>.
- (138) Griffiths, P. R.; Haseh, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed.; Wiley, 2007.
- (139) Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2004.
- (140) Tarhan, İ.; Ismail, A. A.; Kara, H. Quantitative Determination of Free Fatty Acids in Extra Virgin Olive Oils by Multivariate Methods and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Considering Different Absorption Modes. *Int. J. Food Prop.* **2017**, 20, S790–S797. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1312437>.
- (141) Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*; Wiley, 2007.
- (142) Nieva-Echevarría, B.; Goicoechea, E.; Manzanos, M. J.; Guillén, M. D. The Influence of Frying Technique, Cooking Oil and Fish Species on the Changes Occurring in Fish Lipids and Oil during Shallow-Frying, Studied by ¹H NMR. *Food Res. Int.* **2016**, 84, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.03.033>.
- (143) *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Gabbott, P., Ed.; Blackwell, 2008.
- (144) Loganathan, S.; Valapa, R. B.; Mishra, R. K.; Pugazhenti, G.; Thomas, S. *Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2017; Vol. 3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>.
- (145) Hohne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer US, 2003.
- (146) *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Gabbott, P., Ed.; Blackwell, 2008.
- (147) Bashir, M. A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids* **2021**, 2 (1), 108–120. <https://doi.org/10.3390/solids2010006>.

- (148) Starkweather, H. W. *Dynamic Mechanical Analysis*; 1990; Vol. 31. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.012>.
- (149) *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 7th ed.; American Oil Chemists's Society, 2020.
- (150) Salimon, J.; Abdullah, B. M.; Salih, N. Hydrolysis Optimization and Characterization Study of Preparing Fatty Acids from Jatropha Curcas Seed Oil. *Chem. Cent. J.* **2011**, 5 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-67>.
- (151) López-Bascón-Bascon, M. A.; Luque de Castro, M. D. Soxhlet Extraction. *Liq. Extr.* **2019**, 327–354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>.
- (152) Sacristán, M.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Silicon-Containing Soybean-Oil-Based Copolymers. Synthesis and Properties. *Biomacromolecules* **2009**, 10 (9), 2678–2685. <https://doi.org/10.1021/bm9006166>.

CAPÍTULO VI

ANEXOS

Anexo A – Caracterização da matéria – prima

Tabela A.1. Composição química dos óleos de girassol e milho, realizada com diversa informação da literatura.

Ácidos gordos (g/100 g)		Óleo de Girassol	Óleo de Milho
C 6:0	Caproico	-	-
C 8:0	Caprílico	-	-
C 10:0	Cáprico	-	-
C 12:0	Láurico	< 0.1	< 0.3
C 14:0	Mirístico	< 0.2	< 0.3
C 16:0	Palmítico	5.0 – 7.6	8.6 – 16.5
C 16:1	Palmitoleico	< 0.3	< 0.5
C 17:0	Margárico	< 0.2	< 0.1
C 17:1	Heptadecenoico	< 0.1	< 0.1
C 18:0	Estearíco	2.7 – 6.5	< 3.3
C 18:1	Oleico/ Ricinoleico	14.0 – 39.4	20.0 – 42.2
C 18:2	Licoleico/ Eocosanoico	48.3 – 74	34.0 – 65.6
C 18:3	Linolénico	< 0.3	< 2.0
C 20:0	Araquídico	0.1 – 0.5	0.3 – 1.0
C 20:1	Eicosenoico	< 0.3	0.2 – 0.6
C 20:2	Eicosadienoico	-	< 0.1
C 22:0	Behénico	0.3 – 1.5	< 0.5
C 22:1	Erúcico	< 0.3	< 0.3
C 22:2	Docasadienoico	< 0.3	-
C 24:0	Lignocérico	< 0.5	< 0.5
C 24:1	Tetracosenoico	-	-

