

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modificação dos óleos de andiroba e buriti via catálise enzimática para
obtenção de precursores de poliuretanos**

João Antônio Pessoa da Silva

Tese de doutorado

Porto Alegre

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modificação dos óleos de andiroba e buriti via catálise enzimática para
obtenção de precursores de poliuretanos**

João Antônio Pessoa da Silva

Trabalho apresentado como parte do
requisito para a obtenção do título de
doutor no Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química da UFRGS.

Orientador: Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientador: Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Banca examinadora:

Dra. Paula Bettio Staudt / PPGEQ UFRGS

Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana / PPG3M UFRGS

Dra. Jane Dagmar Pollo Renner / UNISC

Resumo

O objetivo deste trabalho é preparar monômeros dos tipos poliálcool e carbonato a partir de óleos vegetais de andiroba (*Carapa guianensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*), para utilizar no desenvolvimento de formulações de poliuretanos (PUs). Para tanto, foi empregada a técnica de catálise enzimática em diversas etapas de síntese, valendo-se das características operacionais brandas deste método. Na primeira etapa da pesquisa foram realizados experimentos de glicerólise com lipases (Lipozyme 435®) dos óleos de andiroba e buriti e catalisador alcalino (óxido de magnésio), a fim de obter polióis. Para a reação enzimática, foram avaliados os fatores quantidade de solvente, razão molar entre glicerol e óleo e temperatura reacional, através de um planejamento experimental do tipo Box-Behnken. No método alcalino foram realizados experimentos variando-se a quantidade de catalisador e a temperatura. Os produtos de ambos os métodos foram quantificados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) quanto ao teor de monoglicerídeos (MAGs), diglicerídeos (DAGs) e triglicerídeos (TAGs). Também foram realizadas caracterizações de espectrometria de massas e espectroscopia UV-vis (370-520 nm) dos óleos e seus respectivos polióis. Os resultados dessa etapa demonstraram que a reação enzimática apresenta desempenho superior em termos do rendimento em MAGs e seletividade (MAG/DAG) em relação ao método alcalino e, conforme verificado pelos perfis de absorvância na análise de UV-Vis e pelo aspecto visual dos produtos reacionais, o método alcalino causou significativa degradação dos óleos vegetais. Na segunda etapa do trabalho foram preparadas formulações de PU a partir dos polióis de andiroba e buriti, PEG 400 e MDI. Os PUs foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, UV-Vis e resistência à tração. A formação de grupos uretano de PU foi confirmada através de FTIR, e as faixas de degradação térmica estiveram de acordo com aquelas típicas de PU. Testes de absorção em UV-Vis revelaram que filmes com poliálcool vegetal de buriti podem exibir propriedades antioxidantes. Na terceira etapa do trabalho avaliou-se a preparação de carbonatos a partir de ácido oleico e dos óleos vegetais de andiroba e buriti, com intuito de utilizá-los como monômeros para a preparação de PUs livres de isocianato. Para tanto, os lipídeos foram primeiramente epoxidados via rota enzimática e em seguida foram submetidos à reação de carbonatação, empregando-se brometo de tetrabutilamônio e ácido gálico como catalisador e co-catalisador, respectivamente. Os resultados foram bastante positivos para a etapa de epoxidação, principalmente para o ácido oleico, onde alcançou-se elevadas conversões e seletividades. Entretanto, na carbonatação as conversões estiveram abaixo do esperado e o resultado foi atribuído principalmente a problemas de agitação da mistura reativa dentro do reator. Em suma, os polióis obtidos via glicerólise enzimática apresentam potencial para o desenvolvimento de formulações de PUs com propriedades bioativas. Destaque é dado para o poliálcool de buriti, que demonstrou possuir propriedades antioxidantes, no entanto, é necessário aprimorar as formulações de modo a se alcançar melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: poliálcool; glicerólise; buriti; andiroba; poliuretano.

Abstract

The aim of this work is the preparation of monomers of the polyol and carbonate types from vegetable oils of andiroba (*Carapa guianensis*) and buriti (*Mauritia flexuosa*), and to use them in the development of polyurethane (PU) formulations. For this purpose, the enzymatic catalysis is used in several steps of synthesis, taking advantage of the mild operational characteristics of this method. In the first stage of this thesis, glycerolysis experiments of andiroba and buriti oils were carried out with lipases (lipozyme 435®) and alkaline catalyst (magnesium oxide), to obtain polyols. For the enzymatic reaction, the factors amount of solvent, molar ratio between glycerol and oil and reaction temperature were evaluated, through an experimental design of the Box-Benken type. In the alkaline method, experiments were performed varying the amount of catalyst and the temperature. The products of both methods were quantified using high performance liquid chromatography (HPLC) for monoglycerides (MAGs), diglycerides (DAGs) and triglycerides (TAGs) content. Mass spectrometry and UV-vis spectroscopy (370-520 nm) characterizations of the oils and their respective polyols were also carried out. The results of this step demonstrated that the enzymatic reaction presents a superior performance in terms of MAGs yield and selectivity (MAG/DAG) in relation to the alkaline method and, as verified by the absorbance profiles in the UV-Vis analysis and by the visual appearance of the reaction product, the alkaline method caused a significant degradation of the vegetable oils. In the second stage of the work, PU formulations were prepared from andiroba and buriti polyols, PEG 400 and MDI. The PUs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, UV-Vis and tensile strength. The formation of PU urethane groups was confirmed by FTIR, and the thermal degradation ranges were in accord with those typical of PU. UV-Vis absorption tests revealed that films with buriti vegetable polyol can exhibit antioxidant properties. In the third stage of the work, the preparation of carbonates from oleic acid and vegetable oils of andiroba and buriti was evaluated, with the purpose of using them as monomers for the preparation of isocyanate-free PUs. The lipids were firstly epoxidized via an enzymatic route and then submitted to a carbonation reaction, using tetrabutylammonium bromide and gallic acid as catalyst and co-catalyst, respectively. The results were positive for the epoxidation step, mainly for oleic acid, where high conversions and selectivities were achieved. However, in carbonation the conversions were lower than expected and the result was mainly attributed to problems with agitation of the reactive mixture inside the reactor. In summary, polyols obtained via enzymatic glycerolysis have potential for the development of PU formulations with bioactive properties. Buriti polyol is highlighted for having antioxidant properties, however, it is necessary to improve the formulations in order to achieve better mechanical performance.

Keywords: polyol; glycerolysis; buriti; andiroba; polyurethane.

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Esquema da estrutura de um triglicerídeo composto de ácido oleico, linoleico e linolênico.	17
Figura 2 – Frutos e sementes da a) <i>Carapa guianensis</i> aubl. e b) <i>Carapa procera</i>	20
Figura 3 – Palmeira de buriti.	23
Figura 4 – Fruto do buriti.	24
Figura 5 – Formas isoméricas de um monoglicerídeo (MAG), onde R representa a cadeia do ácido graxo.	29
Figura 6 – Reação de glicerólise com triglicerídeo	30
Figura 7 - Reação reversível de grupos ésteres catalisada por lipases: hidrólise no sentido direto e esterificação no sentido inverso.	39
Figura 8 – Esquema da reação de epoxidação.	41
Figura 9 – Modelo de mecanismo da epoxidação químico-enzimática do ácido oleico.	44
Figura 10 – a) Carbonatação de óleo epoxidado com brometo de tetrabutilamônio (TBABr) como catalisador.	47
Figura 11 – Estrutura geral dos grupos uretano e ureia.	48
Figura 12 – Exemplos das estruturas de polióis.	49
Figura 13 – Reação de obtenção de poliuretano a partir de diisocianato e poliól.	51
Figura 14 – Isômeros 2,4 e 2,6 - tolueno diisocianato.	52
Figura 15 - Morfologia de domínios rígidos e flexíveis de PU.	53
Figura 16 – Aminólise de carbonato de óleo vegetal para a obtenção de NIPU.	59
Figura 17 – Resumo dos procedimentos experimentais empregados.	62
Figura 18 - Aparato experimental da a) glicerólise alcalina e b) aparência do óleo de buriti ao final da reação.	64
Figura 19 – (a) Aparato experimental da glicerólise enzimática dos óleos de buriti e (b) andiroba e (c) procedimento de filtragem e lavagem do catalisador.	65
Figura 20 – Ilustração esquemática do método de preparação dos filmes de PU.	70

Figura 21 – a) Aparato experimental de epoxidação enzimática e b) Aspecto do produto reacional	71
Figura 22 – (a) Mistura do sistema reagente composto por epóxido, catalisador (TBABr) e Co-catalisador (ácido gálico); (b) Reator utilizado nos experimentos de carbonatação dos epóxidos de óleos vegetais, (b) Aspecto visual do produto reacional obtido.....	73
Figura 23 – Ilustração dos conjuntos de picos obtidos nos cromatogramas	76
Figura 24 – Ensaio de resistência à tração realizado nos filmes poliméricos ..	78
Figura 25 – Imagens obtidas em microscópio óptico das partículas de catalisador após as reações realizadas em diferentes graus de agitação.	80
Figura 26 – Experimentos de glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti com tempo total de 8 h, empregando-se 150% de solvente, razão glicerol/óleo de 6:1 e 55 °C.	81
Figura 27 – Espectro UV-vis do óleo de buriti e seus respectivos polióis obtidos por (a) glicerólise alcalina e (b) glicerólise enzimática	88
Figura 28 – Aspecto visual das amostras de óleo puro de buriti e seus respectivos polióis obtidos via reação enzimática e alcalina	89
Figura 29 – Espectro de massas de amostra do óleo de andiroba puro (a e b) e do polioliol de andiroba (c e d) obtido no ponto central do planejamento experimental (Solv.(%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C).	90
Figura 30 – Espectro de massas de amostra do óleo de buriti puro (a e b) e do polioliol de buriti (c e d) obtido no ponto central do planejamento experimental (Solv.(%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C).	91
Figura 31 – Compostos identificados por espectrometria de massas nos óleos de andiroba e buriti – QTOF	92
Figura 32 – Cromatogramas obtidos por análise CLAE dos óleos de andiroba e buriti e dos respectivos polióis preparados por glicerólise enzimática.	94
Figura 33 – Aspecto visual dos catalisadores após lavagem com t-butanol ao final das reações de glicerólise enzimática com os óleos de andiroba (a) e buriti (b), e do glicerol residual (c).	96
Figura 34 – Aspecto visual dos filmes de poliuretano de andiroba e buriti.....	96
Figura 35 – Espectro de FTIR de amostras dos filmes de poliuretano do (a) polioliol de andiroba e (b) polioliol de buriti	97

