



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA - CT**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ROTAS ENZIMÁTICAS E SINTÉTICAS PARA EPOXIDAÇÃO**  
**DO ÓLEO DE MAMONA**

**JULIANA ÁQUILA DE SENA MONTENEGRO**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Antonia Lúcia de Souza**

**JOÃO PESSOA, PB**

**2023**

JULIANA ÁQUILA DE SENA MONTENEGRO

**ROTAS ENZIMÁTICAS E SINTÉTICAS PARA EPOXIDAÇÃO  
DO ÓLEO DE MAMONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em **Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen**  
**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Antonia Lúcia de Souza**

**JOÃO PESSOA, PB**

**2023**

**ROTAS ENZIMÁTICAS E SINTÉTICAS PARA EPOXIDAÇÃO  
DO ÓLEO DE MAMONA**

Por

**Juliana Águila de Sena Montenegro**

*Dissertação aprovada em 12 de dezembro de 2023*

*Período Letivo 2023.2*



---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Renate Maria Ramos Wellen – UFPB/PPCEM  
(Presidente, Orientadora)



---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Antonia Lúcia de Souza  
(Orientadora Externa ao Programa)



---

Prof. Dr. Andreas Ries  
(Examinador Externo à Instituição)



---

Prof. Dr. Carlos Bruno Barreto Luna  
(Examinador Externo à Instituição)

**JOÃO PESSOA, PB  
2023**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

M777r Montenegro, Juliana Águila de Sena.

Rotas enzimáticas e sintéticas para epoxidação do  
óleo de mamona / Juliana Águila de Sena Montenegro. -  
João Pessoa, 2023.

119 f. : il.

Orientação: Renate Maria Ramos Wellen, Antonia Lúcia  
de Souza.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Epoxidação. 2. Óleo de mamona. 3. Enzima - Reação  
de bioepoxidação. 4. Cinética de degradação. I. Wellen,  
Renate Maria Ramos. II. Souza, Antonia Lúcia de. III.  
Título.

UFPB/BC

CDU 66.094.39(043)

## RESUMO

O trabalho aborda a epoxidação sintética e enzimática do óleo de mamona utilizando diferentes catalisadores, analisando suas taxas de conversão, epoxidação e seletividade por meio de RMN<sup>1</sup>H, assim como a análise química por FTIR. Também são discutidos o comportamento térmico das degradações resultantes, e os gases liberados durante a pirólise através da TGA-IR/DTG, além da cinética de degradação térmica calculados pelos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin. Os resultados mostram o tempo de seis horas de síntese, mais adequado para a epoxidação sem IA, e taxa de conversão de 50% utilizando solvente orgânico. Além disso, são identificadas mudanças na estrutura das ligações insaturadas e hidroxilas durante as reações, indicando epoxidações e desidratações em reações enzimáticas. As análises termogravimétricas revelaram as temperaturas de desestabilização das epoxidações enzimáticas e sintéticas (>350°C). A cinética de degradação térmica mostrou a interferência dos eventos de desidratação nas energias de ativação das degradações, indicando os modelos utilizados, como melhores modelos cinéticos para calcular as energias de ativação da degradação do epóxi do óleo de mamona. Em resumo, o estudo destaca a importância dos catalisadores, solventes e tempo de reação na epoxidação e degradação térmica, indicando que a epoxidação enzimática é eficaz na substituição de reações sintéticas, tornando-se nova rota alternativa, para promover um processo mais sustentável e economicamente viável.

**Palavras-chave:** Epóxi, Óleo de Mamona, Enzima, Cinética de Degradação.

## ABSTRACT

The work addresses the synthetic and enzymatic epoxidation of castor oil using different catalysts, analyzing their conversion rates, epoxidation and selectivity using  $^1\text{H}$  NMR, as well as chemical analysis using FTIR. The thermal behavior of the resulting degradations and the gases released during pyrolysis through TGA-IR/DTG are also discussed, in addition to the thermal degradation kinetics calculated by the Friedman, FWO and Vyazovkin models. The results show a synthesis time of six hours, more suitable for epoxidation without Al, and a conversion rate of 50% using organic solvent. Furthermore, changes in the structure of unsaturated and hydroxyl bonds are identified during reactions, indicating epoxidation and dehydration in enzymatic reactions. Thermogravimetric analyzes revealed the destabilization temperatures of enzymatic and synthetic epoxidations ( $>350^\circ\text{C}$ ). The thermal degradation kinetics showed the interference of dehydration events in the degradation activation energies, indicating the models used as the best kinetic models to calculate the activation energies of castor oil epoxy degradation. In summary, the study highlights the importance of catalysts, solvents and reaction time in epoxidation and thermal degradation, indicating that enzymatic epoxidation is effective in replacing synthetic reactions, becoming a new alternative route, to promote a more sustainable and economically process viable.

**Keywords:** Epoxy, Castor Oil, Enzyme, Degradation Kinetics.

“Tudo o que fizerem, seja em palavra ou em ação, façam-no em nome do Senhor Jesus, dando por meio dele graças a Deus Pai.”  
Colossenses 3:17

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Hebe e Valério, por me apoiarem e acreditarem incondicionalmente em todos os meus sonhos, e por entenderem meus momentos de dificuldades e silêncio. As minhas amigas Ravena e Thaís, por entenderem minha ausência em momentos importantes e por estarem sempre disponíveis para me ouvir e ajudar. Aos colegas do LACOM, em especial do LAC1, pelas trocas de experiências e por me acolherem tão bem, estando sempre à disposição mesmo na correria de suas pesquisas. Ao grupo de pesquisa polímeros, em especial aos que me auxiliaram nas análises e manipulação de softwares, pela generosidade e paciência.

A minha orientadora, Dra. Renate Wellen, pela confiança a mim investida para realizar esse trabalho, por ter acreditado que conseguiria chegar ao fim, e pela sua sensibilidade em aconselhar e entender os seus orientandos. A coorientadora Dra. Antonia Lúcia, pelo acolhimento e disponibilidade em ensinar tudo que precisava e por sempre se preocupar com meu trabalho, ajudando com reagentes, equipamentos, e por ter permitido a realização do trabalho em seu laboratório.

A CAPES e PPCEM, pelo auxílio durante todo o período que estive no mestrado, pois sem esse suporte financeiro e acadêmico não conseguiria trabalhar integralmente.

E principalmente a Deus, por ter me sustentado do início ao fim, colocando essas pessoas em meu caminho para me auxiliar, refletindo seu amor e cuidado para comigo, pois sem Ele não conseguiria!

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Grupos de bioplásticos.....                                                                                                                                                         | 5  |
| <b>Figura 2:</b> Número do índice de produção bruta. ....                                                                                                                                            | 8  |
| <b>Figura 3:</b> Estrutura do óleo de mamona. ....                                                                                                                                                   | 12 |
| <b>Figura 4:</b> (A) Mecanismo de formação in situ do perácido; (B) Mecanismo de conversão da insaturação pelo perácido formado in situ. ....                                                        | 16 |
| <b>Figura 5:</b> Formação de um subproduto colateral da interação da lipase com perácido na epoxidação quimioenzimática. ....                                                                        | 18 |
| <b>Figura 6:</b> Esquema da reação de retirada dos ésteres metílicos.....                                                                                                                            | 22 |
| <b>Figura 7:</b> Plotagem fictícia para ilustrar o levantamento das temperaturas iniciais (Ti), finais (Tf) e de pico (Tp) das curvas de TGA dos compostos epóxi.....                                | 26 |
| <b>Figura 8:</b> Cromatografia gasosa do óleo de mamona.....                                                                                                                                         | 30 |
| <b>Figura 9:</b> Ácidos graxos predominantes da estrutura química do óleo de mamona.....                                                                                                             | 31 |
| <b>Figura 10:</b> Espectro de FTIR do óleo de mamona puro.....                                                                                                                                       | 32 |
| <b>Figura 11:</b> RMN1H do óleo de mamona puro e suas integrais.....                                                                                                                                 | 33 |
| <b>Figura 12:</b> Espectros de FTIR do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.....                                                                | 34 |
| <b>Figura 13:</b> Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.....                                                | 35 |
| <b>Figura 14:</b> Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.....                                                                                    | 36 |
| <b>Figura 15:</b> Espectros de FTIR do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA). *com Tolueno/**sem Tolueno.....                            | 37 |
| <b>Figura 16:</b> Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas de 24 horas com e sem imobilização acrílica (IA).....                            | 38 |
| <b>Figura 17:</b> Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações enzimáticas de 24 horas com e sem imobilização acrílica (IA).....                                                 | 39 |
| <b>Figura 18:</b> Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas de 6 horas com e sem imobilização acrílica (IA). *com Tolueno/**sem Tolueno..... | 40 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 19:</b> Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações de epoxidação enzimática de 6 horas com e sem imobilização acrílica (IA). *com Tolueno/**sem Tolueno.....                                                                                                                   | 41 |
| <b>Figura 20:</b> Espectro de RMN1H do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico e seus respectivos recortes das áreas analisadas. 1. Insaturação; 2. Glicerol; 3. Abertura de anel; 4. Hidroxila; 5. Epóxi.....                                               | 43 |
| <b>Figura 21:</b> Espectro de RMN1H do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA) e seus respectivos recortes das áreas analisadas, são elas: 1. Insaturação; 2. Glicerol; 3. Abertura de anel; 4. Hidroxila; 5. Epóxi. *Com tolueno/**Sem tolueno..... | 46 |
| <b>Figura 22:</b> Curvas TG-DTG nas taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sem IA de 24 horas.....                                                                                                                                                                                         | 49 |
| <b>Figura 23:</b> Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sem IA de 6 horas. *Com tolueno.....                                                                                                                                                                           | 51 |
| <b>Figura 24:</b> Curvas TG-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sem IA de 6 horas. *Sem tolueno.....                                                                                                                                                                            | 53 |
| <b>Figura 25:</b> Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sintética com Amberlite.....                                                                                                                                                                                   | 55 |
| <b>Figura 26:</b> Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sintética perfórmica.....                                                                                                                                                                                      | 57 |
| <b>Figura 27:</b> Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 24 horas nas temperaturas de pirólise 351°C; 346°C; 381-417°C; 501-547°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.....                                     | 59 |
| <b>Figura 28:</b> Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 6 horas *com tolueno nas temperaturas de pirólise 350°C; 346°C; 395-431°C; 384-387-416°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.....                     | 61 |
| <b>Figura 29:</b> Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 6 horas **sem tolueno nas temperaturas de pirólise 345-430°C; 369-431°C; 387-431°C; 276-316°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.....                | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 30:</b> Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação sintética com Amberlite nas temperaturas de pirólise 172°C; 329-344°C; 359-425°C; 358-416°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente..... | 64 |
| <b>Figura 31:</b> Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação sintética perfórmica nas temperaturas de pirólise 293-403°C; 487°C; 116-409°C; 307°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.....        | 66 |
| <b>Figura 32:</b> Regressão linear $\ln (da/dt)$ versus $1000/T$ dos modelos de Friedman das taxas indicadas para a epoxidação enzimática de 24 horas.....                                                                                                | 68 |
| <b>Figura 33:</b> Ead versus $\alpha$ em função da temperatura estimada dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações enzimáticas. *Com tolueno/ **Sem tolueno.....                                                                        | 70 |
| <b>Figura 34:</b> Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura calculados a partir dos modelos de Friedman e Vyazovkin para as epoxidações enzimáticas. *Com tolueno; **Sem tolueno.....                         | 72 |
| <b>Figura 35:</b> Regressão linear $\ln (da/dt)$ versus $1000/T$ do modelo de Friedman das taxas indicadas para a epoxidação sintética com Amberlite.....                                                                                                 | 73 |
| <b>Figura 36:</b> Ead versus $\alpha$ em função da temperatura estimada dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações sintéticas.....                                                                                                      | 75 |
| <b>Figura 37:</b> Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura calculados a partir dos modelos de Friedman e Vyazovkin para as epoxidações sintéticas.....                                                       | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Principais produtores de oleaginosas .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7  |
| <b>Tabela 2:</b> Ácidos graxos dos óleos vegetais.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 9  |
| <b>Tabela 3:</b> Propriedades físicas do óleo de mamona.....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 11 |
| <b>Tabela 4:</b> Características dos graus de óleo de mamona.....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| <b>Tabela 5:</b> Ácidos graxos presentes no óleo de mamona. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 30 |
| <b>Tabela 6:</b> Dados quantitativos por RMN <sup>1</sup> H das reações sintéticas.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 44 |
| <b>Tabela 7:</b> Dados quantitativos obtidos por RMN <sup>1</sup> H das reações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA). *Com Tolueno/**sem Tolueno.....                                                                                                                                                                                          | 47 |
| <b>Tabela 8:</b> Ti =Temperatura inicial (°C); Tp = temperatura de pico (°C); Tf = temperatura final (°C); Pm (Tp) = perda de massa da temperatura de pico (%), Pm (Total) = perda de massa total, D <sub>max</sub> = taxa de degradação (min <sup>-1</sup> ) e Resíduo (%) das epoxidações enzimáticas de 24 e 6 horas. *Com tolueno; **Sem tolueno. .... | 50 |
| <b>Tabela 9:</b> Ti =Temperatura inicial (°C); Tp = temperatura de pico (°C); Tf = temperatura final (°C); Pm (Tp) = perda de massa da temperatura de pico (%), Pm (Total) = perda de massa total, D <sub>max</sub> = taxa de degradação (min <sup>-1</sup> ) e Resíduo (%) das epoxidações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico. ....                 | 56 |
| <b>Tabela 10:</b> Energia de ativação da degradação (E <sub>ad</sub> ), conversão (α) e coeficiente de correlação (R <sup>2</sup> ) dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin das epoxidações enzimáticas. *Com tolueno/ **Sem tolueno .....                                                                                                                | 69 |
| <b>Tabela 11:</b> Energia de ativação da degradação (E <sub>ad</sub> ), conversão (α) e coeficiente de correlação (R <sup>2</sup> ) dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin das epoxidações sintéticas .....                                                                                                                                              | 75 |

## LISTA DE SIMBÓLOS

u.a. – Unidade de Absorbância

Log – Logaritmo natural

%T – Porcentagem de transmitância da onda

NF – Fator de Normalização

B – Área do sinal dos hidrogênios do grupo glicerol

ND – Número de ligações duplas

I – Área dos sinais de insaturações

ND<sub>i</sub> - Número inicial de ligações duplas

ND<sub>f</sub> – Número final de ligações duplas

C – Área dos sinais de epóxi

M – Peso molecular médio

G – Área dos sinais dos hidrogênios metil do triglicerídeo

C - Área dos sinais dos hidrogênios metil<sup>1</sup>

D - Área dos sinais dos hidrogênios metil

F - Área dos sinais dos hidrogênios metil

H - Área dos sinais dos hidrogênios metil

T<sub>i</sub> – Temperatura inicial de decomposição

T<sub>f</sub> – Temperatura final de decomposição

T<sub>p</sub> – Temperatura de pico

∫ – Integral

J – Multiplete

---

<sup>1</sup> Os símbolos C, D, F e H são referentes ao cálculo quantitativo por RMN<sup>1</sup>H, que possui o grupo metil em mais de um sinal.

$\delta$  – Deslocamento de Sinal

$\alpha$  – Conversão

$m_0$  – Massa Inicial

$m_f$  – Massa Final

$t$  - Tempo

$k(T)$  – Função da equação Arrhenius

$f(\alpha)$  – Modelo Cinético

$A$  – Fator de Frequência

$E_{ad}$  – Energia de ativação da degradação

$R$  – Constante universal dos gases

$T$  – Temperatura

$d\alpha/dt$  – Taxa de Aquecimento

$\beta$  – Taxas de aquecimento

$T_i(t)$  – Temperaturas Programadas

$n$  – Experimento Executado

$\Delta\alpha$  – Variação de Conversão

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CALB – *Candida Antarctica* Lipase B

RMN<sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

TGA-IR – Análise termogravimétrica com infravermelho acoplado

DTG – Derivada Termogravimétrica

GPTMS - 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

IA – Imobilização Acrílica

GCMS – Cromatografia Gasosa/Espectroscopia de Massa

OME – Óleo de mamona epoxidado

Pm – Perda de massa

Pm (Tp) – Perda de massa da temperatura de pico

Pm (Total) – Perda de massa Total

## SUMÁRIO

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                              | <b>1</b>  |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                                   | <b>4</b>  |
| <b>2.1 Polímeros Biodegradáveis.....</b>                                | <b>4</b>  |
| <b>2.2 Óleos Vegetais .....</b>                                         | <b>6</b>  |
| 2.2.1 Óleo de Mamona.....                                               | 9         |
| 2.2.1.1 Óleo de mamona e a produção de novos plásticos .....            | 14        |
| <b>2.3 Epoxidação do óleo de mamona .....</b>                           | <b>15</b> |
| 2.3.1 Epoxidação Quimioenzimática .....                                 | 17        |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>                                               | <b>19</b> |
| <b>3.1 Objetivo Geral .....</b>                                         | <b>19</b> |
| <b>3.2 Objetivos Específicos .....</b>                                  | <b>19</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                      | <b>20</b> |
| <b>4.1 Materiais .....</b>                                              | <b>20</b> |
| <b>4.2 Métodos Experimentais .....</b>                                  | <b>20</b> |
| 4.2.1 Epoxidação sintética .....                                        | 20        |
| 4.2.2 Epoxidação enzimática .....                                       | 21        |
| <b>4.3 Caracterização das amostras .....</b>                            | <b>22</b> |
| 4.3.1 Cromatografia do óleo de mamona .....                             | 22        |
| 4.3.2 Análise química por RMN <sup>1</sup> H.....                       | 23        |
| 4.3.3 Análise química por FTIR.....                                     | 24        |
| 4.3.4 Análise quantitativa por RMN .....                                | 24        |
| 4.3.5 Análises Termoanalítica (TGA/FTIR) .....                          | 25        |
| 4.3.6 Cinética de degradação térmica .....                              | 26        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                 | <b>29</b> |
| <b>5.1 Caracterização do óleo de mamona puro.....</b>                   | <b>29</b> |
| 5.1.1 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas .....    | 29        |
| 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier ..... | 32        |
| 5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....                         | 33        |
| <b>5.2 Análise química das reações de epoxidação por FTIR .....</b>     | <b>34</b> |
| 5.2.1 Epoxidação sintética do óleo de mamona.....                       | 34        |
| 5.2.2 Epoxidação enzimática do óleo de mamona.....                      | 36        |
| <b>5.3 Análise quantitativa por RMN das reações de epoxidação .....</b> | <b>42</b> |

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.3.1 Epoxidação sintética do óleo de mamona.....           | 42        |
| 5.3.2 Epoxidação enzimática do óleo de mamona.....          | 45        |
| <b>5.4 Análises termoanalíticas.....</b>                    | <b>48</b> |
| 5.4.1 Termogravimetria (TG/DTG) .....                       | 48        |
| 5.4.1.1 Degradação térmica das epoxidações enzimáticas..... | 48        |
| 5.4.1.2 Degradação térmica das epoxidações sintéticas.....  | 54        |
| 5.4.2 Liberação de gases na pirólise.....                   | 58        |
| 5.4.2.1 Pirólise das epoxidações enzimáticas .....          | 58        |
| 5.4.2.2 Pirólise das epoxidações sintéticas .....           | 64        |
| 5.4.3 Cinética de degradação térmica .....                  | 67        |
| 5.4.3.1 Cinética das epoxidações enzimáticas.....           | 67        |
| 5.4.3.2 Cinética das epoxidações sintéticas.....            | 74        |
| <b>CONCLUSÕES .....</b>                                     | <b>78</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                    | <b>82</b> |
| <b>APÊNDICES .....</b>                                      | <b>98</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à preocupação mundial com relação a diversos acontecimentos, entre eles ambientais, a visão das pesquisas e dos pesquisadores mudou para que fosse possível obter o desenvolvimento de processos com base em um novo conceito, a química limpa (NUNES et al. 2008; CHEN et al. 2020). Dessa forma, a indústria se encontra com o desafio de desenvolver materiais ecologicamente responsáveis, esses novos materiais necessitam obter como características a possibilidade de serem de fontes renováveis, que não necessitem de grandes consumos de energia em seus processos, como também não poluentes, sendo biodegradáveis (BRASIL, 2000; BOGERS et al. 2020).

Com a urgência de novos materiais ecologicamente responsáveis, o óleo de mamona se torna um commodity de excelência, com vasta variedade de possíveis aplicações, principalmente no desenvolvimento de biocombustíveis, tornando-se uma das mais promissoras aplicações nos últimos anos. Segundo a *Grand View Research* (2022), o mercado global de óleo de mamona e seus derivados foi avaliado em US\$ 1,21 bilhão no ano de 2021, sendo 20% referente ao desenvolvimento de plásticos/resinas, com perspectiva de crescimento anual de 5,8% até 2030. De acordo com Chidambaranathan et al. (2020) o mercado do óleo de mamona é de 1,8 milhão de toneladas por ano.

A produção/comercialização desse óleo se torna maior, a partir de iniciativas científicas para novas formas de processamento e seu melhor rendimento (PATEL et al. 2016). Com isso, a partir desses estudos, se fez possível a utilização do óleo de mamona como matéria-prima para a indústria química de plásticos (RIZZI et al. 2010; DHANUSKAR et al. 2021), parte disso se deve ao fato de ser um material renovável e de custo baixo (CHAUKE et al. 2019).

O óleo de mamona, entre muitos óleos, como soja e girassol, pode ser utilizado no processo de síntese de polímeros renováveis (PATEL et al. 2016). Ele se destaca pelo seu tipo de estrutura, onde se encontra duplas ligações que permitem processos como epoxidação, hidrogenação e polimerização reações e modificações (MUTLU et al. 2010; PARASKAR et al. 2021), além da sua composição que promove uma

flexibilidade ao óleo pelo elevado teor de ácido ricinoléico (AHMAD et al. 2020). Isso possibilita plastificar uma variedade de termorrígidos devido aos seus grupos hidroxilas (GROSHEA COMPANY, 2000; NTSAGO et al. 2019), como poliésteres adquiridos através de sínteses de policondensação ou abertura de anel (KUNDURU et al. 2015), utilizado na síntese, de poliéster com ácido ricinoleico e comonômeros, realizado por Rajalakshmi et al. (2019), através da policondensação de fusão livre de solvente.

Apresentando unidades de carbonos insaturados na estrutura dos ácidos graxos, o óleo de mamona caracteriza-se como material não secante, sendo necessária a realização de processos como de desidratação e epoxidação para torna-lo parcial ou totalmente secante<sup>2</sup>. Assim, por não alcançar resultados de cura sozinho, a utilização de processos como de epoxidação, são utilizados para que o óleo de mamona adquira características secantes adequadas para o desenvolvimento de polímeros como resinas epóxi (OGUNNIYI, 2005; CHAUKE et al. 2019).

A epoxidação do óleo de mamona parte do mecanismo de substituição da insaturação, ligação C=C, pelo anel oxirano, ligação C-O-C, processo esse que ocorre no principal ácido graxo do óleo de mamona, o ácido ricinoleico, que constitui cerca de 90% da composição do óleo puro (SCHOLZ et al. 2008; DHANUSKAR et al. 2021), assim como modificações na hidroxila, possibilitando mecanismos de desidratação e reticulação (DE LUCA et al. 2009; AHMAD et al. 2020).

Algumas metodologias mais utilizadas de epoxidação, são rotas que usam reagentes já conhecidos pela indústria, como peróxidos orgânicos (CABO et al. 2021) e catalisadores ácidos (RIOS et al. 2012; SILVIANA et al. 2019). Com isso alguns catalisadores especiais, derivados de componentes naturais, são explorados afim de estabelecer rotas de epoxidação com impactos reduzidos ao meio ambiente, substituindo assim catalisadores sólidos como resinas de troca iônica (SINADINOVIC-FISER et al. 2012; FREITES AGUILERA et al. 2020) e ácido fórmico (SAREMI et al. 2012; AZMI et al. 2022), tendo em vista a necessidade de neutralização do produto final gerado por eles.

---

<sup>2</sup> O estado não secante do óleo de mamona é atribuído ao seu baixo índice de iodo e baixa concentração de insaturações, ao passar por processos de desidratação catalítica onde ocorre movimentações de água, hidroxilas e hidrogênios, promovendo mistura de ácidos graxos, e o aumento do teor de insaturações, convertendo o óleo de mamona em semisecante e/ou secante para realizar oxidação de reticulação (NEKHAVHAMBE et al. 2019; OGUNNIYI et al. 2005).

Os catalisadores derivados de ácidos minerais fortes, estão sendo substituídos principalmente por enzimas lipase utilizadas em biocatálises (NOVOZYMES, 2016), possibilitando epoxidações quimioenzimáticas com seletividade enantiomérica em escala industrial (VLCEK et al. 2006; MARGESIN, 1999; KETHAVATH et al. 2023). Todavia por terem menor atividade e estabilidade na interação com solventes orgânicos (KUMAR et al. 2016), as enzimas para epoxidações de óleos vegetais, com imobilização em suportes de baixo custo, como a poliacrilamida são utilizadas para aumentar a especificidade, seletividade e melhorar a estabilidade (FACIN et al. 2019; XIE et al. 2018; MERYAM, 2015).

A *Candida Antarctica Lipase B*, conhecida como CALB, e a Novozym 435 (CALB imobilizada em resina acrílica), são os catalisadores enzimáticos mais utilizados e reportados na literatura (MILCHERT et al. 2015; ORTIZ et al. 2019; TAMALAMPUDI et al. 2008). A imobilização existente na CALB, em *Candida*, possibilita o evento de adsorção em superfícies hidrofóbicas, e a CALB com imobilização acrílica, por apresentar o recombinante *Aspergillus niger*, induz a altos rendimentos de epóxido (HILKER et al. 2001; RESUL et al. 2023). Portanto, a Novozym 435 se torna a mais aplicada em pesquisas devido sua elevada atividade em síntese em óleos como o de soja (ZHANG et al. 2018), linhaça (MAHENDRAN et al. 2012) e milho (SUN et al. 2011), onde seu sucesso em epoxidações com óleos vem da presença dos ácidos carboxílicos, possibilitando que o perácido (desenvolvido em fase aquosa pelo peróxido de hidrogênio) interaja com a enzima de forma eficaz (MILCHERT et al. 2015).

Na literatura existem relatos sobre o processo de epoxidação de vários óleos vegetais, porém, não se localizou menções sobre epoxidações do óleo de mamona com resultados concretos, que possam substituir rotas sintéticos, utilizando análises comparativas. Assim, no presente trabalho, foram investigadas rotas de epoxidações sintéticas, e principalmente enzimáticas, com Lipase Novozym 435 em imobilização acrílica, e Lipase CALB apenas com imobilização em *Candida Antarctica*, a fim de analisar o comportamento das enzimas em rotas de epoxidações com o óleo de mamona, assim como suas variações de tempo de síntese, comparando as taxas de conversão, epoxidação e seletividade com as reações sintéticas, utilizando análises de RMN  $^1\text{H}$  e FTIR. Além disso, foi possível analisar o comportamento de decomposição térmica pelo estudo da TGA/DTG, avaliando a estabilidade térmica de cada epóxi enzimático e sintético, corroborando com uma alternativa para substituir o uso de óleos

alimentares, tornando possível a utilização do óleo de mamona no desenvolvimento de resina epóxi.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Polímeros Biodegradáveis**

Os polímeros são materiais com características versáteis, sendo possível sua modificação de acordo com o seguimento que será utilizado, obtendo propriedades como rigidez, resistência à tração e flexibilidade (JAHNKE, 2020). Todavia, os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de polímeros derivados do petróleo desde a revolução industrial, promoveram soluções paliativas como reciclagem, reutilização e redução do seu uso, a fim de amenizar seus impactos negativos (FECHINE, 2010).

Para reduzir os impactos causados por polímeros sintéticos, novas pesquisas mostram, através do desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, a possibilidade de substituição por polímeros com propriedades semelhantes, tornando-os biodegradáveis (FRANCHETTI et al. 2006), como termofixos a partir de blendas residuais de óleos vegetais epoxidados (FERNANDES et al. 2017).

O desenvolvimento desses novos materiais possibilita o uso em setores como o de materiais descartáveis, incentivando investimentos em pesquisas sobre plásticos biodegradáveis. Porém a produção desses novos polímeros de base biológica ainda é baixa em comparação com plástico de matéria-prima fóssil, cerca de 1% (SILVA et al. 2003; HATTI-KAUL et al. 2020), pois para que haja a substituição do plástico petrolífero pelo biodegradável ou bioplástico, se faz necessário atender aos requisitos impostos pela indústria afim de aplica-los em diversos produtos (ÀLVAREZ, 2012), como filmes (NEVES et al. 2019), embalagens alimentícias (NAZRIN et al. 2020) e cosméticos (WITTAWAT et al. 2022).

Para que polímeros ecologicamente corretos sejam inseridos na indústria, necessitam se encaixar em categorias específicas que diferem o desenvolvimento de novos plásticos na pesquisa, são os bioplásticos e plásticos biodegradáveis, onde,

segundo European Bioplastics Association (2016), bioplásticos podem ser de base biológica, biodegradável ou apresentar as duas características, em contrapartida, os biodegradáveis não dependem exclusivamente do recurso que está sendo utilizado, como também, da sua estrutura química. Na Figura 1 podemos identificar os três grupos principais dos bioplásticos.



**Figura 1:** Grupos de bioplásticos

Fonte: adaptado de European Bioplastics Association (2016)

Plásticos de base biológica apresentam alta degradabilidade no solo, porém possui deficiência em se degradar em ambiente aquático, além do seu alto custo de produção (THAKUR et al. 2018; MALLAMPATI et al. 2016). Assim esses plásticos são promovidos a plastificantes em sistemas de polímeros parcialmente biológicos, como sistemas contendo poliéster e poliuretano derivado do óleo de mamona, afim de proporcionar propriedades adesivas e elastoméricas (DAVE et al. 2017).

Os plásticos biodegradáveis passam pelo processo de decomposição transformando-se em dióxido de carbono e água, essa conversão em biomassa possibilita o acesso a carbonos alternativos e estruturas que não são encontradas nos recursos fósseis (HATTI-KAUL et al. 2020). Com isso, a partir da complexidade, tanto molecular, quanto bacteriana da biomassa vegetal, se torna possível o desenvolvimento de vários polímeros naturais (KARAN et al. 2019), como o poli(ácido láctico) reforçado com fibra de linho com característica de 25% de degradação em 50 dias, fato observado no estudo de Kumar et al. (2010).

Plásticos biodegradáveis de base fóssil são sintetizados em petroquímicas juntamente com outros bioplásticos para adquirir um melhoramento como em propriedades mecânicas (EUROPEAN BIOPLASTICS ASSOCIATION, 2016), utilizados principalmente na construção civil e embalagens, a partir de polímeros

como polietileno e polipropileno, que são capazes de promover resistências físicas como a tração e deformação (LUZI et al. 2019).

Assim os plásticos que possuem um alto desempenho dentro da indústria, como o polietileno, polipropileno e poliestireno, ainda serão utilizados em aplicações específicas através de rotas de desenvolvimento ecologicamente corretos. Porém a redução no uso desses polímeros torna materiais como PLA e resinas epóxi cobiçadas, por serem materiais de fontes renováveis como óleos vegetais que possuem abertura dentro da indústria pela estrutura facilmente modificada, obtendo assim um grande potencial na substituição de plásticos petrolíferos (KARANA, 2012).

## 2.2 Óleos Vegetais

Devido aos impactos causados pelos plásticos sintéticos, se fez necessário uma procura por alternativas que fossem capazes de substituir o plástico popular utilizado ainda nos dias de hoje, minimizando assim esses impactos. Com isso surgiu o interesse pela utilização de matérias-primas de fontes renováveis, tornando assim os óleos vegetais, fontes de pesquisas para sua utilização como substitutos, principalmente do plástico proveniente do petróleo (CAMPANELLA, 2015), além de serem materiais que possuem uma existência abundante (ALAM et al. 2014), onde segundo Zeferino et al. (2023), a oferta mundial de óleos vegetais para a temporada 2022/23 chega a 246,56 milhões de toneladas.

Com a extração e manipulação de óleos vegetais como soja, canola e girassol (ZEFERINO et al. 2023), a maior parte das aplicações é voltada para a indústria dos cosméticos, perfumaria e de higiene pessoal. Assim, segundo Neto et al. (2020), as novas formas de utilização desses óleos está crescendo, não apenas pelas preocupações envolvendo o aquecimento global, mas também para diminuir a utilização de materiais fósseis nos produtos industriais, desenvolvendo assim, produtos com menos impactos, como biodiesel e lubrificantes.

De acordo com o *Department of Agriculture* (U.S.) (2021), entre os países que mais produziram oleaginosas nos anos de 2018 a 2021 estão o Brasil, Estados Unidos, China, Argentina e Índia. Como pode ser visto na Tabela 1, no período de

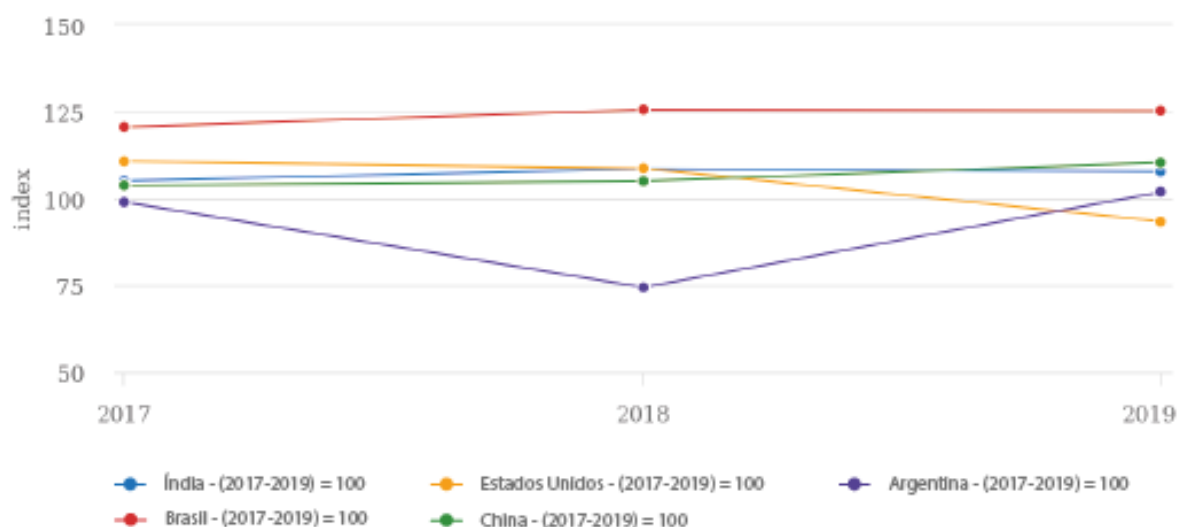
2018/19, os Estados Unidos são os maiores produtores, com 130,72 milhões de toneladas, e nos anos subsequentes, o Brasil lidera essa marca, com 133,92 em 2019/20 e 142,42 em 2020/21.

**Tabela 1:** Principais produtores de oleaginosas

| <b>Produção</b> | <b>2018/19</b> | <b>2019/20</b> | <b>2020/21</b> |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Brasil          | 124,63         | 133,92         | 142,42         |
| Estados Unidos  | 130,72         | 106,92         | 124,56         |
| China           | 59,95          | 62,20          | 65,34          |
| Argentina       | 60,83          | 53,64          | 51,24          |
| Índia           | 35,10          | 35,97          | 38,32          |

Fonte: Adaptado de United States Department of Agriculture - USDA (2021)

Segundo *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (2021), nos anos de 2017 a 2019 o Brasil também obteve destaque, com uma produção que se manteve constante durante esse período (Figura 2), chegando em 2019 com uma produção equivalente a 125.26 toneladas, seguido da China, com 110.35 toneladas. Com isso, entre 2017 e 2019 destaca-se uma maior produção do óleo de palma, mais conhecido como azeite de dendê, e o óleo de soja (DEPARTMENT OF AGRICULTURE U.S., 2021), onde o azeite torna-se o principal produto comercial, ao contrário da soja e de outras culturas, como algodão, onde seu óleo não é o principal foco comercial, ou seja, é um subproduto (NUNES, 2007).



**Figura 2:** Número do índice de produção bruta.

Fonte: Food and Agriculture Organization of the United Nations (2021)

Os números favoráveis relacionados tanto a produção das sementes, quanto dos óleos por parte do Brasil, se relaciona com seu favorável território para o cultivo dessas oleaginosas, com isso, em todo país, pode-se encontrar diversas espécies que possibilitam a produção de óleos vegetais, como a castanha do Brasil e a copaíba (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2019). Dessa forma os óleos vegetais que são desenvolvidos a partir da biodiversidade do país, possuem a capacidade de elevar os níveis de sustentabilidade, não só ambiental, como também social e econômica (NETO et al. 2020).