Anexo B – Caracterização dos polímeros

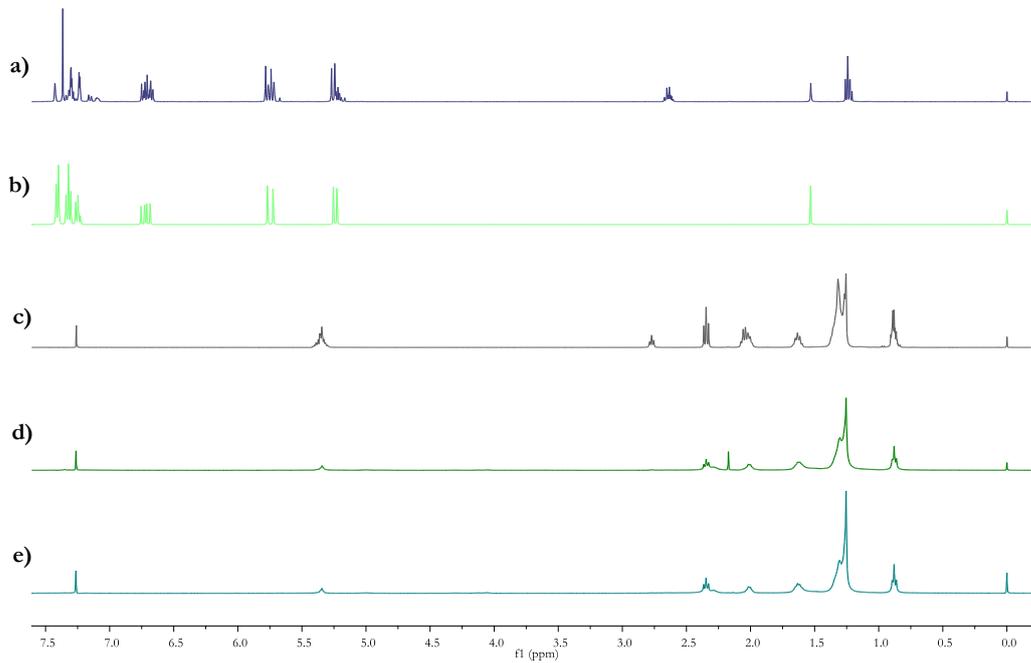


Figura B.1. Espectros RMN H^1 do a) DVB; b) ST; c) AGOU e dos polímeros com incorporação de d) 50ST – 20DVB e e) 50ST – 50DVB em relação à massa total de AGOU ($CDCl_3$).