Figura 36 – Curvas de perda de massa x temperatura dos filmes de PU de (a) polioliol de andiroba e (b) polioliol de buriti.....	99
Figura 37 – Primeira derivada das curvas de perda de massa x temperatura dos filmes de PU de (a) polioliol de andiroba e (b) polioliol de buriti	100
Figura 38 – Espectro de UV-Vis dos filmes de PU preparados com (a) polioliol de andiroba e (b) polioliol de buriti.....	102
Figura 39 – Curva tensão x deformação para os filmes de andiroba e buriti. .	105
Figura 40 – ¹ H NMR (CDCl ₃ , 500 MHz) do (a) ácido oleico e do produto da epoxidação (b) 9,10-ácido epóxi-octadecanoico.....	106
Figura 41 – ¹ H NMR (CDCl ₃ , 500 MHz) de (a) glicidil 9-octadecanoato e (b) glicidil-9,10-epoxi-octadecanoato	108
Figura 42 – Esquema da reação de esterificação entre epóxido de ácido de oleico e glicidol.....	110
Figura 43 – Espectro de FTIR dos produtos da epoxidação do ácido oleico e esterificação com glicidol.	110
Figura 44 – Espectros ¹ H RMN de epóxidos de óleo de buriti obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl ₃ , 400MHz).....	114
Figura 45 - Espectros ¹ H RMN de epóxidos de óleo de andiroba obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl ₃ , 400MHz).....	115
Figura 46 - Espectros ¹ H RMN de epóxidos de ácido oleico obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl ₃ , 400MHz).....	116
Figura 47 – Espectro de FTIR e espectro de ¹ H RMN do carbonato de ácido oleico. (CDCl ₃ , 400MHz)	117
Figura 48 – Espectro de ¹ H RMN de carbonato de ácido oleico obtido a 55 bar, 100°C e pelo tempo reacional total de 24h, empregando brometo de tetrabutilamônia como catalisador e ácido gálico como co-catalisador (CDCl ₃ , 400MHz)	119
Figura 49 – Espectros de ¹ H RMN de carbonatos de óleo de andiroba e óleo de buriti obtidos a 55 bar, 100°C e pelo tempo reacional total de 24h, empregando brometo de tetrabutilamônia como catalisador e ácido gálico como co-catalisador (CDCl ₃ , 400MHz)	120

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos (%) de óleos vegetais comuns.	18
Tabela 2 – Composição do óleo vegetal de andiroba.	20
Tabela 3 – Produção da amêndoa de andiroba período de 2013-2016.	22
Tabela 4 – Composição de ácidos graxos do óleo vegetal de buriti.	25
Tabela 5 – Energias de ativação de alguns trabalhos descritos na literatura. .	35
Tabela 6 – Fatores e respectivos níveis do planejamento experimental do tipo Box-Behnken.	66
Tabela 7 – Parâmetros de glicerólise dos óleos vegetais.	67
Tabela 8 - Gradiente da fase móvel utilizado na análise de CLAE-DAD dos produtos da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba e buriti	76
Tabela 9 - Condições do Q-TOF na infusão direta	77
Tabela 10 – Resultados das taxas iniciais da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba a 50 °C, razão molar glicerol/óleo de 2:1, 100% de solvente em relação ao substrato e tempo total de 1 h.	79
Tabela 11 – Concentrações dos produtos (% molar) e seletividades das reações de glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti.	83
Tabela 12 – Composição dos produtos da glicerólise com MgO dos óleos de andiroba e buriti	86
Tabela 13 – Compostos fenólicos totais presentes nos óleos e polióis de andiroba e buriti.	93
Tabela 14 – Composições dos polióis vegetais de andiroba e buriti.	95
Tabela 15 – Propriedades térmicas dos PUs de andiroba e buriti	101
Tabela 16 – Tensão na ruptura e alongação na ruptura para os filmes de PU de poliols de andiroba e buriti	104
Tabela 17 - Identificação e integração de sinais da Figura 36.	107
Tabela 18 – Integração e identificação dos sinais do espectro da Figura 38.	109
Tabela 19 – 2º ciclo de experimentos de epoxidação químico-enzimática	112
Tabela 20 – Conversão da reação de carbonatação dos epóxidos de ácido oleico, andiroba e buriti	119

Lista de Legendas

DAG – Diglicerídeos

FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*

GLI – Glicerol

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

MAG – Monoglicerídeos

NIPU - *Non-isocyanate Polyurethanes*

OV – óleo vegetal

PU – Poliuretanos

TAG – Triglicerídeos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 ÓLEOS VEGETAIS	17
3.1.1 Andiroba (<i>Carapa sp.</i>).....	19
3.1.2 Buriti (<i>Mauritia flexuosa L.f.</i>).....	22
3.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	27
3.2.1 Obtenção de monoglicerídeos	28
3.2.1.1 Glicerólise com catalisadores inorgânicos	30
3.2.1.2 Glicerólise enzimática	33
3.2.1.2.1 Influência da temperatura na glicerólise	35
3.2.1.2.2 Efeito da razão molar entre glicerol e óleo	36
3.2.1.2.3 Solvente na glicerólise enzimática.....	37
3.2.1.2.4 Presença de água no meio reacional	38
3.2.1.2.5 Efeitos difusivos em lipases suportadas	39
3.2.2 Epoxidação	40
3.2.2.1 Epoxidação de óleos vegetais utilizando perácidos caboxílicos ...	41
3.2.2.2 Epoxidação químico-enzimática de óleos vegetais	42
3.2.3 Obtenção de carbonatos cíclicos a partir de óleos vegetais	44
3.3 POLIURETANOS	47
3.3.1 Polióis	48
3.3.2 Isocianatos.....	50
3.3.3 Poliuretanos termoplásticos	53
3.3.4 Poliuretanos baseados em óleos vegetais	54
3.3.5 Poliuretanos livres de isocianato	56
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA.....	59
4 MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 MATERIAIS	62
4.2 GLICERÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS	64
4.2.1 Glicerólise alcalina com MgO	64
4.2.2 Glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti	65
4.3 PRODUÇÃO DE FILMES DE PU COM POLIÓIS DE ANDIROBA E BURITI	67

4.3.1	Preparação dos polióis de andiroba e buriti	67
4.3.2	Preparação de filmes de poliuretano por casting	69
4.4	PRECURSORES DE POLIURETANOS LIVRES DE ISOCIANATO	70
4.4.1	Preparação de epóxidos de óleos vegetais	70
4.4.1.1	Epoxidação químico-enzimática	71
4.4.2	Preparação de carbonatos de óleos vegetais	73
4.4.2.1	Carbonatação de epóxidos de óleos vegetais	73
4.5	MÉTODOS INSTRUMENTAIS	74
4.5.1	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - ¹H RMN	74
4.5.2	Espectroscopia no ultravioleta-visível.....	75
4.5.3	Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE	75
4.5.4	Espectrometria de massas (Q-TOF).....	77
4.5.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	77
4.5.6	Análise termogravimétrica	77
4.5.7	Ensaio mecânico	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1	GLICERÓLISE ENZIMÁTICA DOS ÓLEOS DE ANDIROBA E BURITI .	79
5.1.1	Avaliação de condições operacionais do sistema reacional	79
5.1.2	Influência dos parâmetros de processo no rendimento da glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti	82
5.2	GLICERÓLISE ALCALINA DOS ÓLEOS DE ANDIROBA E BURITI.....	86
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE GLICERÓLISE.....	88
5.3.1	Espectroscopia UV-Vis de óleos e polióis de buriti	88
5.3.2	Espectrometria de massas de óleos e polióis de andiroba e buriti obtidos via enzimática	90
5.3.3	Determinação de fenóis totais	93
5.4	FORMULAÇÕES DE PU COM ISOCIANATO	94
5.4.1	Caracterização dos polióis vegetais de andiroba e buriti	94
5.4.2	Caracterização dos filmes de poliuretano de MDI e polióis vegetais	96
5.4.2.1	Aspecto visual dos filmes de PU e extrativos em hexano	96
5.4.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	97
5.4.2.3	Análise termogravimétrica dos filmes de PU	98
5.4.2.4	Espectro de UV-Vis dos PUs.....	101
5.4.2.5	Propriedades de resistência à tração	103
5.5	PRECURSORES DE PUS LIVRES DE ISOCIANATO.....	106
5.5.1	Epoxidação enzimática	106
5.5.2	Carbonatação de óleos vegetais	117

6 CONCLUSÕES.....	122
Artigo Publicado	124
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
Referências	126

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de polímeros a partir de precursores de fontes renováveis tem recebido destaque no mundo científico e cada vez mais interesse do setor industrial. Até pouco tempo, uma das grandes barreiras enfrentadas para o uso desse tipo de recurso era o alto custo da matéria-prima quando comparado ao de base petroquímica, além da competição com o setor alimentício. Porém, avanços tecnológicos permitiram a expansão da produtividade de diversas culturas e a obtenção de polímeros, a partir desse tipo precursor de fontes renováveis, tornou-se mais atrativa. Como exemplo, atualmente, materiais poliméricos podem ser obtidos a partir de matérias-primas como açúcares, celulose e óleos vegetais.

Das matérias primas mencionadas, os óleos vegetais (OVs) destacam-se pela diversidade de espécies e volume de produção. Nesse último fator, ressalta-se a importância econômica do Brasil, que está entre os maiores produtores mundiais. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, no ano de 2018, a produção brasileira de óleo de soja foi de aproximadamente 8,8 milhões de toneladas (Abiove, 2019). Assim, o desenvolvimento de pesquisas para obtenção de polímeros a partir de OVs é promissora, representando um potencial tecnológico e de mercado para o país.

Os OVs são constituídos majoritariamente por triésteres de ácidos graxos, os quais podem apresentar diferentes tamanhos de cadeia e graus de insaturação. Para aplicação na produção de polímeros, os OVs necessitam de modificação química a fim de adquirirem sítios ativos polimerizáveis. Alguns métodos bastante utilizados são a modificação das insaturações das cadeias dos ácidos graxos, como epoxidação, hidroxilação, maleinização e amidação, enquanto outros métodos fazem uso da transesterificação com álcoois polifuncionais, oligomerização dos ácidos graxos, isomerização, etc.

Uma parte significativa dos precursores para polímeros obtidos a partir de OVs são voltados para a produção de poliuretanos (PUs). Tal aplicação se deve a versatilidade dessa classe de polímeros, que possui inúmeras aplicações no cotidiano, como espumas rígidas e flexíveis, filmes, termoplásticos, tintas, elastômeros, etc. Os PUs são polímeros formados basicamente pela reação

entre um di/poliisocianato e um di/poliol, sendo que em aplicações tecnológicas outros componentes são adicionados para conferirem características físicas e químicas apropriadas ao produto acabado. PUs que possuem OV's em sua composição o utilizam geralmente em substituição à parcela correspondente ao poliol.

Além da temática abordada, em que OV's aparecem como interessantes matérias-primas para obtenção de PUs, também é relevante a exploração de espécies exóticas da flora brasileira, uma vez que muitas delas possuem compostos bioativos que podem ser interessantes para a produção de novos materiais. No cenário brasileiro, duas das espécies que se destacam são a Andiroba (*Carapa sp.*) e o buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.), as quais são conhecidas por conterem propriedades bioativas.

A andiroba (*Carapa sp.*) é uma espécie vegetal popular na região amazônica. O folclore regional descreve-a como um anti-inflamatório, antimicrobiano e repelente, propriedades já demonstradas através de estudos científicos (Santos et al., 2012; Penido et al., 2006a; Penido et al., 2006b; Mendonça et al., 2005; Roma et al., 2015).

O buritizeiro (*Mauritia flexuosa* L.f.) é uma palmeira de ambientes úmidos que pode ser encontrada na Amazônia e no cerrado brasileiro, além de outras regiões da América Latina. O buriti, fruto da palmeira, é altamente nutritivo e contém grande quantidade de óleo. Uma característica que chama atenção do óleo do buriti é seu elevado teor de carotenoides, os quais são compostos conhecidos pela atividade antioxidante.