Na atualidade, os óleos vegetais se tornaram componentes utilizados na indústria dos cosméticos onde tem sido, até então, um dos maiores utilizadores desses óleos (NETO, 2020), devido ao fácil acesso das plantas que produzem esse material. Zhang et al. (2017), Belgacem et al. (2008) e Pfister et al. (2011) mostram que essa versatilidade em se obter óleos vegetais é devido aos óleos terem ésteres formados por glicerinas, como também ácidos graxos (Tabela 2), onde se encontram átomos de carbono e suas ligações duplas, com isso os óleos vegetais possibilitam também a produção de novos polímeros biodegradáveis, não voláteis e fácil de serem modificados (CHAUKE et al. 2019).

**Tabela 2:** Ácidos graxos dos óleos vegetais

| Ácidos Graxos | Fórmula Estrutural                                                                                       |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Caprílico     | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$                                                         |
| Palmítico     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$                                                               |
| Esteárico     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$                                                       |
| Oléico        | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                            |
| Linoléico     | $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$         |
| Linolênico    | $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$                            |
| Ricínoléico   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |

Os óleos vegetais provenientes de sementes como da soja, canola e mamona, possuem como base em suas moléculas os triglicerídeos, onde possuem três grupos hidroxilas ligados à mesma quantidade de cadeia de ácidos graxos a partir da ligação éster (Tabela 2), com isso se tornou possível o desenvolvimento de vários tipos de polímeros derivados de oleaginosas (MEIER et al. apud GHASEMLOU et al. 2019), como poliésteres e poliuretanos.

Todavia, por necessitarem de tempos mais longos de secagem, algumas reações nos seus grupos funcionais são necessárias, para que se obtenham melhores propriedades mecânicas e resistências adequadas (ALAM et al. 2014), principalmente para polímeros, como resina epóxi, tornando a existência de um óleo estruturalmente versátil e que não necessita de reações paralelas, como o isolamento de ácido graxo, um material promissor para o processo de epoxidação, indicando assim, o óleo de mamona.

### 2.2.1 Óleo de Mamona

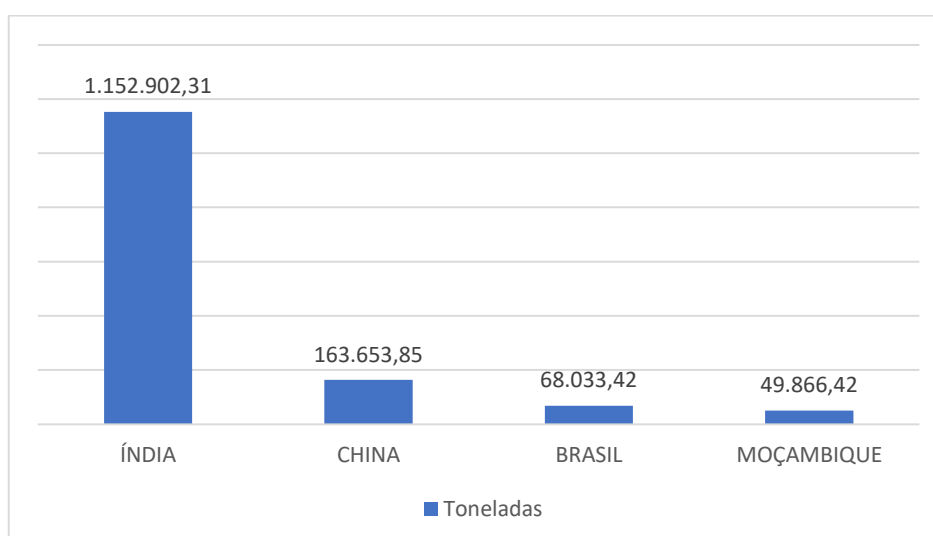
Altamente conhecido na indústria química, o óleo da mamona se apresenta como um material de extrema importância, e de grande valor, chegando a USD 1.910 por toneladas (FERNANDES, 2022). Para a indústria, desde no segmento dos cosméticos (RIZZI et al. 2010), até nos estudos para a sua utilização na fabricação de

biodiesel (CHAUKE et al. 2019). Chamado de commodity promissor, o óleo da mamona caminha para ser utilizado em diferentes segmentos nos próximos anos como em tintas para impressão, revestimentos, e óleos capilares (CHAKRABORTY et al. 2020). Para que isso ocorra, é de fundamental importância que se tenha pesquisa científica para melhorar, não apenas as propriedades, como também formas de processamento adequadas para obter o maior rendimento possível deste óleo (PATEL et al. 2016).

A partir da semente de mamona, se fabrica o conhecido óleo de rícino, muito utilizado como produto farmacêutico, porém, também a partir das suas sementes, é possível se fabricar o óleo da mamona, que além de outras funções, o mesmo é muito utilizado em lubrificantes de motores. No processo de fabricação do óleo, se tem como consequência a produção da chamada torta, que se torna um subproduto utilizado em adubos (MALISZEWSKI, 2020).

A Índia se encontra como o maior exportador mundial do óleo de mamona (Gráfico 1), em seguida, outros países como a China, e o próprio Brasil também são produtores conhecidos (OGUNNIYI, 2005), isso ocorre, principalmente, devido às condições climáticas necessárias para o plantio satisfatório da mamona, com isso, dentro do Brasil, a Região Nordeste também se destaca como um território de extrema importância para a produção da mamona e seus derivados (CONAB, 2020).

**Gráfico 1:** Produção de semente de mamona: 10 maiores produtores.



Fonte: Adaptado de Food and Agriculture Organization of the United Nations (2021)

Em 2016, a Índia obteve 90% das exportações do óleo da mamona, e os Estados Unidos, União Européia e a China são os maiores importadores, com 84% de óleo de mamona importado (PATEL et al. 2016). No Brasil, a região nordeste é a que mais obteve o domínio da plantação de mamona no período de 2020/21 tendo como destaque o estado da Bahia, onde a perspectiva para os últimos anos correspondia, em média, à produção de 34,2 mil toneladas (CONAB, 2020).

As sementes da mamona produzem um óleo viscoso, não volátil, não secante e que possui cor amarelada (Tabela 3) (PATEL et al. 2016). A partir da semente da planta da mamona, se pode extrair até 50% de óleo, onde encontra-se uma grande quantidade de ácido ricinoléico em sua composição, como também a presença de grupos funcionais de hidroxila e carboxila, o que acaba levando o óleo de mamona a ser especial e único (AHMAD et al. 2020). Esse alto teor de óleo em suas sementes, se dá pelas condições climáticas de cultivo, onde as temperaturas altas, ou seja, onde ocorrem chuvas tropicais de verão, com temperaturas que variam entre 20° a 25° C, proporcionam as sementes da mamona, crescimento e qualidade satisfatórios (PATEL et al. 2016).

**Tabela 3:** Propriedades físicas do óleo de mamona

| <b>Propriedades Físicas</b>   |         |
|-------------------------------|---------|
| Viscosidade (cSt)             | 889.3   |
| Densidade (g/ml)              | 0.959   |
| Condutividade Térmica (W/m°C) | 4.727   |
| Calor Específico (kJ/kg/K)    | 0.089   |
| Ponto de Inflamação (°C)      | 147     |
| Ponto de Fluidez (°C)         | 2.7     |
| Ponto de Fusão (°C)           | -2 a -5 |
| Índice de Refração            | 1.480   |

Fonte: PATEL et al. (2016)

Segundo Ogunniyi (2005), o óleo de rícino, extraído das sementes da mamona, possui algumas diferenças físicas e químicas que mudam de acordo com o método

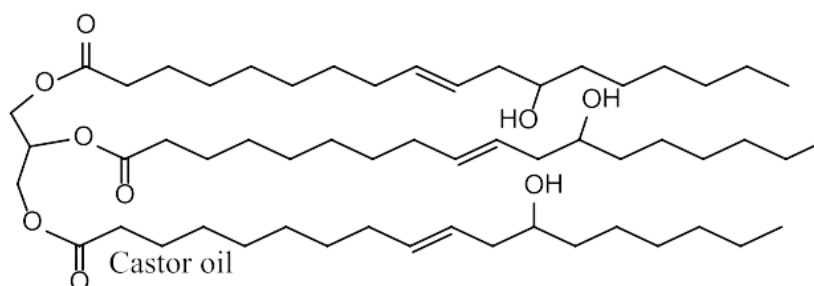
de extração, assim como outros tipos de óleos vegetais. Esse óleo, quando passa pelo processo de prensagem a frio, possui como consequência, baixos níveis de ácido e de iodo (Tabela 4), mas por outro lado seu valor de saponificação aumenta razoavelmente se comparado ao processo de extração por solvente (OGUNNIYI, 2005).

**Tabela 4:** Características dos graus de óleo de mamona

| Propriedades           | Óleo Prensado à Frio | Extração do óleo por Solvente | Óleo Desidratado |
|------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|
| Gravidade Específica   | 0.961-0.963          | 0.957-0.963                   | 0.926-0.937      |
| Valor Ácido            | 3                    | 10                            | 6                |
| Valor de Iodo (Wij)    | 82-88                | 80-88                         | 125-145          |
| Valor de Saponificação | 179-185              | 177-182                       | 185-188          |

Fonte: OGUNNIYI (2005)

A presença do óleo de rícino, é um dos principais fatores pelos quais o óleo da mamona possui a versatilidade de aplicações em várias áreas da indústria (AHMAD et al. 2020), ou seja, o óleo de mamona se tornou um material valioso, principalmente para a indústria química, por causa da grande presença de rícino em sua composição, como também por não ser um óleo comestível (OGUNNIYI, 2020), onde não proporciona uma competitividade com a indústria alimentícia. Além disso, segundo Ahmad et al. (2020), a presença de três grupos funcionais existentes na estrutura do óleo de mamona (Figura 4) promove a sua flexibilidade, são eles: o grupo carboxila, hidroxila e a dupla ligação.



**Figura 3:** Estrutura do óleo de mamona.

Fonte: CHAUKE et al. (2019)

Como pode ser observado em sua estrutura, o óleo da mamona é uma fonte de ácido graxo hidroxilado que possui 18 carbonos com ligação dupla (GROSHEA COMPANY, 2000). Com isso, o óleo presente nas sementes da mamona é, segundo Dave et al. (2017), o único poliol de origem natural que possui grupo hidroxila.

Os três grupos funcionais presentes na estrutura do óleo de mamona possibilitam a sua flexibilidade em modificações químicas em mecanismos de desidratação e polimerização (NEKHAVHAMBE et al. 2019; CAN et al. 2006). Um desses grupos, a hidroxila, possui um papel de importância relacionado ao processo de semi-secagem do óleo, tornando-o acetilado ou alcoxilado (AHMAD et al. 2020), com isso, esse processo de não secagem do óleo de mamona é atribuído principalmente a suas únicas ligações duplas presentes em cada cadeia de ácido graxo (OGUNNIYI, 2005). Ainda se tratando dos grupos hidroxilas, a reatividade que existe na sua posição na molécula, permite a divisão da mesma, por meio de uma temperatura extrema de pirólise (AHMAD et al. 2020). Além disso, o óleo de mamona começa a se desintegrar em temperaturas acima de 150 °C, e essa sensibilidade também pode resultar, aos grupos hidroxilas, uma desidratação (PATEL et al. 2016).

O grupo hidroxila, também presente na estrutura do óleo de mamona, relaciona-se, de acordo com Ahmad et al. (2020), com a capacidade das reações químicas que ocorrem, permitindo assim, o processo de modificação desse óleo. Também encontra-se como elemento importante da composição do óleo de mamona, o grupo carboxila, o qual permite a ampliação do limite de esterificação, onde a insaturação presente na estrutura pode sofrer ajustes a partir do processo de hidrogenação, reticulação e epoxidação (AHMAD et al. 2020).

Como visto neste tópico, por apresentar uma única dupla ligação em cada cadeia dos seus ácidos graxos, o óleo da mamona possui uma classificação de óleo não secante. Porém para atingir níveis que levam o material ao estado de semi secante a secante, se faz necessário passar o material pelo processo de desidratação, o qual é utilizado para ser aplicado em tintas e vernizes (OGUNNIYI, 2005).

Com isso, ainda de acordo com Ogunniyi (2005), o processo de desidratação, onde se leva em consideração as condições no processo, tanto o grupo hidroxila, quanto um átomo de carbono que se apresenta na posição C11 e C13 em determinada quantidade de ácido ricinoléico, ocorre a retirada da água da molécula do óleo,

adquirindo como resultado dois tipos de ácidos que possuem ligações duplas (OGUNNIYI, 2005).

De acordo com Patel et al. (2016), o óleo de mamona possui ácidos graxos importantes em sua estrutura, dentre eles o ricinoléico, um ácido graxo constituído de um grupo hidroxila, considerado um polímero biodegradável, tornando assim a utilização do óleo de mamona na preparação de polímeros como poliésteres adequada devido sua característica bifuncional e monofuncional do grupo de ácido carboxílico presente em sua estrutura.

Dessa forma, o óleo de mamona não é apenas compatível para a produção de resina de base biológica, mas também tem o poder de plastificar vários tipos de resinas, como bisfenol A e poliéster (GROSHEA COMPANY, 2000; ROSU et al. 2015; SATHISKUMAR et al. 2011), se mostrando um importante recurso renovável, que possui um vasto conteúdo na literatura, possibilitando ser substituto em produções industriais, onde atualmente os óleos alimentares estão sendo utilizados, como em mecanismos de bisfenol A e óleo de soja em compósitos com fibras de carbono (OGUNNIYI, 2005; FERNANDES et al. 2017).

#### 2.2.1.1 Óleo de mamona e a produção de novos plásticos

A presença de ligações duplas e de grupos hidroxila nos triacilgliceróis do óleo de mamona, especificamente no ácido ricinoleico, possibilitam a formação de polímeros como poliuretanos (MOSIEWICKI et al. 2009), poliésteres (SATHISKUMAR et al. 2011), poliamidas (HE et al. 2022) e epóxi (SINADINOVIC-FISER et al. 2012), promovidos através da resistência e flexibilidade da cadeia longa do ácido ricinoleico (NARINE et al. 2005).

Pelo óleo de mamona ser um poliol natural (NEKHAVHAMBE et al. 2019), a principal classe dos polímeros desenvolvidas a partir dele são os poliuretanos (CHAKRABORTY et al. 2020), onde geralmente são desenvolvidos a partir de poliols com poliisocianatos (WANG et al. 2008). Valero et al. (2009) obtiveram filme de poliuretano com resistência química, introduzindo poliol do óleo de mamona em

excesso na estrutura do filme, aumentando assim o teor de hidroxila, e permitindo o melhoramento de sua resistência.

Assim como poliuretanos, o óleo de mamona pode ser utilizado em sistemas com misturas de resina poliéster e óleo de mamona (LIU et al. 2014), ou em sua totalidade para o desenvolvimento de resina poliéster com biocompatibilidade (NEKHAVHAMBE et al. 2019), como no estudo de Sathiskumar et al. (2011) onde o óleo de mamona, promoveu poliésteres termofixos, com característica de degradação rápida para a área médica, desenvolvido a partir de um sistema de polimerização sem catalisador, com os monômeros de ácido sebácico, ácido cítrico e d-manitol, assim como condensação por fusão, resultando em poliésteres macios e flexíveis.

A partir do ácido sebácico presente na estrutura do óleo de mamona, também é possível desenvolver poliamidas (SINGH et al. 2023) para aplicações em eletrônicos e transportes, afim de adquirir resistência mecânica (NEKHAVHAMBE et al. 2019; NEGRELL et al. 2016). O PA1010, principal poliamida de base biológica, possui propriedades de flexibilidade e resistência térmica, muitas vezes superiores a poliamida derivada do petróleo (QUILES-CARRILLO et al. 2017), assim, estudos como o de Singh et al. (2023) que desenvolveram filmes de poliamida PA1010 a partir da policondensação com sal de náilon derivado de monômeros do óleo de mamona, resultam em aplicações de embalagens para indústria de alimentos.

Nesse contexto, óleo de mamona também permite a ocorrência do processo de epoxidação, sem necessitar o isolamento prévio de seus grupos funcionais, devido a existência do ácido ricinoleico como ácido graxo predominante, o qual contém dupla ligação e hidroxila, que promovem a versatilidade do óleo de mamona, indicando seu grande potencial para desenvolver polímeros de base biológica de acordo com as modificações em sua estrutura.

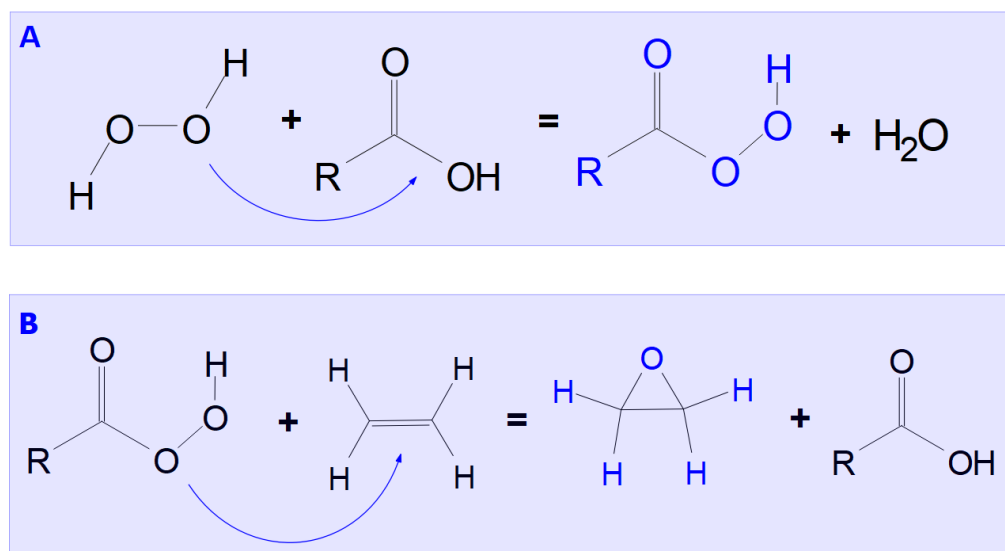
### 2.3 Epoxidação do óleo de mamona

Resinas epóxi são polímeros termoendurecíveis que possuem resistência química e propriedades mecânicas singulares, como resistência ao calor e baixa retração (CHAKRABORTY et al. 2020; ZHU et al. 2023). As resinas são polímeros reticulados utilizados principalmente na indústria de adesivos, revestimentos e

embalagens, porém sua natureza química, torna a resina epóxi um polímero não biodegradável e caro, devido ao uso de quantidades elevadas para adquirir propriedades como rigidez (NAIK et al. 2022; SAHOO et al. 2018).

Nesse contexto, o óleo de mamona torna-se uma solução sustentável na produção de resinas epóxi de base biológica, pois não apresenta concorrência direta com a indústria alimentícia, como o óleo de soja (ZHANG et al. 2018), e linhaça (MAHENDRAN et al. 2012) utilizados para epoxidações. Além disso, seu baixo custo, natureza ecológica e facilidade de epoxidação, a partir da funcionalidade das suas ligações insaturadas e grupo hidroxila, torna-o capaz de passar por modificações químicas, como, por exemplo, o enxerto do anel oxirano na cadeia do óleo, derivado do processo de epoxidação (NAIK et al. 2022; SAHOO et al. 2018; CHAKRABORTY et al. 2020).

O processo de epoxidação do óleo de mamona se caracteriza pela conversão da dupla ligação presente no ácido ricinoleico em anel oxirano através do mecanismo de formação do perácido, formado in situ através da doação do oxigênio pelo peróxido de hidrogênio, transportado por um ácido carboxílico (Figura 4), sendo considerado ácido como acético (peracético) e fórmico (perfórmico) (CHAUKE et al. 2019).



**Figura 4:** (A) Mecanismo de formação in situ do perácido; (B) Mecanismo de conversão da insaturação pelo perácido formado in situ.

Fu et al. (2020) realizaram a epoxidação do éter glicidílico do óleo de mamona utilizando o peróxido de hidrogênio e ácido acético para formação do peracético, o

qual retirou a ligação insaturada e transportou o oxigênio do ácido carboxílico, utilizando-se da resina de troca iônica Amberlite IR-120 para catalisar a síntese e transformar o oxigênio transportado em anel oxirano, afim de incorporar o epóxi do óleo de mamona ao bisfenol A. Os autores identificaram, que a interação da resina epóxi de óleo de mamona com o bisfenol A, promove resistência a tração e ao impacto, além da resistência a altas temperaturas. Todavia indicaram a redução da temperatura de transição vítrea para o epóxi do óleo de mamona.

Maity et al. (2023) utilizaram como transportador da molécula de oxigênio, o ácido perfórmico, gerado da interação do peróxido de hidrogênio e ácido fórmico na fase orgânica, assim, dentro do sistema orgânico, o ácido perfórmico juntamente com uma resina de troca iônica, realizaram a epoxidação do óleo de mamona desidratado. A partir do processo de cura por anidrido, os autores conseguiram, utilizar a resina epóxi derivada do óleo de mamona em um nanocompósito combinado com nanopartículas de óxido de zinco/GPTMS, obtendo assim um revestimento com resistência a corrosão em materiais metálicos, como também seu melhoramento térmico.

Para que o processo de conversão da ligação  $C=C$  em anel oxirano ocorra em um sistema com menor intensidade de energia dentro do ambiente bifásico com perácido e óleo vegetal, as rotas de epoxidações (CHAUKE et al. 2019). Maity et al. (2023) e Fu et al. (2020), utilizam-se de catalisadores ácidos, como a Amberlite IR-120, resina de troca iônica insolúvel em água que hidrata e retém a água derivada do perácido, favorecendo o ambiente de troca de ligações dentro do sistema (FREITES AGUILERA et al. 2021). Todavia por necessitarem de neutralização e remoção do produto final, pesquisas apontam substituições, como enzimas, para rotas de epoxidações mais limpas.

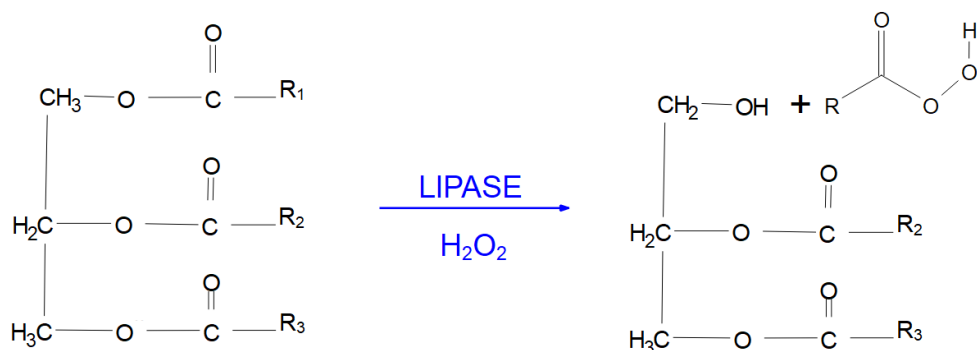
### 2.3.1 Epoxidação Quimioenzimática

As enzimas possuem a capacidade de sintetizar o perácido por meio da interação do peróxido de hidrogênio e ácido carboxílico presente no óleo vegetal, evitando o uso do ácido acético ou fórmico, possibilitando a epoxidação

quimioenzimática (HILKER et al. 2001). A classe de enzimas mais utilizadas em biocatálises é a lipase (NOVOZYMES, 2016), a qual possibilita reações com seletividade enantiomérica. Klaas et al. (1996) em um sistema de epoxidação com óleo de linhaça, peróxido de hidrogênio e enzima lipase Novozym 435 como catalisador, obtiveram resultados de 88% de seletividade e 91% de conversão.

Novozym 435 é a enzima lipase B de *Candida antarctica* (CALB) imobilizada por resina polimérica acrílica macroporosa (CABRERA et al. 2009), tornando-se o catalisador enzimático mais utilizado em processos de epoxidação de óleos vegetais (ORTIZ et al. 2019), sendo estável dentro do sistema reacional, devido sua imobilização (ARANA-PEÑA et al. 2018; ANDERSON et al. 1998; KIRK et al. 2002) que permite a sua adsorção em superfícies hidrofóbicas (MILCHERT et al. 2015), elevando rendimentos de epóxido (HILKER et al. 2001), assim como comprovado por Vlcek et al. (2006) que em uma rota enzimática do óleo de soja com a Novozym 435, obtiveram 90% de conversão das ligações C=C.

Para que a enzima lipase mantenha sua estabilidade no contato com solventes utilizados no sistema de epoxidação, como o tolueno utilizado em rotas enzimáticas, é fundamental sua imobilização, para garantir propriedades de seletividade e especificidade em sínteses de baixa pressão e temperatura, todavia a interação da enzima lipase imobilizada com solventes e altas temperaturas, pode causar produtos indesejados como ácidos graxos livres e di- ou monoglicerídeos (Figura 5) que favorecem a liberação da enzima ocasionando sua inatividade (ORTIZ et al. 2019; RUEDA et al. 2015).



**Figura 5:** Formação de um subproduto colateral da interação da lipase com perácido na epoxidação quimioenzimática.

Klaas et al. (1996) ao analisarem uma epoxidação enzimática com óleo de canola, Novozym 435 e tolueno como solvente orgânico, identificaram que o teor de ácidos graxos livres derivados do processo de epoxidação, foi menor que 5%, sendo levado em consideração a utilização da solução de  $\text{NaHCO}_3$  utilizada para remover subprodutos decorrentes do uso da enzima. Contudo, autores como Ortiz et al. (2019) afirmam que se a enzima já possui a seletividade adequada, o processo de imobilização torna difícil manter essa propriedade. Assim pode-se considerar algumas variáveis como solvente, temperatura e o tipo de ácido graxo utilizado na epoxidação quimioenzimática, para que a enzima seja um catalisador adequado.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

A partir do estudo de epoxidação enzimática e sintética do óleo de mamona, se deseja chegar a melhor rota de conversão, de um óleo não alimentício, em epóxi, a partir da melhor síntese que seja ambientalmente correta e eficaz para a utilização do mesmo como polímero biodegradável, reduzindo processos, reagentes e subprodutos.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Epoxidar o óleo de mamona pelas vias sintéticas e enzimáticas;
- Analisar os subprodutos decorrentes da reação principal de epoxidação (reação sintética), para promover a possibilidade de redução/reutilização dos mesmos;
- Modificar a reação sintética, a partir da utilização de enzimas para promover uma reação de bioepoxidação;
- Fazer um comparativo entre os resultados obtidos com a reação sintética e a epoxidação com biocatalisador, através de análises de ressonância magnética nuclear e espectroscopia do infravermelho;

- Analisar o comportamento térmico dos respectivos sistemas de epoxidação através das análises de termoanalíticas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O óleo de mamona foi adquirido na empresa Sinergia Científica. Ácido acético glacial (100%), enzimas Lipase de *Candida Antarctica* (CALB) e com imobilização acrílica (Novozym 435), assim como a resina de troca iônica Amberlite IRC120H (620-830  $\mu\text{m}$ ) foram da Sigma Aldrick. O peróxido de hidrogênio (35%) da Casa do Laboratório, tolueno (99,8%) da Honeywell, sulfato de sódio anidro da Êxodo Científica e ácido fórmico (85%), éter etílico (98%) e benzeno (100%) da Dinâmica Química.

### 4.2 Métodos Experimentais

#### 4.2.1 Epoxidação sintética

Para a realização da epoxidação sintética do óleo de mamona, foram utilizados os métodos modificados dos autores Sinadinovic-Fiser et al. (2012) e Saremi et al. (2012), com tempo de reação de 24 horas usando um balão de fundo redondo de duas bocas acoplado ao funil de adição e condensador de refluxo, sob aquecimento em banho-maria a 50 °C, agitação magnética a 240 rpm.

Para a reação sintética com Amberlite, foram adotadas proporções reduzidas, da metodologia proposta por SINADINOVIĆ-FIŠER (2012). Assim foram homogeneizadas 25 g de óleo, 28,5 mL de benzeno, 22,5 mL de ácido acético, 17,5 mL de peróxido de hidrogênio e 1,25 g (5% em peso) de resina de troca iônica Amberlite IRC120H. Para a reação sem a resina, foram utilizadas as mesmas quantidades de óleo de mamona e peróxido de hidrogênio, na presença de 8 mL de ácido fórmico, sem a presença do benzeno e ácido acético.

Em ambas as reações, os componentes iniciais foram homogeneizados por agitação magnética à temperatura de 50 °C, onde o tempo zero foi contabilizado a partir da adição gota a gota do peróxido de hidrogênio. Ao término das reações, a fase orgânica foi extraída com éter etílico, lavada com água destilada para a retirada dos resíduos ácidos e secada com sulfato de sódio anidro.

#### 4.2.2 Epoxidação enzimática

Para investigar as reações enzimáticas em sistema com óleo de mamona, foi utilizada a enzima lipase com imobilização acrílica (Novozym 435) e a lipase sem imobilização acrílica (*Candida Antarctica*). Para a realização das reações foram utilizados métodos modificados dos autores Zhang et al. (2018) e Vlček et al. (2006).

Reações enzimáticas com um tempo de 24 horas foram realizadas em um balão de fundo redondo, de duas bocas, onde foram acoplados um condensador de refluxo e um funil de adição, em banho-maria com temperatura de 110 °C, a 200 rpm de agitação magnética, utilizando-se 4 g de óleo de mamona e 10% (0,4 g) de Novozym 435 para a reação com imobilização acrílica, estabelecendo o tempo zero a partir da adição gota a gota de 2,33 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Para a reação sem imobilização acrílica foram usados 5 g de óleo e 10% (0,5 g) de enzima lipase CALB, 6 mL de tolueno, e adição de 2,33 mL de peróxido de hidrogênio 30%, a uma temperatura de 50 °C. Depois de finalizada a reação, foi resfriada e filtrada a vácuo, separando a enzima da mistura reacional, sendo esta lavada com tolueno para reutilização. Em seguida, adicionada água destilada a mistura reacional, transferida para um funil de separação, onde a fase orgânica separada foi secada com sulfato de sódio anidro.

As reações enzimáticas de 6 horas, com enzima sem imobilização acrílica, partiram do mesmo princípio, onde foram realizadas em um balão de fundo redondo de duas bocas, acoplado a um condensador de refluxo e funil de adição, em banho-maria a 50 °C, com agitação magnética a 200 rpm, usando 5 g de óleo de mamona, 4% em peso (0,2 g) de enzima lipase de *Candida Antarctica*, e 2,33 mL de peróxido de hidrogênio, além de 6 mL de tolueno que foi utilizado no sistema reacional apenas

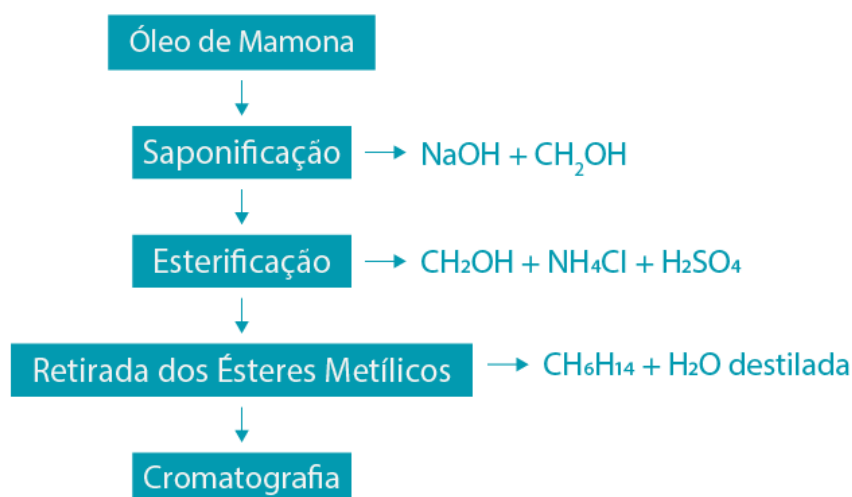
para uma reação de 6 horas. Ao final, as reações foram filtradas a vácuo, para remoção da enzima, a qual foi lavada com tolueno para posterior utilização. Com isso, a reação foi estabilizada com água destilada, separando a fase orgânica para secagem com sulfato de sódio.

### 4.3 Caracterização das amostras

#### 4.3.1 Cromatografia do óleo de mamona

Cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para analisar e confirmar a identidade de óleos. Contudo se faz necessário um tratamento prévio onde os ácidos graxos são convertidos a ésteres metílicos.

Para este trabalho, se fez uso do método de Hartman e Lago otimizado por Antoniassi et al. (2018) para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de mamona, o esquema operacional – reacional empregado está mostrado na Figura 6. Foram utilizados 0,1 g de óleo, 1,5 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 M, 4,5 mL de reagente esterificante (7,5 mL Metanol + 8 g de Cloreto de Amônia + 12 mL de Ácido Sulfúrico), 12 mL de Hexano e 10 mL de água destilada.



**Figura 6:** Esquema da reação de retirada dos ésteres metílicos.

Em um tubo falcon de 15 mL, com 0,1 g do óleo de mamona, foi inserido juntamente com 1,5 mL da solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 M e levado ao banho-maria em uma chapa aquecedora por 5 minutos à 60 °C. Após esse tempo, houve a retirada do tubo e utilizou-se agitação manual por 15 segundos. Em seguida, retornou ao banho-maria, pelo mesmo tempo e temperatura, onde esse processo foi realizado por pelo menos duas vezes, até alcançar a saponificação do óleo. Após as etapas de aquecimento em banho-maria, foram adicionados à mistura (tubo falcon) 4,5 mL do reagente esterificante, seguido do aquecimento em banho-maria, agitação manual, até a esterificação completa. Após este período, adicionou-se 10 mL de Hexano, agitando por 30 segundos, em seguida foi adicionado 10 mL de água destilada, com agitação, separação das fases, retirada do sobrenadante, filtração e análise cromatográfica.

A análise de GCMS (Gas Chromatograph Mass Spectrometer) foi realizada no equipamento QP2010 Ultra, da marca Shimadzu, onde as temperaturas da fonte de íons operado e de interface foram de 200 °C e 230 °C, respectivamente, e tempo de retirada do solvente em 1,5 minutos. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 com 30m de comprimento, 0,25um de espessura e diâmetro de 0,25mm, com temperatura de forno e injeção a 90 °C e 230 °C, respectivamente. No modo de controle de fluxo utilizou-se pressão de 128,9 kPa, com um total de fluxo de 187,2 mL/min, com fluxo de coluna por 1,82 mL/min com velocidade linear de 50 cm/seg e fluxo de purga de 3,0 mL/min.

#### 4.3.2 Análise química por RMN $^1\text{H}$

Para a análise de RMN  $^1\text{H}$ , foram utilizadas 30 mg de amostra para 0,6 mL do solvente Clorofórmio-d. As análises foram realizadas em um Espectrômetro Varian Mercury 500 (Califórnia, EUA), operando a 500 MHz para RMN ( $^1\text{H}$ ), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA), sendo possível a análise dos resultados através do software MestreNova.

#### 4.3.3 Análise química por FTIR

Amostras do óleo de mamona e das reações de epoxidação foram preparadas sem nenhum tipo de solvente, para uma análise de FTIR, onde os ensaios ocorreram em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21 (Tóquio, Japão), o qual se fez uso do acessório de reflectância total atenuada (vem do termo em inglês, ATR) acoplado, utilizando como condições de análise a região de 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ; Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ ; Nº acumulações: 20; Modo: transmitância, utilizando para análise dos espectros o software SigmaPlot.

Os valores de transmitância foram convertidos em absorbância através da lei de Beer-Lambert modificada pelos autores Hardesty et al. 2012 conforme a equação 1, para utilização no software Excel

$$ua = -\log \%T \quad \textbf{Equação 1: Absorbância}$$

Onde u.a. é a unidade de absorbância, -log o logaritmo natural e %T a porcentagem de transmitância da onda.