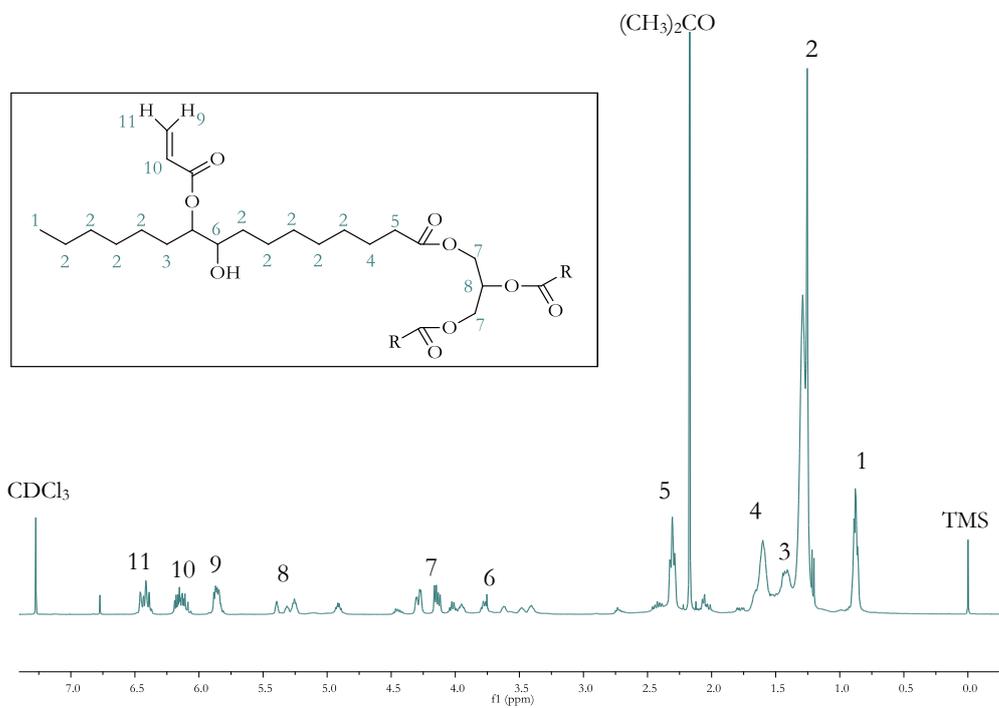


Figura B.2. Espectro RMN H^1 do AESO e respetiva molécula com protões numerados ($CDCl_3$).

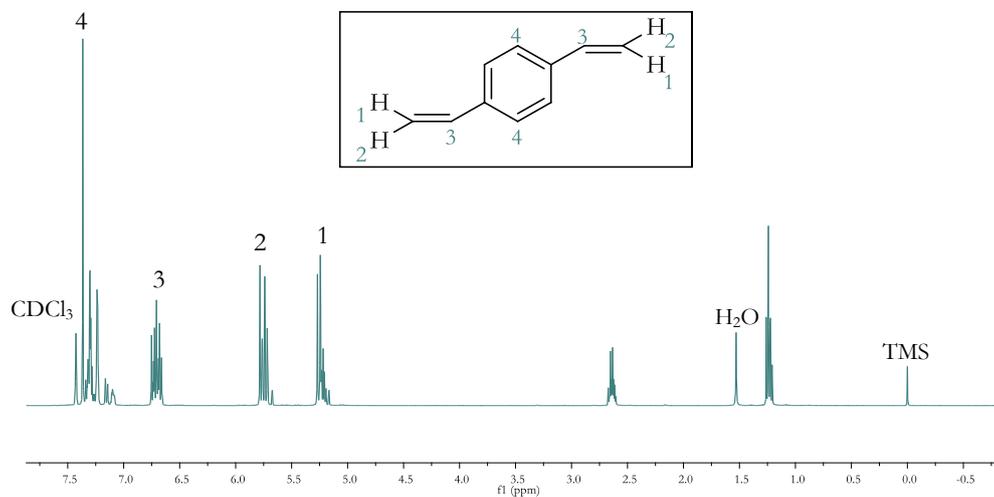


Figura B.3. Espectro RMN H¹ do DVB e respectiva molécula com prótons numerados (CDCl₃).

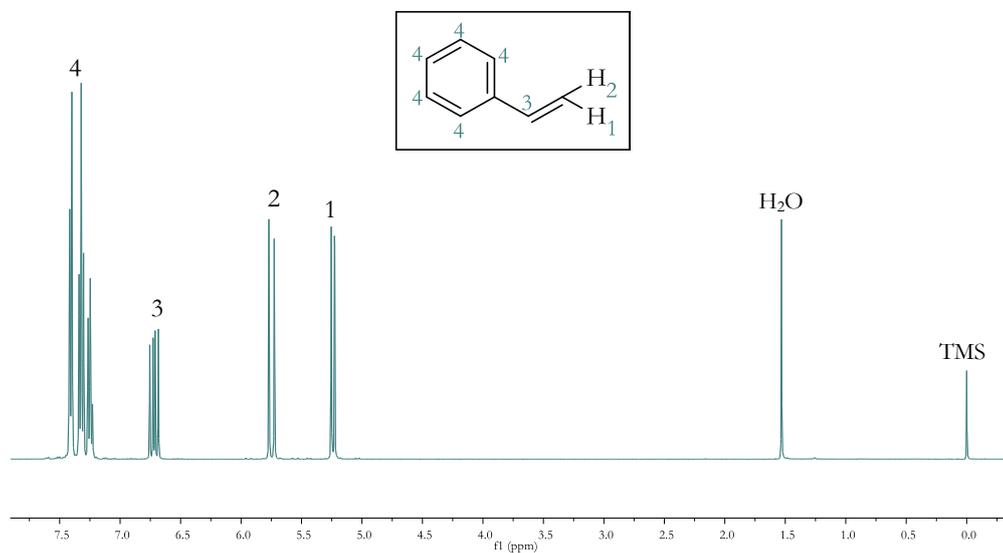


Figura B.4. Espectro RMN H¹ do ST e respectiva molécula com prótons numerados (CDCl₃).