No presente trabalho realizou-se a modificação dos OV's de andiroba e buriti via catálise enzimática com o objetivo de obter precursores para PUs. A escolha de lipases como agentes de modificação foi feita de maneira estratégica, pois as características operacionais típicas destes biocatalisadores são capazes de minimizar a degradação de compostos funcionais dos referidos óleos em estudo. Deste modo, a estrutura desta monografia foi dividida em duas etapas principais: (i) síntese de monômeros para a obtenção de poliuretanos, que incluiu a glicerólise dos óleos vegetais, em que foram investigados os métodos alcalino e enzimático de transesterificação dos óleos de andiroba e buriti para obtenção dos polióis, compostos de uma mistura de monoglicerídeos e diglicerídeos, e a epoxidação enzimática seguida de carbonatação para a obtenção de

precursores para PUs livres de isocianato; (ii) desenvolvimento de formulações de filmes de PU, que contempla a síntese e caracterização de filmes de PU a partir dos polióis preparados na etapa (i).

Ressalta-se que a possibilidade da produção de espumas de PU a partir do óleo de andiroba é promissora, conforme já demonstrado em trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa, em que preparamos o polioliol através de glicerólise enzimática com lipase de *Candida antarctica* do tipo C (da Silva, 2017). No caso da espécie buriti, um polioliol obtido a partir do respectivo óleo pode ser útil no desenvolvimento de filmes de PU com propriedades antioxidantes. Ademais, o desenvolvimento desse projeto leva em conta o uso de uma rota ambientalmente amigável de síntese dos precursores e o impacto do método utilizado sobre as propriedades dos óleos.

2 OBJETIVOS

Com base no que foi discutido na Introdução, foram estabelecidos os objetivos descritos a seguir.

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar monômeros dos tipos poliálcool e carbonato a partir de óleos vegetais de andiroba (*Carapa guianensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*), a fim de utilizá-los no desenvolvimento de formulações de poliuretanos (PUs).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as reações de glicerólise dos óleos vegetais de andiroba (*Carapa guianensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*) empregando catálise enzimática (lipase suportada de *Candida antarctica* do Tipo C) e catálise alcalina com óxido de magnésio;
- Estudar a preparação de epóxidos dos óleos vegetais de andiroba e buriti, empregando rota enzimática com lipase suportada de *Candida antarctica* do Tipo C e síntese de carbonatos precursores de poliuretanos livres de isocianato a partir dos epóxidos obtidos;
- Investigar a presença de compostos bioativos nos óleos e polióis obtidos via rota enzimática, através de análises de espectrometria de massas por infusão direta e espectroscopia na região do UV-Vis;
- Produzir formulações de poliuretanos empregando os polióis obtidos e metileno difenil diisocianato (MDI);
- Caracterizar os poliuretanos obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica, espectroscopia UV-Vis e análise mecânica;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados inicialmente conceitos fundamentais referentes aos OV's e informações das espécies andiroba e buriti. Após, serão apresentadas as principais transformações químicas efetuadas em OV's para a obtenção de polímeros, com destaque para o estado da arte da reação de glicerólise enzimática. Em seguida, serão apresentados componentes, características e propriedades referentes aos poliuretanos.

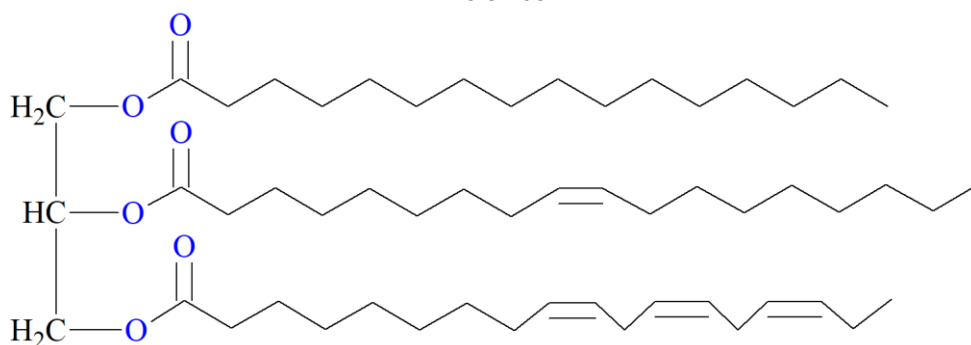
3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os OV's estão incluídos na grande classe dos lipídeos, que são substâncias orgânicas caracterizadas pela alta solubilidade em meios apolares. Eles são geralmente extraídos de sementes, folhas, raízes e frutos de plantas, além de cereais, através de processos mecânicos ou químicos.

Na forma mais comum, como a utilizada em alimentos, os OV's apresentam composição que engloba principalmente triglicerídeos (>95%), seguido de mono e diglicerídeos (<5%), ácidos graxos e outros componentes minoritários, como fosfolipídeos, fitoesteróis e terpenos (Hammond, 2003).

Os triglicerídeos (TAGs) são ésteres formados a partir da reação de ácidos carboxílicos com glicerol. Os ácidos graxos ligados na cadeia principal possuem comprimentos que variam de 8-24 carbonos, podendo ser insaturados ou não. A Figura 1 exibe a representação de uma molécula típica de TAG.

Figura 1 – Esquema da estrutura de um triglicerídeo composto de ácido oleico, linoleico e linolênico.



Fonte: Arquivo próprio.

Essa variação nos tamanhos e graus de insaturação das cadeias dos TAGs faz com que os óleos apresentem propriedades físicas e químicas diferentes. O ponto de fusão, por exemplo, varia conforme o comprimento de cadeia e o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes. Neste caso, nem todos os OV's são líquidos a temperatura ambiente, sendo que para aqueles que são sólidos, geralmente atribui-se o nome de gordura. A Tabela 1 apresenta a composição de alguns OV's disponíveis comercialmente.

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos (%) de óleos vegetais comuns.

Ácido graxo	Babaçu	Coco	Azeite de dendê	Girassol	Soja	Algodão	Milho	Farelo de arroz	Oliva
8:0	5,4	8,1	4	-	-	-	-	-	-
10:0	6	6,5	4,1	-	-	-	-	-	-
12:0	44,3	48,6	49,7	0,1	-	-	-	-	-
14:0	15,8	17,7	16	0,2	-	1	-	-	-
16:0	8,6	8,5	8	6,8	10	23,9	10,7	13,9	10,8
16:1	-	-	-	0,1	0,2	0,5	0,2	1,9	0,5
18:0	2,9	2,5	2,4	4,7	3,5	2,9	1,5	2,7	3
18:1	15,2	6,5	13,7	18,6	21	18,5	30,5	41,1	75,5
18:2	1,7	1,5	2	68,6	55,3	52,5	55,9	36,4	8,5
18:3	-	-	-	0,5	9,2	0,3	0,8	2,3	0,9
20:0	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	0,4	0,4	1,8	0,4
20:1	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,4
22:0	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de Hammond (2003).

A forma como os ácidos graxos estão identificados na Tabela 1 é a notação usual do tipo “Cx:y” em que x refere-se ao número de carbonos da cadeia e y a quantidade de insaturações. Assim, por exemplo, o ácido oleico, que possui 18 carbonos e 1 insaturação, é referido como C18:1. Outra notação, de cunho mais comercial e usada para ácidos poliinsaturados, define a posição da dupla ligação em relação ao radical metila do ácido graxo, chamado de carbono ômega (ω): os nomes ômega 3($\omega - 3$), ômega 6($\omega - 6$) ou ômega 9($\omega - 9$) informam que a primeira insaturação está localizada a partir do terceiro, sexto ou nono carbono, a contar da extremidade oposta à carboxila, ou seja, entre os carbonos C₉ e C₁₀, C₆ e C₇ e C₃ e C₄, respectivamente.

3.1.1 Andiroba (*Carapa sp.*)

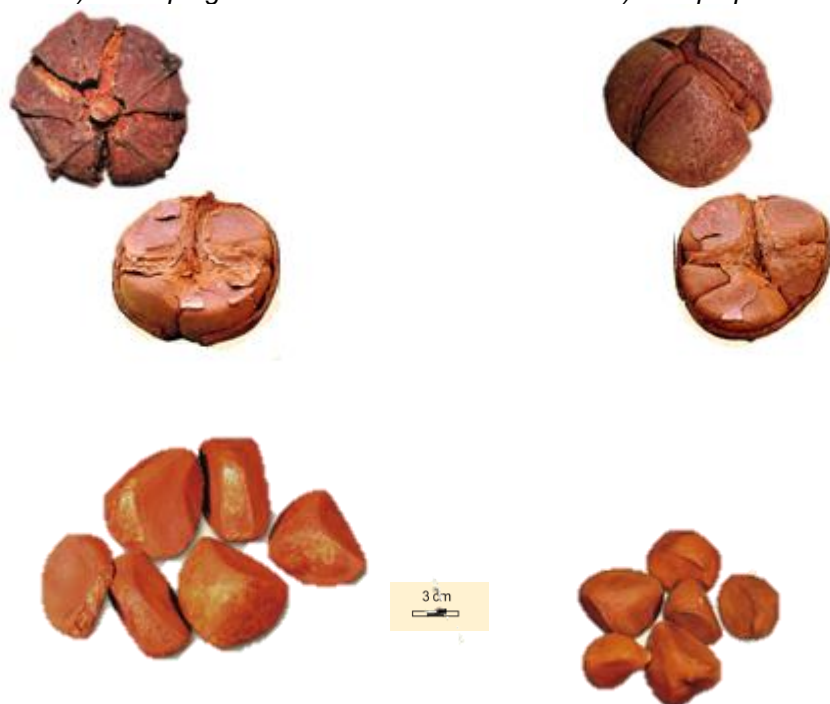
O nome *Carapa* refere-se ao gênero de uma árvore de médio e grande porte pertencente à família *Meliaceae*, que ocorre na América Central e na América do Sul. No Brasil, é conhecida a existência das espécies *Carapa guianensis* aubl. (nome popular: andiroba) e *Carapa procera* (nome popular: andirobinha, andiroba, andirobinha branca, andiroba-do-igapó, carape, jandiroba, penaiba, entre outras), sendo que de modo geral não há muita distinção entre as espécies e ambas são geralmente chamadas de andiroba (Ferraz et al., 2003).

A *C. guianensis* tem crescimento rápido, facilmente atingindo 25-35 m podendo chegar a 55 m. Pode ser encontrada desde a América Central até o norte da América do Sul (Colômbia, Venezuela, Suriname, Guiana Francesa), Peru e Paraguai. No Brasil, distribui-se pela Bacia Amazônica, principalmente nas várzeas próximas aos leitos dos rios, sendo encontrada também em locais bem drenados e de terra firme. A *C. procera* tem menor porte, atingindo até 30 m, e ocorre também na África (região central e oeste), no Brasil (estado do Amazonas) (Ferraz, 2004), no Suriname e na Guiana Francesa.

As espécies possuem um fuste cilíndrico e reto, de cerca de 20-30 m no caso da *C. guianensis* ou de até 15m na *C. procera*, podendo apresentar sapopemas, raízes largas que se desenvolvem junto com o tronco (Ferraz et al., 2003).

O fruto da andiroba é uma cápsula com 4-6 valvas de forma globosa ou sub-globosa, com sementes de coloração marrom que possuem as laterais anguladas. Na *C. guianensis* o fruto mede geralmente entre 5 e 11 cm de diâmetro, pesa em torno de 93 e 542g e gera aproximadamente 1-16 sementes por fruto. A *C. procera* tem diâmetro de ~5-9 cm, peso de 71-340 g e cerca de 1-16 sementes por fruto. As sementes das duas espécies podem ser diferenciadas pelo tamanho e forma do hilo. A *C. procera* tem hilo menor e uma saliência delimitante de coloração mais clara e com formato bem definido, enquanto que a *C. guianensis* apresenta hilo maior e sem saliência delimitante, com resíduos de tecidos da placentação aderidos. A Figura 2 exhibe as formas das sementes e frutos das duas espécies (Ferraz et al., 2003).