#### 4.3.4 Análise quantitativa por RMN

A análise quantitativa das reações de epoxidação, foram realizadas através de metodologias modificadas dos autores Farias et al. 2010 e Hernandez et al. 2017, partindo do fator de normalização (equação 2) retirada da área relativa dos hidrogênios dos grupos metilênicos do glicerol, foi possível calcular o número inicial e final de duplas ligações (equação 3), como também as taxas de conversão (equação 4), epoxidação (equação 5) e seletividade (equação 6). Dessa forma, também foi possível calcular o peso molecular médio (M) do óleo puro e de suas reações (equação 7).

$$NF = \frac{B}{4} \quad \text{Equação 2: Fator de normalização}$$

$$ND = \frac{I - NF}{2NF} \quad \text{Equação 3: Número de ligações duplas}$$

$$\text{Conversão (\%)} = \left[ \frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \right] \times 100 \quad \text{Equação 4: Conversão de ligações duplas}$$

$$\text{Epoxidação (\%)} = \left[ \frac{\frac{C}{2}}{NF \cdot ND_i} \right] \times 100 \quad \text{Equação 5: Epoxidação}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left[ \frac{\text{Epoxidação (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 6: Seletividade}$$

$$M = \frac{G}{3NF} + \frac{C+D+F+H}{2NF} + \frac{I - NF}{2NF} + 173,1 \quad \text{Equação 7: Peso molecular médio}$$

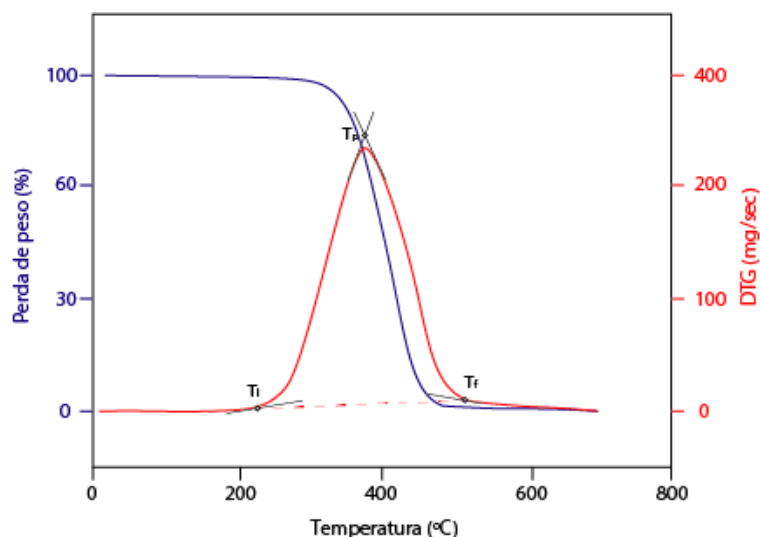
Onde NF é o fator de normalização, B é área de sinal dos hidrogênios do grupo glicerol, ND o número de duplas ligações, I é a área dos sinais da insaturação, C a área referente ao epóxi (no RMN das reações), G é a área dos hidrogênios metil do triglicerídeo, e C, D, F e H são as áreas dos hidrogênios metil do óleo puro e 173,1 sendo o peso do triglicerídeo.

#### 4.3.5 Análises Termoanalítica (TGA/FTIR)

A degradação térmica das reações de epoxidações sintéticas e enzimáticas foi analisada através da TGA, utilizando intervalos de temperatura de 30-800°C com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min e massas que variam de 4 a 7mg. O equipamento de análise térmica utilizado foi STA 7300 (Hitachi-Japão), sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo de gás de 20 mL/min. A saída do TGA foi acoplada com

um espectrômetro TGA-IR Invenio S (Bruker-Germany), através de uma interface que consiste em uma célula de gás aquecida até 150 °C.

A determinação das temperaturas iniciais ( $T_i$ ), finais ( $T_f$ ) e de pico ( $T_p$ ) foi realizada manualmente a partir dos pontos de intersecção das tangentes (Figura 7).



**Figura 7:** Plotagem fictícia para ilustrar o levantamento das temperaturas iniciais ( $T_i$ ), finais ( $T_f$ ) e de pico ( $T_p$ ) das curvas de TGA dos compostos epóxi.

Os espectros de FTIR dos gases capturados pela análise térmica foram obtidos através de 32 varreduras com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , com intervalo de comprimento de onda de  $650\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ . Os dados de TGA-IR foram tratados utilizando o software SigmaPlot e OPUS utilizado para a identificação dos perfis de intensidade de absorbância em toda extensão das faixas espectrais referentes ao total dos gases evoluídos.

#### 4.3.6 Cinética de degradação térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para calcular a cinética de degradação térmica de polímeros, chegando a valores importantes para o processo de conversão dos reagentes em produtos, como a energia de ativação da degradação

( $E_{ad}$ ). Para conhecer esses valores foi calculado o grau de conversão ( $\alpha$ ), determinado através da relação de massas, presente na Equação (8).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_f} \quad \textbf{Equação 8: Grau de conversão.}$$

Onde,  $m_0$  é a massa inicial,  $m$  a massa determinada através do tempo ou temperatura, e  $m_f$  a massa final da análise TGA.

O aumento de concentração do produto e/ou diminuição de reagentes, determina a velocidade da reação no sistema, expressa pela Equação (9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \textbf{Equação 9: Taxa fundamental de um processo.}$$

Onde,  $\alpha$  é a perda de massa em função do tempo ( $t$ ) ou temperatura ( $T$ ),  $k(T)$  é uma função expressa pela equação de Arrhenius que depende da temperatura, e  $f(\alpha)$  é o modelo da reação. A relação da constante de reação e a temperatura é expressa pela Equação (10) de Arrhenius (ASIMAKIDOU et al. 2022):

$$k = A \cdot \exp \left( \frac{-E_{ad}}{RT} \right) \quad \textbf{Equação 10: Equação de Arrhenius.}$$

Onde,  $A$  é o fator de frequência de colisões moleculares,  $E_{ad}$  é a energia de ativação da degradação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

Assim, temos a Equação (11) cinética principal:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \cdot f(\alpha) \cdot \exp \left( \frac{-E_{ad}}{RT} \right) \quad \textbf{Equação 11: Cinética principal.}$$

Para determinar a energia de ativação da degradação das epoxidações, métodos isoconvencionais de modelo livre foram escolhidos para assumirem a função

da conversão  $f(\alpha)$  da Equação (11), pois não se modificam na variação das taxas de aquecimento utilizadas para o estudo de degradação (5, 10, 15 e 20°C/min), onde com auxílio do software NETZSCH Kinetics Neo Trial, foi possível escolher três modelos a partir da melhor relação linear, geralmente valores acima de 0,99 (EBRAHIMI-KAHRIZSANGI et al. 2008), os quais foram Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin.

No modelo de Friedman, necessita-se de diferenciação numérica das curvas experimentais ( $\alpha$ ) em função da temperatura (T) em dados retirados da TGA, assim a Equação (12) é utilizada para o devido modelo.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{ad}}{RT} \quad \text{Equação 12: Modelo de Friedman.}$$

Onde,  $da/dt$  é a taxa de aquecimento, T temperatura absoluta e R a constante universal dos gases (8,314 kJ/mol) (BARRETO et al. 2023), A (frequência exponencial),  $E_{ad}$  (energia de ativação da degradação) e  $f(\alpha)$  (modelo cinético) são os parâmetros cinéticos (KREMER et al. 2021).

Para o modelo isoconversional integral Flynn-Wall-Ozawa (FWO), os valores integrais gerados a partir da Equação (11) foram calculados utilizando a aproximação de Doyle (DOYLE, 1961; FLYNN et al. 1966) da Equação (13).

$$\ln(\beta) = 5.3305 + \ln\left(\frac{A(\alpha)}{F(\alpha)}\right) - 1.052 \cdot \frac{E_{ad}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 13: Modelo de Flynn-Wall-Ozawa com aproximação de Doyle.}$$

Onde:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{Equação 14: Modelo isoconversional integral.}$$

Assim:

$$y = b + ax \quad \text{Equação 15: Relação de valores.}$$

Onde,  $y=\ln(\beta)$ ,  $b=5,3305+\ln[A(\alpha)/F(\alpha)]$ ,  $a=1,052 \text{ E/R}$  e  $x=-1/T$  (NETZSCH KINETICS NEO, 2017), sendo  $\beta$  referente as taxas de aquecimento onde  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$  é uma reta cuja inclinação é a variável da conversão ( $\alpha$ ), assim sua inclinação é  $-1.052 \text{ E/R}$  (WAKO et al. 2018).

O modelo isoconversional integral de Vyazovkin utiliza a forma integral da Equação (9) dividindo a taxa de aquecimento ( $\beta$ ), onde  $k$  é calculado através da Equação (10), assim a energia de ativação da degradação ( $E_{ad}$ ) é calculada em valores de  $\alpha$  para os experimentos com diferentes taxas de temperaturas  $T_i$  ( $t$ ) (ASIMAKIDOU et al. 2022), resultando na Equação (16):

$$\Phi(E_{ad}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_{ad}, T_i(t_\alpha)]}{J[E_{ad}, T_j(t_\alpha)]} \quad \textbf{Equação 16: Modelo de Vyazovkin.}$$

Onde:

$$J[E_{ad}, T_i(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_{ad}}{RT_i(t)}\right] dt \quad \textbf{Equação 17: Modelo isoconversional integral.}$$

Com os valores em grau de conversão ( $\alpha$ ) variando de  $\Delta\alpha$  a  $1-\Delta\alpha$ , assim como de  $\Delta\alpha=m-1$  onde  $m$  é referente ao número de integrais.

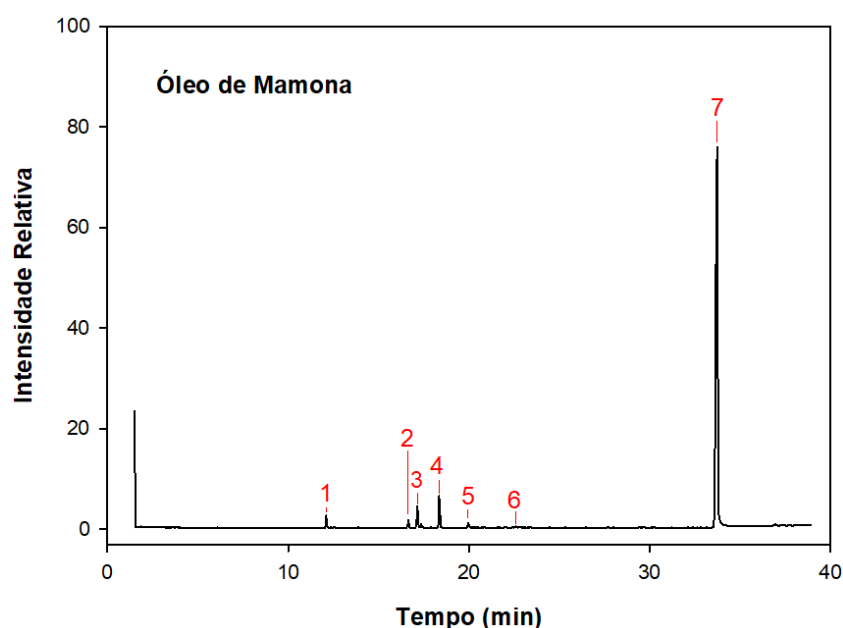
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do óleo de mamona puro

#### 5.1.1 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas

Os dados obtidos pela cromatografia gasosa possibilitaram a confirmação da identidade do óleo utilizado neste trabalho, (Figura 8), que condiz com sua totalidade. A partir disso, foi detectado que o óleo corresponde ao perfil de ácidos graxos citados na literatura. Chauke et al. (2019) reportam a presença do ácido ricinoleico (89.5%),

ácido linoleico (4.2%), ácido oleico (3%), ácido esteárico (1%), ácido palmítico (1%), ácido eicosanóico (0.3%), ácido linolênico (0.3%) e o ácido dihidroxiesteárico (0.7%)<sup>3</sup>.



**Figura 8:** Cromatografia gasosa do óleo de mamona.

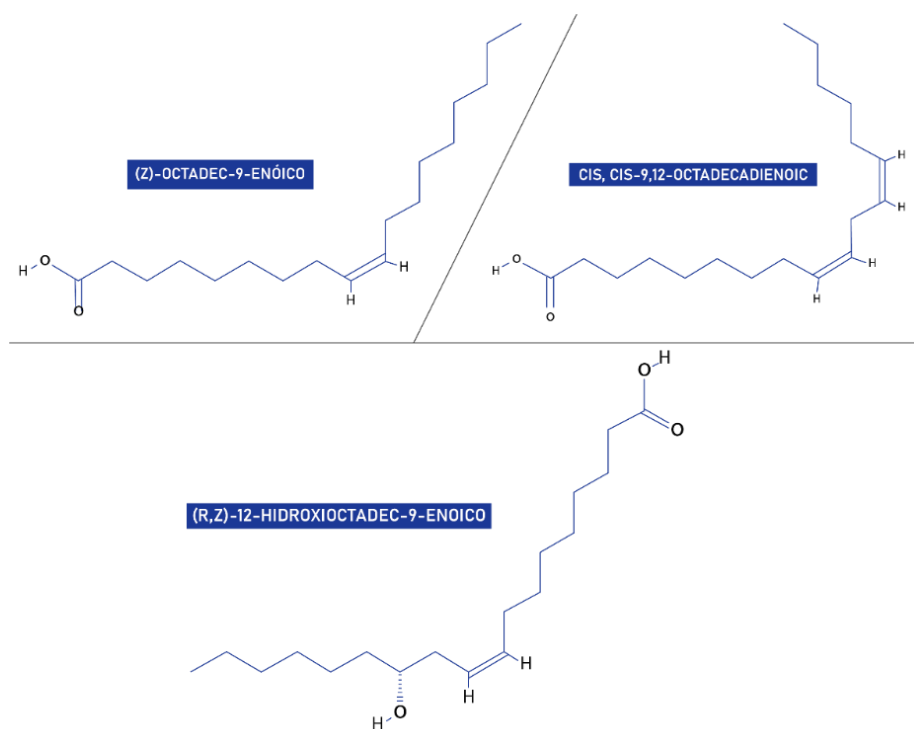
A partir da análise do cromatograma, foram identificados 36 tipos de ácidos graxos presentes no óleo de mamona, onde os principais ácidos detectados no gráfico cromatográfico da Figura 9 foram: palmítico, esteárico, oleico, linoléico, ( $\alpha$ )linolênico, gondóico e ricinoléico. A somatória das suas concentrações (Tabela 5) foi igual a 100% da amostra de ésteres utilizada.

**Tabela 5:** Ácidos graxos presentes no óleo de mamona.

| Sinal | Ácidos Graxos                | Simbologia                | Concentração (%) | Tempo (min) |
|-------|------------------------------|---------------------------|------------------|-------------|
| 1     | Ácido Palmítico              | C16:0                     | 1,34%            | 12,109      |
| 2     | Ácido Esteárico              | C18:0                     | 1,01%            | 16,645      |
| 3     | Ácido Oléico                 | C18:1(9) $\omega$ 9       | 2,99%            | 17,146      |
| 4     | Ácido Linoléico              | C18:2(9,12) $\omega$ 6    | 5,25%            | 18,365      |
| 5     | Ácido ( $\alpha$ )Linolênico | C18:3(9,12,15) $\omega$ 3 | 0,82%            | 19,969      |
| 6     | Ácido Gondóico               | C20:1 $\omega$ 9          | 0,18%            | 22,61       |
| 7     | Ácido Ricinoléico            | C18:1(9) $\omega$ 9       | 88,41%           | 33,736      |

<sup>3</sup> Não foi observada a presença do ácido dihidroxiesteárico no óleo de mamona, por se tratar, segundo a empresa Cayman Chemical, de um produto derivado da oxidação do ácido oleico, ou seja, no processo cromatográfico utilizado no presente trabalho, não houve oxidação do ácido oleico detectado.

A partir das seleções dos principais ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de mamona, foi possível estabelecer três principais ácidos graxos, indicados na Figura 9, de acordo com as porcentagens indicadas anteriormente, assim como da quantidade de insaturações presentes em suas composições, pois para o processo de epoxidação, levando em consideração a importância de entender quantas ligações duplas poderão ser convertidas em anéis oxirano no processo de epoxidação.

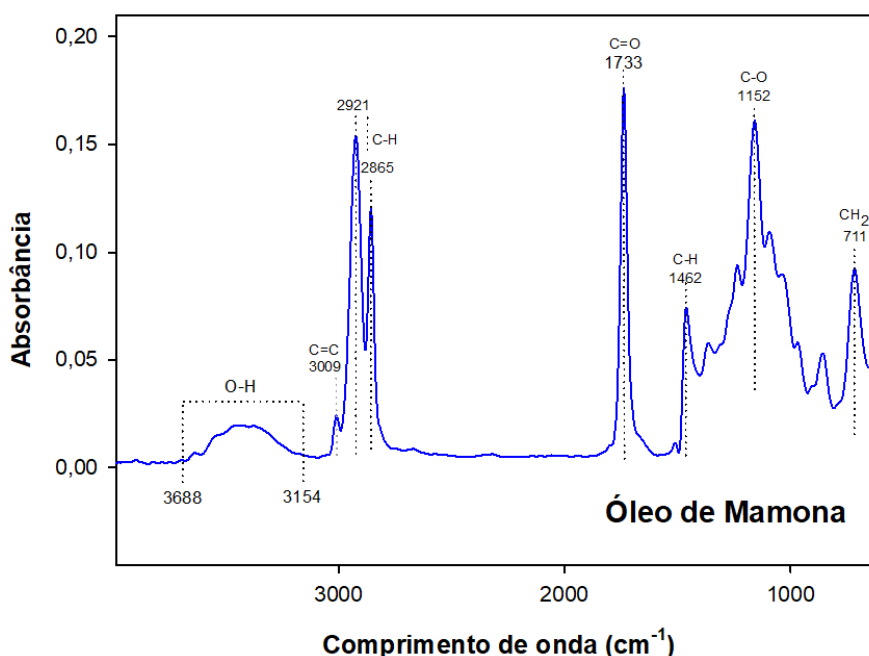


**Figura 9:** Ácidos graxos predominantes da estrutura química do óleo de mamona.

Dessa forma, foi possível considerar que a ligação predominante, e consequentemente mais forte, que deveria sofrer cisão na reação de epoxidação é a do ácido ricinoléico (88,41%), não sendo necessária uma separação de componentes, diferentemente de outros óleos. Além disso, o ácido ricinoléico apresenta uma hidroxila em sua estrutura, o que difere do ácido oleico, sendo possível promover sua retirada para que o óleo de mamona adquira característica semisecante ou secante (CHAUKE et al. 2019).

### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura do óleo de mamona foi identificada a partir de bandas (Figura 10) que foram destacados em estudos como o de Hernandez et al. (2017), onde apresentam bandas características de hidroxila ( $3613\text{--}3116\text{ cm}^{-1}$ ), insaturações ( $3009\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ). A partir disso, a análise dos bandas foi restringida para a identificação das ligações duplas presentes no ácido ricinoléico como também da sua hidroxila, os quais são de fundamental importância para os processos de epoxidação e cura do óleo de mamona.

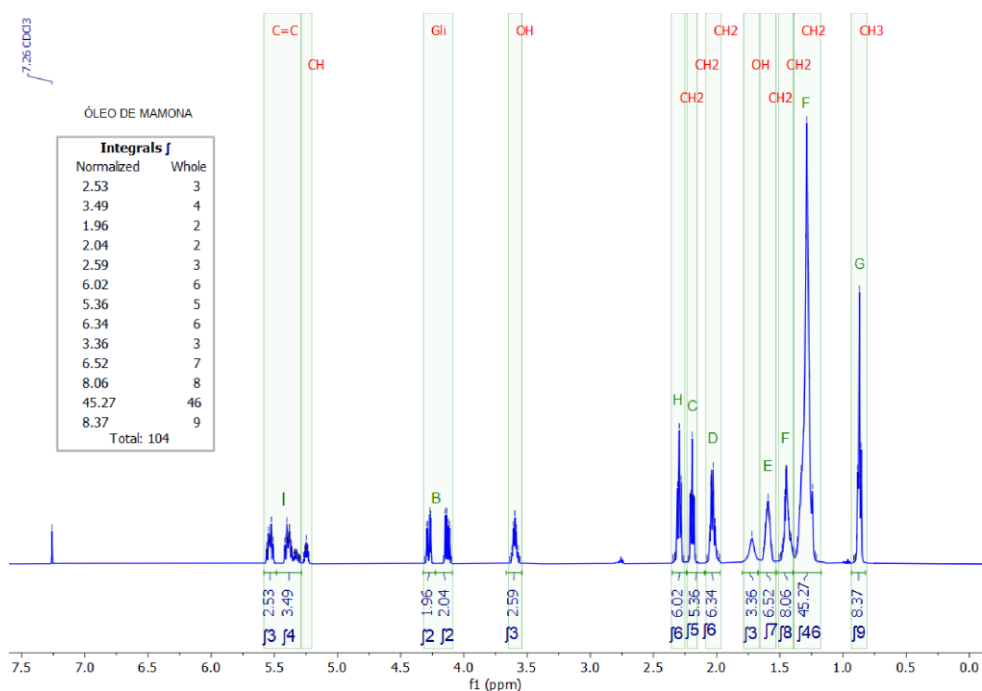


**Figura 10:** Espectro de FTIR do óleo de mamona puro.

A partir dos resultados obtidos na cromatografia, foi possível estabelecer critérios de avaliação do FTIR, dessa forma, as regiões analisadas que devem ocorrer mudanças nas reações do presente trabalho, se destacam as ligações duplas, que apresenta maior intensidade em  $3009\text{ cm}^{-1}$ , sendo a banda de insaturação mais importante, contudo, também existe uma segunda insaturação, menos intensa, em  $1652\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, se faz necessária a análise contínua da hidroxila presente no ácido ricinoléico, entre as bandas de  $3613\text{ a }3116\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O gráfico de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de mamona, Figura 11, indica que a região de insaturação encontra-se entre 5.2 a 5.5 ppm (HERNANDEZ et al. 2017) presente em sua estrutura molecular nos carbonos 51-54, 53-47 e 52-55 referentes aos três ácidos graxos principais (linoleico, oleico e ricinoleico) promovidos na cromatografia gasosa. Além disso, o terceiro sinal dessa região, é pertencente a ligação C-H (5.2 ppm) presente no carbono 58 do grupo glicerol, que se apresenta de forma deslocada, agrupando-se a região de insaturação, promovendo um tripleto, tornando o grupo glicerol da região entre 4.0 a 4.3 ppm um duplete dos carbonos 60 e 61 da estrutura molecular.



**Figura 11:** RMN $^1\text{H}$  do óleo de mamona puro e suas integrais.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.54 (d,  $J$  = 47.5 Hz, OH), 5.36 (d,  $J$  = 75.8 Hz, OH), 5.25 (tt,  $J$  = 5.9, 4.4 Hz, OH), 4.28 (dd,  $J$  = 11.9, 4.3 Hz, OH), 4.13 (dd,  $J$  = 11.9, 5.9 Hz, OH), 3.60 (p,  $J$  = 6.2 Hz, OH), 2.30 (td,  $J$  = 7.5, 2.8 Hz, 1H), 2.19 (d,  $J$  = 52.0 Hz, 1H), 2.02 (d,  $J$  = 75.8 Hz, 1H), 1.72 (d,  $J$  = 69.0 Hz, OH), 1.60 (pd,  $J$  = 7.6, 3.1 Hz, 1H), 1.44 (tt,  $J$  = 12.8, 7.6 Hz, 1H), 1.30 (d,  $J$  = 91.6 Hz, 5H), 0.88 (d,  $J$  = 53.2 Hz, 1H).

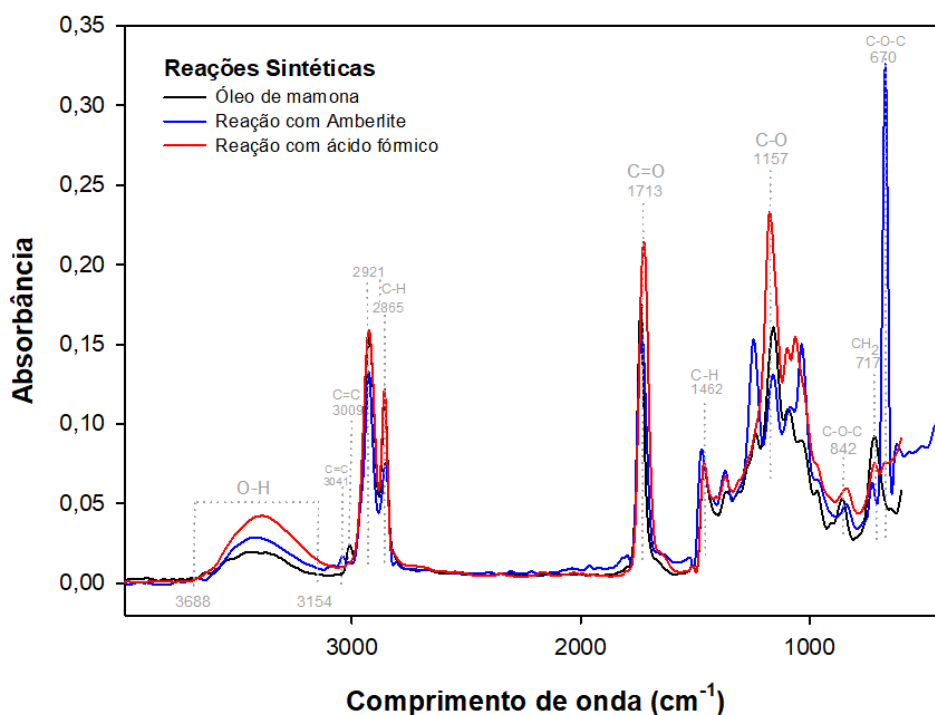
As hidroxilas presentes nos carbonos 16,17 e 18 se localizam no sinal em 3.5 ppm (DE LUCA et al. 2009), assim como uma indicação de O-H em um sinal deslocado em 1.7 ppm apresentando característica de impureza com hidroxila. Entre 2.2 a 1.2 ppm encontram-se os sinais dos grupos  $\text{CH}_2$ , onde em 2.2 e 2.0 ppm os sinais “H” e

“D” referem-se ao metileno do triacilglicerol (FARIAS et al. 2010), como também do ômega 9 e 6 presente no ácido oleico, linoleico e ricinoleico, assim como os grupos metilenos das cadeias dos ácidos graxos indicados nos sinais “E” (1.5 ppm) e “F” (1.4 e 1.2 ppm), como também o CH<sub>3</sub> no sinal “G” em 0.8 ppm.

## 5.2 Análise química das reações de epoxidação por FTIR

### 5.2.1 Epoxidação sintética do óleo de mamona

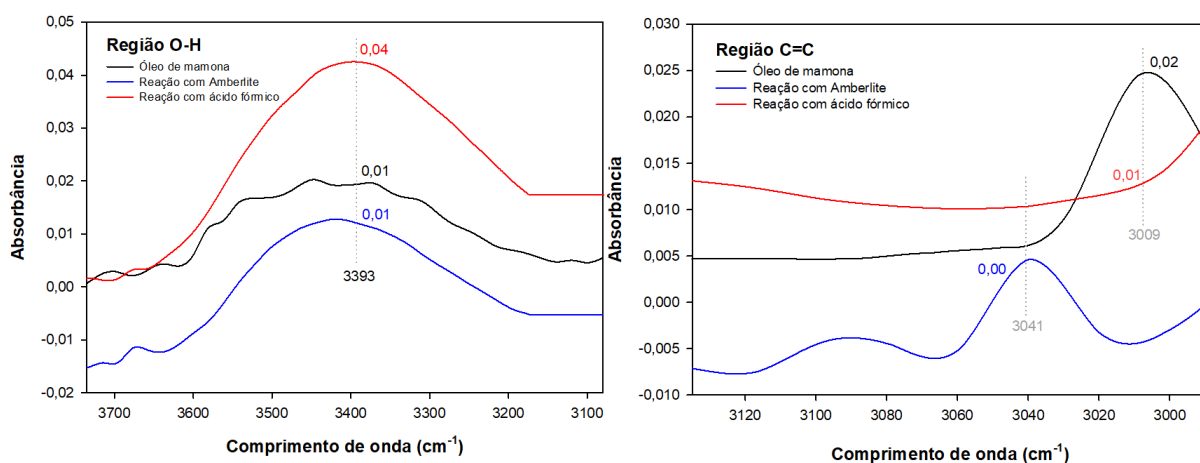
Nos espectros da Figura 12, as reações sintéticas apresentaram modificações consistentes para alteração do óleo de mamona em conversão para epóxi, essas modificações são indicadas nas áreas da hidroxila (3688 a 3154 cm<sup>-1</sup>), insaturação (3009 cm<sup>-1</sup>) e região epóxi (1462 e 594 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 12:** Espectros de FTIR do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.

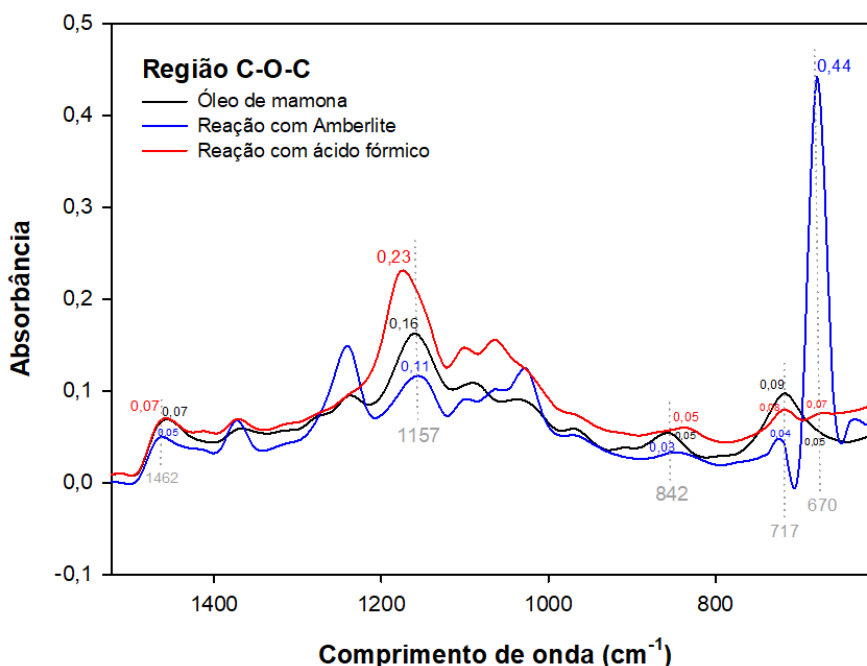
Na Figura 13b, a banda em 3009 cm<sup>-1</sup> referente à insaturação presente no ácido ricinoleico, apresentou um deslocamento para 3041 cm<sup>-1</sup> na epoxidação com

Amberlite, pois utilizou o benzeno como agente de transferência de ligações duplas para anel oxirano, evento esse, que foi sugestivo a mudanças para a área do epóxido nas bandas presentes entre 1462 a 594  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 12), obtendo para os grupos C-H ( $1462 \text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1157 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_2$  ( $717 \text{ cm}^{-1}$ ) eventos de desdobramentos e estiramentos nas suas ligações, e a introdução de um pico em  $670 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 14), indicando conversão da insaturação em anel oxirano devido à deformação angular dos hidrogênios (PERIOTTO, 2012).



**Figura 13:** Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.

Em comparação com a região epóxi da reação com o catalisador sólido Amberlite, a epoxidação com ácido fórmico indicou comportamento semelhante (Figura 14), todavia com menos intensidade, tendo em vista que em reações de epoxidação com o óleo de mamona, o aparecimento de bandas como em  $670 \text{ cm}^{-1}$  (epóxi com Amberlite) sugere a epoxidação do óleo de mamona, ao contrário do ácido fórmico que devido ao evento de conversão da insaturação, assim como da presença de água na hidroxila (3688-3154), promoveu o alongamento em  $3393 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 13a), viabilizando a abertura do epóxi (SAREMI et al. 2012), indicando assim a modificação do anel oxirano.

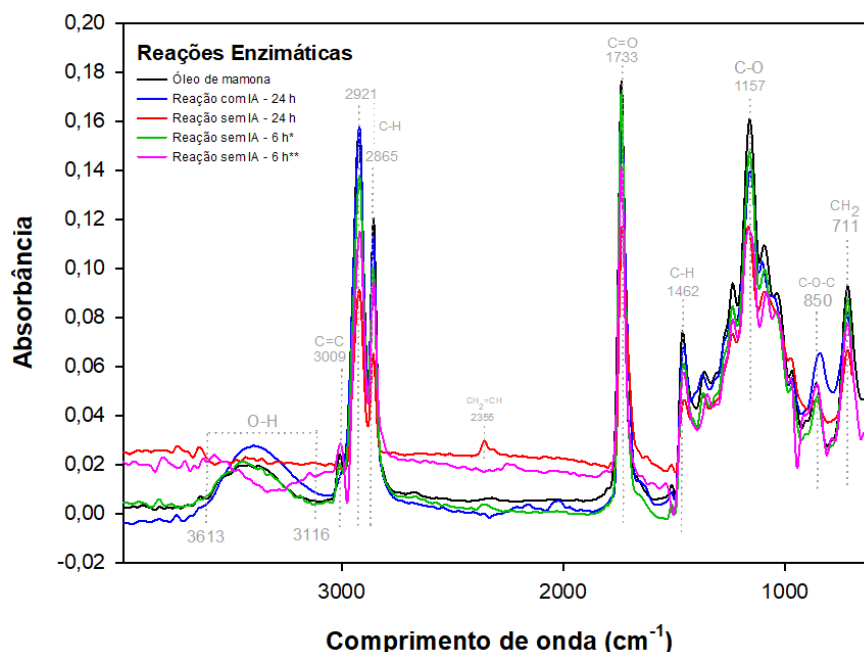


**Figura 14:** Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.

A banda em  $842\text{ cm}^{-1}$ , analisada na região epóxi (Figura 14) como uma absorção de um pico que já faz parte da estrutura do óleo de mamona em  $860\text{ cm}^{-1}$ , esse evento é explicado por Bock et al. (2014), que indicaram o mesmo comportamento em  $814\text{ cm}^{-1}$  em sua reação enzimática do éster metílico de mamona, constatando que eventos em bandas existentes na região epóxi, pode indicar a presença do anel oxirano.

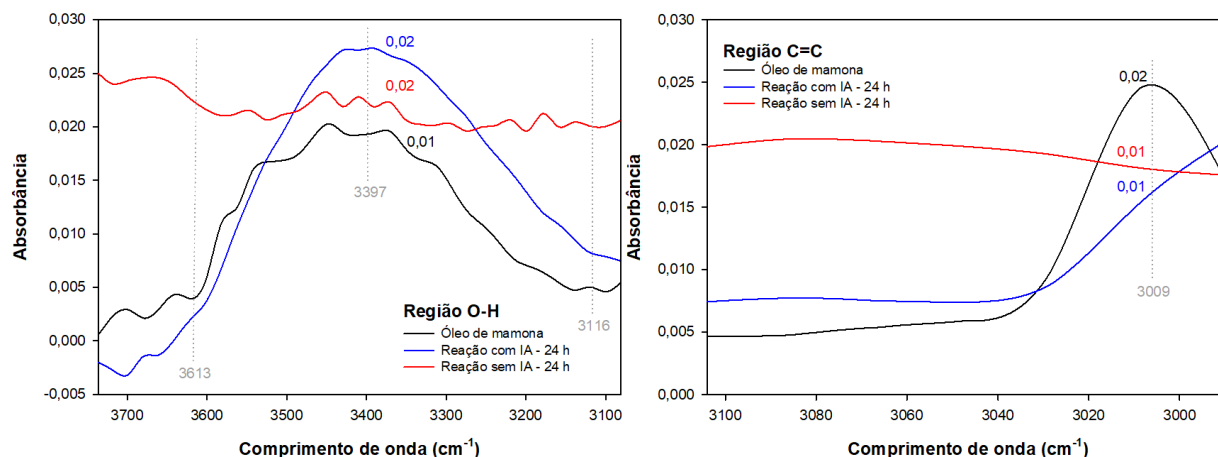
### 5.2.2 Epoxidação enzimática do óleo de mamona

Assim como nas reações sintéticas, os resultados nas epoxidações enzimáticas foram indicados a partir das alterações de bandas nas análises de FTIR da região O-H ( $3613\text{ a }3116\text{ cm}^{-1}$ ), região C=C ( $3009\text{ cm}^{-1}$ ) e região C-O-C ( $1462\text{ a }711\text{ cm}^{-1}$ ). Dessa forma na Figura 15, encontram-se os espectros as reações enzimáticas com imobilização acrílica (com IA) e sem imobilização acrílica (sem IA) em variações de tempo de 24 e 6 horas.