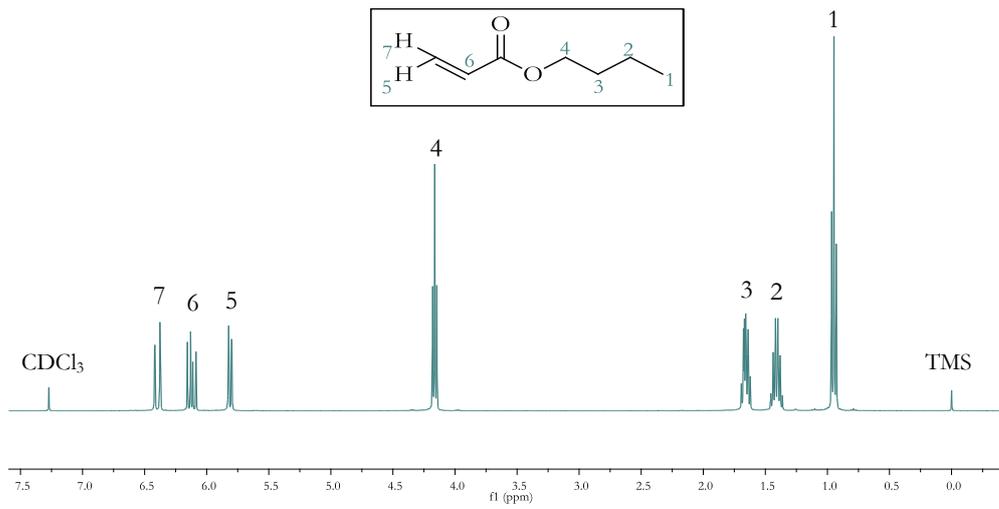


Figura B.5. Espectro RMN H¹ do BA e respectiva molécula com prótons numerados (CDCl₃).