Figura 2 – Frutos e sementes da a) *Carapa guianensis* aubl. e b) *Carapa procera*.
a) *Carapa guianensis* b) *Carapa procera*



Fonte: Adaptado de Ferraz et al. (2003).

A árvore da andiroba é quase que totalmente aproveitada. A madeira é usada na construção civil, fabricação de móveis e instrumentos musicais, devido ter resistência mecânica, bom aspecto visual e boa trabalhabilidade (Carvalho et al., 2014). Porém, o óleo extraído de suas sementes é o produto de maior interesse, pelas suas propriedades benéficas à saúde, sendo comercializado em nível nacional e internacional Coelho et al. (2018). Esse interesse no óleo de andiroba é maior no campo da produção de cosméticos, no qual marcas de renome o utilizam para a produção de variados produtos, como loções, sabonetes, óleos corporais, produtos para cabelo, hidratantes, entre outros (Lira et al., 2021). A composição graxa do óleo de andiroba é exibida na

Tabela 2 – Composição do óleo vegetal de andiroba.

Ácidos Graxos	Átomos de carbono	Quantidade (%)
<i>Palmítico</i>	16:0	28
<i>Estéárico</i>	18:0	9
<i>Oleico</i>	18:1	48
<i>Linoleico</i>	18:2	11
<i>Araquídico</i>	20:4	1,4

Fonte: Ferquima Indústria e Comércio Ltda (empresa fornecedora do óleo utilizado neste trabalho)

O óleo de andiroba também é bastante consumido na Amazônia na forma de remédio de medicina popular. Entre as propriedades reivindicadas na medicina folclórica da região estão ação anti-inflamatória, anti-térmica, anti-reumática e antiparasítica. É importante ressaltar que algumas dessas propriedades, advindas do conhecimento empírico, já possuem respaldo científico, como a atividade antimicrobiana contra *Paenibacillus larvae* (Santos et al., 2012), ação anti-inflamatória (Penido et al., 2006a), anti-alérgica e efeito analgésico (Penido et al., 2006b), atividade contra o mosquito *Aedes aegypti* (Mendonça et al., 2005) e ação neurotóxica em carrapatos (*Rhipicephalus sanguineus*) (Roma et al., 2015).

A extração do óleo de andiroba é em geral feita de forma artesanal em comunidades agroextrativistas de localização remota, utilizando técnicas rudimentares que carecem de dados quantitativos. Conforme estudo realizado por Mendonça e Ferraz (2007) em comunidades do estado do Amazonas, para a extração de 1 L de óleo de andiroba são necessários cerca de 2 a 11 kg de semente.

No cenário nacional, algumas indústrias realizam o beneficiamento do óleo de andiroba em maiores escalas. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab, 2016), a cadeia de óleos na Amazônia é dominada pelas empresas Natura, com uma planta no município de Benevides/PA, a Beraca Sabará Químicos e Ingredientes S.A., com sede no município de Ananindeua/PA, e a Amazon Oil Industry, também situada no município de Ananindeua/PA. Essas empresas atuam em parceria com as comunidades extrativistas, adquirindo a semente e realizando a extração e processamento em suas unidades industriais. Um dos grandes problemas enfrentados para o beneficiamento mais eficiente pelas indústrias é a qualidade da matéria-prima proveniente das comunidades extrativistas, que apresentam constantes oscilações na qualidade em função do emprego de técnicas de armazenamento e extração rudimentares (Conab, 2016).

De modo a tornar o uso dos recursos naturais mais sustentável, a parceria com o povo da floresta tem sido uma política adotada pelas indústrias, uma vez que ocorre o conflito de interesses com grupos de exploração da madeira. No estado do Amazonas, por exemplo, o Decreto estadual 25.044 de 2005 proíbe o licenciamento do corte, transporte e comercialização da madeira de andiroba,

considerando “a importância da conservação de árvores das espécies que apresentam potencial econômico para obtenção de produtos florestais não madeireiros, especialmente produção de óleos de valor econômico superior à madeira” (Amazonas, 2005). Outra ação com o objetivo de alcançar um melhor controle dessa atividade é a Instrução Normativa MMA nº 5 de 11/12/2006, que dispõe, em seu Art. 29, parágrafo único, sobre Produtos Florestais Não-Madeireiros, estipulando que empresas, associações comunitárias, proprietários ou possuidores rurais deverão cadastrar-se em Cadastro Técnico Federal, apresentando relatórios anuais das atividades realizadas.

Estatísticas sobre produtividade do óleo de andiroba são bastantes escassas. A Tabela 3 apresenta informações extraídas de relatórios sobre extração vegetal e silvicultura do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), que fornecem estimativas da produtividade da amêndoa de andiroba no período de 2013 a 2016 em alguns estados.

Tabela 3 – Produção da amêndoa de andiroba período de 2013-2016.

Andiroba	2013		2014		2015		2016	
	Produção (t)	Valor (R\$)	Produção (t)	Valor (R\$)	Produção (t)	Valor (R\$)	Produção (t)	Valor (R\$)
Rondônia	73	218	80	239	80	239	80	258
Amazonas	69	606	64	530	79	599	178	2051
Pará	15	91	14	105	11	91	160	618
Maranhão	19	94	18	21	17	88	15	83

Fonte: Adaptado de IBGE (2013); IBGE (2014); IBGE (2015) e IBGE (2016).

*Valores expressos com o multiplicador **1.000 R\$**

3.1.2 Buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.)

A espécie popularmente conhecida como buriti (*Mauritia flexuosa* L.f. ou *Mauritia vinífera* Mart.) pertence à família *Arecaceae* e ao gênero *Mauritia*. Segundo o dicionário ilustrado Tupi-Guarani, a palavra buriti está relacionada à junção de “*mbur*”, que significa alimento, e “*iti*”, árvore alta, resultando em “árvore alta de alimento ou de vida”, nomenclatura ligada à possibilidade do aproveitamento de praticamente todas as partes da palmeira, desde as folhas para produção de artesanatos até os frutos para alimentação ou extração de óleo (Tupiguarani, 2019).

O buriti é fundamental para o equilíbrio dos ecossistemas devido a sua capacidade de manter o solo úmido, auxiliando na manutenção de corpos

hídricos. Devido a essa característica, é comum a existência de aglomerados de buritizeiros em margens de rios, lagoas, córregos e veredas.

No Brasil, o buriti está presente em quase todo o cerrado, na Amazônia e no nordeste do Pantanal. Ele também ocorre em outros países, como Bolívia, Peru, Equador, Colômbia, Venezuela, Trinidad e Tobago, Guiana, Suriname e Guiana Francesa (Sampaio, 2011).

A árvore é uma palmeira arbórea de grande porte, podendo atingir até 40 m de altura, com caule variando de 13 a 55 cm de diâmetro. Cada buritizeiro possui de 20 a 30 folhas, que são divididas em capemba, talo e palha. A capemba é a base e a parte mais larga do talo e fixa a folha ao caule do buriti. O talo ou pecíolo possui aspecto triangular e levemente cilíndrico e é coberto por uma camada de fibra rígida, conhecida como tala, que pode ser retirada e usada para tecer cestos, esteiras, construir pipas e outros artesanatos. A parte central restante (após a retirada da tala) é composta por um tecido vegetal esponjoso, às vezes referido como “isopor da amazônia”, também usado na produção de artesanatos. A palha é o restante da folha e pode ser usada para cobertura de casas (Sampaio e Carrazza, 2012). A Figura 3 exibe imagens da palmeira do buriti.

Figura 3 – Palmeira de buriti.



Fonte: Arquivo próprio.

O fruto do buriti é sem dúvidas a maior riqueza da palmeira. É constituído de uma casca, formada por pequenas escamas marrom-avermelhadas, que recobrem a polpa do fruto, que é alaranjada e comestível. Na parte inferior das escamas e da polpa há uma pele amarelada e leve, conhecida como bucha, que envolve a semente e confere flutuabilidade para que o conjunto seja carregado pela água até um local propício para germinação (Sampaio, 2011).

Os frutos são ricos em vitaminas, fibras, óleos insaturados e ferro. Segundo Albuquerque et al. (2005), o fruto possui aproximadamente 20% de casca e polpa, 30% de uma camada de celulose branca e 50% de semente, em percentual mássico. A Figura 4 exhibe imagens do fruto do buriti.

Figura 4 – Fruto do buriti.



Fonte: Adaptado de Embrapa Agroenergia¹

Para a produção de frutos, é necessária a existência de dois tipos de buritis: os que produzem cachos que só dão flores, chamados machos, e os que produzem cachos com flores que se tornarão frutos, chamados fêmeas. A polinização das flores é feita principalmente por abelhas nativas, pequenos besouros e moscas. Cada buriti-fêmea produz de 1 a 10 cachos de frutos, mas em média são produzidos 4 cachos por fêmea e o peso de cada fruto varia de 15 a 75 g. Considerando as médias de cada cacho, cada buriti fêmea produzirá

¹ Fotografia de Daniella Collares. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/materias-primas/buriti>. Acesso em: 13 abr. 2023.

em torno de 160 kg de frutos em uma safra boa se produzir 4 cachos (Sampaio e Carrazza, 2012).

Um dos produtos de maior valor agregado da espécie é o óleo extraído do fruto. A indústria de cosméticos é uma das grandes consumidoras desse derivado devido ao seu elevado teor de antioxidantes e vitaminas, importantes para compor conjuntos de bioativos para cosméticos (Santos et al., 2018; Koolen et al., 2013).

O óleo do buriti pode ser retirado dos frutos de várias formas. Assim como no óleo de andiroba, a artesanal é a mais usada e feita por comunidades extrativistas. Nesse método, é feita a fervura dos frutos de buriti por aproximadamente 4 h com posterior separação da biomassa (polpa, cascas e frutos descartados) em água em um tacho, em fogão à lenha. Frutos em que a polpa não é considerada mais adequada para consumo *in natura* também podem ser aproveitados para extração do óleo. A estimativa é de cerca de 1 a 2 litros de óleo para cada 10 kg de biomassa (Sampaio, 2011).

Segundo populares, o óleo deve ser guardado em vidros escuros fechados para manter suas propriedades por mais tempo, o que está relacionado à manutenção de seus compostos bioativos que são sensíveis à luz. Algumas das aplicações tradicionais incluem a cicatrização de feridas e queimaduras, tratamento contra a dor de picadas de insetos e como protetor solar. O óleo também é bastante utilizado na culinária para a preparação de carnes, peixes, molhos, devido ao seu sabor exótico e a sua cor diferenciada². A Tabela 4 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de buriti.

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos do óleo vegetal de buriti.

Ácidos Graxos	Átomos de carbono	Quantidade (%)
<i>Palmítico</i>	16:0	17
<i>Palmitoleico</i>	16:1	1
<i>Esteárico</i>	18:0	2
<i>Oleico</i>	18:1	75
<i>Linoleico</i>	18:2	5

Fonte: Ferquima Indústria e Comércio Ltda (Empresa fornecedora do óleo utilizado neste trabalho).