**Figura 15:** Espectros de FTIR do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA). \*com Tolueno/\*\*sem Tolueno

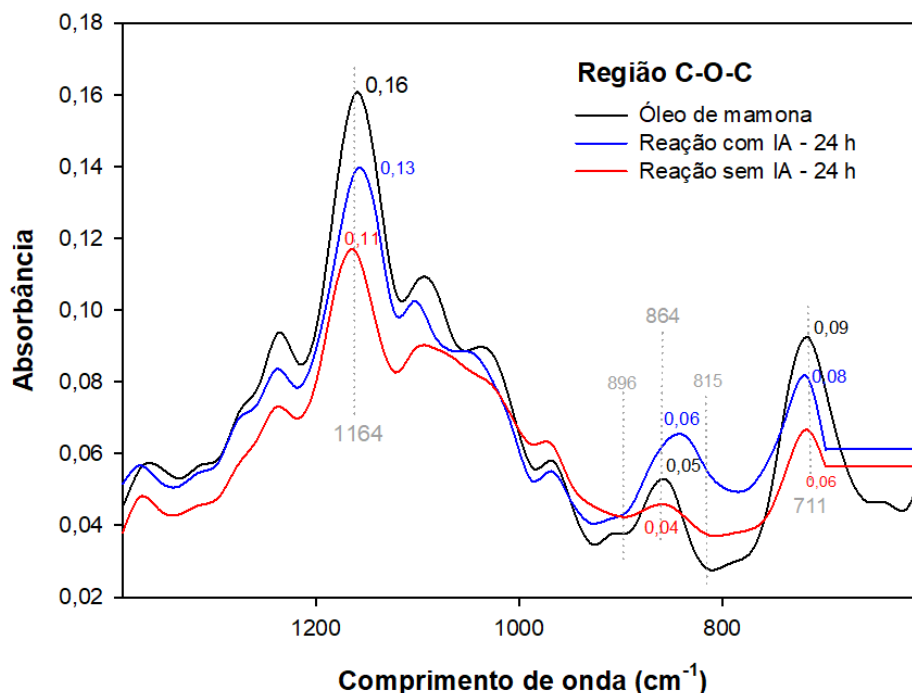
Através do grupo hidroxila presente no óleo de mamona, em especial no ácido graxo ricinoleico, é possível indicar absorvâncias na reação com IA (24 horas) nas bandas em 3613 a 3116  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 16a), aumentando a ocorrência de água em sua estrutura, algo esperado em reações de epoxidações de óleos vegetais, o que possibilita a abertura posterior do anel oxirano gerado na síntese. Lewandowski et al. (2020), em uma epoxidação de triglicerídeos e ésteres do ácido graxo, também analisaram o aparecimento de água causada pela interação do peróxido de hidrogênio com a lipase, indicando que o desenvolvimento da água é pelo evento de peridrólise que ocorre no processo de retirada do oxigênio para a formação do anel oxirano.



**Figura 16:** Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas de 24 horas com e sem imobilização acrílica (IA).

Na epoxidação sem IA de 24 horas, a absorbância do grupo hidroxila (3613-3116 cm<sup>-1</sup>) se manteve constante (0,02 u.a.) possibilitando um evento de estiramento em 3403 cm<sup>-1</sup> com a perda de água pelo evento paralelo de desidratação, devido a temperatura utilizada na síntese ser acima do ponto de ebulição da água, a 110°C (CHAUKE et al. 2019), evento esse que possibilitou o surgimento de um possível grupo vinila em 2355 cm<sup>-1</sup>, o qual é subproduto da desidratação apontada.

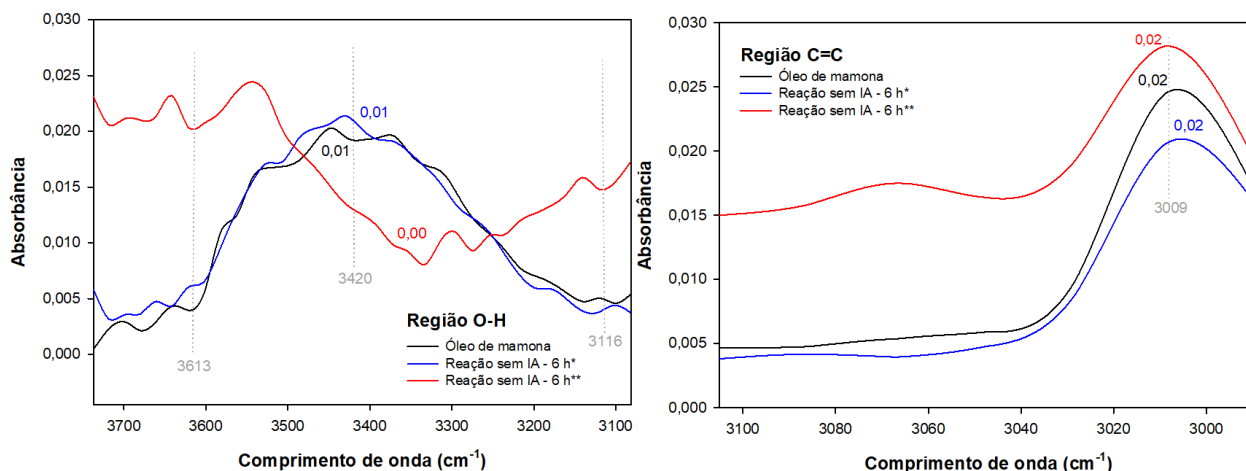
Referente à insaturação, a reação com IA (24 horas) indica o desaparecimento da banda de referência em 3009 cm<sup>-1</sup> (Figura 16b), realizando o evento de conversão da dupla ligação em epóxi, através do estiramento visualizado em 864 cm<sup>-1</sup> (Figura 17), onde segundo Hernandez et al. (2017) é devido ao evento de flexão axial no plano de ligação C-O-C, evento este detectado na análise de RMN<sup>1</sup>H realizado nesse trabalho.



**Figura 17:** Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações de epoxidações enzimáticas de 24 horas com e sem imobilização acrílica (IA).

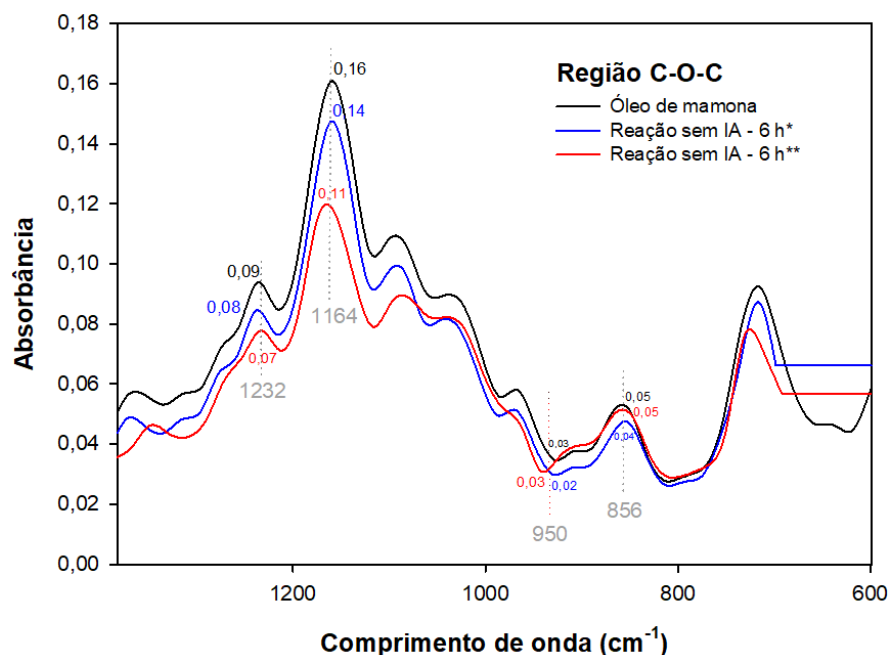
Para a reação enzimática sem IA de 24 horas, também ocorreu a retirada do pico em  $3009\text{ cm}^{-1}$  da insaturação, ressaltando a reação realizada pelo peróxido desenvolvido no sistema, com a enzima lipase, assim eventos de dobramento do grupo glicerol e triacilglicerol, nas bandas em  $1164$ ,  $864$  e  $711\text{ cm}^{-1}$ , são semelhantes ao discutido na literatura, como no estudo de epoxidação catalítica do óleo de mamona realizado por Hernandez et al. (2017), os quais identificaram em  $870$  e  $846\text{ cm}^{-1}$  flexão e dobramento do anel oxirano, onde relacionam com a polarização do C-O-C.

Nas epoxidações enzimáticas sem IA de 6 horas sem tolueno como solvente orgânico, realizada a  $50^{\circ}\text{C}$ , ao contrário das reações de 24 horas, ocorreu um deslocamento da ligação C=C em  $3009\text{ cm}^{-1}$  (Figura 18b), evidenciando evento de deformação da insaturação do grupo vinil (SALIH et al. 2015). Assim, também pode ser analisado na epoxidação sem IA (6 horas) e sem a presença do tolueno, um estiramento em  $950\text{ cm}^{-1}$  (Figura 19) referente ao anel oxirano, indicando a epoxidação satisfatória do óleo de mamona devido a sua absorvância de  $0,02\text{ u.a.}$  menor que a da referência do óleo puro, dessa forma também foi analisado para região da hidroxila ( $3613\text{-}3116\text{ cm}^{-1}$ ) uma absorvância de  $0,00\text{ u.a.}$ , indicando, assim como a reação sem IA de 24 horas, uma perda de água através do peróxido.



**Figura 18:** Região hidroxila (a) e região de insaturação (b) do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas de 6 horas com e sem imobilização acrílica (IA). \*com Tolueno/\*\*sem Tolueno

Região de insaturação em  $3009\text{ cm}^{-1}$  e hidroxila em  $3403\text{ cm}^{-1}$  para a reação enzimática de 6 horas, à  $50^{\circ}\text{C}$  com tolueno, não apresentou alterações significativas, sendo relacionado com a ocorrência da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assim como a inatividade química por parte da enzima (MILCHERT et al. 2015), corroborando com diminuição na conversão da dupla ligação em anel oxirano, fato consequente da falta de imobilização acrílica na enzima lipase utilizada, todavia eventos de absorbâncias nos triglicerídeos ( $1232$ ,  $1164$  e  $856\text{ cm}^{-1}$ ), Figura 20, expõe a polarização do anel epóxi (HERNANDEZ et al. 2017).



**Figura 19:** Região epóxi do óleo de mamona puro e das reações de epoxidação enzimática de 6 horas com e sem imobilização acrílica (IA). \*com Tolueno/\*\*sem Tolueno

As variações de tempo em 24 e 6 horas, utilizadas nas reações enzimáticas com imobilização acrílica e com imobilização de *Cândida Antarctica*, indicaram que ao utilizar lipase sem imobilização acrílica, a reação de 24 horas, teve um estiramento da região hidroxila (Figura 16a) devido ao contato direto da lipase com o perácido, promovendo assim o aparecimento de  $H_2O$ , todavia a reação de 6 horas sem tolueno provocou a perda da ligação O-H (Figura 18a) apontando que, em menor tempo, a enzima sem imobilização acrílica alcança a desidratação do óleo de mamona.

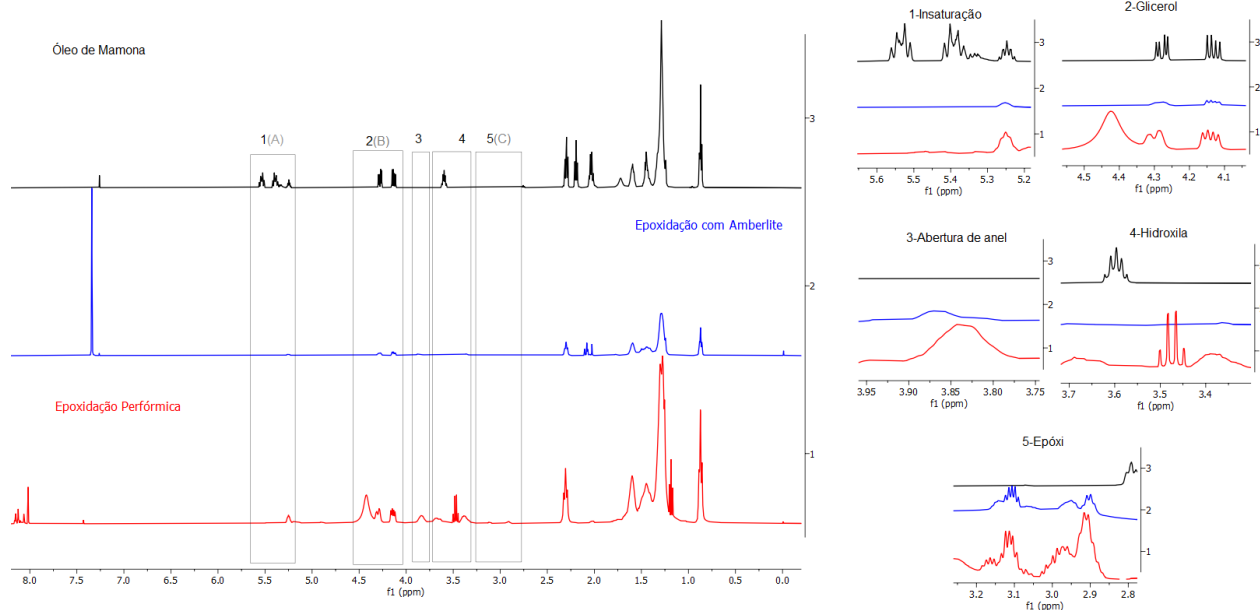
Em análise comparativa com a reação de 24 horas (sem IA), a região hidroxila da reação enzimática de 6 horas (sem IA), na presença do tolueno, mostrou maiores probabilidades de desidratação do que abertura do anel oxirano, fato constatado pela diminuição de absorvância em 0,01 u.a. ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ), assim como em comparação com as reações enzimáticas de 24 (sem IA) e 6 horas (sem tolueno), mostrando que a interferência na conversão da hidroxila, pelo tempo das reações enzimáticas utilizadas nesse estudo, faz referência ao uso do solvente orgânico, tolueno, tendo em vista a não utilização do solvente na reação enzimática de 24 horas (com IA).

A partir dessas análises, também foi possível identificar que em reações com o tempo de 6 horas, a enzima lipase sem imobilização acrílica (Figura 18b), não promove a retirada do pico de insaturação ( $3009\text{ cm}^{-1}$ ), mas sim a desidratação da hidroxila ( $3613$  a  $3116\text{ cm}^{-1}$ ). Porém a retirada da insaturação do ácido ricinoleico, presente no óleo de mamona, em sistemas de 24 horas (Figura 16b), também pode ser relacionada com temperaturas que foram utilizadas ( $110$  e  $50^\circ\text{C}$ ), pois faixas de temperaturas em torno de  $50^\circ\text{C}$ , a enzima sem mobilização acrílica se comporta através de alterações no grupo hidroxila, em contrapartida, em altas temperaturas, a enzima com imobilização acrílica, modifica a ligação  $\text{C}=\text{C}$ , recorrente da sua baixa reatividade, todavia a lipase sem a imobilização acrílica se torna reativa no sistema perácido.

### 5.3 Análise quantitativa por RMN das reações de epoxidação

#### 5.3.1 Epoxidação sintética do óleo de mamona

Para análise de RMN  $^1\text{H}$ , Figura 20, foram estabelecidas às regiões de insaturação ( $5.6$  a  $5.2\text{ ppm}$ ), glicerol ( $4.5$  a  $4.1\text{ ppm}$ ), hidroxila ( $3.7$  a  $3.4\text{ ppm}$ ), assim como regiões de possíveis produtos de abertura do anel ( $3.9$  a  $3.7\text{ ppm}$ ) e região do epóxi ( $3.2$  a  $2.8\text{ ppm}$ ) (HERNANDEZ et al. 2017; DE LUCA et al. 2006; KIM et al. 2012; MIYAKE et al. 1998). A partir disso, nas reações sintéticas, tanto com catalisador sólido, quanto com ácido fórmico, foi possível também, detectar mudanças nas ligações  $\text{C-H}$  do triacilglicerol, assim como a determinação dos seus índices de conversão, epoxidação e seletividade a partir das equações 2, 3, 4, 5 e 6.



**Figura 20:** Espectro de RMN1H do óleo de mamona puro e das reações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico e seus respectivos recortes das áreas analisadas. 1. Insaturação; 2. Glicerol; 3. Abertura de anel; 4. Hidroxila; 5. Epóxi.

Dessa forma, na reação com o catalisador sólido Amberlite, foi possível detectar que apesar do deslocamento obtido no espectro de FTIR, houve a desintegração dos sinais característicos da insaturação (5.6 a 5.2 ppm), assim como dos sinais de CH<sub>2</sub> do triacilglicerol (2.4 a 1.0 ppm), tendo como resultado uma conversão de 63% (Tabela 6) da insaturação presente no óleo de mamona. Segundo Milchert et al. (2015), pode ser levado em consideração o fator de interação da resina Amberlite com a formação do peracético, onde a sua taxa de formação está diretamente relacionada à conversão da ligação C=C, com isso, parâmetros como a quantidade de ácido acético, peróxido de hidrogênio e resina de troca iônica atuaram como agentes de conversão satisfatório devido ao tempo de 24 horas à temperatura 60°C, possibilitando uma conversão abaixo de 80%.

Eventos de absorção de sinais foram detectados nas regiões do grupo glicerol (4.5 a 4.1 ppm), como também da hidroxila pertencente ao ácido ricinoleico (3.7 a 3.4 ppm), causado por alterações nas regiões triacilglicerol nas faixas entre 2.5 a 0.5 ppm, proporcionando um parâmetro satisfatório para o aparecimento do anel oxirano, resultando em 48% de epoxidação (Tabela 6), além de uma possível abertura do anel epóxi indicado na análise de FTIR pela banda em 3393 cm<sup>-1</sup> devido a vibração de

estiramento do pico característico da hidroxila, tendo como resultado 76% de seletividade.

**Tabela 6:** Dados quantitativos por RMN<sup>1</sup>H das reações sintéticas.

| <b>Reação</b>     | <b>Tempo (h)</b> | <b>Conversão (%)</b> | <b>Epoxidação (%)</b> | <b>Seletividade (%)</b> |
|-------------------|------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| Com Amberlite     | 24               | 63                   | 48                    | 76                      |
| Com Ácido Fórmico | 24               | 96                   | 6                     | 6                       |

Os dados quantitativos (Tabela 6) resultantes da reação com o catalisador sólido possuem interferências do tempo da reação e concentração de catalisador, onde em Sinadinovic-Fiser et al. (2012), ao empregarem a mesma porcentagem (%) em peso utilizado neste trabalho (5%), com tempo inferior (10 horas), alcançaram taxa de conversão de 83,2%, rendimento de 70,75% e seletividade de 0,85%, com isso ao utilizarem maior concentração em peso de Amberlite (10%) e maior tempo (25 horas), as taxas foram reduzidas a 68% de conversão, 46,22% de rendimento e 0,68% de seletividade. Todavia, levando-se em consideração que os autores utilizaram óleo de soja, sugere-se que o ácido ricinoleico predominante no óleo de mamona é capaz de alcançar maiores taxas utilizando a mesma quantidade de catalisador sólido (5%) e tempo inferior a 10 horas, por ter apenas uma única dupla ligação a ser convertida.

Analizando o resultado de RMN<sup>1</sup>H da epoxidação fórmica (Figura 20), e comparando-a a epoxidação com Amberlite, pontua-se, a ocorrência de absorção dos sinais da ligação C=C do ácido ricinoleico (5.6 a 5.3 ppm), assim como indicado na reação com Amberlite, promovendo uma conversão de 96% (Tabela 6), obtendo 33% de aumento em comparação com reação na presença de catalisador sólido, indicando que o óleo de mamona promove conversões da ligação C=C sem, necessariamente, utilizar catalisadores sólidos em seu sistema. Todavia, essa característica promoveu resultados de rendimento do epóxi (6%) e seletividade (6%) inferiores a 10%, fato estabelecido pela ocorrência de deslocamentos químicos detectados nas regiões do glicerol (4.5 a 4.1 ppm) e hidroxila (3.7 a 3.4 ppm), viabilizando uma menor predominância do grupo epóxi, indicado por ruídos elevados com sinais menores (3.2

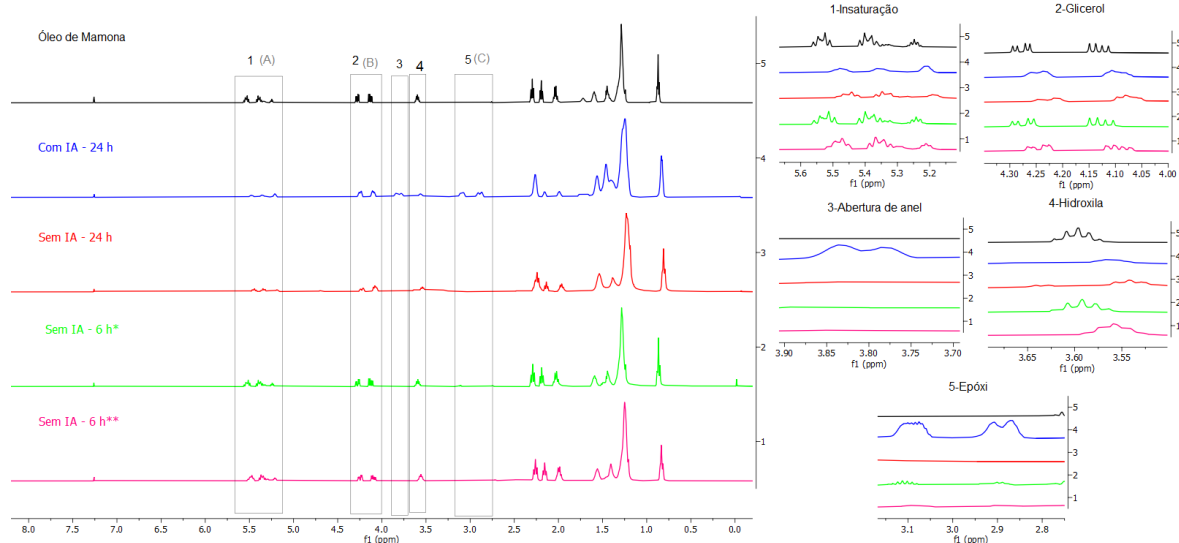
a 2.8 ppm), ocorrido pelo surgimento do sinal predominante da abertura do anel (3.9 a 3.7 ppm).

A abertura do anel epóxi, em estudos como de Saremi et al. (2012) indicam que o evento de abertura do epóxi produz grupos funcionais como reação colateral, fato que elucida os deslocamentos químicos identificados especialmente na reação com ácido fórmico. Além disso, autores como De Luca et al. (2009), afirmam que a utilização do ácido fórmico em óleo de mamona epoxidado proporciona o evento de clivagem do anel oxirano, fato identificado pelos autores, a partir do aparecimento do sinal característico de abertura do anel, que possibilitou uma conversão de 75% da insaturação do ácido ricinoleico.

### 5.3.2 Epoxidação enzimática do óleo de mamona

As reações enzimáticas de 24 e 6 horas (Figura 21) e suas variações enzimáticas também foram analisadas a partir das regiões dos sinais de insaturação (5.6 a 5.2 ppm), hidroxila (3.6 a 3.5 ppm), como também possíveis aparecimentos de sinais epóxi nas regiões em 3.1 a 2.6 ppm, e produtos derivados de sua abertura (3.9 a 3.7 ppm).

Confirmando resultados analisados no FTIR, a região de insaturação da epoxidação enzimática de 24 horas com IA (5.5 a 5.0 ppm), indicou a ocorrência da desintegração dos dois sinais referentes a ligação C=C do ácido ricinoleico (Figura 21), possibilitou conversão de 50% (Tabela 7), onde a epoxidação enzimática também de 24 horas, porém sem IA, teve uma conversão de 45%. A diferença de 5% na conversão de insaturação das reações de 24 horas deve-se as alterações referentes ao aparecimento do sinal oxirano, sua abertura e produtos derivados de reações secundárias, onde na epoxidação com IA (24 horas), foram identificados sinais expressivos em 3.1 a 2.8 ppm. Entretanto, a ocorrência do estiramento da banda hidroxila identificado no FTIR, possibilitou a abertura do anel oxirano, indicado pela região de 3.9 a 3.7 ppm, promovendo apenas 1% de rendimento do epóxi, e uma seletividade de 2%.



**Figura 21:** Espectro de RMN<sup>1</sup>H do óleo de mamona puro e das reações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA) e seus respectivos recortes das áreas analisadas, são elas: 1. Insaturação; 2. Glicerol; 3. Abertura de anel; 4. Hidroxila; 5. Epóxi. \*Com tolueno/\*\*Sem tolueno

Em estudo com epoxidação enzimática (com imobilização acrílica) do óleo de soja, Zhang et al. (2017) alcançaram taxas de conversões entre 84 e 99%, onde podem ser considerados com parâmetros de diferenciação de valores, utilização de temperatura 35°C, como também o solvente orgânico tolueno. Ainda no mesmo estudo, afirmou-se que em 50°C, as reações com tolueno possibilitam uma taxa de conversão de 80%. Os resultados do presente trabalho mostraram que ocorreu um aumento de 9% na taxa de epoxidação da reação sem IA, em relação à reação com IA, mostrando que apesar das elevadas temperaturas, a enzima sem imobilização acrílica realiza conversão de insaturação menor em 24 horas de reação, todavia seu processo de epoxidação com tolueno é eficaz.

**Tabela 7:** Dados quantitativos obtidos por RMN<sup>1</sup>H das reações enzimáticas com e sem imobilização acrílica (IA). \*Com Tolueno/\*\*sem Tolueno

| Reação   | Tempo (h) | Conversão (%) | Epoxidação (%) | Seletividade (%) |
|----------|-----------|---------------|----------------|------------------|
| Com IA   | 24        | 50            | 1              | 2                |
| Sem IA   | 24        | 45            | 10             | 22               |
| Sem IA*  | 6         | 50            | 25             | 50               |
| Sem IA** | 6         | 50            | 28             | 2                |

Nas reações enzimáticas de 24 horas, os sinais a 4.4 e 4.0 ppm indicaram modificações relacionadas aos hidrogênios do glicerol, como também do hidrogênio da hidroxila no sinal em 3.5 ppm, além disso, atribuídos a hidrogênios derivados da abertura do anel epóxido (DE LUCA, 2009). O aparecimento de sinais em 3.9 e 3.7 ppm na reação enzimática com imobilização acrílica de 24 horas, são ressaltados pela região de 3.0 ppm referente a um di-epóxido, onde na literatura Hernandez et al. (2017) indicaram o aparecimento de um sub-produto a partir de resultados semelhantes com o óleo de mamona, possibilitando a formação de um OME-poliol (óleo de mamona epoxidado-poliol).

As reações enzimáticas que ocorreram no período de 6 horas sem a presença do solvente orgânico tolueno, não indicaram aparecimento de deslocamento químico, nem aparecimento de sinais de RMN<sup>1</sup>H que sugerisse uma formação do anel epóxido, apenas diminuições de intensidade, sendo condizente com o analisado no FTIR. Todavia, a ocorrência de um evento de dobramento do glicerol dos triacilglicerol, promoveu o desaparecimento do sinal referente ao hidrogênio da hidroxila presente no ácido ricinoleico, no qual, modificações sutis nos sinais do grupo CH<sub>2</sub> (2.3 a 1.1 ppm) promoveram um resultado de 50% de conversão e 2% de seletividade (Tabela 7), em comparação com a reação com IA (24 horas), além disso a taxa de epoxidação à 28% mostra um aumento de 18% em comparação à epoxidação sem IA (24 horas).

Não obstante, a reação enzimática sem IA (6 horas) tendo o tolueno como solvente orgânico, indicou o mesmo comportamento da reação sem IA (6 horas) e sem solvente, em que, diminuições de intensidade em sinais das regiões de insaturação (5.6 a 5.1 ppm), glicerol (4.3 a 4.0 ppm) e hidroxila (3.6 a 3.5 ppm)

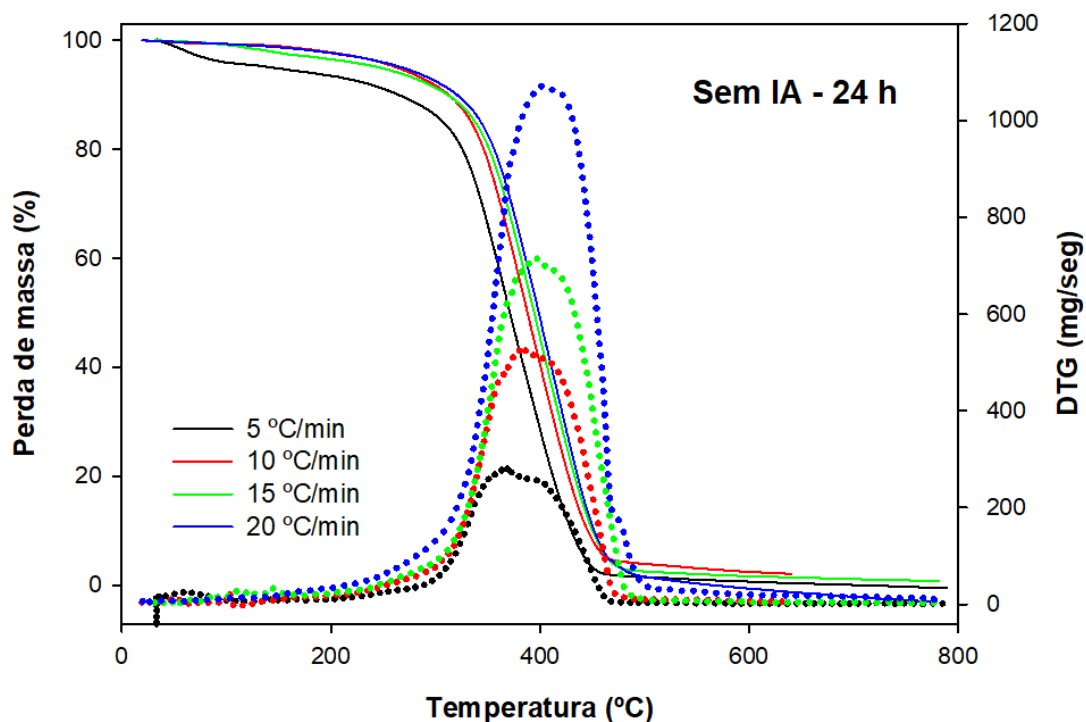
promoveram uma conversão de 50% da ligação C=C. Contudo, eventos de deslocamentos químicos da hidroxila do ácido ricinoleico, provocou o surgimento de um sinal tripleto com intensidade inferior em 3.1 ppm, proporcionando conversão de 25% (Tabela 7), indicando seletividade de 50%, um aumento de 48% em relação a reação sem IA (6 horas) a qual não utilizou o tolueno no sistema. Apesar dos resultados quantitativos, especificamente nas taxas de conversão e epoxidação, apresentarem uma aproximação nas reações enzimáticas sem imobilização acrílica, o tempo de ocorrência das sínteses as diferem, e não necessariamente o solvente orgânico utilizado, onde não indica eventos consideráveis na conversão da ligação C=C, assim como no aparecimento do oxirano.

## 5.4 Análises termoanalíticas

### 5.4.1 Termogravimetria (TG/DTG)

#### 5.4.1.1 Degradação térmica das epoxidações enzimáticas

A Figura 22, mostra as curvas de TG/DTG para as reações enzimáticas. Os resultados mostram que na epoxidação sem IA de 24 horas ocorre apenas um único estágio de degradação, apresentando aumento no início da degradação com a elevação das taxas, assim como da temperatura de pico do evento de degradação (369 a 399 °C) para a taxa de 20 °C/min, apesar da temperatura de degradação elevada, a perda de massa da temperatura de pico foi de 49%, sendo inferior as taxas de 5 e 15 °C/min que indicaram 51 e 53%, assim como a taxa de 10 °C/min que obteve maior perda de massa para a epoxidação de 24 horas, com 56%, diferença indicada pela extensão das faixas de temperatura, pois aponta degradações antes de alcançar a temperatura de pico, de acordo com o aumento das taxas.



**Figura 22:** Curvas TG-DTG nas taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sem IA de 24 horas.

No estágio de degradação, observam-se diferenças na faixa de temperatura quando a taxa de aquecimento é de 10 °C/min na epoxidação sem IA (24 horas). O início da degradação a 108 °C tem uma perda de massa elevada em comparação a taxa de 20 °C/min (Tabela 8). Esses eventos podem ser fundamentados pelo estudo de Mili et al. (2017), onde na polimerização de abertura de anel do poli (L-lactídeo) identificaram uma temperatura máxima de degradação a 385 °C e temperatura final de 420 °C. O estudo afirmou que a principal decomposição de grupos voláteis ocorre na temperatura de pico máxima, devido à liberação de diferentes produtos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) na proporção que a temperatura é elevada. Isso corrobora com os dados analisados para a epoxidação de 24 horas, mostrando temperaturas de pico semelhantes às observadas na Tabela 10, indicando menor resistência a temperaturas elevadas.

**Tabela 8:**  $T_i$  = Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )<sup>4</sup>;  $T_p$  = temperatura de pico ( $^{\circ}\text{C}$ );  $T_f$  = temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ );  $P_m (T_p)$  = perda de massa da temperatura de pico (%),  $P_m (\text{Total})$  = perda de massa total,  $D_{\text{max}}$  = taxa de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) e Resíduo (%) das epoxidações enzimáticas de 24 e 6 horas.

\*Com tolueno; \*\*Sem tolueno.

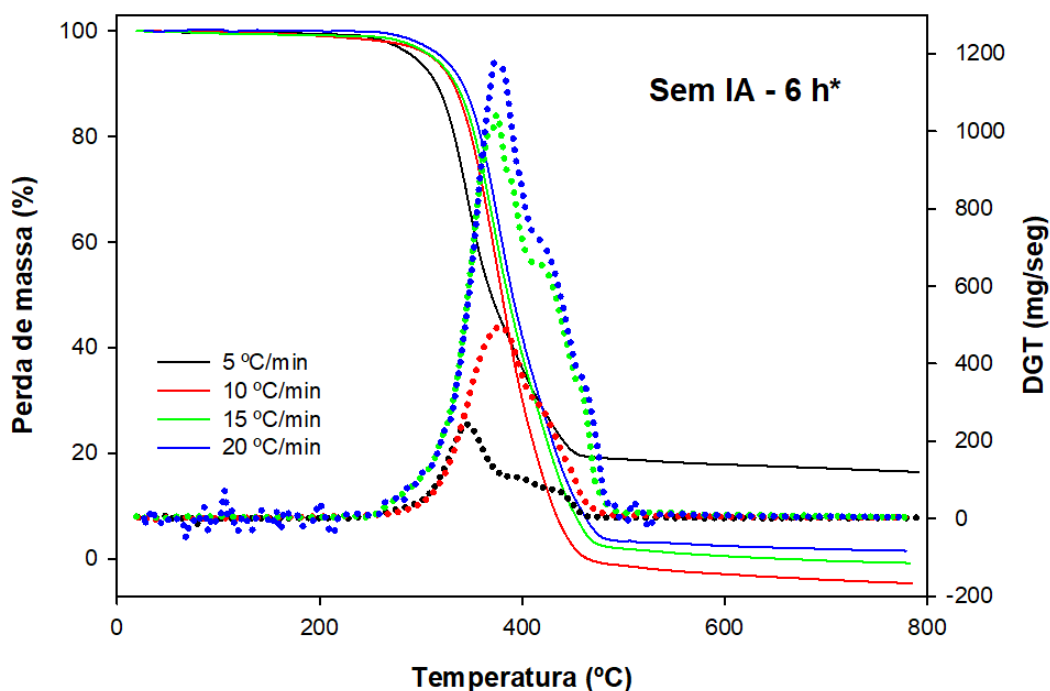
|                                  | Sem IA-24h                | Sem IA-6h*                 | Sem IA-6h**                 |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  | $T_i$ : 196               | $T_i$ : 221                | $T_i$ : 259                 |
|                                  | $T_p$ : 369               | $T_p$ : 343                | $T_p$ : 354                 |
|                                  | $T_f$ : 488               | $T_f$ : 483                | $T_f$ : 470                 |
|                                  | $P_m (T_p)$ : 51          | $P_m (T_p)$ : 48           | $P_m (T_p)$ : 58            |
|                                  | $P_m (\text{Total})$ : 98 | $P_m (\text{Total})$ : 81  | $P_m (\text{Total})$ : 98   |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,0467 | $D_{\text{max}}$ : 0,0639  | $D_{\text{max}}$ : 0,0605   |
|                                  | Resíduo: 2                | Resíduo: 19                | Resíduo: 2                  |
| 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 108               | $T_i$ : 242                | $T_i$ : 223                 |
|                                  | $T_p$ : 380               | $T_p$ : 373                | $T_p$ : 372                 |
|                                  | $T_f$ : 500               | $T_f$ : 502                | $T_f$ : 484                 |
|                                  | $P_m (T_p)$ : 56          | $P_m (T_p)$ : 57           | $P_m (T_p)$ : 59            |
|                                  | $P_m (\text{Total})$ : 95 | $P_m (\text{Total})$ : 100 | $P_m (\text{Total})$ : 100  |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,0883 | $D_{\text{max}}$ : 0,1165  | $D_{\text{max}}$ : 0,1235   |
|                                  | Resíduo: 5                | Resíduo: 0                 | Resíduo: 0                  |
| 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 190               | $T_i$ : 241                | $T_i$ : 244                 |
|                                  | $T_p$ : 390               | $T_p$ : 374                | $T_p$ : 381                 |
|                                  | $T_f$ : 516               | $T_f$ : 491                | $T_f$ : 499                 |
|                                  | $P_m (T_p)$ : 53          | $P_m (T_p)$ : 60           | $P_m (T_p)$ : 62            |
|                                  | $P_m (\text{Total})$ : 97 | $P_m (\text{Total})$ : 98  | $P_m (\text{Total})$ : 99,2 |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,1393 | $D_{\text{max}}$ : 0,1681  | $D_{\text{max}}$ : 0,0003   |
|                                  | Resíduo: 3                | Resíduo: 2                 | Resíduo: 0,8                |
| 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 189               | $T_i$ : 247                | $T_i$ : 247                 |
|                                  | $T_p$ : 399               | $T_p$ : 374                | $T_p$ : 393                 |
|                                  | $T_f$ : 526               | $T_f$ : 538                | $T_f$ : 511                 |
|                                  | $P_m (T_p)$ : 49          | $P_m (T_p)$ : 57           | $P_m (T_p)$ : 55            |
|                                  | $P_m (\text{Total})$ : 99 | $P_m (\text{Total})$ : 97  | $P_m (\text{Total})$ : 100  |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,184  | $D_{\text{max}}$ : 0,2223  | $D_{\text{max}}$ : 0,2598   |
|                                  | Resíduo: 1                | Resíduo: 3                 | Resíduo: 0                  |

Ao comparar as análises de DTG (Tabela 8), é possível observar o efeito da pirólise na perda de massa da epoxidação de 24 horas, pois com o aumento da taxa, foram indicados mais de um evento de pirólise, onde na Figura 27, as taxas de 5 e 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  indicaram temperaturas de 351 e 346  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente, e para as taxas de 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , as temperaturas de pirólise foram 381-417  $^{\circ}\text{C}$  e 501-547  $^{\circ}\text{C}$ , todavia na taxa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pode ser observado um evento de degradação antes dos 100 $^{\circ}\text{C}$ ,

<sup>4</sup> Perdas de massa utilizadas para calcular  $T_i$  e  $T_f$ , das epoxidações enzimáticas, nas taxas de 5, 10, 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente: Sem IA-24h (93 e 1%; 99 e 3%; 96 e 2%; 97 e 2%); Sem IA-6h com tolueno (99 e 19%; 98 e 2%; 98 e 2%; 99 e 2%); Sem IA-6h sem tolueno (98 e 2%; 99 e 1%; 99 e 0%; 99 e 2%).

que segundo Lewandowski et al. (2020) é um evento esperado devido a ocorrência de perda de água gerada na interação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a enzima lipase.