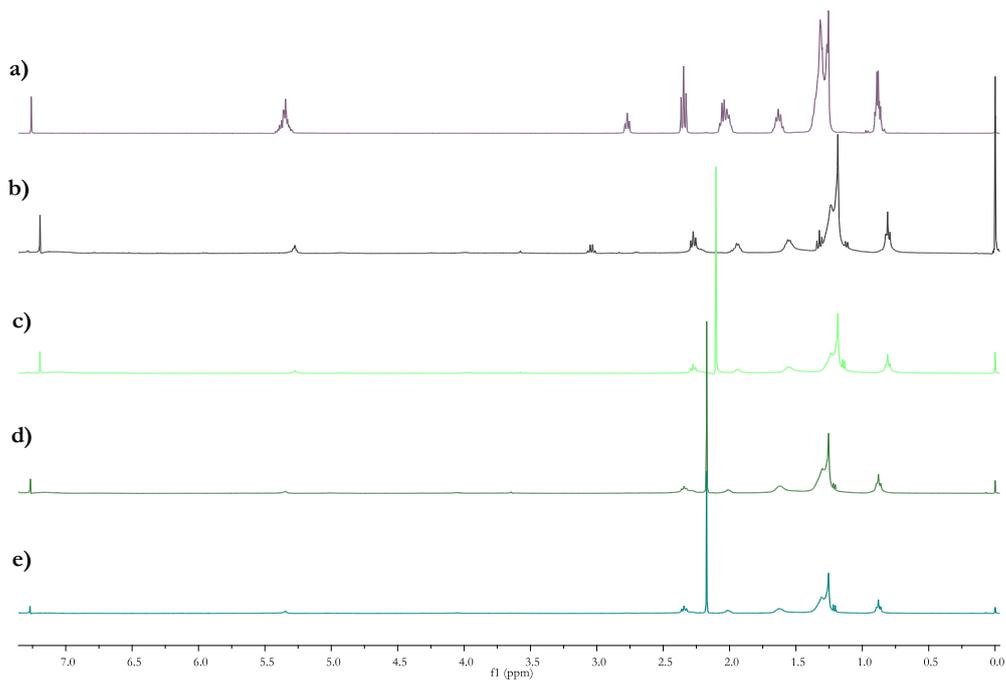


Figura B.6. Espectros RMN H¹ do a) AGOU e das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de b) 30; c) 40; d) 50 e e) 60% de AGOU.

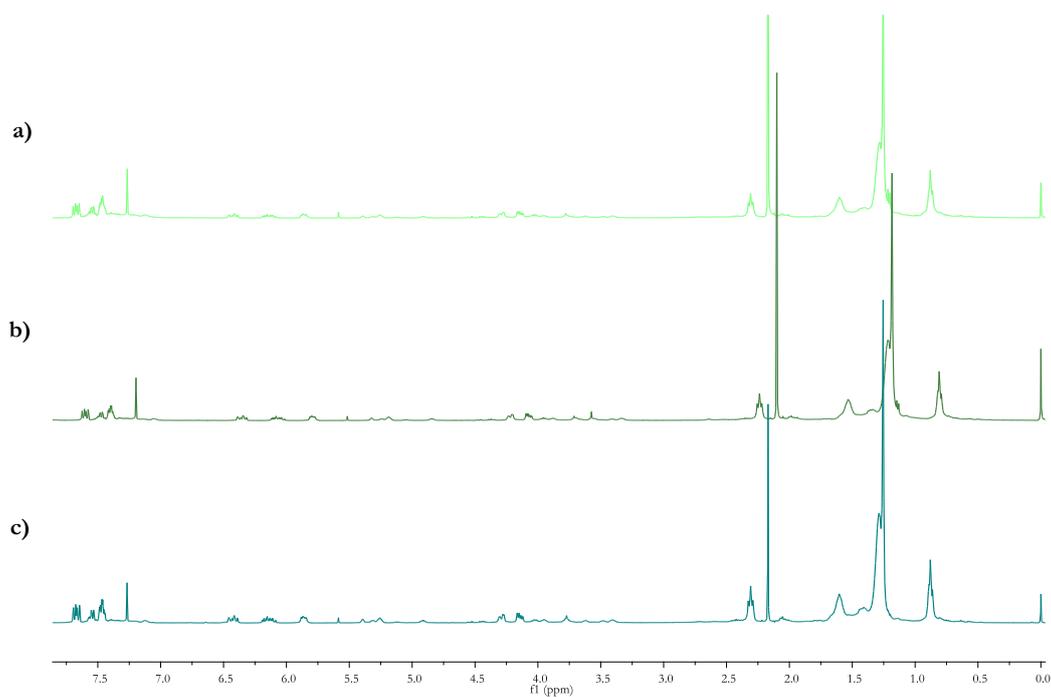


Figura B.7. Espectros RMN H¹ das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de a) 40; b) 50 e c) 60% de AESO.