Os carotenoides são um dos principais componentes que tornam o óleo de buriti singular. O β -caroteno, α -caroteno, γ -caroteno, entre outros

² Informação verbal obtida de comerciantes de óleos vegetais da feira municipal de Santarém-PA.

apocarotenoides são encontrados em razoável quantidade no fruto do buriti (Albuquerque et al., 2005; Cândido et al., 2015; Ribeiro et al., 2012). Essas moléculas possuem um sistema de conjugações e elétrons-pi deslocalizados ao longo das cadeias, que conferem a propriedade de absorbância na região do espectro visível e resultam em uma tonalidade que varia do amarelo ao laranja.

A oxidação é o principal mecanismo de degradação dos carotenoides, em razão das múltiplas ligações conjugadas existentes nas suas moléculas. Esse processo é acelerado pela luz, calor, presença de ácidos, peróxidos, metais, exposição a solventes orgânicos e enzimas. Os produtos da degradação são apocarotenoides, epoxicarotenoides e compostos voláteis (Ribeiro, 2008).

Os carotenos são poderosos antioxidantes, precursores de vitamina A, que atuam na prevenção de inúmeras doenças (Fiedor e Burda, 2014; Uenojo et al., 2007), entretanto, são extremamente sensíveis à degradação termo-oxidativa e, portanto, cuidados como o armazenamento em recipientes escuros e não exposição à temperaturas elevadas devem ser tomados a fim de uma melhor conservação do óleo.

Desta forma, o método artesanal de extração do óleo de buriti mencionado anteriormente pode causar significativa degradação dos carotenoides, já que é realizado em água e alta temperatura. Alguns métodos alternativos propostos são a extração por prensagem a frio e extração via CO₂ supercrítico, que são realizados em condições mais brandas (Marcelino et al., 2022; França et al. 1999). França et al. (1999), por exemplo, realizou experimentos de extração do óleo com CO₂ supercrítico e obteve extração quase total do óleo e até 80% de β-carotenos recuperados da polpa do buriti.

Além dos carotenoides, outros compostos importantes presentes no fruto do buriti são os polifenóis. Essas substâncias são antioxidantes existentes nos organismos vegetais, os quais atuam na remoção ou inativação dos radicais livres (Benzaquen, 2009). Um estudo em extratos do tronco e folhas do buriti realizados por Koolen et al. (2013) revelou a presença de quantidades significativas de 13 polifenóis. O autor também analisou extratos fenólicos do buriti e verificou que a folha possui propriedades bactericidas moderadas contra *S. aureus* e *P. aeruginosa*, enquanto o fruto possui ação antimicrobiana fraca contra os mesmos microrganismos.

Conforme comentado, o buriti é uma espécie multiuso que, além de gerar renda a partir de seus diversos derivados, possui importante função nos ecossistemas das florestas, ajudando a manter a quantidade e a qualidade da água. Portanto, o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos a partir do buriti pode agregar ainda mais valor a essa espécie e incentivar sua melhor conservação.

Na área de polímeros, existe um número limitado de trabalhos publicados em que o buriti é usado como componente, porém as observações dos materiais obtidos demonstram que o uso do óleo é promissor. Schlemmer et al. (2010) avaliaram o uso do óleo de buriti como aditivo plastificante em blendas de poliestireno e amido termoplástico (PS/TPS) e constataram que, além da função plastificante, as blendas de PS/TPS aditivadas com o óleo de buriti apresentaram maior estabilidade térmica e maior facilidade de degradação em aterro do que as composições sem amido termoplástico (TPS). A patente PI 0403407-4 A2 descreve o óleo de buriti como um fotoprotetor e fotoluminescente em um sistema de poliestireno e poli(metacrilato de metila). Segundo o documento, os materiais plastificados com óleo de buriti são capazes de absorver radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível (150 a 700nm), apresentam cor amarela, fotoluminescência (500 a 650nm) e maior estabilidade térmica que os polímeros isentos desse aditivo (Murta et al., 2006). Outros trabalhos não empregam diretamente o óleo de buriti, porém relatam o uso de carotenoides como aditivos que agregam funcionalidades especiais a filmes poliméricos, atuando, por exemplo, na coloração e como um protetor contra intempéries em embalagens para alimentos (Stoll et al., 2018; Tátraaljai et al., 2014). Nesse último caso, os carotenoides tornam a embalagem “inteligente” porque, a medida que degradam-se, mudam a cor do material, indicando assim o fim da vida útil da camada protetora.

3.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais, por serem renováveis e disponíveis comercialmente em uma ampla variedade de tipos, são matérias-primas de interesse industrial. Os OV's em seu estado natural possuem diversas aplicações, principalmente no setor alimentício e cosmético, entretanto, para a obtenção de produtos acabados

sólidos, como para materiais (polímeros e compósitos) e acabamentos (tintas e adesivos), é necessária a modificação de sua estrutura química, a fim de que o mesmo adquira reatividade e seja capaz de ligar-se de maneira consistente.

Os métodos de modificação química de OV's dividem-se, em geral, entre os que promovem a funcionalização da molécula, realizada comumente nas insaturações das cadeias dos ácidos graxos, e as que envolvem rearranjo de ácidos graxos ou troca do álcool do triglicerídeo, que causam ampla modificação na molécula de triglicerídeo.

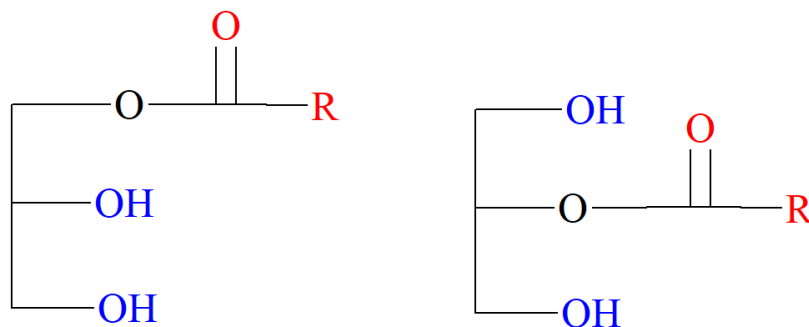
Para a obtenção de polímeros, a funcionalização de OV's permite a obtenção de diversos monômeros precursores contendo grupos hidroxila, epóxidos (Liu et al., 2016), aminas, silício, isocianato, isotiocianato (Ionescu et al., 2015) ou anidridos (Poletto, 2020), entre outros, com graus de funcionalidade que normalmente dependem da quantidade de insaturações e dos tamanhos de cadeia do OV de partida. Alguns ácidos possuem grupos reativos em sua forma natural, como é o caso do óleo de rícino, o qual é rico em grupos OH provenientes do ácido ricinoleico (Bataglioni et al., 2014), e dos óleos de *Vernonia galamensis* e *Euphorbia lagascae* (Baye et al., 2005; Evangelista et al., 2022), que possuem grupos epóxido; porém este não é o caso da grande maioria das espécies. Modificações de OV's por hidrólise, alcoólise e esterificação são procedimentos mais simples e diretos, cujos produtos em geral são misturas de ésteres com grupos hidroxila disponíveis para polimerizar.

No presente trabalho OV's são modificados por glicerólise a fim de obter misturas de ésteres com monoglicerídeos (MAGs) como compostos majoritários. Esses MAGs posteriormente são usados no desenvolvimento de formulações de PUs. Na subseção a seguir a obtenção MAGs é abordada com maiores detalhes.

3.2.1 Obtenção de monoglicerídeos

Os monoglicerídeos (MAGs) são monoésteres formados por uma longa cadeia hidrofóbica, geralmente proveniente de um ácido graxo (AGL), ligada a uma molécula de glicerol. Em razão das duas hidroxilas disponíveis e à longa cadeia do ácido graxo, os MAGs apresentam comportamento emulsificante (hidrofílico-hidrofóbico). A Figura 5 apresenta as duas formas isoméricas dos MAGs.

Figura 5 – Formas isoméricas de um monoglicerídeo (MAG), onde R representa a cadeia do ácido graxo.



Fonte: Arquivo próprio.

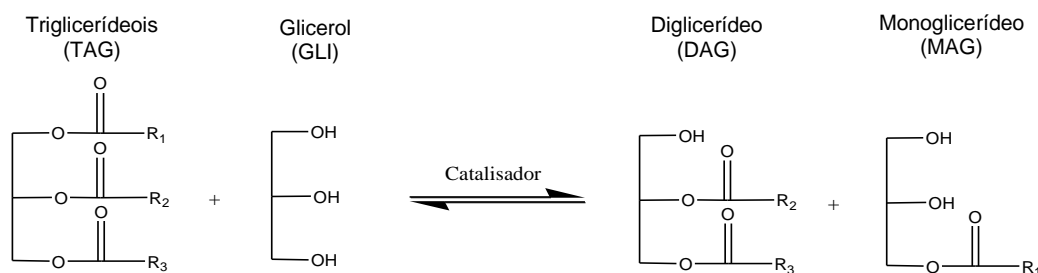
Os MAGs possuem status GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA (*Food and Drug Administration – USA*), por não serem agressivos quando ingeridos ou apresentarem irritações à pele (FDA, 2015). A sua propriedade emulsificante e o *status* GRAS tornam esses compostos atrativos para as indústrias farmacêutica e alimentícia. Além dessas, os segmentos de tintas e vernizes são clássicos consumidores dessa substância (Munusamy et al., 2020; Nantko, 1967; Soucek e Salata, 2015), dado que os MAGs são bifuncionais e podem polimerizar.

A obtenção de MAGs pode ser realizada a partir de triglicerídeos de origem animal ou vegetal, ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos. Os métodos mais descritos na literatura são a esterificação de ácidos graxos com glicerol, a hidrólise de triglicerídeos e a transesterificação de triglicerídeos.

A transesterificação ocorre quando um éster reage com um álcool (álcoólise), um ácido (acidólise) ou outro éster (interesterificação ou troca de éster) e é transformado em outro éster por meio da troca da cadeia do grupo alcóxido.

A transesterificação empregando glicerol como álcool, chamada de glicerólise, pode resultar em conteúdo de MAGs acima de 80% (Silva et al., 2018; Ferretti et al., 2012; Ong et al., 2016). Essa é uma reação cineticamente controlada que é realizada com um excesso de glicerol com o objetivo de deslocar o equilíbrio no sentido da formação de MAGs (Kasche, 1986; Ortiz et al., 2019). Podem ser utilizados catalisadores inorgânicos ácidos ou básicos, homogêneos ou heterogêneos, e também enzimáticos. A Figura 6 exhibe o esquema da reação de glicerólise com triglicerídeos.

Figura 6 – Reação de glicerólise com triglicerídeo



Fonte: Arquivo próprio.

A seguir será feita uma abordagem mais aprofundada sobre a produção de MAGs via glicerólise de triglicerídeos provenientes de OV, descrevendo-se os métodos com catalisadores inorgânicos e enzimático e seus principais parâmetros reacionais.

3.2.1.1 Glicerólise com catalisadores inorgânicos

A glicerólise pode ser realizada com diferentes tipos de catalisadores inorgânicos, que podem ser ácidos ou básicos, homogêneos ou heterogêneos. O rendimento é bastante variado e fatores como corrosão de equipamentos, degradação da matéria-prima e neutralização do produto final devem ser levados em conta quando da utilização desse método.