As análises de TG/DTG para a epoxidação sem IA (6 horas) com o solvente orgânico tolueno (Figura 23), mostram múltiplas etapas de degradações para as taxas de 5, 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com perda de massa de 52%, 60% e 57% para temperaturas de pico máximas de 343 e 374  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (Tabela 8). Assim, como na epoxidação 24 horas, o epóxi com tolueno (6 horas), promove perda de massa elevada, onde na taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , indica a ocorrência de pirólise, evento de degradação térmica em temperaturas elevadas, a partir da perda de massa de 57% a 373  $^{\circ}\text{C}$ . Resultado semelhante analisado na mesma taxa para epoxidação sem IA 24 horas, com diferença na temperatura de pico de 7  $^{\circ}\text{C}$ , resultando em 4% de resíduo.



**Figura 23:** Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  da epoxidação sem IA de 6 horas. \*Com tolueno

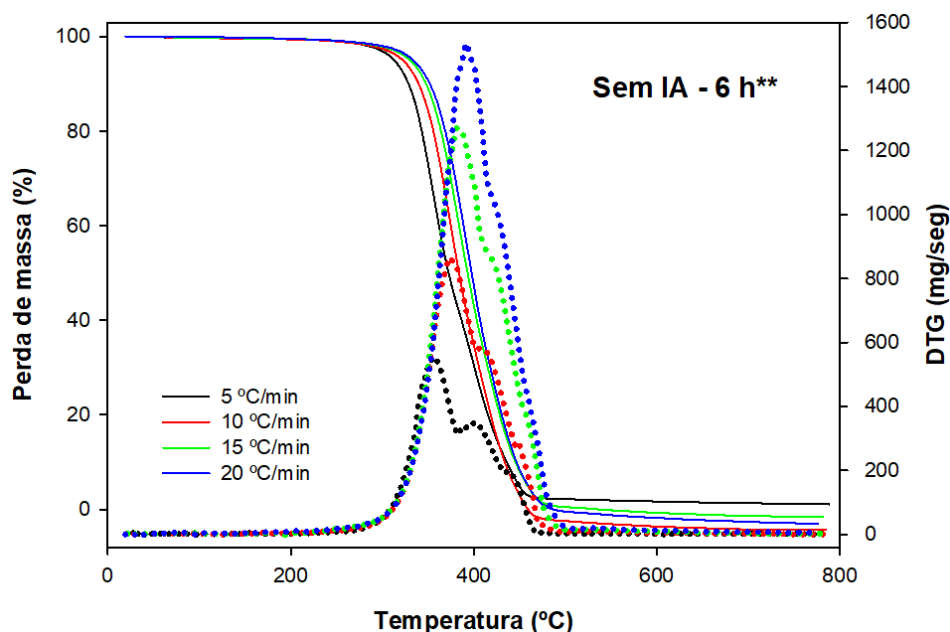
A epoxidação sem IA (6 horas) com tolueno indicou faixa de degradação a 134  $^{\circ}\text{C}$ , mostrando diferença de 2  $^{\circ}\text{C}$  em comparação ao epóxi sem IA (24 horas), resultando nas degradações de 17 e 4% indicadas nas temperaturas de 390 e 435  $^{\circ}\text{C}$  na taxa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Tabela 8). Esse comportamento é explicado por Feng et al. (2018) como a carbonização de resíduos em amostras com óleo de soja epoxidado,

apontados pelos autores nas temperaturas entre 400 e 500 °C, explicando a ocorrência de resíduo de 19%, na epoxidação sem IA de 6 horas (com tolueno).

A epoxidação sem IA (6 horas) com tolueno, apresenta uma estabilidade maior em comparação com o epóxi de 24 horas, porém com faixa de temperaturas aproximadas (Tabela 8) nas taxas de 15 e 20 °C/min, resultando em temperatura de pico similar de 374 °C, comportamento que não era esperado devido a característica de instabilidade que a enzima lipase sem imobilização acrílica possui (ARANA-PEÑA et al. 2018). Essa estabilidade indicada na DTG, possibilitou analisar posteriormente, na banda de 2358 cm<sup>-1</sup> da Figura 28, a liberação de CO<sub>2</sub>.

A epoxidação sem IA (6 horas) com tolueno, promove uma instabilidade térmica em taxas superiores a 15 °C/min, iniciando seu evento de degradação a 247 °C e terminando a 511 °C, com resíduo de 2 (15 °C/min) e 3% (20 °C/min). Evento semelhante foi observado na literatura (WANG et al. 2008) com ácidos carboxílicos, indicando a liberação de CO<sub>2</sub> a 352 °C na taxa de aquecimento de 20 °C/min, referindo-se esse comportamento ao evento secundário de degradação durante a produção de CO<sub>2</sub>.

Na Figura 24, a epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno) indicou múltiplos estágios de degradação, nas taxas de 5, 10 e 15 °C/min, com perdas de massa parciais de 58%, 59% e 62%, nas temperaturas de 354 a 395 °C (5 °C/min), 372 a 445 °C (10 °C/min) e 381 a 417 °C (15 °C/min). Em comparação com a epoxidação com tolueno, a taxa de aquecimento de 5 °C/min, no epóxi sem tolueno, promoveu perda de massa em uma faixa de temperatura menor (Tabela 8), de 259 °C a 470 °C. Todavia, foi capaz de comportar dois eventos de pirólise nas temperaturas de 345 °C com liberação de CO<sub>2</sub> maior a 430 °C, indicando que os eventos de pirólise se fundem as degradações analisadas na DTG, com resíduo de 2%.



**Figura 24:** Curvas TG-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min da epoxidação sem IA de 6 horas. \*Sem tolueno.

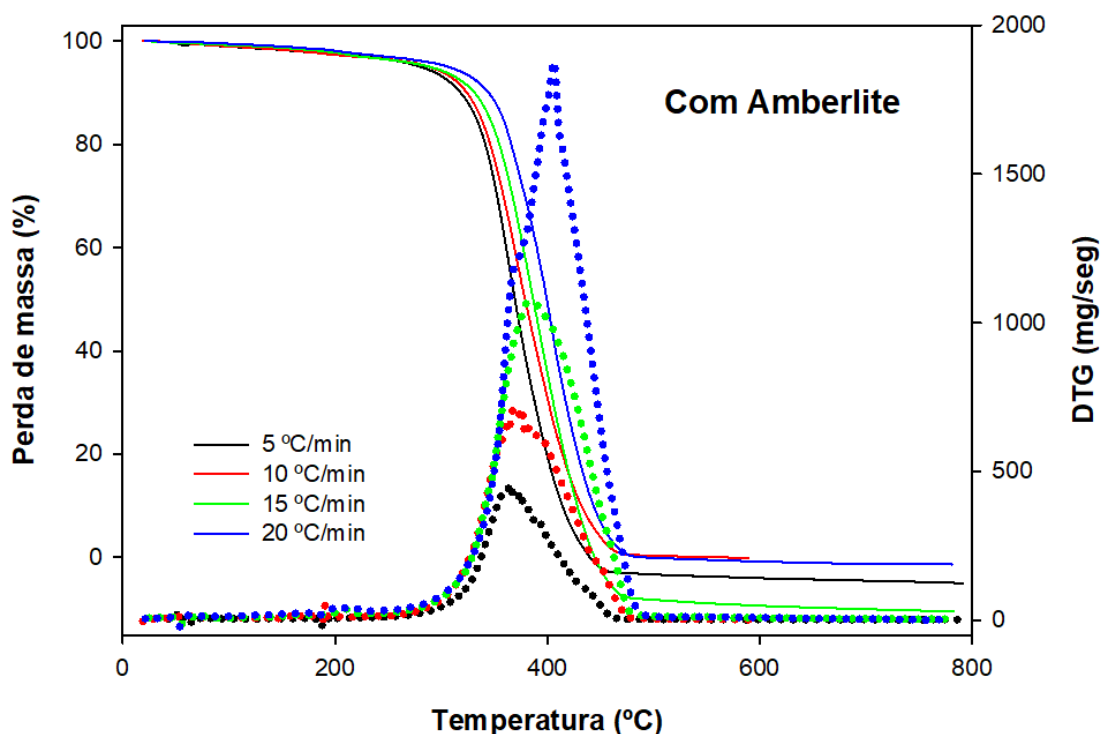
A taxa de 10 °C/min, apresentou dados semelhantes a epoxidação de 6 horas com tolueno, com apenas 1 °C de diferença na temperatura de pico, e 2% a mais de perda de massa (Tabela 8). Todavia, a epoxidação de 6 horas sem tolueno apresentou dois eventos de pirólise (369 e 431 °C), próximos as temperaturas de degradação indicadas na DTG, fundindo os eventos de perda de massa analisados junto a liberação dos gases de pirólise (Figura 29).

O mesmo comportamento foi observado por Sahoo et al. (2018), com degradação de 50% na temperatura de 414 °C no sistema com bisfenol A e óleo de mamona epoxidado, indicando maior resistência térmica. Porém, em temperaturas inferiores, essa resistência foi menor devido a degradação de éster metílico entre 297 a 411 °C. Esses dados corroboram também com a liberação dos gases próxima as temperaturas de degradações, indicadas na taxa de 15 °C/min, no evento de pirólise em 10 °C/min, como também da epoxidação com tolueno, pois o segundo evento de liberação de gases ocorreu na mesma temperatura de 431 °C. Todavia, para a epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno) a liberação de CO<sub>2</sub>, analisada na Figura 30, ocorreu a 387 °C, uma alteração de 44 °C, em relação a epoxidação com tolueno, elevando a 2% de perda de massa com 0,8% de resíduo.

A taxa de 20 °C/min mostrou a instabilidade térmica da epoxidação enzimática sem imobilização acrílica a temperaturas e taxas de aquecimento elevadas, pois o mesmo foi identificado para a reação com tolueno, com término da faixa de degradação a 511 °C. Todavia a epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno) mostrou dois eventos de pirólise em temperaturas inferiores a temperatura de pico indicada na DTG (393 °C), com liberação máxima de CO<sub>2</sub> na temperatura de 276 °C, indicada no evento de pirólise da Figura 30, diferença de 72 °C em comparação com a epoxidação com tolueno, levando a quebra precoce das moléculas antes de atingir a temperatura de degradação do epóxi (<300 °C), resultando em 55% de perda de massa (FERNANDES et al. 2017; WORZAKOWSKA et al. 2014).

#### 5.4.1.2 Degradação térmica das epoxidações sintéticas

A partir das Figuras 25 e 26, observa-se que a estabilidade térmica das epoxidações sintéticas são inferiores a 254 °C, onde para a epoxidação com Amberlite (Figura 25), as perdas de massa foram de 56, 57, 58 e 50% com temperatura de pico crescendo de acordo com a elevação das taxas de 5, 10 e 15 °C/min, devido a faixa de temperatura de degradação apresentar mais estabilidade que a epoxidação perfórmica (169 a 207 °C), com ressalva da taxa de 20 °C/min que indicou dois eventos de perda de massa resultando em degradação inferior (50%) para a epoxidação com Amberlite. Isso mostra a deficiência de perda de massa em temperaturas superiores a 400 °C, devido ao sinal de liberação de CO<sub>2</sub> a 358 °C durante a pirólise, indicada na Figura 31, sugerindo evento de descarboxilação (LU et al. 2019), que promove estabilidade de eventos de pirólise.



**Figura 25:** Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sintética com Amberlite.

Chen et al. (2019) analisaram no comportamento térmico de um epóxi de ácido graxo do óleo de mamona em um sistema com PVC, aumento gradativo da temperatura de degradação e atraso na perda de massa devido a interação do grupo éster com o epóxi que retira componentes ácidos, como o peracético utilizado na epoxidação com Amberlite. Assim também verificaram estabilidade térmica maior para as misturas de PVC devido a presença do benzeno no ácido graxo de mamona epoxidado, corroborando com a estabilidade analisada para a epoxidação sintética com Amberlite.

Diferentemente das epoxidações enzimáticas, a sintética com Amberlite indicou, antes dos 400 °C, múltiplos eventos de pirólise a partir da taxa de 10 °C/min, apontando, na Figura 30, elevada liberação de CO<sub>2</sub> em 329 a 358 °C. Essa característica é promovida devido a liberação de H<sub>2</sub>O, e excesso de OH indicado na análise química por FTIR (3393 cm<sup>-1</sup>) na Figura 13. No estudo de Mustata et al. 2022 o comportamento de liberação de água em óleo de soja epoxidado é analisado pelos autores na primeira fase de degradação, indicando que grupos OH extraem das cadeias insaturadas moléculas de água.

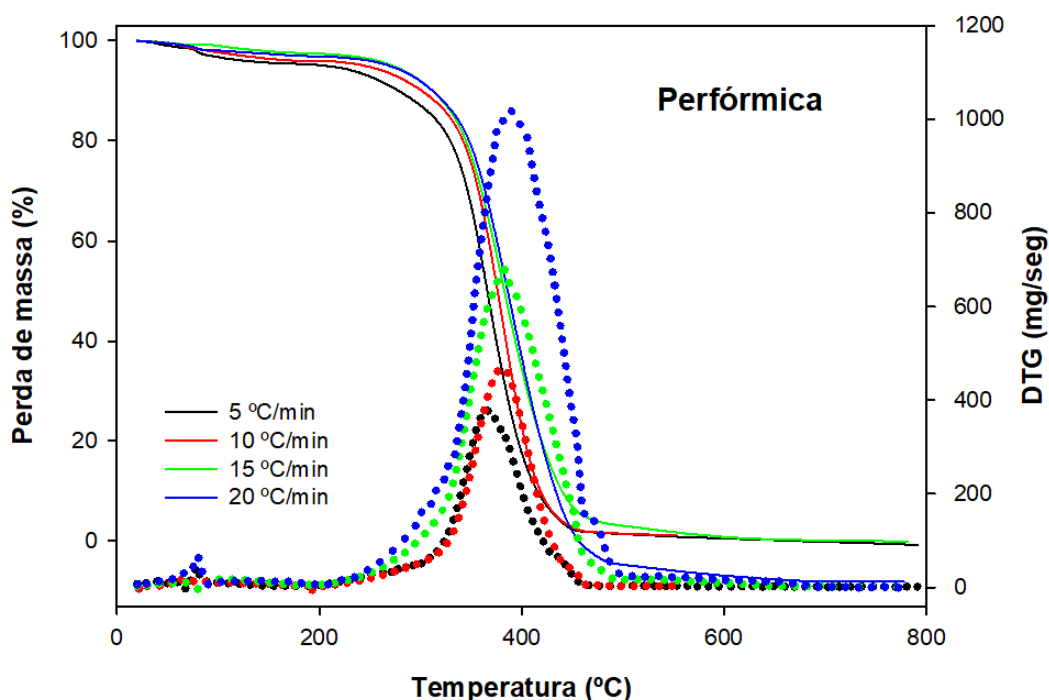
**Tabela 9:**  $T_i$  = Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )<sup>5</sup>;  $T_p$  = temperatura de pico ( $^{\circ}\text{C}$ );  $T_f$  = temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ );  $P_m(T_p)$  = perda de massa da temperatura de pico (%),  $P_m(\text{Total})$  = perda de massa total,  $D_{\text{max}}$  = taxa de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) e Resíduo (%) das epoxidações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico.

|                                  | Com Amberlite             | Com Ácido Fórmico         |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  | $T_i$ : 223               | $T_i$ : 169               |
|                                  | $T_p$ : 360               | $T_p$ : 362               |
|                                  | $T_f$ : 486               | $T_f$ : 482               |
|                                  | $P_m(T_p)$ : 56           | $P_m(T_p)$ : 50           |
|                                  | $P_m(\text{Total})$ : 100 | $P_m(\text{Total})$ : 94  |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,0671 | $D_{\text{max}}$ : 0,0669 |
|                                  | Resíduo: 0                | Resíduo: 6                |
| 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 254               | $T_i$ : 185               |
|                                  | $T_p$ : 370               | $T_p$ : 376               |
|                                  | $T_f$ : 489               | $T_f$ : 482               |
|                                  | $P_m(T_p)$ : 57           | $P_m(T_p)$ : 57           |
|                                  | $P_m(\text{Total})$ : 99  | $P_m(\text{Total})$ : 98  |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,1187 | $D_{\text{max}}$ : 0,1375 |
|                                  | Resíduo: 1                | Resíduo: 2                |
| 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 250               | $T_i$ : 196               |
|                                  | $T_p$ : 379               | $T_p$ : 382               |
|                                  | $T_f$ : 500               | $T_f$ : 502               |
|                                  | $P_m(T_p)$ : 58           | $P_m(T_p)$ : 50           |
|                                  | $P_m(\text{Total})$ : 100 | $P_m(\text{Total})$ : 96  |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,1742 | $D_{\text{max}}$ : 0,1699 |
|                                  | Resíduo: 0                | Resíduo: 4                |
| 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $T_i$ : 254               | $T_i$ : 207               |
|                                  | $T_p$ : 405               | $T_p$ : 384               |
|                                  | $T_f$ : 502               | $T_f$ : 518               |
|                                  | $P_m(T_p)$ : 50           | $P_m(T_p)$ : 49           |
|                                  | $P_m(\text{Total})$ : 99  | $P_m(\text{Total})$ : 100 |
|                                  | $D_{\text{max}}$ : 0,2849 | $D_{\text{max}}$ : 0,2158 |
|                                  | Resíduo: 1                | Resíduo: 0                |

A epoxidação perfórmica (Figura 26), indicou faixas de temperaturas maiores nas curvas DTG (313, 297, 306 e 311  $^{\circ}\text{C}$ ) com resíduos de 6 a 0% (Tabela 9), porém com perdas de massa de 50, 35, 50 e 49%, com temperaturas de pico de 362 a 384  $^{\circ}\text{C}$ . Diferente da epoxidação com Amberlite, a perfórmica indicou maiores degradações nas taxas de 5 e 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , onde promoveram mais de um evento de pirólise a 293-403  $^{\circ}\text{C}$  e 116-409  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Esse evento é explicado no estudo de Borugadda et al. (2014), ao analisarem o epóxi de ácidos graxos do óleo

<sup>5</sup> Perdas de massa utilizadas para calcular  $T_i$  e  $T_f$  das epoxidações sintéticas, nas taxas de 5, 10, 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente: Com amberlite (97 e 0%; 96 e 0%; 96 e 1%; 96 e 0%); Com ácido fórmico (95 e 1%; 95 e 1%; 97 e 3%; 96 e 2%).

de mamona, indicando que o melhoramento da estabilidade térmica do epóxi é promovido a partir da remoção de suas insaturações, resultando em únicas etapas de degradações, pela quebra de hidrocarbonetos oxigenados, dióxido e monóxido de carbono.



**Figura 26:** Curvas TGA-DTG das taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min da epoxidação sintética perfórmica.

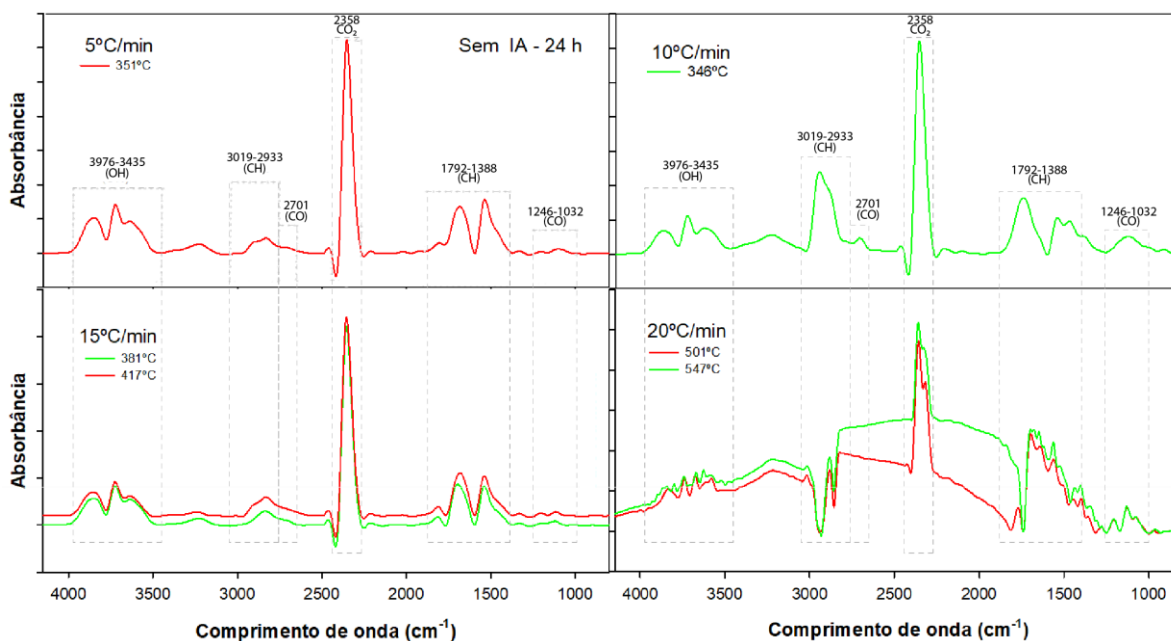
Os resultados indicados por Borugadda et al. (2014), também corroboram com os obtidos através do estudo de RMN<sup>1</sup>H para a epoxidação com ácido fórmico, onde indicou conversão de insaturação de 96%, além dos eventos de pirólise ocorridos em temperaturas superiores que a epoxidação com Amberlite. Porém, com maior liberação de CO<sub>2</sub>, nas temperaturas de 487,409 e 307 °C, para as taxas de 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. Nas taxas de 10 e 15 °C/min, as temperaturas de pirólise de 293 e 116 °C/min, são relacionadas ao perfórmico gerado durante o processo de epoxidação, devido a temperatura de ebulição do ácido fórmico ser superior a 100 °C (CETESB, 2010).

## 5.4.2 Liberação de gases na pirólise

### 5.4.2.1 Pirólise das epoxidações enzimáticas

Nos espectros das epoxidações enzimáticas (Figuras 27, 28 e 29), são observadas regiões de bandas evidentes em pesquisas sobre degradação de material epóxi (MUSTATA et al. 2022; WORZAKOWSKA et al. 2014; CHEN et al. 2019). Assim, as regiões analisadas conferem principalmente, a liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358\text{ cm}^{-1}$ ), OH ( $4027$  a  $3435\text{ cm}^{-1}$ ), hidrocarbonetos CH/ $\text{CH}_3$  ( $3043$  a  $1388\text{ cm}^{-1}$  e  $3471$  a  $3043\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1931$  a  $1598\text{ cm}^{-1}$ ) C=C ( $1717$  a  $1289\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $2701\text{ cm}^{-1}$ /  $1246$  a  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O-C ( $904\text{ cm}^{-1}$ ).

A Figura 27, mostra os espectros de FTIR da epoxidação sem IA (24 horas), nas temperaturas de pirólise,  $346\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ ),  $381/417\text{ }^\circ\text{C}$  ( $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ ) e  $501/547\text{ }^\circ\text{C}$  ( $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ ). Vibrações de estiramento para OH ( $3976$ - $3435\text{ cm}^{-1}$ ) e CH ( $3019$  a  $2933\text{ cm}^{-1}$ ), liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação de CH ( $1792$ - $1388\text{ cm}^{-1}$ ), foram observadas. Com o aumento das taxas, a região do grupo OH promove vibrações menores, isso ocorre, pois na mesma região pode ser analisado evento de evaporação de  $\text{H}_2\text{O}$ , juntamente com a degradação de OH, fato esperado devido a presença de uma curva indicada na DTG, antes dos  $100\text{ }^\circ\text{C}$  na taxa de  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ , o que não foi verificado nas demais taxas, mostrando que nos espectros dos eventos de pirólise, a partir da taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , a região de  $3976$  a  $3435\text{ cm}^{-1}$ , relaciona-se as vibrações de OH e não mais a evaporação de  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 27:** Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 24 horas nas temperaturas de pirólise 351°C; 346°C; 381-417°C; 501-547°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.

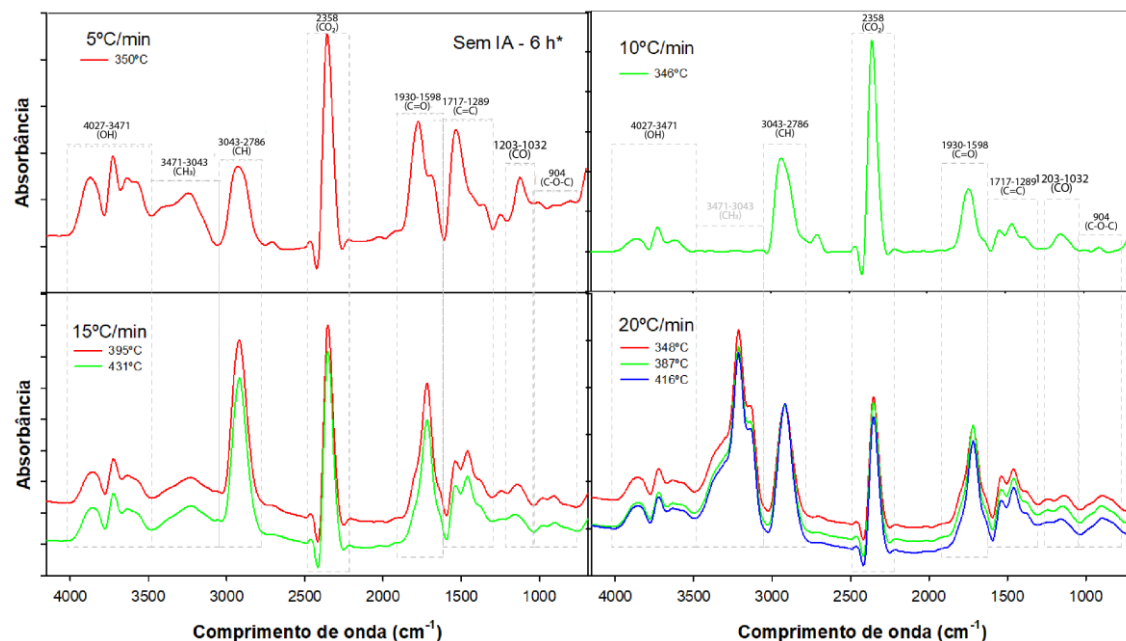
A liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358 \text{ cm}^{-1}$ ), derivada da quebra do grupo éster, contribui para o aumento de vibração de estiramento dos hidrocarbonetos ( $3019\text{-}2933 \text{ cm}^{-1}/1792\text{-}1388 \text{ cm}^{-1}$ ), e do grupo C-O ( $2701 \text{ cm}^{-1}/1246\text{-}1032 \text{ cm}^{-1}$ ) na temperatura de 346 °C na taxa de 10 °C/min, assim como a sobreposição do  $\text{CO}_2$  nas temperaturas de 381 °C e 417 °C. Evento explicado por Barkane et al. (2020), que ao analisarem o comportamento de liberação de gás, na degradação do óleo de soja epoxidado, identificaram em temperaturas de pirólise próximas a 350 °C, liberação de  $\text{CO}_2$  decorrente da formação de C-O nas cadeias laterais, e em temperaturas próximas a 377 °C o  $\text{CO}_2$  é decorrente da cisão da cadeia principal, explicando o aumento de vibração de hidrocarbonetos, resultante da quebra na estrutura molecular.

Devido retirada da hidroxila do ácido graxo, pela reação colateral de desidratação (discutida pela análise química por FTIR da reação sem IA de 24 horas), o comportamento analisado nas temperaturas de pirólise acima de 500 °C (20 °C/min) indica que a absorção da hidroxila pela reação colateral foi reduzida, e consequentemente, a cisão da carbonila não foi eficiente, pois na pirólise também pode ocorrer a desidratação (WANG et al. 2008), diminuindo o  $\text{CO}_2$  liberado através dos grupos C-O, explicando a diminuição do pico em  $2358 \text{ cm}^{-1}$ , e evidenciando a

ocorrência da vibração de deformação em  $3019\text{-}2933\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com a decomposição de hidrocarbonetos saturados (MUSTATA et al. 2022). Evento semelhante foi identificado por Lu et al. 2019, na pirólise do epóxi cicloalifático, com diminuição na liberação de  $\text{CO}_2$ , em temperaturas acima de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como também o aumento da vibração de deformação de CH, na faixa de  $3000\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ , indicado pelo evento de descarboxilação, explicando a instabilidade de absorção na faixa referente a carbonila ( $1931\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ ).

Os eventos de pirólise nas taxas de  $5\text{ e }10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , na epoxidação sem IA de 6 horas (com tolueno) (Figura 28), ocorreram na mesma temperatura da epoxidação de 24 horas ( $350\text{ e }346\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), todavia, a estabilidade indicada na TGA/DTG, promoveu maior liberação de grupos funcionais durante a pirólise, como ligações do ácido carboxílico ( $1930\text{-}1598\text{ cm}^{-1}$ ;  $1203\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ ) e hidrocarbonetos ( $3043\text{-}2782\text{ cm}^{-1}$ ).

O excesso de OH, pontuado durante a análise química desse estudo (FTIR e  $\text{RMN}^1\text{H}$ ), torna evidente o comportamento de vibração de estiramento de OH no momento da pirólise a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indicando a forte presença do ácido carboxílico e de éster. O mesmo evento foi observado por Worzakowska et al. (2014), ao analisarem o comportamento térmico de diésteres a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , identificando, através da vibração de alongamento do OH, e dos hidrocarbonetos, a presença dos grupos carboxílicos e ésteres, definindo esse resultado a ruptura assimétrica das ligações.



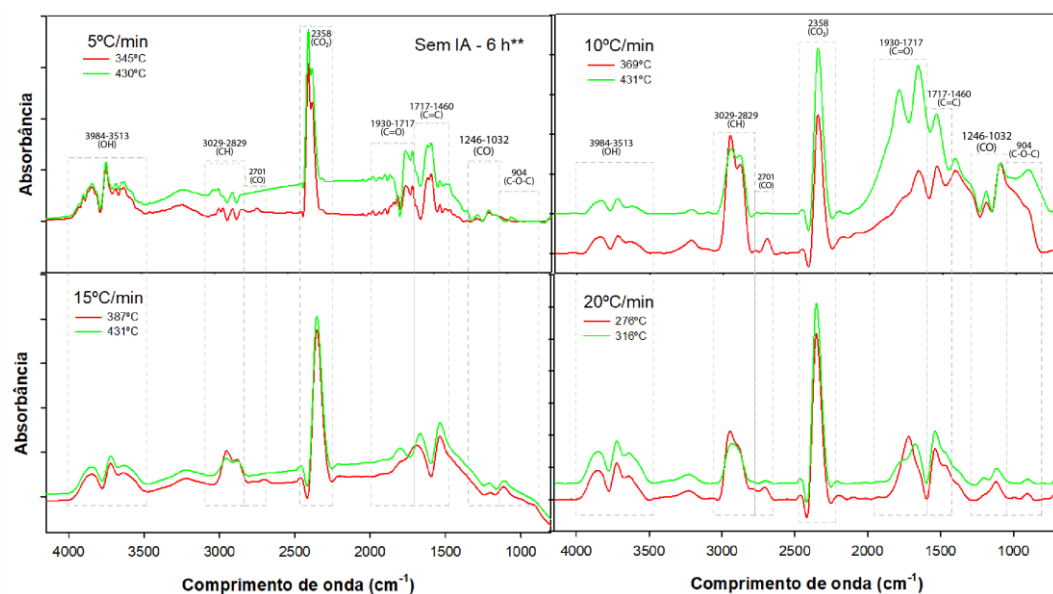
**Figura 28:** Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 6 horas \*com tolueno nas temperaturas de pirólise 350°C; 346°C; 395-431°C; 384-387-416°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.

O mecanismo de cisão, através dos grupos carboxílicos e ésteres, promoveram a liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358 \text{ cm}^{-1}$ ), ocorrendo a vibração de alongamento de  $\text{C}=\text{O}$  ( $1930\text{-}1598 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{C}-\text{O}$  ( $1203\text{-}1032 \text{ cm}^{-1}$ ) nas temperaturas de pirólise acima de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (5,15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ). Todavia nas taxas de 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , o evento de liberação de  $\text{CO}_2$  ocorre a partir de dois processos diferentes, formação de  $\text{CO}_2$  por  $\text{C}=\text{O}$  em cadeias laterais e da cisão de  $\text{C}-\text{O}$  na cadeia principal (BARKANE et al. (2020), evento semelhante ocorrido apenas na taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  para a epoxidação sem IA de 24 horas.

A faixa de  $1717$  a  $1289 \text{ cm}^{-1}$ , foi analisada como uma vibração de alongamento de ligação  $\text{C}=\text{C}$ , presente no anel benzeno, através do tolueno usado como solvente orgânico na epoxidação sem IA de 6 horas. Chen et al. (2019), observaram o mesmo comportamento no epóxi do óleo de mamona, na faixa de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , em um sistema com PVC, resultando, segundo os autores, na estabilidade térmica do material, devido enxerto do benzeno no óleo de mamona epoxidado. Confirmando assim, os dados observados na DTG, que indicaram estabilidade térmica para a epoxidação sem IA (6 horas) com tolueno, promovendo a importância do solvente orgânico para a epoxidação com enzima lipase, sem imobilização acrílica.

Todavia, com o aumento das taxas de aquecimento, e das temperaturas de pirólises, as bandas referentes a vibração da ligação C=C diminuem, evidenciando as bandas em 3471-3043  $\text{cm}^{-1}$  do metil ( $\text{CH}_3$ ), que assim como o carbono insaturado, também faz parte da molécula do tolueno, utilizado como solvente. Assim, em altas temperaturas de pirólise (395  $^{\circ}\text{C}$  a 416  $^{\circ}\text{C}$ ) ocorreu abertura do anel oxirano, indicado em 904  $\text{cm}^{-1}$ . Mustata et al. (2022), identificaram ligações C-O-C durante a degradação térmica, em temperatura acima de 400  $^{\circ}\text{C}$ , no óleo de soja epoxidado e curado, segundo os autores, a interação do grupo epóxi com o ácido carboxílico promove grupos OH e éster, o que corrobora com a permanência de alongamento em 4027-3471  $\text{cm}^{-1}$ , 3043-2786  $\text{cm}^{-1}$  e 1930-1598  $\text{cm}^{-1}$ , observada nas taxas de 15 e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da epoxidação sem IA 6 horas (com tolueno).

Pela decorrência da desidratação colateral no sistema reacional, a epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno), assim como verificado na epoxidação de 24 horas, obteve menor absorção de OH (Figura 29) na vibração de estiramento, em 3984-3513  $\text{cm}^{-1}$ , para a taxa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ocasionando vibração de deformação de hidrocarbonetos saturados (3029-2829  $\text{cm}^{-1}$ ), e dificultando a cisão do ácido carboxílico, causando deficiência na vibração de derivados carboxílicos, como o  $\text{CO}_2$  (2358  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 29:** Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação enzimática sem IA de 6 horas \*\*sem tolueno nas temperaturas de pirólise 345-430 $^{\circ}\text{C}$ ; 369-431 $^{\circ}\text{C}$ ; 387-431 $^{\circ}\text{C}$ ; 276-316 $^{\circ}\text{C}$  para as taxas de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  respectivamente.