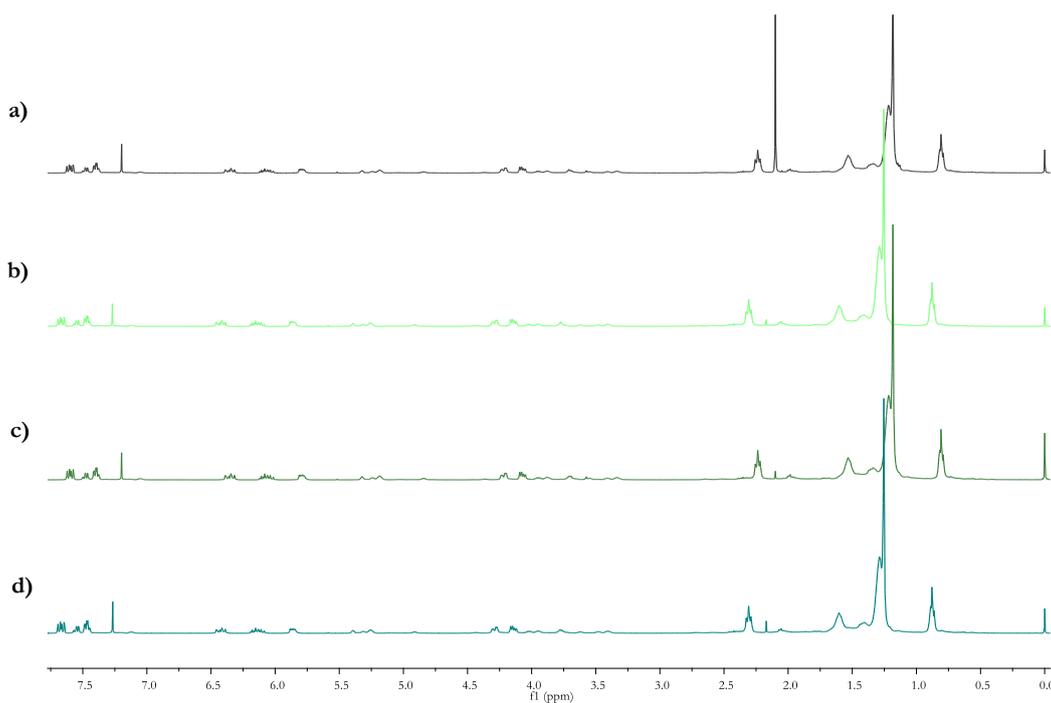


Figura B.8. Espectros RMN H¹ das amostras extraídas dos polímeros com a incorporação de a) 70; b) 80; c) 90 e d) 100% de AESO.

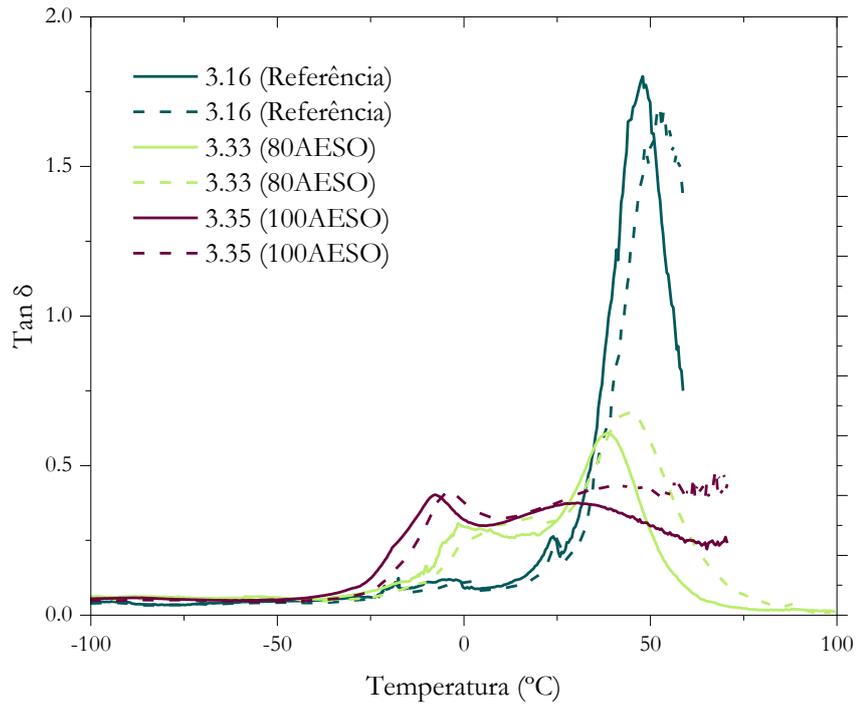


Figura B.9. Curvas $\text{Tan } \delta$ a 1 Hz (simples) e 10 Hz (tracejado) correspondentes aos polímeros que apresentaram duas T_g : 3.16, 3.33 e 3.35.