No grupo de catalisadores homogêneos estão incluídas principalmente bases como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH , KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e os ácidos sulfúrico, fosfórico e sulfônico. No que se refere ao uso industrial, as bases NaOH e KOH são as mais utilizadas, além de serem também as mais descritas na literatura (Chetpattananondh e Tongurai, 2008; Echeverri et al., 2011; Hobuss et al., 2020). Esses catalisadores, por outro lado, apresentam algumas desvantagens, sendo a principal delas a formação de produtos de saponificação, decorrentes da reação com ácidos graxos livres ou com o TAG, consumindo adicionalmente o catalisador (Echeverri et al., 2011). Torna-se, portanto, necessária uma lavagem ao final da reação, com o objetivo de remover o catalisador, e essa acabará gerando correntes residuais que necessitarão de posterior tratamento. Além disso, esses sabões são bons emulsificantes e dificultam a purificação do produto final. Esse problema, o qual também foi relatado em reações

esterificação para a produção de biodiesel (Hatrooshi et al., 2020; Mamtani et al., 2021), seria uma desvantagem no uso desses catalisadores para a glicerólise de óleos vegetais de elevado grau de ácidos graxos livres.

Os catalisadores heterogêneos, por outro lado, podem ser separados ao final da reação, o que permite reciclo e o uso em reatores contínuos. Tal vantagem também se reflete na redução de custos com lavagem e neutralização do produto reacional. Exemplos de catalisadores heterogêneos são CaCO_3 , CaO , BaO , Y_2O_3 , CeO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 e MgO (Bancquart et al., 2001; Belelli et al., 2015; Corma et al., 2005; Di Cosimo et al., 2014; Ferretti et al., 2010, 2018; Munusamy et al., 2020). Dentre os catalisadores citados, o MgO destaca-se pelo desempenho em reações de esterificação, sendo o potencial de seu uso no âmbito industrial para a obtenção de ésteres para a química fina e biodiesel já ter sido demonstrado por meio de um estudo de simulação computacional (Dossin et al., 2006).

Quanto ao tipo de sítio do catalisador (ácido ou básico), alguns trabalhos têm demonstrado que os catalisadores básicos apresentam melhor desempenho na reação de glicerólise (Bancquart et al., 2001; Chetpattananondh e Tongurai, 2008; Corma et al., 2005; Echeverri et al., 2011; Ferretti et al., 2010, 2018).

Apesar de os catalisadores heterogêneos poderem ser removidos com certa facilidade do meio reacional, em determinados casos o mesmo pode ser mantido propositalmente no produto. Munusamy et al. (2020), por exemplo, utilizou nanocolóides de $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a glicerólise do óleo de palma com objetivo de obter MAGs, os quais foram posteriormente usados para a produção de resinas alquídicas. Os autores não removeram o $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ da resina final e verificaram que o composto tem atividade antimicrobiana contra *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *Salmonella* spp., possibilitando o desenvolvimento de revestimentos com essa característica.

Ferretti et al. (2010) realizaram a glicerólise de ésteres de ácido oleico com uma série de catalisadores (MgO , Y_2O_3 e CeO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5). Os autores verificaram que os catalisadores com sítios básicos (MgO , Y_2O_3 e CeO_2) apresentaram um melhor desempenho na reação em relação aos ácidos, levando a conversões de mais de 90 %, e também demonstraram uma correlação entre a atividade catalítica e a densidade de sítios básicos, confirmando que a reação se desenvolve melhor em catalisadores básicos. No

referido trabalho, o MgO foi o catalisador com melhor desempenho. Os autores realizaram ainda experimentos adicionais com MgO calcinado em diferentes temperaturas, que resultaram em diferentes áreas superficiais, e notaram mudança na densidade de sítios básicos fortes com o aumento da temperatura de calcinação, sendo o melhor resultado para 400°C.

Dosso et al. (2020) realizaram a glicerólise de óleo comercial de girassol para obter 1,3-diglicerídeos. Para essa reação, os autores utilizaram glicerina bruta proveniente de indústria de biodiesel como um reagente e catalisador homogêneo, aproveitando-se dos álcalis presentes nesse tipo de glicerina. Os autores também utilizaram MgO como um catalisador complementar, sendo o sistema então beneficiado pela catálise homogênea/heterogênea, o que reduziu pela metade o tempo reacional. Em ambos os processos, o conteúdo de triglicerídeos foi reduzido em mais de 60%, com consequente aumento de diglicerídeos para 50%, dos quais 70% são isômeros na posição 1,3. A reação ocorreu sem alteração da distribuição original dos ácidos graxos.

Ferretti et al. (2018) descrevem um sistema de quatro fases, composto por glicerol, óleo vegetal (soja ou girassol), catalisador MgO e atmosfera inerte de N₂. Devido a pequena solubilidade do glicerol no óleo, a reação tende a ocorrer na fase óleo e a difusividade aumenta com a conversão, uma vez que os produtos hidroxilados (MAG e DAG) formados aumentam a solubilidade do glicerol. Nesse sistema complexo, diversos fatores afetam a qualidade do produto final, como a difusão e limitações termodinâmicas, presença de reações competitivas, interesterificação com isomerização de DAGs e degradação dos produtos.

Corma et al. (2005) realizaram um estudo comparativo da glicerólise do oleato de metila (razão molar de 6:1 glicerol/ oleato de metila, 200 °C e 8 h de reação) utilizando catalisadores heterogêneos com sítios básicos de Brønsted e Lewis. Os autores prepararam hidrotalcitas (Al-Mg) calcinadas e reidratadas com diferentes teores de água e observaram aumento na taxa da reação para as hidrotalcitas hidratadas, o que foi atribuído às características básicas dos sítios de Brønsted do catalisador. Além disso, os autores mencionaram que a facilidade de adsorção do glicerol na superfície reidratada favorece a taxa da glicerólise no início da reação. Os autores também testaram a substituição de Mg²⁺ por Li⁺ (Al-

Li), que resultou em aumento de densidade de carga negativa do oxigênio e maior basicidade. O óxido misto Al-Li foi mais eficiente na glicerólise.

Além do tipo de catalisador, o balanço estequiométrico entre o grupo éster e o glicerol afeta o rendimento da reação. Como mencionado anteriormente, geralmente um excesso de glicerol é empregado a fim de favorecer a obtenção de MAG. No trabalho realizado por Ferretti et al. (2010) foram alcançados bons rendimentos em MAGs para a proporção molar de 2:1 glicerol/éster na glicerólise de ésteres de ácido oleico. Esses autores também avaliaram um maior excesso de glicerol, na faixa de 2-6:1 glicerol/éster, porém não houve diferença significativa. Em outro trabalho, Chetpattananondh and Tongurai (2008) investigaram a reação entre glicerina residual de biodiesel e estearina de palma, nas razões molares de 2:1, 2.5:1 e 3:1. Foi reportado o valor de 2,5:1 glicerol/estearina de palma como a melhor proporção.

As elevadas temperaturas da glicerólise alcalina são bastante agressivas para os óleos, levando-os a apresentar, em geral, um odor e sabor de queimado, além de que nessas condições as insaturações tornam-se susceptíveis à oxidação. Ainda, é necessária uma purificação para que o emulsificante atinja grau farmacêutico ou comestível, se for o caso da aplicação final, como neutralização dos ácidos graxos, descoloração e destilação molecular (Ferretti et al., 2010; Fregolente et al., 2009; Freitas et al., 2008).

3.2.1.2 Glicerólise enzimática

A obtenção de MAGs por glicerólise catalisada por enzimas é uma alternativa interessante em relação à alcalina, principalmente pela utilização de temperaturas mais brandas (30-70 °C), que implicam em menor degradação do substrato e também em menor consumo energético (Freitas et al., 2008; Palacios et al., 2019). Outros fatores favoráveis incluem a estereoespecificidade peculiar das enzimas e a tolerância a operação em diferentes tipos de solventes.

As enzimas utilizadas nessas reações são lipases (EC 3.1.1.3), pertencentes ao grupo das hidrolases (Joseph et al., 2008). Esses biocatalisadores podem ser extraídos de uma variedade de tecidos animais e vegetais, microrganismos (Joseph et al., 2008) e até de resíduos agro-industriais (Santis-navarro et al., 2011). Alguns exemplos de microrganismos que secretam

lipases são: *Thermomyces lanuginosus* (Sreelatha et al., 2017), *Fusarium incarnatum* (Joshi et al., 2019), *Aspergillus Niger* (Utami et al., 2017), *Mucor miehei* *Candida rugosa* e *Geotrichum candidum* (Morais et al., 2016).

As lipases catalisam naturalmente os glicerídeos, porém também atuam em outros substratos, característica esta conhecida como promiscuidade catalítica (Kapoor e Gupta, 2012).

As lipases podem ser imobilizadas em suportes para melhorar sua estabilidade operacional. Com essa técnica são aprimoradas características como atividade, estabilidade, pureza e resistência química. A maior resistência mecânica do suporte facilita a retirada do meio reacional através de métodos físicos, como filtração, centrifugação e precipitação (Aguieiras et al., 2015; Nyari et al., 2016), o que também permite o reuso da enzima por diversos ciclos (Kumari et al., 2009; Lerin et al., 2011; Luna et al., 2014).

Apesar das inúmeras vantagens dos catalisadores baseados em lipases, alguns problemas operacionais podem ser mencionados, conforme levantamento feito em um artigo de revisão publicado por Ortiz et al., 2019. Grande parte dos problemas estão relacionados à fixação da enzima no suporte, como perda de atividade por lixiviação, fragilização, quebra e solubilização do suporte em determinados meios catalíticos. Outro problema é a retenção de compostos hidrofílicos na superfície, que podem ser parte do substrato ou subprodutos, como, por exemplo, glicerol e água em reações de esterificação.

Desta forma, o uso de lipases em processos industriais de glicerólise ainda está em desenvolvimento, sendo o alto custo quando comparado a outros catalisadores de esterificação, a principal barreira para seu uso comercial. Pesquisas têm sido realizadas visando encontrar melhores condições operacionais, de modo a tornar o processo de glicerólise enzimática menos oneroso. Em muitos deles é utilizada a Novozym 435[®], uma lipase de *Candida antarctica* do tipo B imobilizada em uma resina de um copolímero de poli(metacrilato de metila) e divinilbenzeno (Lewatit VP OC 1600 – Lanxess), desenvolvida pela empresa Novozymes[®] (Novozymes, 2017).

As variáveis que mais influenciam na eficiência da glicerólise enzimática são: temperatura, razão molar entre glicerol e óleo, solvente, quantidade de catalisador e presença de água no meio reacional (Krüger et al., 2010). Os efeitos principais destas variáveis serão discutidos nas próximas subseções.

3.2.1.2.1 Influência da temperatura na glicerólise

A temperatura exerce efeito principalmente na taxa da reação, o que está relacionado ao aumento da atividade do catalisador e ao aumento da frequência de choques entre as moléculas reagentes. Em geral, as temperaturas adotadas para os sistemas com lipases estão na faixa de 30-70 °C (Haigh et al., 2014). Os catalisadores Novozym® 435 e Lipozyme® TL IM, por exemplo, apresentam temperatura ótima de operação na faixa de 30-60°C e 50-75°C, respectivamente, de acordo com o fabricante (Novozymes, 2017).

A variação da temperatura nesses sistemas segue a equação de Arrhenius e a reação de glicerólise é regida por uma série de equilíbrios, como representado nas Equações de 1 a 6 (Solaesa et al., 2016a; Valério et al., 2009; Voll et al., 2011).



A partir do estudo dos equilíbrios de glicerólise descritos pelas Equações 1 a 6 podem ser extraídas importantes informações sobre o comportamento da glicerólise. A Tabela 5 apresenta os dados da energia de ativação obtidos para 3 sistemas diferentes (Solaesa et al., 2016a; Valério et al., 2009; Voll et al., 2011).