A ocorrência desses eventos, foi relatado na literatura por Zhou et al. (2014), ao analisarem os eventos de pirólise do epóxi Bisfenol A, com e sem catalisador ativo de desidratação, o BP (boro fosfato). Os autores identificaram na pirólise do Bisfenol A com BP, a vibração de deformação dos hidrocarbonetos, e a diminuição na liberação de CO<sub>2</sub>, na faixa de temperatura de 300 a 400 °C, semelhante a taxa de 5 °C/min da epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno). Todavia, na pirólise do Bisfenol A puro, o mesmo comportamento foi identificado em temperaturas acima de 500 °C, corroborando com o comportamento analisado para a epoxidação de 24 horas, na mesma taxa.

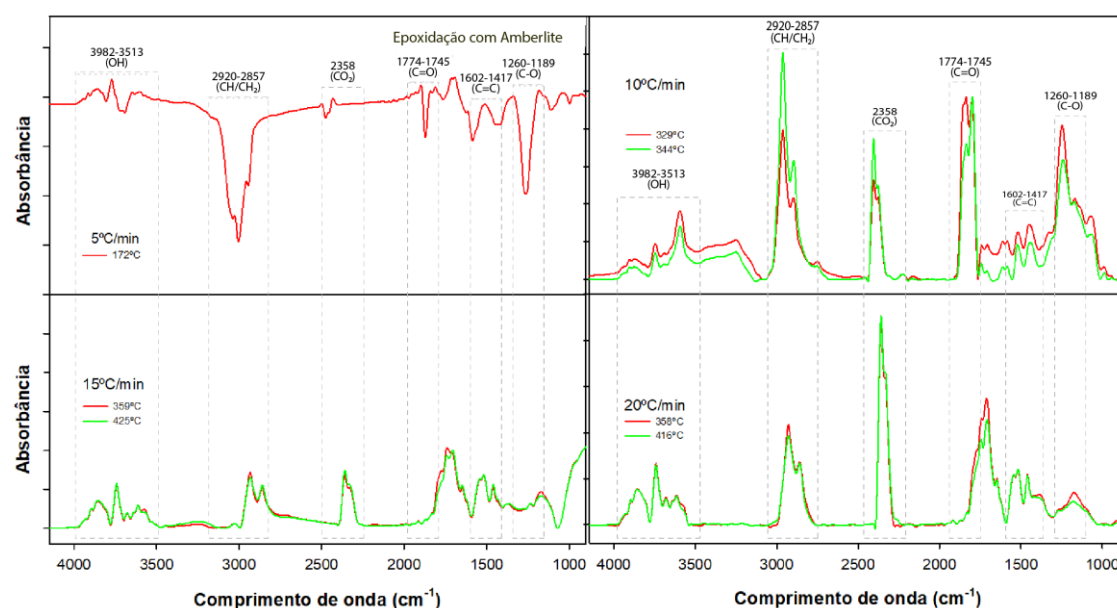
Segundo os autores, essa diferença ocorre, pois o catalisador é capaz de reduzir a temperatura de pirólise do epóxi, aumentando o resíduo, corroborando assim, com os resultados obtidos no epóxi sem IA de 6 horas (sem tolueno), que induziu a ocorrência da pirólise com eventos de desidratação, para a taxa de 5 °C/min, próximo a temperatura de pirólise do óleo de mamona (345 a 350 °C) (CHAUKE et al. 2019), porém, com o rendimento dos resíduos reduzidos.

Assim, a enzima lipase sem imobilização acrílica, na epoxidação de 6 horas sem tolueno, induz a um efeito catalítico da pirólise em taxas inferiores, como o BP promoveu ao Bisfenol A, indicando que a enzima encontra-se ativa na epoxidação de 6 horas. Assim, nas taxas de 10,15 e 20 °C/min, pode ser verificada a manifestação de vibrações de estiramento para C=C (1717-1460 cm<sup>-1</sup>), com temperatura próxima do ponto de ignição do monômero vinil (427 °C), produto derivado da desidratação (HELM, 2008; CETESB, 2013; CHAUKE et al. 2019), causando o aumento de liberação de CO<sub>2</sub>, devido ao craqueamento térmico primário e secundário, ocorrido simultaneamente por descarboxilação e descarbonilação, verificado nas vibrações de C-H (3029-2829 cm<sup>-1</sup>), C=O (1931-1717 cm<sup>-1</sup>), C-O (2701 cm<sup>-1</sup>; 1246-1032 cm<sup>-1</sup>), além do C-O-C (904 cm<sup>-1</sup>), característico dos eventos de pirólise das epoxidações de 6 horas (JARDINE et al. 2021; VECHI et al. 2022).

#### 5.4.2.2 Pirólise das epoxidações sintéticas

Os eventos de pirólise, das epoxidações sintéticas, são observados nas Figuras 30 e 31. As regiões analisadas, conferem com os eventos indicados nas epoxidações enzimáticas, com liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358 \text{ cm}^{-1}$ ), OH ( $4013 \text{ a } 3472 \text{ cm}^{-1}$ ), hidrocarbonetos  $\text{CH/CH}_2$  ( $2929\text{-}2857 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2986\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1588\text{-}1303 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  ( $1774\text{-}1745 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1930\text{-}1588 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{C=C}$  ( $3242 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1602\text{-}1417 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{C-O}$  ( $1061 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1260\text{-}1189 \text{ cm}^{-1}$ ).

A epoxidação sintética com Amberlite, proporcionou na pirólise, da taxa de  $5^\circ\text{C/min}$ , vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica (Figura 30), nos grupos de ligações OH ( $3982\text{-}3513 \text{ cm}^{-1}$ ), hidrocarbonetos ( $2929\text{-}2857 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{C-O}$  ( $1260\text{-}1189 \text{ cm}^{-1}$ ), devido a desidratação promovida por resíduos de Amberlite no sistema, sendo responsável pela catálise da desidratação na pirólise, evento analisado na epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno) na mesma taxa de aquecimento ( $5^\circ\text{C/min}$ ), diminuindo assim, a liberação de  $\text{CO}_2$  ( $2358 \text{ cm}^{-1}$ ), devido à baixa temperatura de ocorrência da pirólise ( $172^\circ\text{C}$ ), dificultando a quebra de ligações do ácido carboxílico, como carbonilas, que promovem a liberação de dióxido e monóxido de carbono (OLIVEIRA et al. 2009; CHAUKE et al. 2019).



**Figura 30:** Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação sintética com Amberlite nas temperaturas de pirólise  $172^\circ\text{C}$ ;  $329\text{-}344^\circ\text{C}$ ;  $359\text{-}425^\circ\text{C}$ ;  $358\text{-}416^\circ\text{C}$  para as taxas de 5, 10, 15 e  $20^\circ\text{C/min}$  respectivamente.

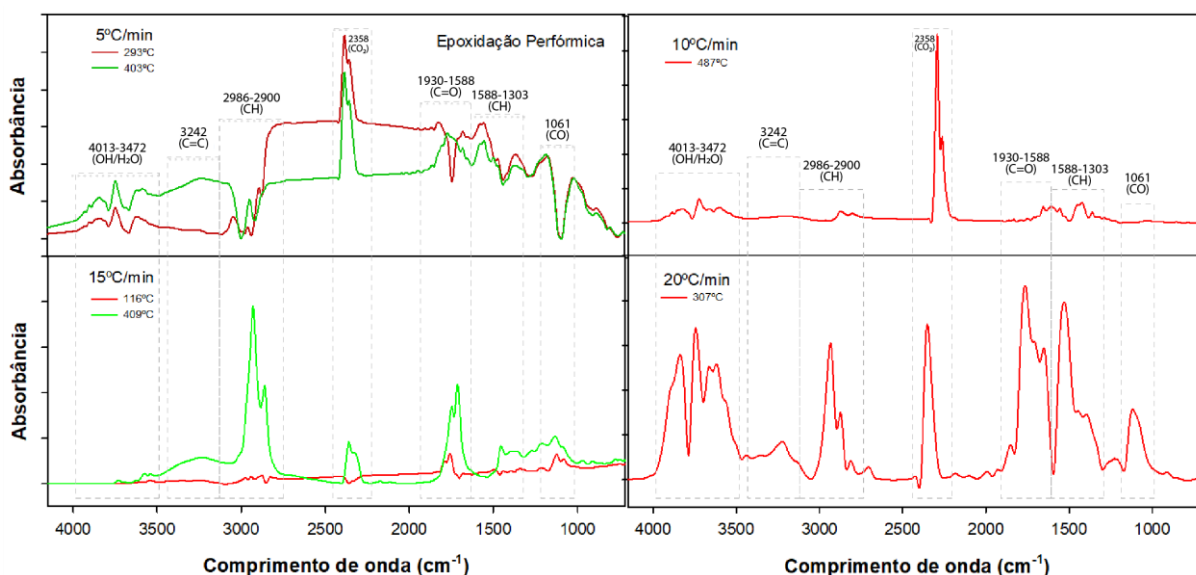
A presença do catalisador sólido (Amberlite), no sistema da epoxidação sintética, pode ser analisada na taxa de 15 °C/min, onde o segundo evento de pirólise ocorre a 425 °C. De acordo com *Thermo Fisher Scientific Chemicals* (2020), a temperatura de autoignição da resina Amberlite, ocorre próximo a 427 °C, todavia pode-se notar que sua ignição ocorre simultaneamente com a cisão de ligações do ácido undecenóico, derivado da desidratação ocorrida na pirólise, pois diferentemente da epoxidação sem IA de 6 horas (sem tolueno), não houve indicação do monômero vinil nas análises químicas por FTIR e RMN<sup>1</sup>H, o qual é esperado como produto derivado da desidratação colateral na epoxidação (CHAUKE et al. 2019), afirmando que o evento ocorreu na pirólise, e não na síntese. Dessa forma, a liberação de CO<sub>2</sub> na taxa de 15 °C/min, pelo craqueamento térmico por descarboxilação e descarbonilação (JARDINE et al. 2021) acontece de forma contida, com vibrações de estiramento nas bandas de hidrocarbonetos (2929-2857 cm<sup>-1</sup>) e de insaturações (1602-1417 cm<sup>-1</sup>), presentes na resina de troca iônica (Amberlite) e no ácido undecenóico.

As taxas de 10 e 20 °C/min, mostram na Figura 30, a ocorrência de vibrações intensas nas bandas de CH<sub>2</sub> (2929-2857 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>), C=O (1774-1745 cm<sup>-1</sup>) e C-O (1260-1189 cm<sup>-1</sup>) para a epoxidação com Amberlite, em temperaturas de 329 °C a 416 °C, devido a formação dos ácidos peracético e benzoico, formados durante a interação do peróxido de hidrogênio com o ácido acético e o benzeno, utilizados durante a síntese de epoxidação. Alguns autores como Baskin et al. (2020), afirmam que a autoignição do ácido peracético ocorre de 200 a 476 °C, e do benzoico na faixa de 402 °C.

Lindquist et al. (2011), a partir da análise de degradação do ácido benzoico, afirmam que, a estabilidade é alcançada a 300 °C, todavia Moldoveanu (2009), explicam que em temperaturas próximas a 500 °C, o benzoico se decompõe com a formação de benzeno e CO<sub>2</sub> ao sofrer descarboxilação, explicando as vibrações de estiramento para os grupos carbonila, monóxido de carbono, e principalmente, o dióxido de carbono liberado na taxa de 20 °C/min para a epoxidação com Amberlite. O mesmo foi observado por Oliveira et al. (2009), ao analisarem resíduos plásticos através da pirólise, identificando cisão dos grupos aromáticos e carboxílicos, como o ácido benzoico e estireno, a partir da liberação de CH<sub>2</sub>, C=O e C-O.

Na Figura 31, pode-se analisar o comportamento de liberação dos gases durante a pirólise da epoxidação perfórmica. Diferentemente da epoxidação com Amberlite, a diferença espectral é promovida pela relação das temperaturas de pico, indicadas pela DTG (362, 376, 382 e 384 °C) e as temperaturas de liberação máxima de CO<sub>2</sub> (403, 487, 409 e 307 °C). Assim, nas taxas de 5 e 15 °C/min, ocorrem dois eventos de pirólise, onde as temperaturas de 403 e 409 °C, indicadas no segundo evento, promovem a liberação de carbonila, hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>, porém a diferença de 10 °C/min, entre as duas taxas, promove a deformação axial para a taxa de 5°C/min, e estiramento para 15 °C/min.

Essa diferença ocorre, devido ao evento de pirólise ocorrido a 293 °C, na taxa de 5 °C/min. As vibrações de deformação axial nos hidrocarbonetos (2986-2900 cm<sup>-1</sup>) e monóxido de carbono (1061 cm<sup>-1</sup>), indicam a ocorrência de desidratação da pirólise por meio ácido, através de dímero do ácido fórmico, pois segundo Chauke et al. (2019), em temperaturas próximas a 250 °C, o ácido ricinoleico reage com ácidos catalisadores, promovendo a desidratação, considerando assim, que o evento de pirólise a 116 °C, na taxa de 15 °C/min, é decorrente de vaporização da água e ebulição de ácido fórmico, corroborando com a quebra de ligações de hidrocarbonetos (2986-2900 cm<sup>-1</sup>; 1588-1303 cm<sup>-1</sup>) e liberação de CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>), a 409 °C.



**Figura 31:** Espectros ilustrando liberação de gases durante degradação térmica da epoxidação sintética perfórmica nas temperaturas de pirólise 293-403°C; 487°C; 116-409°C; 307°C para as taxas de 5, 10, 15 e 20°C/min respectivamente.

Nas taxas de 10 e 20 °C/min, foram analisados eventos de pirólise apenas em temperaturas de 487 e 307 °C, respectivamente. A temperatura elevada, na taxa de 10 °C/min, indica o processo de autoignição que ocorre através do ácido fórmico, em temperaturas próximas a 427 °C, liberando quantidade elevada de CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>) (SHEET, 2017). Em contrapartida, na taxa de 20 °C/min, o evento de pirólise a 307 °C, próximo a temperatura de decomposição do ácido fórmico, e consequentemente do ácido perfórmico (SHEET, 2017), possibilitou maior liberação de compostos como carbonila (1930-1588 cm<sup>-1</sup>) e hidrocarbonetos (2986-2900 cm<sup>-1</sup>; 1588-1303 cm<sup>-1</sup>). Todavia, a vibração de estiramento expressiva, nas bandas entre 4013 a 3472 cm<sup>-1</sup>, indica mecanismo de despolimerização por H<sub>2</sub>O, pois sua formação aumenta a mobilidade das cadeias (AKIN, 1984; DOBELE et al. 1999), possibilitando o aparecimento de ligações de formaldeído.

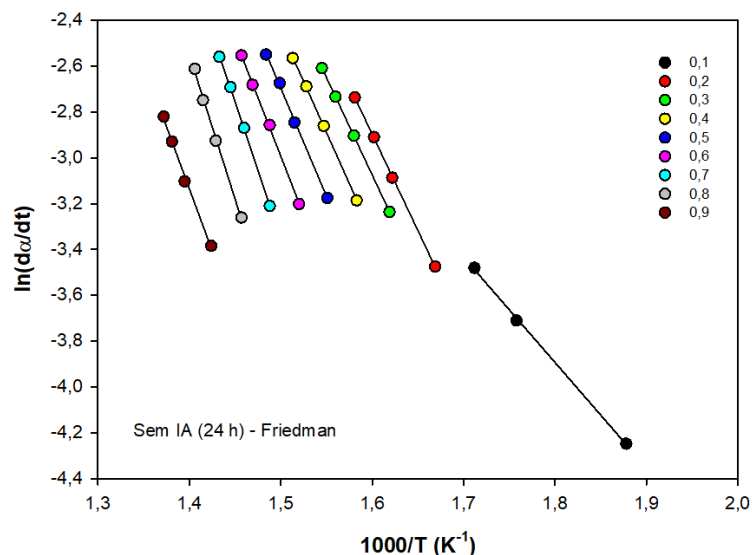
Segundo Morooka et al. (2007), em temperaturas acima de 300-400 °C, o formaldeído é produzido através do ácido fórmico, promovendo assim, as vibrações de estiramento de carbono insaturado (3242 cm<sup>-1</sup>), carbonila (1930-1588 cm<sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>). Mesmo evento é analisado por Dobelet et al. (1999) na desidratação e despolimerização durante a pirólise através do ácido fosfato, onde os autores identificaram o aumento de água pirolítica, carbonos insaturados e grupos carbonilas na despolimerização de celulose em temperaturas acima de 300 °C.

#### 5.4.3 Cinética de degradação térmica

##### 5.4.3.1 Cinética das epoxidações enzimáticas

A utilização da equação de Arrhenius, possibilita a determinação da energia de ativação da degradação ( $E_{ad}$ ), através da inclinação das retas geradas (regressão linear) pela conversão ( $\alpha$ ), em função da temperatura, por métodos isoconversionais. Assim, a Figura 32 e Figura A1, mostram os gráficos de ajustes lineares, dos modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO), nas conversões ( $\alpha$ ) de 0,1 a 0,9%, das taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min. A partir dos gráficos de regressão, foram calculadas as energias de ativação para cada conversão ( $\alpha$ ), dos modelos de Friedman, FWO e

Vyazovkin, apresentadas na Figura 34, e os valores obtidos estão indicados na Tabela 10



**Figura 32:** Regressão linear  $\ln (da/dt)$  versus  $1000/T$  dos modelos de Friedman das taxas indicadas para a epoxidação enzimática de 24 horas.

Os dados de  $R^2$ , apresentados na Tabela 10, dos respectivos modelos, evidenciam que a degradação térmica para as epoxidações enzimáticas podem ser modeladas por Friedman, FWO e Vyazovkin. Os ajustes lineares da Figura A1, indicaram regressões de 0,1% a 0,3%, nas epoxidações sem IA de 6 horas, seguido de espaçamento entre as retas, indicando uma imediata conversão inicial. Todavia, o comportamento contrário é analisado, na Figura 32, para a epoxidação sem IA de 24 horas, essa diferença sugere que, a decomposição térmica do epóxi do óleo de mamona, via rota enzimática de 24 horas (sem IA), ocorre lentamente, devido a estabilização da enzima no sistema.

**Tabela 10:** Energia de ativação da degradação ( $E_{ad}$ ), conversão ( $\alpha$ ) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin das epoxidações enzimáticas.  
\*Com tolueno/ \*\*Sem tolueno

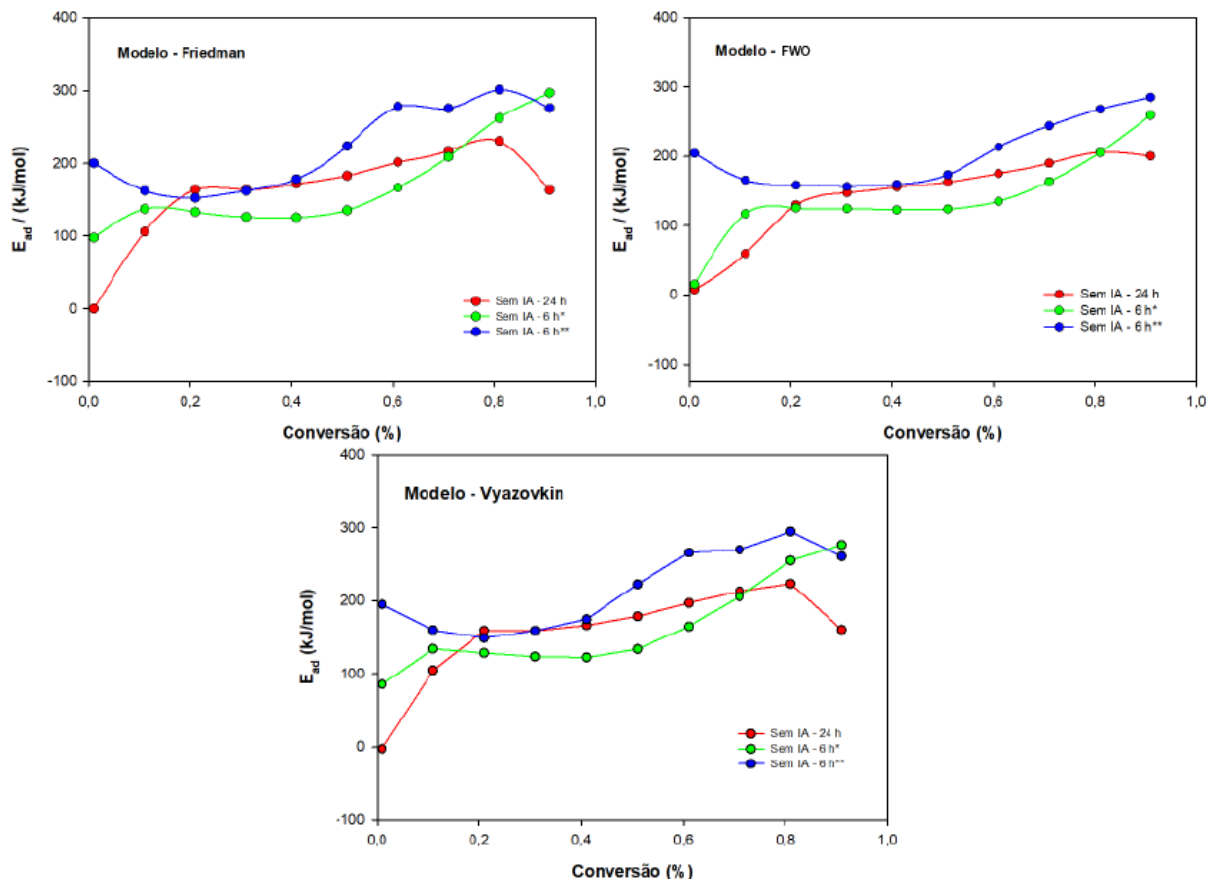
|               | <b>FRIEDMAN</b>               | <b>FWO</b>                    | <b>VYAZOVKIN</b>              |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Sem IA – 24 h | $E_{ad} = 230 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 206 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 223 \text{ kJ/mol}$ |
|               | $\alpha = 0,87\%$             | $\alpha = 0,89\%$             | $\alpha = 0,89\%$             |
|               | $R^2 = 0,9917$                | $R^2 = 0,9917$                | $R^2 = 0,99966$               |
| Sem IA – 6 h* | $E_{ad} = 296 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 259 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 276 \text{ kJ/mol}$ |
|               | $\alpha = 0,93\%$             | $\alpha = 0,93\%$             | $\alpha = 0,94\%$             |
|               | $R^2 = 0,99953$               | $R^2 = 0,99867$               | $R^2 = 0,999$                 |
| Sem IA – 6h** | $E_{ad} = 301 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 285 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 294 \text{ kJ/mol}$ |
|               | $\alpha = 0,87\%$             | $\alpha = 0,91\%$             | $\alpha = 0,85\%$             |
|               | $R^2 = 0,99995$               | $R^2 = 0,99881$               | $R^2 = 0,99984$               |

No que se refere ao modelo FWO (Figura A1), é possível analisar a estabilidade de conversão, a partir de 0,2 e 0,4%, para as epoxidações sem IA 6 horas e sem IA 24 horas, respectivamente, pois o modelo de FWO considera diferentes pontos, correspondentes a vários valores de conversão, (DE FENZO et al. 2009), comportamento semelhante ao analisado por Natarajan et al. (2017), na degradação térmica de resina epóxi, derivada de cardanol.

Portanto, pode ser verificado para o modelo de Friedman, a ocorrência de flutuação, comportamentos relacionados aos erros/controles de borda matemáticos característicos do método, pois segundo Vyazovkin (2015) e Alves (2019), isso ocorre devido a necessidade de um método numérico para chegar ao valor de  $d\alpha/dt$ , a partir da DTG. O mesmo foi verificado por Wako et al. (2018), ao analisarem a cinética de degradação térmica do óleo de cozinha residual, a partir do aumento da energia de ativação da degradação, na elevação da conversão, identificando flutuação nas linhas ajustadas para o modelo de Friedman, caracterizando limitações matemáticas.

A Figura 33, e os gráficos complementares (A1, A2 e A3), mostram os valores de  $E_{ad}$  em função da conversão ( $\alpha$ ), para os modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin. Para Friedman, a epoxidação sem IA de 24 horas, aumenta de 105 (0,1%) para 230 kJ/mol (0,8%), com a ascensão da conversão (Gráfico A2), diminuindo em 0,9% para 163 kJ/mol. Já na epoxidação sem IA de 6 horas (com tolueno), ocorre uma oscilação de energia até 0,4% (137, 133, 126 e 125 kJ/mol), diferentemente da epoxidação de 6 horas (sem tolueno), que necessita uma quantidade elevada de energia, no início da degradação (200 kJ/mol), oscilando imediatamente para valores inferiores até

0,3%, ocorrendo um elevado consumo de energia até 0,6%, com nova diminuição em 0,7%, impulsionando o estado de transição apenas em 0,8%, com 301 kJ/mol (Tabela 10).



**Figura 33:**  $E_{ad}$  versus  $\alpha$  em função da temperatura estimada dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações enzimáticas. \*Com tolueno/ \*\*Sem tolueno

Para o modelo FWO, a epoxidação sem IA de 24 horas, indicou o mesmo comportamento que o modelo anterior, mostrando um processo de degradação inicial lento, todavia com valores ajustáveis (Gráfico A2), onde nas conversões em 0,2% e 0,8% (ocorrência do estado de transição), as energias foram de 147 e 206 kJ/mol. Nas epoxidações sem IA de 6 horas (com e sem tolueno), ao contrário do modelo de Friedman, ocorre aumento constante em 0,5 a 0,9%, porém com diminuição considerável entre os modelos de Friedman e FWO, no início da degradação dos reagentes (100 kJ/mol para 0 kJ/mol). Esse comportamento, indica que a utilização do solvente orgânico (tolueno), na epoxidação enzimática de 6 horas, reduz a quantidade de energia solicitada durante a degradação térmica, principalmente entre as conversões de 0,3 a 0,6%.

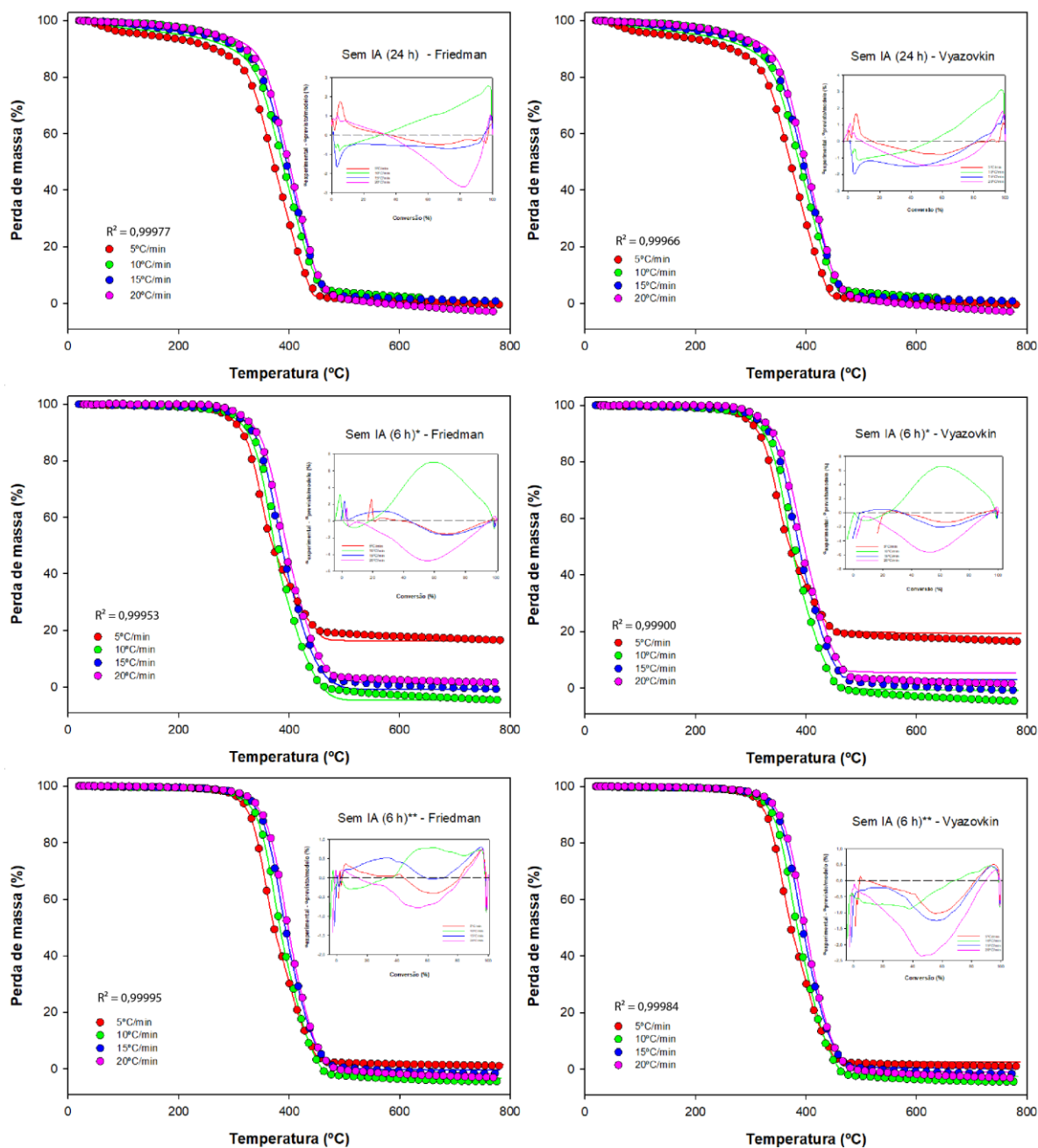
No modelo de Vyazovkin (Figura 33), o comportamento de  $E_{ad}$  durante a degradação térmica assemelha-se ao modelo de Friedman, porém com energias inferiores, resultando em energia de ativação média de 264 kJ/mol (Gráfico A3) e  $R^2$  (Tabela 10) superior, em comparação com o modelo isoconversional integral (FWO), isso ocorre pois os dados do método de Vyazovkin, são obtidos durante o processo de degradação em sua totalidade, trazendo dados confiáveis. Além disso, por ser um modelo de cinética livre, os valores de energia de ativação da degradação são calculados sem a suposição de outro modelo cinético ( $f(\alpha)$ ) (DOS SANTOS et al. 2021).

A epoxidação sem IA de 24 horas, indica solicitação de energia elevada no decorrer da conversão, obtendo constância em 0,2 e 0,3%, com comportamento crescente a partir de 0,4% (166 kJ/mol), diminuindo a energia solicitada para carbonização do produto na conversão de 0,9% (160 kJ/mol). Para a epoxidação sem IA de 6 horas (com tolueno), a diminuição de energia entre 0,2 e 0,4% é confirmada, assim como o aumento de  $E_{ad}$ , a partir de 0,5% (133 kJ/mol). Para sem IA 6 horas (sem tolueno), os dois eventos de energia de ativação da degradação, em 265 e 294 kJ/mol (Gráfico A3), indica reação em várias etapas, devido processo de degradação complexo.

Dessa forma, os comportamentos da energia de ativação da degradação, das epoxidações enzimáticas sem IA de 24 e 6 horas (sem tolueno), estão diretamente ligados pela ocorrência de desidratação colateral durante a epoxidação enzimática, e na pirólise, em temperaturas elevadas (430 - 547 °C), solicitando mais energia na degradação, indicado pelo seu crescimento a partir de 0,4%, ocorrendo assim, carbonização lenta do produto após 0,8%.

Esse evento explica, a redução de resíduos indicadas na TG/DTG, das mesmas epoxidações, sendo um episódio contrário ao epóxi de 6 horas (com tolueno), que indicou maior energia de ativação em 0,9%, nos modelos de Friedman e Vyazovkin, ocasionado pelo valor elevado de resíduos, na taxa de 5 °C/min (19%). Além disso, a catalisação pirolítica, promovida pela reatividade da enzima, nas reações de 6 horas, mostra uma degradação inicial rápida, com valor de  $E_{ad}$  elevado (100-200 kJ/mol). Todavia, na presença do tolueno, foi requerida menor energia, entre 0,2 a 0,7%, já na ausência do solvente, o valor de  $E_{ad}$  é elevado de 0,4 a 0,8%, indicando maior complexidade na cisão das cadeias, fato também analisado na pirólise.

As maiores energias de ativação analisadas, para as epoxidações enzimáticas, foram para os modelos de Friedman e Vyazovkin. Pode ser visto, na Figura 34, que as discrepâncias entre os dados teóricos e experimentais, para os dois modelos (Figura A3), foram de 0,2 a 7%, para taxas inferiores em comparação ao apresentado no modelo FWO (Figura A4). Porém, a grande variação de  $E_{ad}$  em função de  $\alpha$ , de Friedman para os demais modelos, indica a complexidade no processo de degradação do epóxi do óleo de mamona, devido a existência de ligações fortes e fracas, como carbonos insaturados e hidrocarbonetos (DA ROCHA, 2018; POLETTTO et al. 2015).

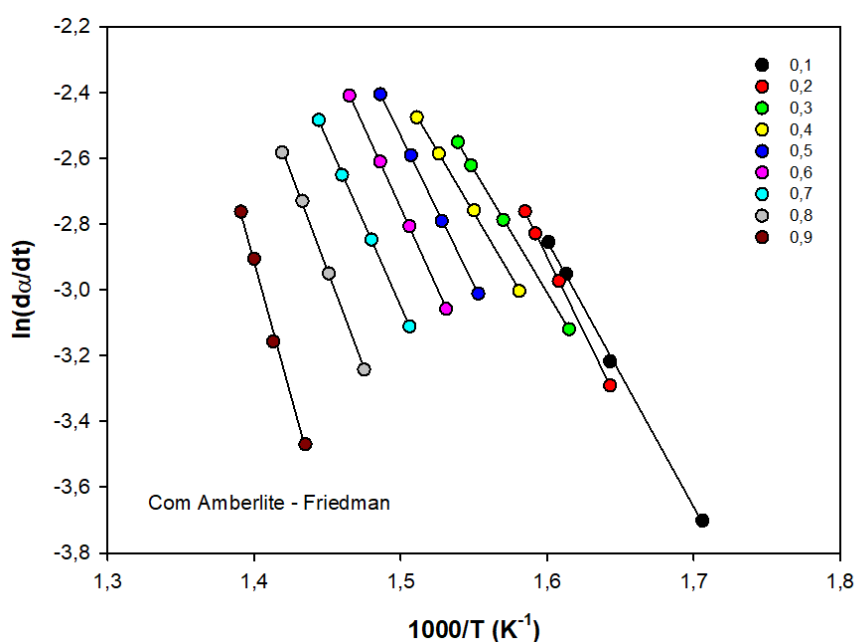


**Figura 34:** Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura calculados a partir dos modelos de Friedman e Vyazovkin para as epoxidações enzimáticas. \*Com tolueno; \*\*Sem tolueno

Dessa forma, os ajustes lineares analisados do modelo de Friedman, seus valores calculados na energia de ativação da degradação, assim como no modelo de Vyazovkin e FWO (Tabela 10), estão adequados, como também suas discrepâncias de -3 a 10%. Desta forma os modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin, possuem confiabilidade para o estudo de degradação térmica da epoxidação enzimática do óleo de mamona.

#### 5.4.3.2 Cinética das epoxidações sintéticas

A Figura 35 e Figura A2, mostram os gráficos de ajustes lineares dos modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO), nas conversões ( $\alpha$ ) de 0,1 a 0,9%, das taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min, para as epoxidações sintéticas com Amberlite e ácido fórmico. A partir dos gráficos de regressão, foi calculada a energia de ativação da degradação para cada conversão ( $\alpha$ ), dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin, apresentadas na Figura 37, e os valores obtidos estão indicados na Tabela 11.



**Figura 35:** Regressão linear  $\ln(da/dt)$  versus  $1000/T$  do modelo de Friedman das taxas indicadas para a epoxidação sintética com Amberlite.

Assim, como nas reações enzimáticas, os dados de  $R^2$  apresentados na Tabela 11 dos respectivos modelos, indicaram que os modelos utilizados se adequam à modelagem das epoxidações sintéticas. A regressão linear das reações sintéticas apresentaram comportamento similar de flutuação verificado e discutido nas epoxidações enzimáticas.

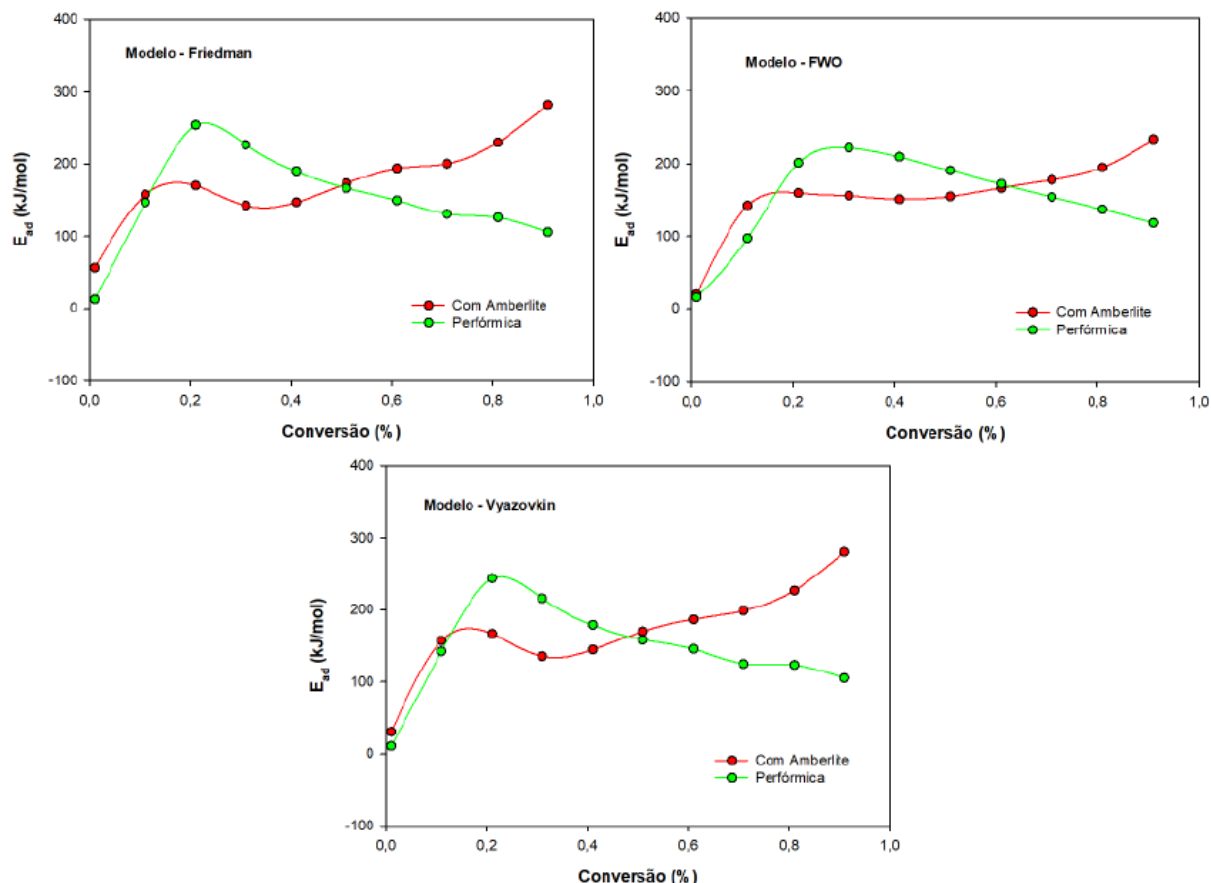
**Tabela 11:** Energia de ativação da degradação ( $E_{ad}$ ), conversão ( $\alpha$ ) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin das epoxidações sintéticas

|                  | <b>FRIEDMAN</b>               | <b>OZAWA</b>                  | <b>VYAZOVKIN</b>              |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Com<br>Amberlite | $E_{ad} = 157 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 142 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 157 \text{ kJ/mol}$ |
|                  | $\alpha = 0,11\%$             | $\alpha = 0,11\%$             | $\alpha = 0,11\%$             |
|                  | $R^2 = 0,99966$               | $R^2 = 0,99854$               | $R^2 = 0,99972$               |
| Perfórmica       | $E_{ad} = 254 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 222 \text{ kJ/mol}$ | $E_{ad} = 243 \text{ kJ/mol}$ |
|                  | $\alpha = 0,21\%$             | $\alpha = 0,31\%$             | $\alpha = 0,21\%$             |
|                  | $R^2 = 0,99963$               | $R^2 = 0,99638$               | $R^2 = 0,99962$               |

É possível identificar no modelo de Friedman (Figura 35), aproximações das regressões em 0,5 a 0,7%, porém o modelo de FWO (Figura A2) indica que, a aproximação das regressões para a epoxidação com Amberlite, assim como sua estabilidade cinética (NATARAJAN et al. 2017), encontram-se de 0,3 a 0,7% (156 a 177 kJ/mol), e a perfórmica de 0,5 a 0,7% (190 a 154 kJ/mol). Essa diferença entre modelos ocorre pois, valores de  $E_{ad}$  para métodos integrais são inferiores aos métodos diferenciais. Roussi et al. (2020), ao analisarem a cinética de degradação pirolítica, dos principais polímeros de engenharia, identificaram variação semelhante em método isoconversional diferencial (Friedman) e integral (Kissinger), informando que em métodos isoconversionais integrais, ocorrem erros/limitações no valor da energia de ativação aparente, ao ocorrer uma variação significativa com o processo de degradação.

Para ambos os métodos, o comportamento de lentidão na decomposição inicial das conversões ( $\alpha$ ) 0,1 a 0,3%, promove ajustes lineares inclinados, na proporção que a energia é solicitada no processo de conversão, indicando a complexidade na decomposição de monômeros residuais, identificados nos eventos de pirólise, em temperaturas acima de 400 °C (CHAUKE et al. 2019; ZHOU et al. 2014). O mesmo comportamento foi analisado por Alves et al. (2019), em resíduos lignocelulósicos, onde o gap entre as retas dos ajustes lineares indicaram lenta conversão, e maior utilização de energia para a ocorrência de quebra das moléculas químicas.

Para melhor visualização dos dados analisados nos ajustes lineares, a Figura 36 e os gráficos complementares (A1, A3 e A3), mostram os valores de  $E_{ad}$  em função da conversão ( $\alpha$ ), para os modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin.

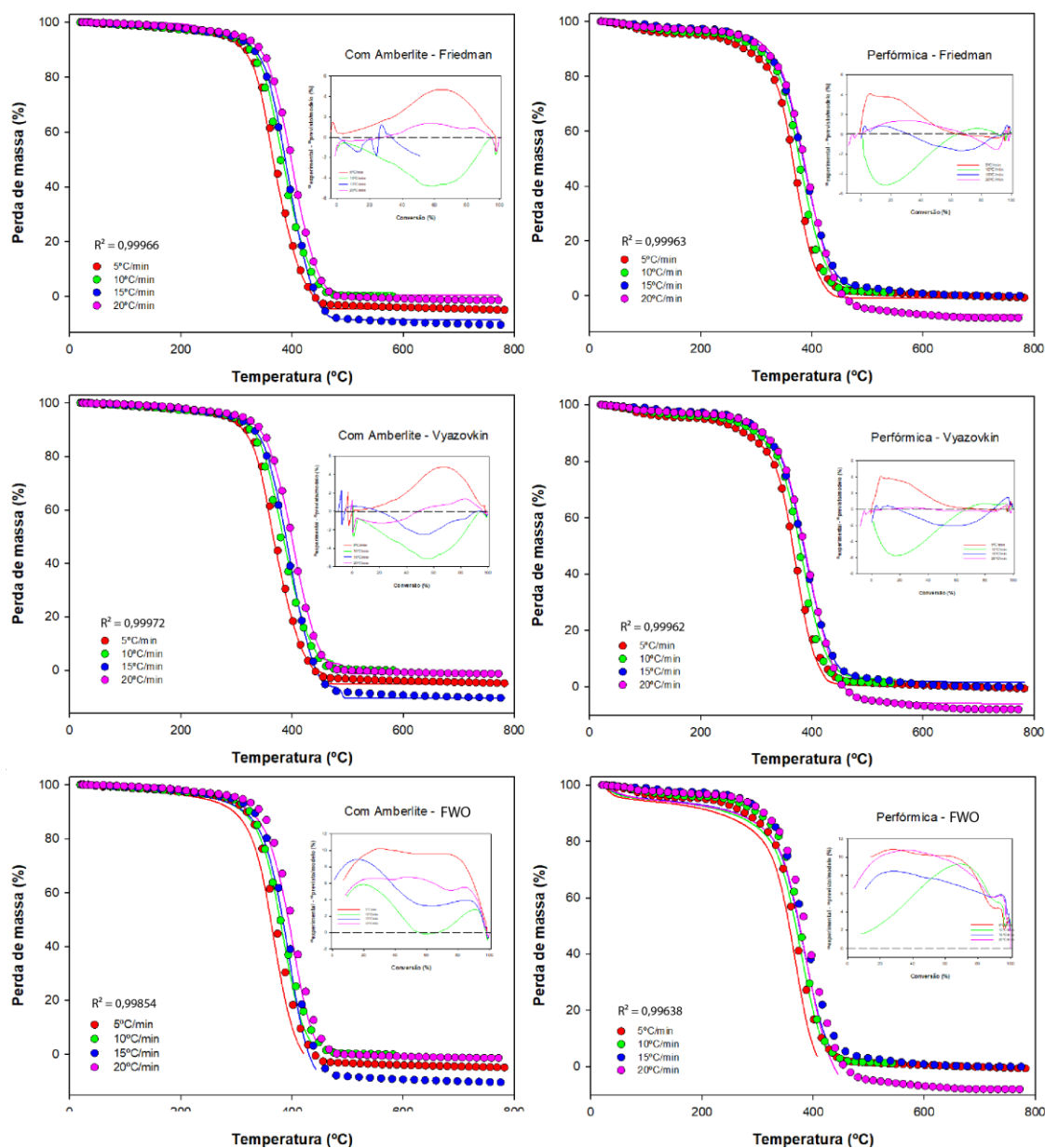


**Figura 36:**  $E_{ad}$  versus  $\alpha$  em função da temperatura estimada dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações sintéticas.

Para o modelo de Friedman, a epoxidação com Amberlite indica uma variação de energia até 0,3% (Figura 36), onde a partir de 0,4%, um comportamento constante e crescente até 0,9% (282 kJ/mol), é observado. Contrariamente, a epoxidação perfórmica, apresenta uma diminuição brusca no estado de transição em 0,2 a 0,9% de conversão (254-105 kJ/mol). Todavia, o modelo de FWO, da epoxidação perfórmica, indica um período estável no estado de transição entre 201 a 222 kJ/mol (0,2 a 0,3%). Já para a epoxidação com Amberlite, o modelo de FWO apresenta uma redução de 15 kJ/mol, a 0,1% de conversão, em comparação com o modelo de Friedman, indicando uma estabilidade na solicitação de energia para a decomposição térmica.

No modelo de Vyazovkin, é possível identificar comportamento semelhante a energia de ativação da degradação proposto por Friedman, para as epoxidações sintéticas (Figura 36), mostrando que apesar dos erros esperados para o modelo de Friedman, a sua confirmação gráfica, com ajuste de valor (280 – 243 kJ/mol), no

método de Vyazovkin, são confiáveis para o estudo cinético de epóxi sintético do óleo de mamona, sendo confirmado através de suas discrepâncias presentes na Figura 38.



**Figura 37:** Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura calculados a partir dos modelos de Friedman e Vyazovkin para as epoxidações sintéticas.

O modelo FWO, indicou discrepâncias entre 0 e 10% (Figura A3), mostrando que o mesmo é capaz de calcular o processo de degradação do epóxi. Apesar do comportamento semelhante ter sido verificado na epoxidação enzimática de 6 horas (com tolueno), o valor de  $R^2$  foi elevado, em comparação com as sintéticas. Todavia,

todos os modelos apresentaram capacidade de calcular os parâmetros cinéticos, das epoxidações sintéticas.

Além disso, os comportamentos da energia de ativação, na degradação térmica das epoxidações sintéticas, também indicam relação com eventos de desidratação pirolítica, pois devido a mais de um evento de desidratação a 293 e 403 °C, a epoxidação peróxica promove  $E_{ad}$  de 222-254 kJ/mol, em comparação com a epoxidação com Amberlite, que ao apresentar apenas um único evento na pirólise (172 °C), tem seu estado de transição de 142-157 kJ/mol, explicando assim, a antecipação da interação dos reagentes, e sua conversão em produto antes de 0,5%.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada a epoxidação sintética e enzimática do óleo de mamona. As taxas de conversão, epoxidação e seletividade foram analisadas utilizando RMN  $^1\text{H}$  e FTIR. Também foi analisado o comportamento térmico das degradações resultantes das análises termoanalíticas (TG/DTG) e os eventos de pirólise através dos gases liberados, assim como a cinética de degradação térmica pelos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin.

Os sistemas que utilizaram a enzima lipase sem imobilização acrílica, apresentaram modificações na estrutura das hidroxilas e das ligações duplas, resultando em eventos de abertura do anel, e possível formação do grupo vinila. A conversão para reações de 24 horas, variou entre 50% e 45%, sendo influenciada pelo tempo e tipo de enzima utilizada.

A epoxidação sintética com ácido fórmico, apresentou melhor taxa de conversão (96%) para o óleo de mamona, indicando sua capacidade de converter insaturações sem um catalisador sólido. No entanto, taxas de epoxidação e seletividade inferiores (0,36% e 0,37%, respectivamente), mostram a necessidade de catalisadores como Amberlite e enzima lipase. Solventes orgânicos, e tempo de síntese, também influenciam as taxas de conversão das reações enzimáticas.

A análise termogravimétrica das epoxidações do óleo de mamona, evidencia perdas de massa consideráveis, nas taxas de aquecimento investigadas, indicando

desestabilização acima de 390 °C. Os eventos de pirólise, promovem a cisão das estruturas complexas das epoxidações, liberando grupos carbonilas, hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>, em temperaturas de 359 a 425 °C. Além disso, a desidratação ocorrida durante a síntese e pirólise, é influenciada pela taxa e tempo reacional, assim como, a presença de resíduos de catalisadores, que influenciaram na desidratação pirolítica e colateral na epoxidação.

A cinética de degradação térmica, revelou a interferência dos eventos de desidratação nas energias de ativação. Os modelos cinéticos de Friedman, FWO e Vyazovkin foram adequados, com seus ajustes lineares e valores de R<sup>2</sup> (>0,99). Na epoxidação sem imobilização acrílica (24 horas), a enzima estabilizada no sistema possibilitou uma conversão lenta e estável na energia de ativação da degradação. Já a epoxidação de 6 horas com enzima ativa e ausência de tolueno, mostrou um início de conversão em 200 kJ/mol e uma solicitação de energia elevada.

Nas epoxidações sintéticas, o estado de transição ocorreu precocemente em comparação com as enzimáticas, entre 0,2% e 0,3% de conversão. A epoxidação perfórmica, indicou maior energia de ativação da degradação entre as sintéticas (222 a 254 kJ/mol). Os eventos de desidratação reacional, que causaram a conversão lenta nas enzimáticas, não ocorreram nas sintéticas, apenas a desidratação por pirólise, facilitando a cisão das ligações. Os modelos utilizados mostraram a influência da quantidade de desidratação pirolítica e das temperaturas em que ocorreram.

A epoxidação perfórmica, resultou em um estado de transição elevado, entre 0,2% e 0,3% de conversão, com uma queda abrupta de energia a partir de 0,4%. Já a epoxidação com Amberlite, resultou em uma energia de ativação inferior, entre 0,2% e 0,5%, com uma elevação constante, até 0,9% de conversão. Isso mostra a interação e a interferência direta dos eventos de pirólise e desidratação na cinética de degradação térmica do óleo de mamona epoxidado.

Assim, o óleo de mamona epoxidado contribui para a sustentabilidade, por meio da utilização de catalisador de base natural durante a síntese, reduzindo assim, reagentes, processos e impactos na degradação, em comparação com epoxidações sintéticas, como também, impulsiona a produção e cultura da mamona na região nordeste, afim de abastecer o mercado de epoxidações por meio de óleos vegetais.

## PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES

Nas epoxidações enzimáticas, ocorreu absorção dos grupos OH e C=C pela reação do perácido com a lipase, resultando em uma taxa de conversão de 45% na epoxidação sem imobilização acrílica (24 horas). A ocorrência de abertura do anel possibilitou o aparecimento do grupo vinila que promoveu um aumento de 10% na taxa de epoxidação e 20% na seletividade da epoxidação sem imobilização acrílica.

As epoxidações enzimáticas e sintéticas apresentaram diferentes interferências nos grupos OH e C=C. A reação enzimática sem IA (6 horas sem tolueno), mostrou absorção de pico da hidroxila, enquanto a reação sintética com ácido fórmico, resultou em alongamento de pico na hidroxila e perda de insaturação. As taxas de conversão foram mais elevadas nas reações enzimáticas sem IA (6 horas) e sintéticas com e sem catalisador sólido, variando entre 50% e 96%. Houve uma diminuição de 2% na variância das taxas de epoxidação na reação enzimática sem IA (6 horas) e na reação sintética com Amberlite.

O comportamento termoanalítico das epoxidações indicou que, temperaturas acima de 390°C, promovem a desestabilização do material, onde a partir dos 400°C, a cisão das estruturas complexas promovem a liberação de carbonilas, hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>, através da pirólise. Além disso, foi evidenciado a influência dos eventos de desidratação no comportamento térmico do epóxi, interferindo, não apenas na cisão da cadeia principal, como também na temperatura máxima de degradação e no controle da liberação de CO<sub>2</sub>.

Assim, esse estudo contribui para a área de síntese e modificações químicas, mostrando a versatilidade do óleo de mamona para modificações estruturais, afim de obter resina epóxi de fontes renováveis, com características térmicas adequadas para a indústria polimérica, assim como alternativa viável para substituição de óleos vegetais alimentares.

## TRABALHOS PUBLICADOS

MONTENEGRO, J.A.S.; RIES, A.; SILVA, I.D.S.; LUNA, C.B.B.; SOUZA, A.L.; Wellen, R.M.R.  
Enzymatic and Synthetic Routes of Castor Oil Epoxidation. ***Polymers*** 2023, 15, 2477.  
Publicado em: 27/05/2023. <https://doi.org/10.3390/polym15112477>

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, Mohammad Haniff et al. Thermal Process of Castor and Plant Based Oil. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 237-247, 2020.
- AKIM, E. Khimiya Drevesiny. **Wood Chemistry**), v. 4, p. 3-17, 1984.
- ALAM, Manawwer et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469-479, 2014.
- ÁLVAREZ-CHÁVEZ, Clara Rosalía et al. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 23, n. 1, p. 47-56, 2012.
- ALVES, José Luiz Francisco et al. Determination of the bioenergy potential of Brazilian pine-fruit shell via pyrolysis kinetics, thermodynamic study, and evolved gas analysis. **BioEnergy Research**, v. 12, p. 168-183, 2019.
- ANDERSON, Emily M.; LARSSON, Karin M.; KIRK, Ole. One biocatalyst–many applications: the use of *Candida antarctica* B-lipase in organic synthesis. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 16, n. 3, p. 181-204, 1998.
- ANTONIASSI, Rosemar, et al. Otimização do Método Harman e Lago de preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos. Rio de Janeiro. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, 2018. 20 p.
- ARANA-PEÑA, Sara; LOKHA, Yuliya; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, Roberto. Immobilization of eversa lipase on octyl agarose beads and preliminary characterization of stability and activity features. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 511, 2018.
- ASIMAKIDOU, T.; CHRISSAFIS, K. Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 16, p. 9045-9054, 2022.
- AZMI, Intan Suhada; JALIL, Mohd Jumain; HADI, Abdul. Epoxidation of unsaturated fatty acid–based palm oil via peracid mechanism as an intermediate product. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-9, 2022.

BARKANE, Anda et al. Thermal stability of UV-cured vegetable oil epoxidized acrylate-based polymer system for 3D printing application. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 109347, 2020.

BARRETO, José Vinícius Melo et al. On the curing and degradation of bisphenol A diglycidyl ether and epoxidized soybean oil compounds cured with itaconic and succinic acids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 14, p. e53696, 2023.

BASKIN, I. I. et al. Autoignition temperature: comprehensive data analysis and predictive models. **SAR and QSAR in Environmental Research**, v. 31, n. 8, p. 597-613, 2020.

BELGACEM MN, Gandini A. Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. In: Belgacem MN, Gandini A, editors. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Amsterdam: **Elsevier** Ltd; 2008. p. 17–39.

BOCK, F.C.; Da Silva, L.F.; Schneider, R.d.C.d.S.; Marder, L. Epoxidation of soybean, sunflower and castor oil and chemometric evaluation by PCA and HCA. **Young Researchers Magazine**. *Young Res. Mag.* 2014, 4, 77–89.

BORUGADDA, Venu Babu; GOUD, Vaibhav V. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p. 75-84, 2014.

BRASIL, Marcia Campos. Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja. 2000.

CABO, M.; Prabhakar, M.N.; Song, J.I. Synthesis of non-phosphorylated epoxidised corn oil as a novel green flame retardant thermoset resin. *Sci. Rep.* 2021, 11, 1–18.

CABRERA, Zaida et al. Enhancement of Novozym-435 catalytic properties by physical or chemical modification. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 2, p. 226-231, 2009.

CAMPANELLA, Alejandrina et al. Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, v. 72, p. 192-199, 2015.

CAN, E.; WOOL, R. P.; KÜSEFOĞLU, S. Soybean-and castor-oil-based thermosetting polymers: Mechanical properties. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 2, p. 1497-1504, 2006.

CETESB. Ácido fórmico. In: **Ficha de Informação de Produto Químico**. São Paulo, 2010. Disponível em:

[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C3%81CIDO%20F%C3%93RMICO](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C3%81CIDO%20F%C3%93RMICO). Acesso em: 21 ago. 2023.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico**. In: Acetato de vinila. São Paulo, 2013. Disponível em:

[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=ACETATO%20DE%20VINILA](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETATO%20DE%20VINILA). Acesso em: 21 ago. 2023.

CHAKRABORTY, Indranil; CHATTERJEE, Kaushik. Polymers and composites derived from castor oil as sustainable materials and degradable biomaterials: current status and emerging trends. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 12, p. 4639-4662, 2020.

CHAUKE, Ntsako Portia; MUKAYA, Hembe Elie; NKAZI, Diakanua Bavon. Chemical modifications of castor oil: a review. **Science progress**, v. 102, n. 3, p. 199-217, 2019.

CHEN, Jie et al. Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly (vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 9, p. 47142, 2019.

CHEN, Tse-Lun et al. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 136998, 2020.

CHIDAMBARANATHAN, Bibin et al. The production of biodiesel from castor oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition Engine: A comprehensive review. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 84-92, 2020.

CONAB. **Acomp. safra brasileira de grãos**, v. 5– Safra 2020, n. 5- Segundo levantamento, Brasília, p. 1-75, Novembro 2020.

DA ROCHA, Vinicius Moraes Kielling *et al.* **4th Brazilian Conference on Composite Materials**. Different approaches to the kinetic analysis of the thermal degradation of polyester resins from renewable sources, Rio de Janeiro, 2018.

DAVE, Vivek J.; PATEL, Hasmukh S. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.21, n. 1, p. 18-24, 2017.

DE FENZO, A. et al. Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1354-1363, 2009.

DE LUCA, Maria A.; MARTINELLI, Márcia; BARBIERI, Cláudia CT. Hybrid films synthesised from epoxidised castor oil,  $\gamma$ -glycidoxypolytrimethoxysilane and tetraethoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 3, p. 375-380, 2009.

DEPARTMENT OF AGRICULTURE (U.S.). **Foreign Agricultural Service**. Oilseeds: World Markets and Trade. In: BILL, Jorge. Major Oilseeds: World Supply and Distribution (Country View). Estados Unidos, 2021. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/report-release-announcement/oilseeds-world-markets-andtrade-6>. Acesso em: 22 dez. 2021.

DHANUSKAR, Sagar; NAIK, S. N.; PANT, K. K. Castor oil-based derivatives as a raw material for the chemical industry. **Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability: Biomass Conversion and Green Chemistry-Volume 1**, p. 209-235, 2021.

DOBELE, G. et al. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, n. 1-2, p. 307-317, 1999.

DOS SANTOS, T. G. et al. Kinetic study of thermal and catalytic degradation of polypropylene over mesoporous catalysts type AlMCM-48. **Scientia Plena**, v. 17, n. 9, 2021.

DOYLE, C. D. *Polymer Sci.*, 5, 285 (1961). *J. Appl. Polymer Sci.*, v. 6, p. 639, 1962.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 1, p. 217-221, 2008.

EUROPEAN BIOPLASTICS ASSOCIATION (Berlim). Fact sheet. Berlin: [s. n.], 2016. 4 p. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>. Acesso em: 20 maio de 2020.

FACIN, Bruno R. et al. Driving immobilized lipases as biocatalysts: 10 years state of the art and future prospects. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 14, p. 5358-5378, 2019.

FARIAS, Maritana; MARTINELLI, Márcia; BOTTEGA, Diana Pagliocchi. Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex. **Applied Catalysis A: General**, v. 384, n. 1-2, p. 213-219, 2010.

FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. Texto reproduzido da **Revista Plástico Moderno**, Edição nº 423 - Janeiro de 2010. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/revista/pm423/tecnica/tecnica02.html>. Acesso em: 22 jun. 2013.

FENG, Guodong et al. An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: synthesis and evaluation in PVC films. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 334-343, 2018.

FERNANDES, Felipe C. et al. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. **European Polymer Journal**, v. 89, p. 449-460, 2017.

FERNANDES, Renan. Óleo de mamona: Mercado. In: **EDITORIA STILO**. Óleos e gorduras. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.editorastilo.com.br/oleos-e-gorduras/destaque-secundario-categoria-oleos-e-gorduras/oleo-de-mamona-mercado/>. Acesso em: 11 ago. 2023.

FLYNN, Joseph H.; WALL, Leo A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of research of the National Bureau of Standards**. Section A, Physics and chemistry, v. 70, n. 6, p. 487, 1966.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (Estados Unidos). FAO STAT. Produção: culturas e produtos animais. **FAOSTAT**, Estados Unidos, s.d. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#home>. Acesso em: 22 dez. 2021.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811-816, 2006.

FREITES AGUILERA, Adriana et al. Epoxidation of tall oil catalyzed by an ion exchange resin under conventional heating and microwave irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 22, p. 10397-10406, 2020.

FREITES AGUILERA, Adriana et al. Prilezhaev epoxidation of oleic acid in the presence and absence of ultrasound irradiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 7, p. 1874-1881, 2021.

FU, Qinghe et al. Synthesis and curing properties of castor oil-based triglycidyl ether epoxy resin. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 11, p. 2552-2560, 2020.

GHASEMLOU, Mehran et al. Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 142, p. 111841, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH (Estados Unidos). Castor Oil & Derivatives Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Sebacic Acid, 12-HAS), By Application (Lubricants, Surface Coatings, Biodiesel), By Region, And Segment Forecasts, 2022 - 2030. In: Castor Oil & Derivatives Market Size, Share Report 2030. São Francisco, 2022. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/castor-oil-derivatives-industry>. Acesso em: 1 maio 2023.

GROSHEA COMPANY (Itasca). Caschem. Castor Oil and its Chemistry. Caschem, Estados Unidos, s.d. Disponível em: [https://www.chem.uwec.edu/chem491\\_w01/%20Pharmacognosy%20491/castor%20bean%20chemistry.pdf](https://www.chem.uwec.edu/chem491_w01/%20Pharmacognosy%20491/castor%20bean%20chemistry.pdf). Acesso em: 7 nov. 2021.

HARDESTY, Jon H.; ATTILI, Bassam. Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An important analytical technique in chemistry. Collin College, **Department of Chemistry**, 2010.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters. *Laboratory Practice*, v. 22, n. 6, p. 475-494, 1973.

HATTI-KAUL, Rajni et al. Designing biobased recyclable polymers for plastics. **Trends in biotechnology**, v. 38, n. 1, p. 50-67, 2020.

HE, Juan; SONG, Lingzhi; WANG, Zhongkai. The conversion of castor oil to a series of functional polyamides inspired by natural silks. **Industrial Crops and Products**, v. 181, p. 114852, 2022.

HELM. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico**. In: Acetato de vinila monômero. São Paulo, 2008. Disponível em: [https://www.santos.sp.gov.br/static/files\\_www/conteudo/DadosAbertos/FISPQ%20Acetato%20de%20vinila%20mon%C3%B4mero.pdf](https://www.santos.sp.gov.br/static/files_www/conteudo/DadosAbertos/FISPQ%20Acetato%20de%20vinila%20mon%C3%B4mero.pdf). Acesso em: 21 ago. 2023.

HERNANDEZ, Natalia L. Parada et al. Epoxy monomers obtained from castor oil using a toxicity-free catalytic system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 550-556, 2017.

HILKER, I.; Bothe, D.; Prüss, J.; Warnecke, H.J. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. **Chem. Eng. Sci.** 2001, 56, 427–432.

JAHNKE, Ashlee A. Tuneable bioplastic may revolutionise industry. **Reinforced Plastics**, v. 64, n. 1, p. 54-56, 2020.

JARDINE, José Gilberto; BARROS, Talita Delgrossi. Craqueamento. Brasília, DF: **Embrapa**, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/tecnologia/craqueamento>. Acesso em: 8 set. 2023.

KARAN, Hakan et al. Green bioplastics as part of a circular bioeconomy. **Trends in plant science**, v. 24, n.3, p. 237-249, 2019.

KARANA, Elvin. Characterization of ‘natural’ and ‘high-quality’ materials to improve perception of bio-plastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 37, p. 316-325, 2012.

KETHAVATH, Santhosh Nayak et al. Lipase catalyzed chemo-enzymatic synthesis of propranolol: A newer enzymatic approach. **Journal of the Indian Chemical Society**, p. 101037, 2023.

KIM, Joo Ran; SHARMA, Suraj. The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 485-499, 2012.

KIRK, Ole; CHRISTENSEN, Morten Würtz. Lipases from candida antarctica: unique biocatalysts from a unique origin. **Organic Process Research & Development**, v. 6, n. 4, p. 446-451, 2002.

KLAAS, M. Rüschen; WARWEL, S. Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 1453-1457, 1996.

KREMER, Irma et al. Catalytic decomposition and kinetic study of mixed plastic waste. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 23, p. 811-827, 2021.

KUMAR, A.; Dhar, K.; Kanwar, S.S.; Arora, P.K. Lipase catalysis in organic solvents: Advantages and applications. **Biol. Proced.** Online 2016, 18, 1–11.

KUMAR, R.; YAKUBU, M. K.; ANANDJIWALA, R. D. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. 2010.

KUNDURU, Konda Reddy et al. Castor oil-based biodegradable polyesters. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 9, p. 2572-2587, 2015.

LEWANDOWSKI, Grzegorz et al. Epoxidation of vegetable oils, unsaturated fatty acids and fatty acid esters: A review. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 412-422, 2020.

LINDQUIST, Edward J. Stability of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzoic acid derivatives under subcritical water conditions. **East Carolina University**, 2011.

LIU, Chengguo et al. Development of biobased unsaturated polyester resin containing highly functionalized castor oil. **Industrial crops and products**, v. 52, p. 329-337, 2014.

LU, Maoping et al. Cure kinetics and properties of high performance cycloaliphatic epoxy resins cured with anhydride. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 16, p. 6907-6918, 2019.

LUZI, Francesca et al. Bio-and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: Structure–property relationship. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 471, 2019.

MAHENDRAN, A.R.; Aust, N.; Wuzella, G.; Kandelbauer, A. Synthesis and characterization of a bio-based resin from linseed oil. **Macromol. Symp.** 2012, 311, 18–27.

MAITY, Debarati; SABNIS, Anagha S. Anhydride-cured epoxidized dehydrated castor oil (EDCO) containing organically modified zinc oxide (ZnO) nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 123, p. 459-475, 2023.

MALISZEWSKI, Eliza. Agrolink. In: **BIODIESELBR** (Curitiba) (org.). Cultivo da mamona perde espaço no país. Paraná, 2020. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/mamonas/cultivoda-mamona-perde-espaco-no-pais-230620>. Acesso em: 10 nov. 2021.

MALLAMPATI, Srinivasa Reddy; HEO, Je Haeng; PARK, Min Hee. Hybrid selective surface hydrophilization and froth flotation separation of hazardous chlorinated plastics from E-waste with novel nanoscale metallic calcium composite. **Journal of hazardous materials**, v. 306, p. 13-23, 2016.

MARGESIN, R. Biotechnological Applications of Cold-Adapted Organisms: With 65 Figures and 45 Tables; **Springer Science & Business Media**: Berlin, Germany, 1999.

MEIER, Michael AR; METZGER, Jürgen O.; SCHUBERT, Ulrich S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788-1802, 2007.

MEKONNEN, Tizazu et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 43, p. 13379-13398, 2013.

MERYAM Sardar, R.A. Enzyme Immobilization: An overview on nanoparticles as immobilization matrix. *Anal. Biochem.* 2015, 4, 178.

MILCHERT, E.; Malarczyk, K.; Kłos, M. Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review. **Molecules** 2015, 20, 21481–21493.

MILI, Medha et al. Designing of poly (l-lactide)–nicotine conjugates: mechanistic and kinetic studies and thermal release behavior of nicotine. **ACS omega**, v. 2, n. 9, p. 6131-6142, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Brasília) (org.). **Catálogo de produtos da sociobiodiversidade do Brasil**. 2. ed. Brasília: [s. n.], 2019. 104 p. Disponível em: [https://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/comunicacao/publicacoes/publicacoesdiversas/catalogo\\_de\\_produtos\\_da\\_sociobiodiversidade\\_do\\_brasil.pdf](https://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/comunicacao/publicacoes/publicacoesdiversas/catalogo_de_produtos_da_sociobiodiversidade_do_brasil.pdf). Acesso em: 9 set. 2021.

MIYAKE, Yuko; YOKOMIZO, Kazuhisa; MATSUZAKI, Narihida. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 12, p. 1091-1094, 1998.

MOLDOVEANU, Serban C. Pyrolysis of organic molecules: applications to health and environmental issues. 2009.

MOROOKA, Saiko; MATUBAYASI, Nobuyuki; NAKAHARA, Masaru. Kinetic study on disproportionations of C1 aldehydes in supercritical water: Methanol from formaldehyde and formic acid. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 14, p. 2697-2705, 2007.

MOSIEWICKI, Mirna Alejandra et al. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. **Journal of composite materials**, v. 43, n. 25, p. 3057-3072, 2009.

MOURA, Carla V. et al. Synthesis and characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1226-1231, 2012.

MUSTATA, Fanica et al. Assessing the thermal and fungal behavior of eco-friendly epoxy thermosets derived from vegetable oils for wood protective coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 163, p. 106612, 2022.

MUTLU, Hatice; MEIER, Michael AR. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10-30, 2010.

NAIK, Nithesh et al. Bio-based epoxies: Mechanical characterization and their applicability in the development of eco-friendly composites. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 10, p. 294, 2022.

NARINE, Suresh S.; KONG, Xiaohua. Vegetable oils in production of polymers and plastics. **Bailey's industrial oil and fat products**, v. 6, 2005.

NATARAJAN, M.; MURUGAVEL, S. C. Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 3319-3340, 2017.

NAZRIN, A. et al. Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications. **Frontiers in chemistry**, v. 8, p. 213, 2020.

NEGRELL, Claire et al. Self-extinguishing bio-based polyamides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 134, p. 10-18, 2016.

NEKHAVHAMBE, Edza; MUKAYA, Hembe E.; NKAZI, Diakanua B. Development of castor oil-based polymers: A review. **Journal of Advanced Manufacturing and Processing**, v. 1, n. 4, p. e10030, 2019.

NETO, Oscar Zalla Sampaio; BATISTA, Eduardo Augusto Caldas; DE ALMEIDA MEIRELLES, Antônio José. Potencial de oleaginosas nativas no desenvolvimento de cadeias produtivas da biodiversidade brasileira. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 54, 2020.

NETZSCH KINETICS NEO. Ozawa-Flynn-Wall Analysis. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://kinetics.netzsch.com/en/documents/glossary/ozawa-flynn-wall-analysis>. Acesso em: 8 set. 2023.

NEVES, Eleda Maria Paixão Xavier et al. Efeito da mistura polimérica no desenvolvimento de bioplásticos a partir de resíduos de peixes. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 45, n. 4, 2019.

NOVOZYMES (Dinamarca). Lipases for Biocatalysis: For **Smarter Chemical Synthesis**. **Bagsvaerd**, 2016. Available online: <https://www.novozymes.com> (acesso em 20 de Junho 2023).

NTSAKO, Portia Chauke; HEMBE, Elie Mukaya; NKAZI, Diakanua Bavon. Chemical modifications of castor oil: A review. **Science Progress**, v. 102, n. 3, p. 199-217, 2019.

NUNES, Marta Regina dos Santos; MARTINELLI, Marcia; PEDROSO, Marcelo Monteiro. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO (acac) 2/TBHP. **Química nova**, v. 31, p. 818-821, 2008.

NUNES, Sidemar Presotto. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de Estudos Sócio-Econômico Rurais**, v. 159, 2007.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: avital Industrial raw material. **Biological Sciences-PJSIR**, v. 48, n. 2, p. 143-148, 2005.

OLIVEIRA, Mara L. de et al. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. **Polímeros**, v. 19, p. 297-304, 2009.