Tabela 5 – Energias de ativação de alguns trabalhos descritos na literatura.

Reação	Energia de ativação (kJmol ⁻¹)		
	(Solaesa et al., 2016a) ^a	(Voll et al., 2011) ^b	(Valério et al., 2009) ^c
1	35,18	18,30	27,91
2	40,12	5,36 x 10 ⁻⁵	0,06
3	0,20	-	47,08
4	3,52	1,097 x 10 ⁻⁴	2,68 x 10 ⁻¹²
5	20,64	8,397 x 10 ⁻⁴	208,17
6	-	0,35	11,46
7	-	15,55	62,83
8	4,10	-	13,33
9	0,001	2,33	1,11 x 10 ⁻¹³
10	4,20	-	69,46
11	0,009	45,46	71,48
12	0,08	15,77	81,77

^aÓleo de sardinha e solvente terc-butanol; ^bÓleo de oliva e solvente terc-butanol e ^cÓleo de oliva em surfactante (Triton X-100).

*Os valores das energias de ativação reportados por Voll et al. (2011) e Valério et al. (2009) foram convertidos para (kJmol⁻¹) através da multiplicação pela constante $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 10^{-3}$.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5, as etapas onde TAG e GLI (1, 5, 7 e 12) são consumidos são favorecidas pelo aumento da temperatura, o que é também evidenciado pelas menores energias de ativação das etapas 2, 6 e 8, que envolvem a formação dessas espécies (Voll et al., 2011), com relação as demais. Além disso, observa-se que as taxas iniciais da glicerólise enzimática são significativamente afetadas pela temperatura reacional, porém é pequena a influência na concentração de equilíbrio dos produtos. Solaesa et al. (2016a), por exemplo, reportou taxas iniciais de produção de MAG de 2,69, 4,26, 8,16 e 9,69 mmol(min·L)⁻¹ para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

3.2.1.2.2 Efeito da razão molar entre glicerol e óleo

Estudos sobre o balanço estequiométrico e os equilíbrios reacionais da glicerólise enzimática indicam que um aumento da quantidade de glicerol, usualmente em proporções molares maiores que dois, pode favorecer a formação de MAG, pois altera-se o equilíbrio da reação no sentido da formação desse produto de interesse (Solaesa et al., 2016a; Valério et al., 2009; Zhong et al., 2009). Entretanto, um demasiado excesso de glicerol pode reduzir a eficiência da reação, devido à elevada viscosidade e a interação desse álcool com o suporte do catalisador, que pode levar ao bloqueio de sítios ativos.

A variação na taxa inicial é um dos efeitos notados quando se altera as razões molares na glicerólise de óleos vegetais. Krüger et al. (2010) avaliou a glicerólise enzimática de OVs nas razões glicerol/óleo de 3:1, 6:1 e 9:1, e relatou valores de 2,136, 1,301 e 1,293 mmol.min⁻¹, respectivamente, para as taxas iniciais de produção de MAG. Apesar das diferenças iniciais, após 8 h de reação as concentrações alcançadas foram similares para todas as razões molares estudadas. Para os DAGs foi observado efeito semelhante, com taxas iniciais de 0,375, 0,221 e 0,208 mmol.min⁻¹ para as razões molares de 3:1, 6:1 e 9:1, respectivamente. Porém, em comparação com os MAGs, as quantidades obtidas ao final de 12 h de reação foram diferentes, com os maiores percentuais de DAG nas razões com menos glicerol.

Uma forma de se obter um maior rendimento em MAGs por meio de alteração no equilíbrio é descrita por Berger e Schneider (1992), efetuando-se a imobilização do glicerol ou a remoção contínua dos MAGs. Os autores descrevem um sistema em que 1-MAGs são obtidos com elevado rendimento a partir de vários doadores de grupos acila, como ácidos graxos, laurato de vinila e triglicerídeos, usando lipases (*Chromobacterium viscosum*, *Rhizopus delemar*, *Rhizomucor miehei*) e solventes orgânicos (n-hexano, dietil-éter, éter metil-terc-butílico ou misturas desses solventes). Os autores criaram uma interface artificial entre o solvente e meio reacional hidrofóbicos e o glicerol hidrofílico. Para isso, o glicerol foi imobilizado em um suporte de sílica gel e a enzima foi adicionada junto com o substrato. Ao final da reação, os sólidos foram removidos por filtração simples e o produto foi recristalizado, obtendo-se 50% de MAGs, sendo o isômero 1-MAGs com pureza de >98%. Rendimentos mais elevados foram obtidos com a utilização de um sistema contínuo em que os MAGs foram cristalizados em um tanque separador, e os TAGs não reagidos ou subprodutos (DAGs) foram recirculados por 48 h, o que rendeu 90% de MAGs com 98% de pureza do isômero 1-(3).

3.2.1.2.3 Solvente na glicerólise enzimática

A insolubilidade entre as fases polar (glicerol) e apolar (lipídica) do sistema de glicerólise pode levar a problemas de transferência de massa e redução da

atividade da enzima. Uma melhor compatibilidade entre as fases pode ser alcançada com a adição de um solvente ou surfactante.

Para escolha do solvente, o coeficiente de partição é um parâmetro frequentemente considerado. Essa propriedade expressa a tendência de uma substância se dissolver em uma fase polar ou apolar, sendo determinado pela partição de um sistema em equilíbrio entre uma fase hidrofóbica e outra hidrofílica, normalmente expresso como coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) ou seu logaritmo (Log P). O valor de K_{ow} será maior quanto mais apolar for o composto e menor ou negativo para compostos mais polares (Onker, 2016).

As lipases atuam efetivamente em diferentes tipos de solventes, como, por exemplo: hexano, acetona, isooctano (Cheirsilp et al., 2007), tolueno, isopropanol (Zhong et al., 2009), metanol (Haigh et al., 2014), etanol, *t*-pentanol e *t*-butanol (Silva et al., 2018; Damstrup et al., 2005). Entretanto, o desempenho da enzima varia, pois as características químicas, como grupos funcionais, estrutura molecular e polaridade de cada solvente podem afetar a estabilidade da conformação da enzima e a integridade do suporte catalítico. A elevada polaridade, por exemplo, pode causar deslocamento da camada de água adsorvida na enzima, a qual é essencial para a manutenção da estrutura e atividade do catalisador. Por outro lado, solventes apolares podem atacar o suporte, fragilizando-o e facilitando a lixiviação da enzima.

O *t*-butanol tem se revelado um excelente solvente para reações enzimáticas (Silva et al., 2018; Damstrup et al., 2007; Duan et al., 2010; Li et al., 2007). A eficácia desse solvente é atribuída ao Log P ideal, além de sua estrutura molecular que impede a esterificação do álcool (Damstrup et al., 2005).

3.2.1.2.4 Presença de água no meio reacional

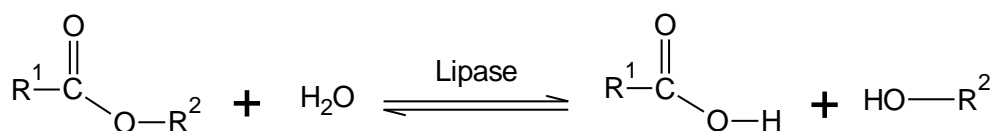
A influência da água nos sistemas enzimáticos está relacionada à manutenção da flexibilidade e conformação da estrutura da proteína. Em meio anidro as enzimas são rígidas, já que em ambiente aquoso a estrutura se torna flexível (Wang et al., 2016).

Em ambiente aquoso a região hidrofílica da enzima interagirá com a água e a superfície hidrofóbica se agregará para apresentar a menor área possível, ficando confinados no interior da molécula proteica. Por outro lado, em meios

orgânicos aquo-restritos, a conformação nativa da enzima poderá se desestabilizar. Desta forma, a existência de uma mínima camada de água é essencial para a manutenção da estrutura e flexibilidade da enzima (Lima e Angnes, 1999).

Essa mínima quantidade de água é capaz de exercer influência no equilíbrio da reação, no sentido de favorecer a hidrólise ou a esterificação. Em alguns casos, água não é adicionada, porém é produto da esterificação (Haigh et al., 2014). A Figura 7 exhibe o equilíbrio entre hidrólise e esterificação. Na literatura são reportados experimentos com lipases em que são utilizados solventes orgânicos e sem a adição de água (Silva et al., 2018; Silva et al., 2008; Fiametti et al., 2012), com o intuito de suprimir ao máximo a ocorrência de reações de hidrólise. Nesse caso, apenas o teor de água contido inicialmente na enzima e nos substratos é suficiente para a manutenção da estrutura proteica.

Figura 7 - Reação reversível de grupos ésteres catalisada por lipases: hidrólise no sentido direto e esterificação no sentido inverso.



Fonte: Arquivo próprio.

3.2.1.2.5 Efeitos difusivos em lipases suportadas

Reações de transesterificação apresentam baixa entalpia e, portanto, são propícias a apresentarem limitação por resistência à difusão interna ou externa à partícula (Ferretti et al., 2010; Sharma et al., 2015). Para a avaliação da cinética da reação com catalisadores heterogêneos, os efeitos relativos à limitação por difusão devem ser eliminados porque podem influenciar na taxa de reação observada.

A limitação por difusão externa à partícula pode ocorrer quando o meio tem elevada viscosidade. A avaliação dessa limitação pode ser feita através de experimentos em que se varia os níveis de agitação, para reatores batelada, ou vazão, para reatores tubulares, e verifica-se o comportamento da taxa inicial de formação dos produtos. O aumento da taxa observada da reação ($-r_{a_{obs}}$) com

o número de Reynolds indica que a resistência à transferência de massa externa à partícula é a etapa limitante da reação (Solaesa et al., 2016a).

A resistência à difusão interna está ligada ao acesso da partícula ao sítio ativo do catalisador. Assim, a taxa de difusão dos reagentes na interface sólido-líquido e o acesso ao interior da partícula será dependente do tamanho do catalisador (Ferretti et al., 2010) e das dimensões dos poros. A verificação da limitação por transferência de massa interna à partícula pode ser realizada através de experimentos em que se avalia a variação da taxa inicial da reação ($-r_{a_{inicial}}$) com partículas de diferentes tamanhos. Se a reação apresentar resistência à difusão interna, então a taxa observada aumentará com a redução do tamanho da partícula de catalisador, devendo-se então reduzir a partícula ao máximo de modo a eliminar esse tipo de resistência. Solaesa et al. (2016a) realizou tal experimento para o sistema de glicerólise de óleo de sardinha e verificou que os efeitos da difusão interna podem ser desprezados. Outros autores não efetuaram testes, porém consideraram, em seus estudos, negligenciável a resistência à transferência de massa interna a partícula (Cheirsilp et al., 2007; Fiametti et al., 2012; Haigh et al., 2014; Voll et al., 2011).

3.2.2 Epoxidação

A epoxidação constitui uma das reações mais importantes da indústria química, pois dá origem a uma gama de derivados com aplicabilidade comercial. Os óxidos de etileno e propileno, por exemplo, considerados os epóxidos mais dominantes a nível industrial, são a base para a produção de fluidos refrigerantes (etilenoglicol), resinas adesivas, poliuretanos, além de serem utilizados como desinfetantes industriais e hospitalares.

Quimicamente os epóxidos são definidos como éteres cíclicos com três átomos no anel, cuja configuração é bastante tensionada e torna esse grupo altamente reativo.