ORTIZ, Claudia et al. Novozym 435: the “perfect” lipase immobilized biocatalyst?. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 10, p. 2380-2420, 2019.

PARASKAR, Pavan M. et al. Vegetable oil based polyurethane coatings—A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, p. 106267, 2021.

PATEL, Vinay R. et al. Castor oil: properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. **Lipid insights**, v. 9, p. LPI. S40233, 2016.

PERIOTTO, D. Table of Absorption Values in the Infrared Spectrum for Organic Compounds. São Paulo: **UFSCar**, 2012. Disponível online: <https://pt.slideshare.net/periotto/tabela-de-valores-de-absoro-no-espectro-de-infravermelho-para-compostos-orgnicos> (acessado em 3 de junho 2023).

PFISTER DP, Xia Y, Larock RC. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. **ChemSusChem** 2011;4:703–17.

POLETTTO, Matheus; JÚNIOR, Heitor L. Ornaghi; ZATTERA, Ademir J. Thermal decomposition of natural fibers: kinetics and degradation mechanisms. **Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials**, p. 515-545, 2015.

QUILES-CARRILLO, Luis et al. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. **Polymer Testing**, v. 61, p. 421-429, 2017.

RAJALAKSHMI, P.; MARIE, J. Margaret; XAVIER, A. John Maria. Castor oil-derived monomer ricinoleic acid based biodegradable unsaturated polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 170, p. 109016, 2019.

RESUL, Mohamad Faiz Mukhtar Gunam et al. Recent advances in catalytic and non-catalytic epoxidation of terpenes: a pathway to bio-based polymers from waste biomass. **RSC advances**, v. 13, n. 47, p. 32940-32971, 2023.

RIOS, L.A.; Llano, B.A.; Hoelderich, W.F. Fatty ketones from the rearrangement of epoxidized vegetable oils. **Appl. Catal. A Gen.** 2012, *445*, 346–350.

RIZZI, B. SILVA; SILVA, G. A. J.; MAIOR, Thales Souto. Mamona como biocombustível. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 317-320, 2010.

ROSU, D. et al. Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate. **RSC Advances**, v. 5, n. 57, p. 45679-45687, 2015.

ROUSSI, Aristeia T.; VOUVOURDI, Evangelia C.; ACHILIAS, Dimitris S. Pyrolytic degradation kinetics of HIPS, ABS, PC and their blends with PP and PVC. **Thermochimica Acta**, v. 690, p. 178705, 2020.

RUEDA, Nazzoly et al. Improved performance of lipases immobilized on heterofunctional octyl-glyoxyl agarose beads. **RSC advances**, v. 5, n. 15, p. 11212-11222, 2015.

SAHOO, Sushanta K.; KHANDELWAL, Vinay; MANIK, Gaurav. Renewable approach to synthesize highly toughened bioepoxy from castor oil derivative–epoxy methyl ricinoleate and cured with biorenewable phenalkamine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 33, p. 11323-11334, 2018.

SALIH, A.M.; Ahmad, M.B.; Ibrahim, N.A.; Dahlan, K.Z.H.M.; Tajau, R.; Mahmood, M.H.; Yunus, W.M.Z.W. Synthesis of radiation curable palm oil–based epoxy acrylate: NMR and FTIR spectroscopic investigations. **Molecules** 2015, *20*, 14191–14211.

SAREMI, K.; Tabarsa, T.; Shakeri, A.; Babanalbandi, A. Epoxidation of soybean oil. **Ann. Biol. Res.** 2012, *3*, 4254–4258.

SATHISKUMAR, P. S.; MADRAS, Giridhar. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 9, p. 1695-1704, 2011.

SCHOLZ, Volkhard; DA SILVA, Jadir Nogueira. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n. 2, p. 95-100, 2008.

SHEET, Safety Data. Formic acid. **ICIS Chem. Bus**, v. 1, p. 1-12, 2017.

SILVA, André Luis Bonfim Bathista e; SILVA, Emerson Oliveira da. Conhecendo materiais poliméricos. 2003. 84 p. Iniciação científica (Licenciatura plena em química) - Universidade Federal de Mato Grosso, Mato Grosso, 2003. Disponível em: <http://www.dominionpublico.gov.br/download/texto/ea000223.pdf>. Acesso em: 3 ago. 2021.

SILVIANA, Silviana; ANGGORO, D. D.; KUMORO, A. C. Kinetics study of waste cooking oil epoxidation with peroxyacetic acid using acid catalysts. **Rasayan J Chem**, v. 12, p. 1369-74, 2019.

SINADINOVIĆ-FIŠER, Snežana; JANKOVIĆ, Milovan; BOROTA, Olga. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 106-113, 2012.

SINGH, Shikha et al. A comprehensive review of castor oil-derived renewable and sustainable industrial products. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 42, n. 2, p. e14008, 2023.

SUN, S.; Yang, G.; Bi, Y.; Liang, H. Enzymatic epoxidation of corn oil by perstearic acid. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2011, 88, 567–1571.

TAMALAMPUDI, Sriappareddy et al. Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil: a comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 1, p. 185-189, 2008.

THAKUR, Sourbh et al. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Current opinion in Green and Sustainable chemistry**, v. 13, p. 68-75, 2018.

THERMO FISHER SCIENTIFIC CHEMICALS. Amberlite IR-120(H). In: **Safety data sheet**. Massachusetts, 2020. Disponível em:

<https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AAL142850B&productDescription=AMBRILITE++IR-120%28H%29+ION+XC+1KG&vendorId=VN00024248&countryCode=US&language=en>. Acesso em: 25 ago. 2023.

VALERO, Manuel F. et al. Preparation and properties of polyurethanes based on castor oil chemically modified with yucca starch glycoside. **Journal of elastomers & plastics**, v. 41, n. 3, p. 223-244, 2009.

VECHI, Thiago et al. Potential of poultry residual fat biofuels from thermo-catalytic cracking. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 15, p. e323111536458-e323111536458, 2022.

VLČEK, Tomáš; PETROVIĆ, Zoran S. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 3, p. 247-252, 2006.

VYAZOVKIN, Sergey. Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes. 2015.

WAKO, Fekadu Mosisa; RESHAD, Ali Shemshedin; GOUD, Vaibhav V. Thermal degradation kinetics study and thermal cracking of waste cooking oil for biofuel production. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 2157-2165, 2018.

WANG, Hong Juan et al. Biodegradable foam plastics based on castor oil. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 615-623, 2008.

WITTAWAT, Ratanathavorn; RITTIPUN, Rungruang; NATTAPORN, Boohuad. Development of PLA/EPDM/SiO<sub>2</sub> blended polymer for biodegradable packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 48, p. e53239, 2022.

WORZAKOWSKA, Marta; ŚCIGALSKI, Piotr. Synthesis and thermal behavior of linear neryl diesters in inert and oxidative atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 783-792, 2014.

XIE, Wenlei; ZANG, Xuezheng. Lipase immobilized on ionic liquid-functionalized magnetic silica composites as a magnetic biocatalyst for production of trans-free plastic fats. **Food chemistry**, v. 257, p. 15-22, 2018.

ZEFERINO, M; RAMOS, S. de F. Mercado Mundial de Óleos Vegetais: panorama e perspectivas. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 18, n. 5, p. 1-8, maio 2023. Disponível em: <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=16138#:~:text=A%20oferta%20mundial%20de%20%C3%B3leos,em%20compara%C3%A7%C3%A3o%20a%202021%2F22>. Acesso em: 06 de julh. 2023.

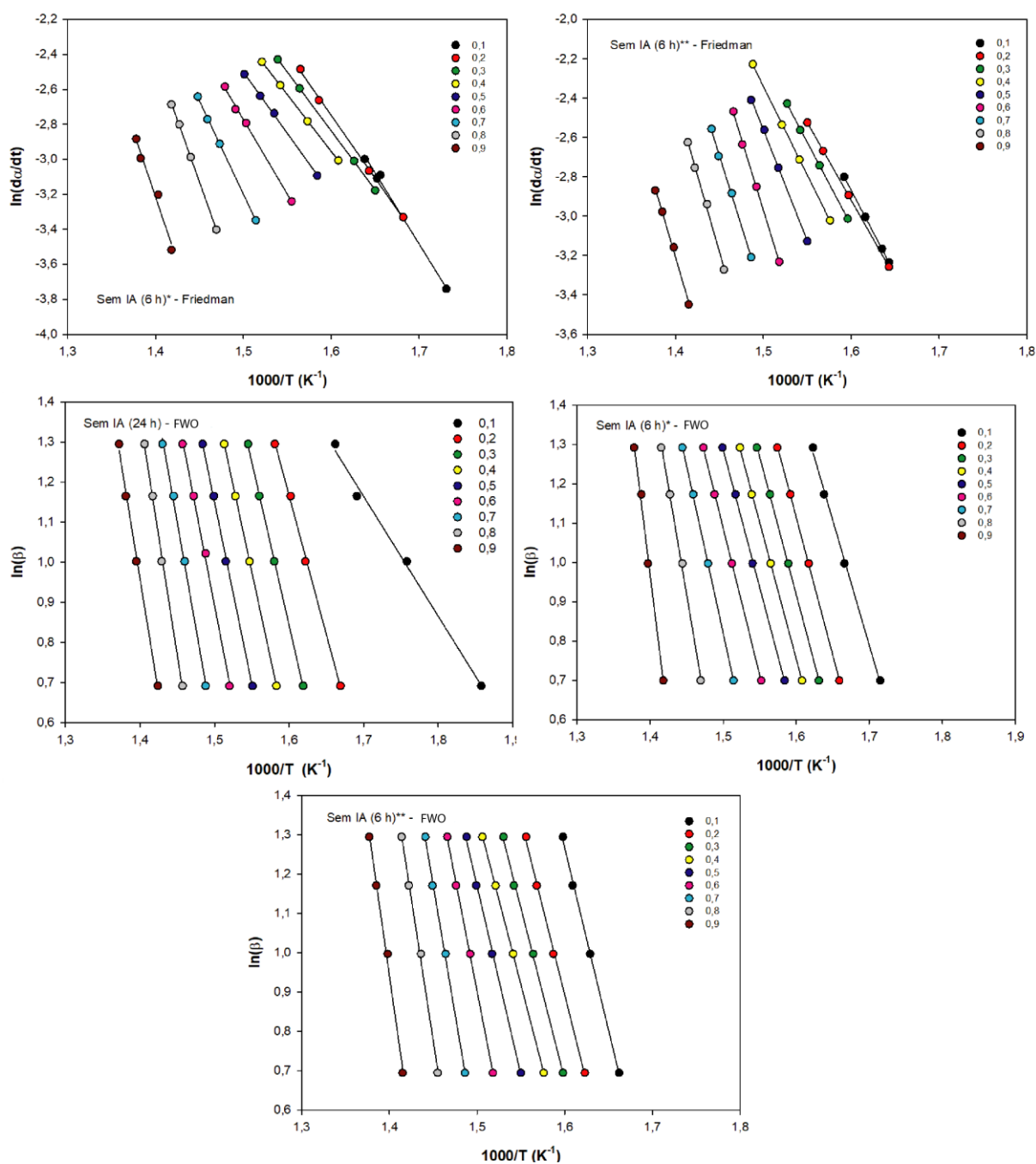
ZHANG, Chaoqun et al. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 91-143, 2017.

ZHANG, X.; Burchell, J.; Mosier, N.S. Enzymatic epoxidation of high oleic soybean oil. **ACS Sustain. Chem. Eng.** 2018, 6, 8578–8583.

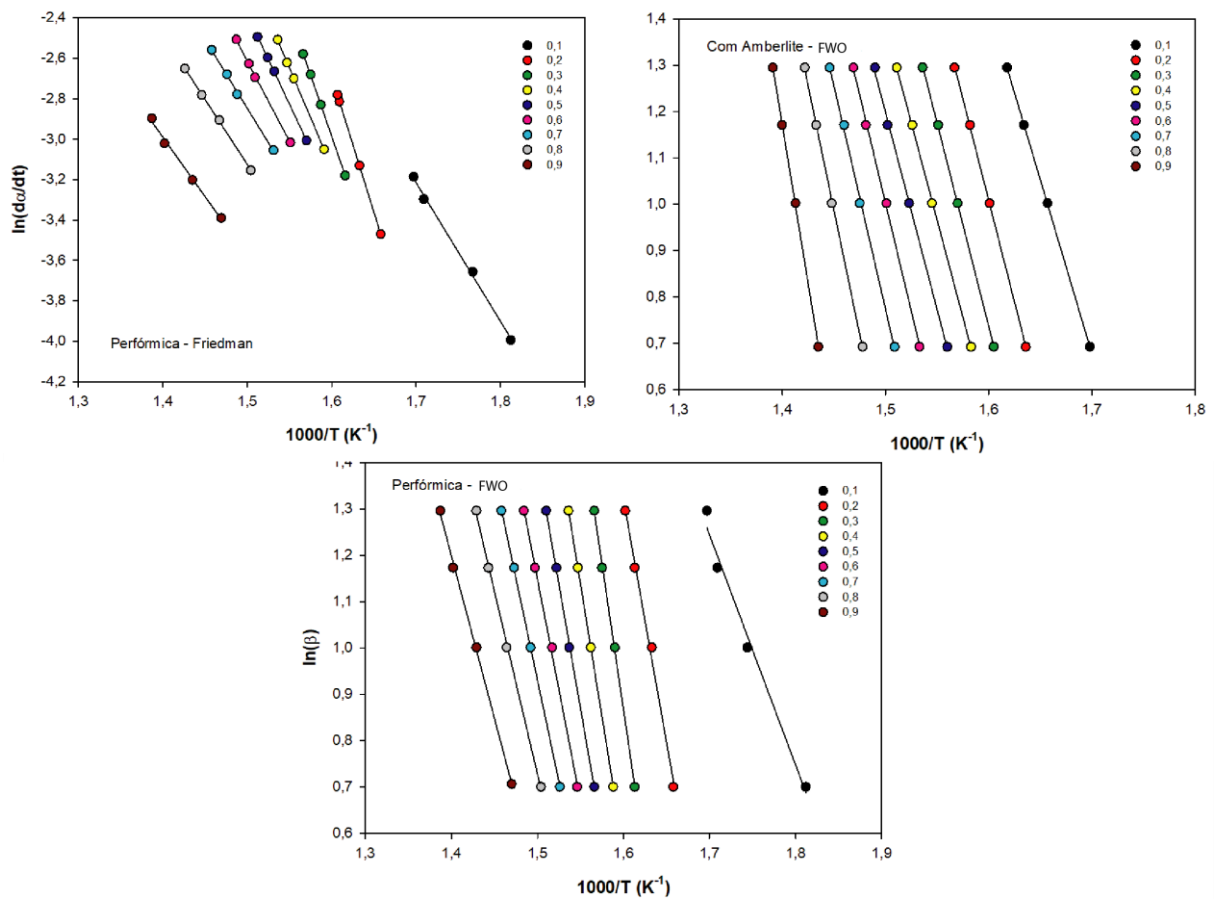
ZHOU, You et al. Catalytic pyrolysis and flame retardancy of epoxy resins with solid acid boron phosphate. **Polymer degradation and stability**, v. 110, p. 395-404, 2014.

ZHU, Jinglin et al. Robust polystyrene resin-supported nano-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mediated peroxymonosulfate activation for efficient oxidation of 1-hydroxyethane 1, 1-diphosphonic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130281, 2023.

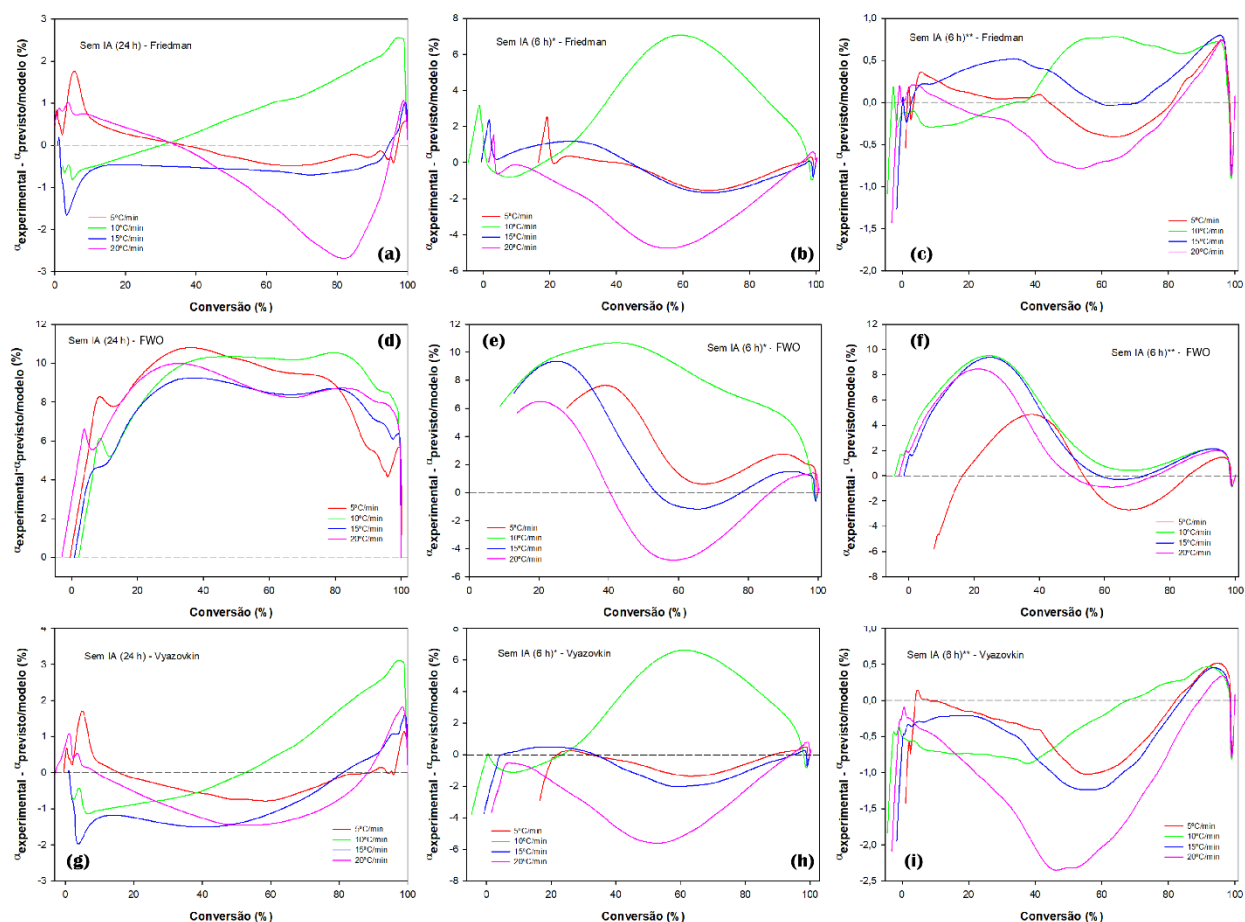
## APÊNDICES



**Figura A1:** Regressão linear  $\ln(da/dt)$  versus  $1000/T$  dos modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) das taxas indicadas para as epoxidações enzimáticas de 24 e 6 horas. \*Com tolueno/ \*\*Sem tolueno

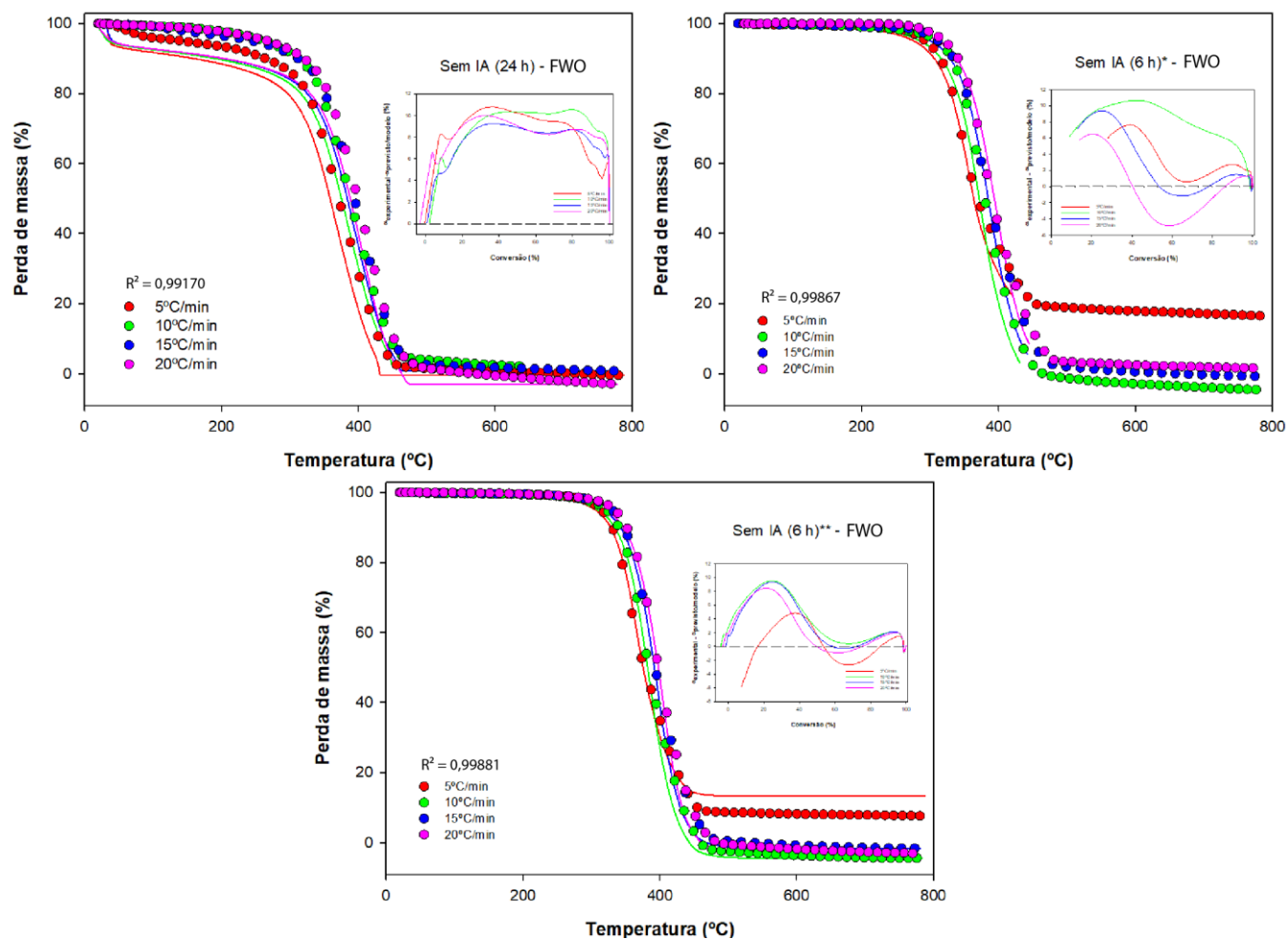


**Figura A2:** Regressão linear  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1000/T$  dos modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) das taxas indicadas para as epoxidações sintéticas.

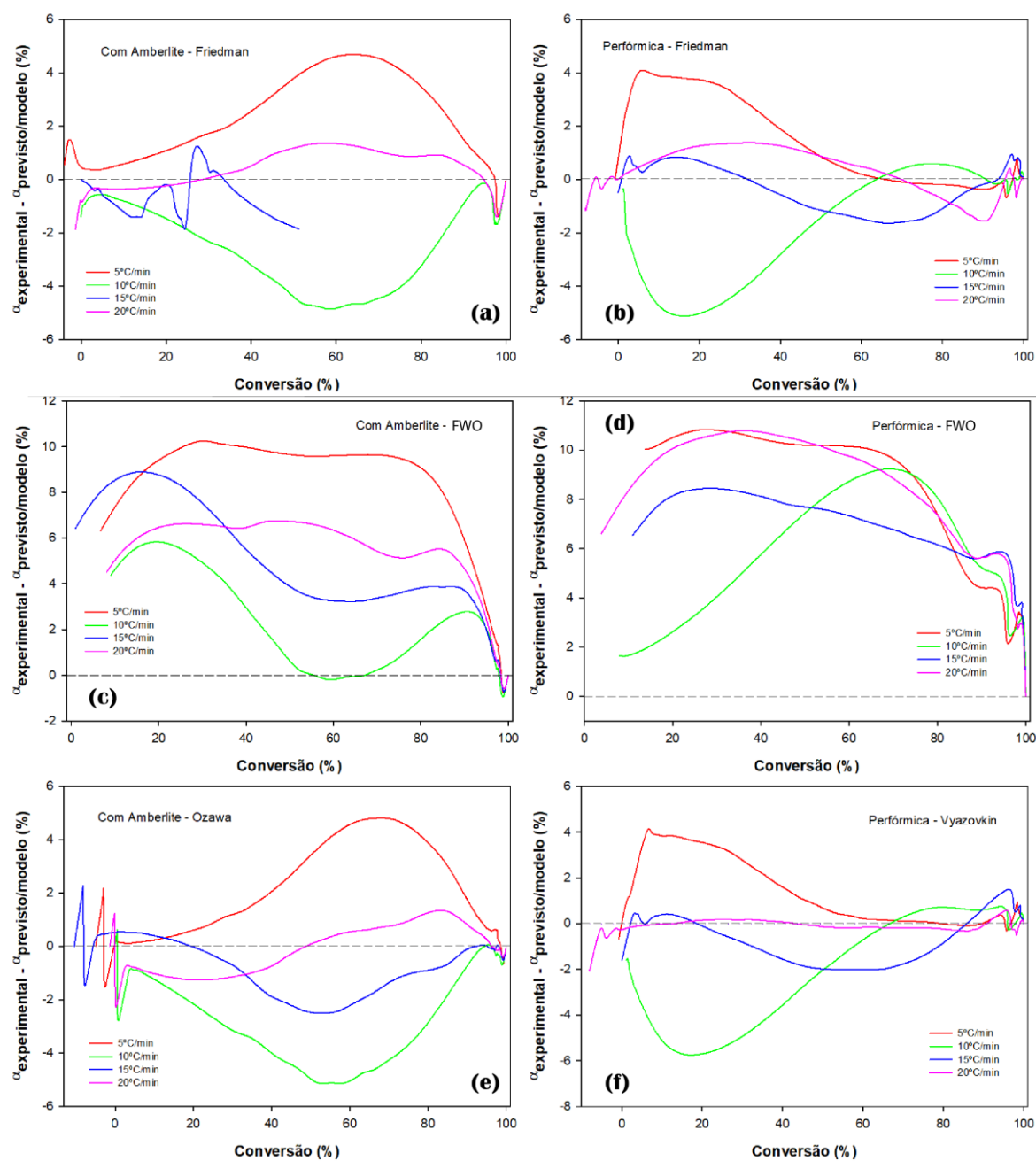


**Figura A3:** Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da conversão calculados a partir dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações enzimáticas.

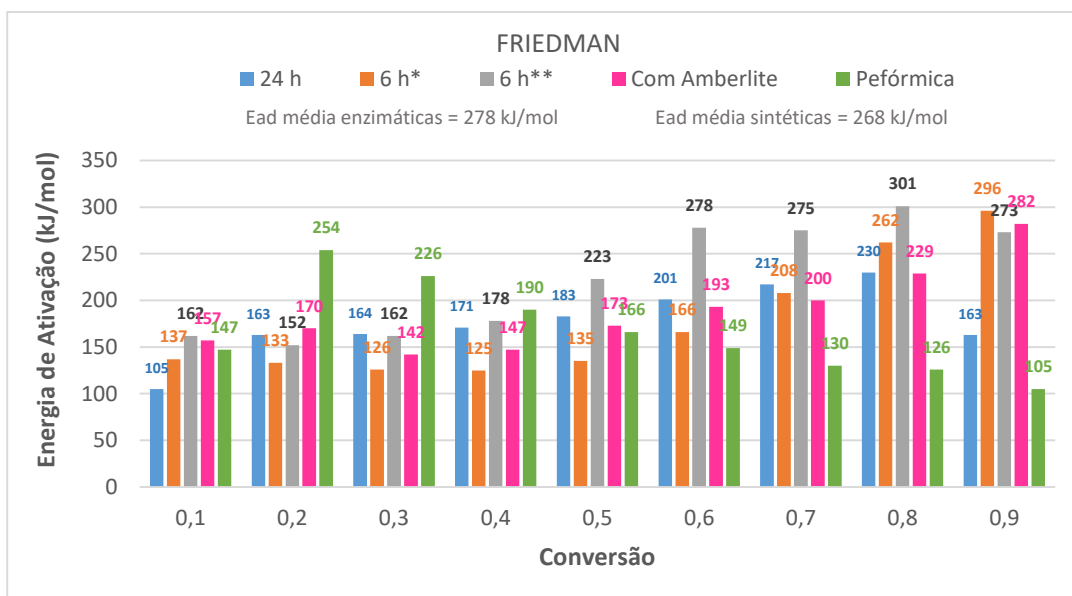
Sem IA 24 h (a,d,g); Sem IA 6 h\* (b,e,h); Sem IA 6 h\*\* (c,f,i). \*Com tolueno; \*\*Sem tolueno



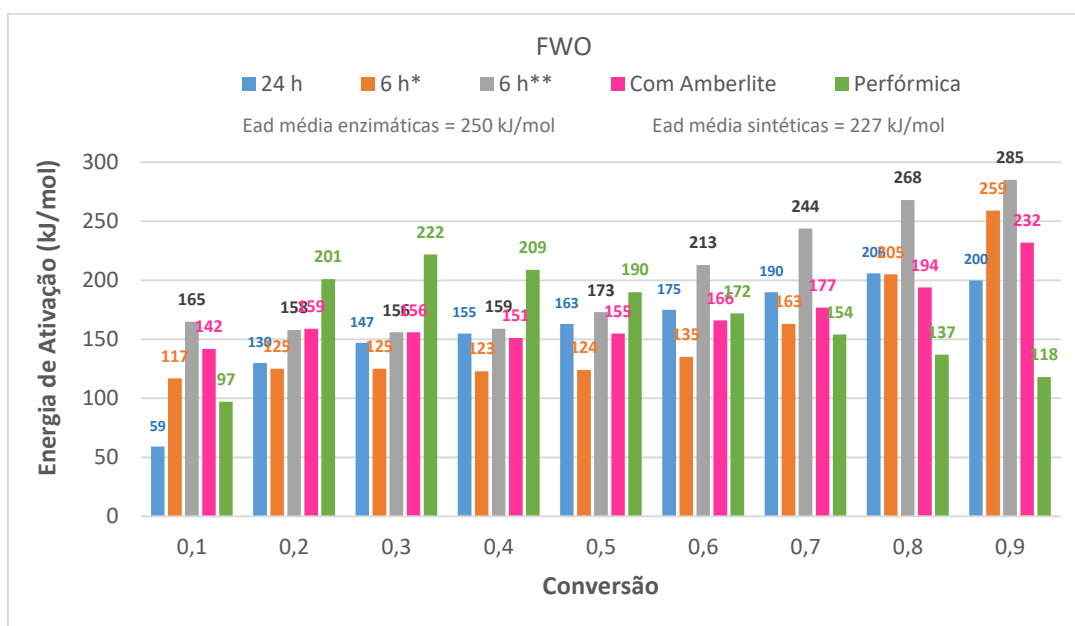
**Figura A4:** Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da temperatura calculados a partir do modelo de FWO para as epoxidações enzimáticas. \*Com tolueno; \*\*Sem tolueno.



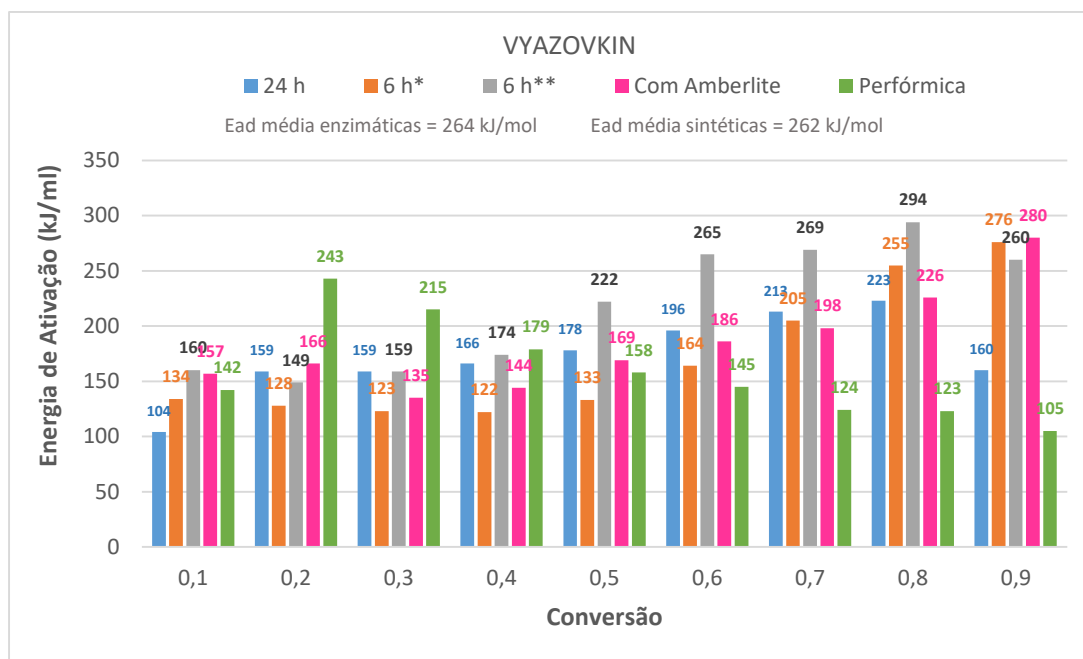
**Figura A5:** Valores experimentais (linha) e teóricos (símbolos) da massa em função da conversão calculados a partir dos modelos de Friedman, FWO e Vyazovkin para as epoxidações sintéticas. Com Amberlite (a,c,e); Perfôrmica (b,d,f).



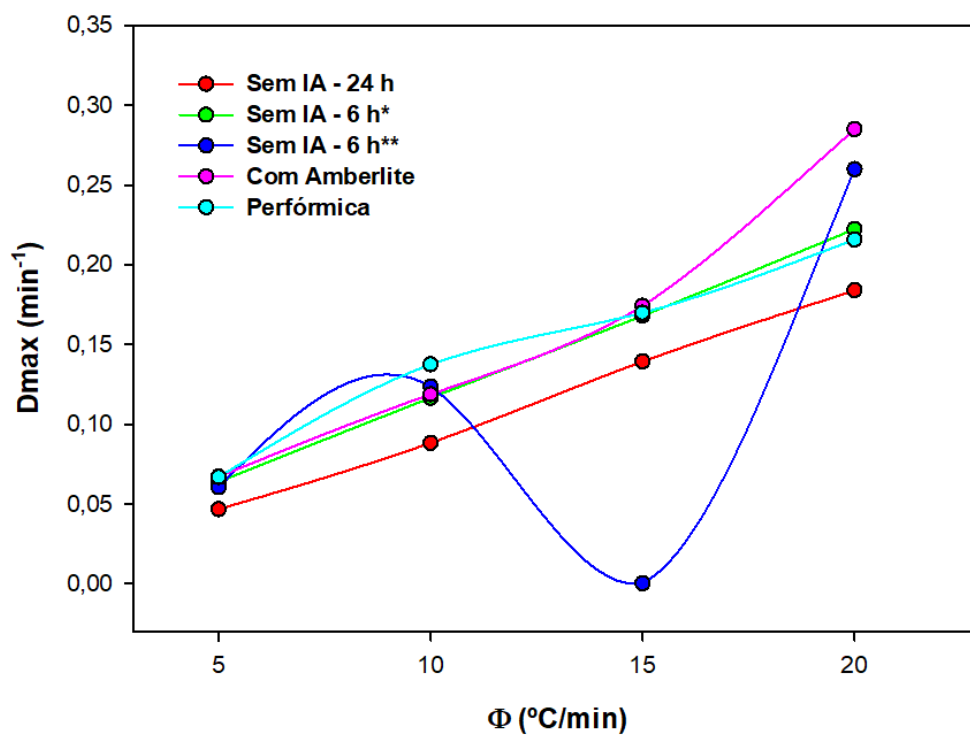
**Gráfico A1:** Energia de ativação da degradação do modelo de Friedman das epoxidações enzimáticas e sintéticas. \*Com tolueno \*\*Sem tolueno.



**Gráfico A2:** Energia de ativação da degradação do modelo de FWO das epoxidações enzimáticas e sintéticas. \*Com tolueno \*\*Sem tolueno.



**Gráfico A3:** Energia de ativação da degradação do modelo de Vyazovkin das epoxidações enzimáticas e sintéticas. \*Com tolueno \*\*Sem tolueno.



**Figura A6:** Taxas de degradação ( $D_{\max}$ ) das epoxidações enzimáticas e sintéticas versus taxas de aquecimento ( $\Phi$ ).