Os epóxidos são geralmente preparados a partir da reação de alcenos com peróxidos contendo reagentes que doam um átomo de oxigênio. O peróxido de hidrogênio é um agente epoxidante bastante reportado na literatura para esse fim (Arniza et al., 2015; Liu et al., 2016; Mashhadi et al., 2018; Phimsen et al., 2017).

Os sistemas catalíticos utilizados incluem ácidos, resinas de troca iônica, fosfotungstato heteropoliácido em presença de catalisadores de transferência de fase, enzimas e catalisadores metálicos heterogêneos em combinação com H_2O_2 (Chen et al., 2019; Wai et al., 2019).

Nas seguintes subseções serão apresentados, com mais detalhes, os principais métodos de epoxidação de óleos vegetais. Um maior enfoque será dado ao método enzimático.

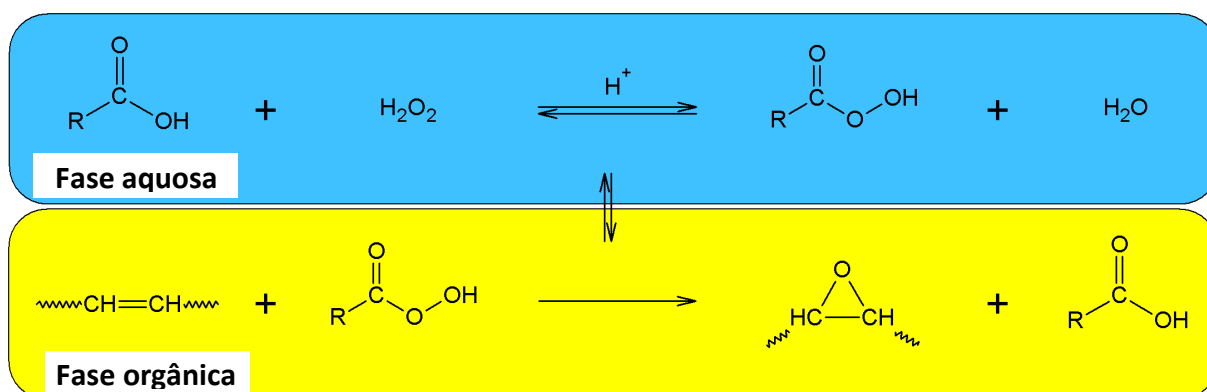
3.2.2.1 Epoxidação de óleos vegetais utilizando perácidos carboxílicos

Epóxidos de óleos vegetais possuem inúmeras aplicações no cotidiano. O óleo de soja epoxidado, por exemplo, é amplamente empregado como plastificante e estabilizante de poli(cloreto de vinila). A utilização de epóxidos como diluentes reativos e como base para formulações de poliuretanos também é difundida (Arniza et al., 2015; Monteavaro et al., 2005).

Na literatura existem dois casos relatados da ocorrência de epóxidos de forma natural em plantas. Os óleos de *Vernonia galamensis* e *Euphorbia lagascae* possuem quantidades consideráveis (até 70%) de ácido vernólico (12S,13R- ácido epóxi-9-*cis*-octadecenoico) em suas composições, um ácido graxo que naturalmente contém grupos epóxido (Baye et al., 2005; Evangelista et al., 2022). A capacidade de produção desses óleos é ainda limitada para extração com fins comerciais, apesar de esforços estarem sendo feitos para melhorar a performance agrônômica das espécies e viabilizar sua produção em larga escala.

A obtenção de epóxidos de OV's é classicamente realizada com o uso de perácidos carboxílicos em combinação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Kong et al., 2012; Marcovich et al., 2017; Monteavaro et al., 2005). Nesse método, as insaturações dos OV's são convertidas a anéis oxirânicos através de reação com H_2O_2 e os ácidos perfórmico ou peracético, obtidos *in situ* a partir de seus ácidos correspondentes. A epoxidação em meio homogêneo compreende basicamente três etapas, que ocorrem na interface aquosa/orgânica, conforme esquematizado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema da reação de epoxidação.



Fonte: Arquivo próprio.

Na fase aquosa, o perácido é produzido reversivelmente a partir de H_2O_2 e um ácido orgânico em presença ou não de um ácido inorgânico forte. Esse perácido é formado *in situ*, com adição dos reagentes de forma lenta e gradual. O ácido orgânico e o peróxido são então transferidos continuamente entre as fases e a epoxidação ocorre na fase orgânica, com contínua regeneração do ácido orgânico original.

Esse método pode induzir algumas reações indesejadas, as quais reduzem a seletividade da reação. A abertura do anel oxirânico é a principal delas e decorre do ambiente aquoso ácido. Tal efeito pode ser minimizado com a adição de um solvente, como o tolueno (Petrović et al., 2002). Outras reações laterais incluem a formação de diois, ésteres, estolides e dímeros (Wai et al., 2019).

Na literatura são descritos processos de epoxidação dos mais diversos óleos vegetais, como soja (Monteavaro et al., 2005), linhaça, palma (Arniza et al., 2015), milho, mamona (Garrison et al., 2014), girassol (Liu et al., 2016), assim como de ácidos graxos (ácido oleico, linoleico e linolênico) e oleato de metila (Phimsen et al., 2017).

3.2.2.2 Epoxidação químico-enzimática de óleos vegetais

A epoxidação de OV's pode ser catalisada por lipases de maneira bastante eficiente, sendo essa uma excelente alternativa em relação ao método tradicional com catalisadores ácidos. A reação é realizada em menores temperaturas e beneficia-se da elevada especificidade da enzima para obter-se

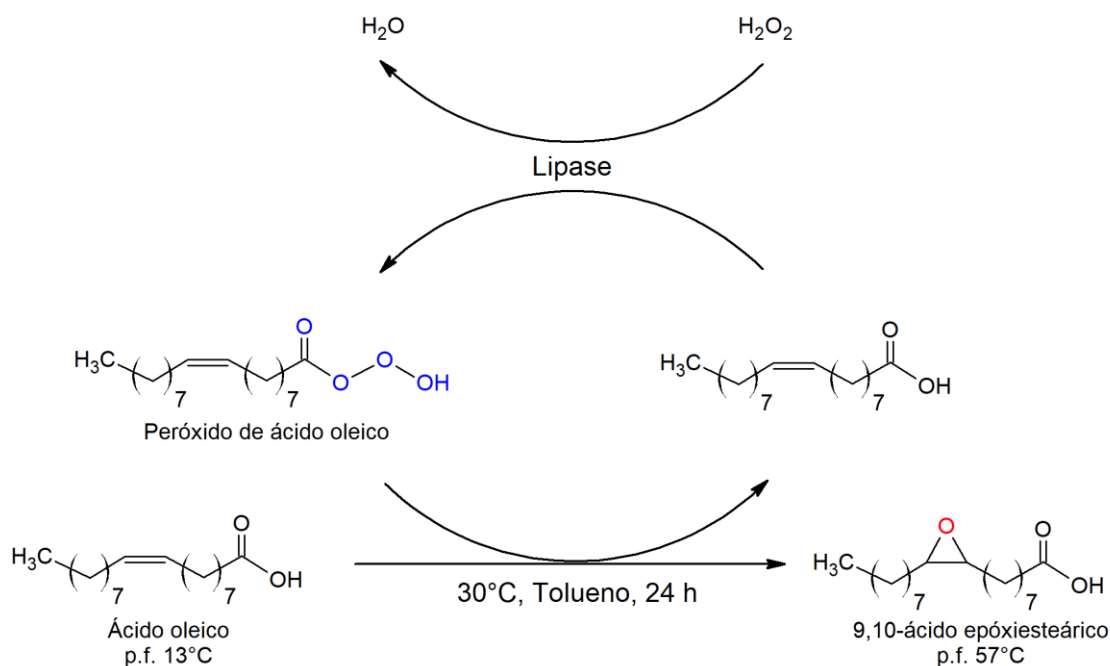
altas conversões (~100%) e seletividades (~99%) (Orellana-coca et al., 2005; Törnvall et al., 2007).

Os primeiros trabalhos sobre a epoxidação químico-enzimática de lipases iniciaram na década de 90, quando Björkling et al. (1990) testaram uma série de lipases (de *Candida antarctica*, *Mucor miehei*, *Humicola* sp., *Candida cylindracea*, e *Pseudomonas* sp.) e verificaram que aquela de *Candida antarctica* apresentou o melhor desempenho, além de que uma maior conversão ocorre quando as reações são conduzidas em tolueno ou hexano (Björkling et al., 1992; Björkling et al., 1990). A habilidade das lipases de catalisar a formação de peróxido-ácido, assim como sua hidrólise (dependendo da concentração de água), foi mais tarde também demonstrada por Kirk et al. (1994).

Björkling et al. (1990) propuseram um mecanismo de formação do peróxido-ácido a partir de ácido oleico, porém esse foi descrito com mais detalhes por Warwel et al. (1995) durante estudos de epoxidação de diferentes ácidos graxos com insaturações internas ou terminais. Os autores verificaram que ácidos carboxílicos com duplas ligações posicionadas no meio da cadeia são mais reativas que aqueles com grupos terminais. Para melhor entender esse comportamento, os autores realizaram experimentos para converter moléculas epoxidadas em seus respectivos peróxidos e os testaram na epoxidação de 1-octeno, propondo um mecanismo auto-catalítico para a reação, conforme Figura 9.

Warwel et al. (1995) observaram que um mecanismo intermolecular de transferência de oxigênio é predominante no sistema, em que o ácido graxo é primeiramente convertido em seu respectivo peróxido e em seguida catalisa a transformação da dupla-ligação em epóxido. Com o decorrer da reação, o peróxido vai sendo transformado a partir do epóxido ao invés do ácido graxo, uma vez que a concentração desse último no meio reacional tende a diminuir. Entretanto, a taxa de formação de peróxido difere entre as moléculas, sendo menos reativos os peróxidos formados a partir de epóxidos com duplas ligações terminais, como por exemplo o ácido 10-undecenoico. Consequentemente, a “auto-epoxidação” de ácidos graxos com insaturações internas alcança conversões em menor tempo e temperatura que aquelas com insaturações na ponta da cadeia.

Figura 9 – Modelo de mecanismo da epoxidação químico-enzimática do ácido oleico.



Fonte: Adaptado de Björkling et al. (1990).

Desde então a epoxidação químico-enzimática tem se revelado como uma promissora técnica, tendo sido aplicada para diversos tipos de óleos vegetais, como colza, girassol, soja e linhaça, além de misturas deles (Chen et al., 2017; Liu et al., 2016; Rüsche e Warwel, 1999; Vlček e Petrović, 2006), e também em ácidos graxos, como ácido oleico e linoleico (Orellana-coca et al., 2005, 2007; Törnvall et al., 2007)

3.2.3 Obtenção de carbonatos cíclicos a partir de óleos vegetais

Os carbonatos cíclicos são compostos orgânicos que são utilizados como solventes apróticos, lubrificantes industriais, eletrólitos para baterias de lítio, blocos de construção para materiais poliméricos, entre outras substâncias comerciais. As características de elevado ponto de ebulição e ponto de fulgor, baixa toxidez, baixo odor e pressão de vapor, biodegradabilidade e solubilidade em uma ampla quantidade de solventes o fazem um composto de interesse comercial (Lopes et al., 2020).

Os carbonatos cíclicos apresentam número variável de carbonos, que iniciam em cinco, podendo chegar até a oito átomos (Mcguire et al., 2018). A medida que o tamanho do anel cresce, maior é a tensão das ligações químicas e, portanto, também a reatividade (Datta e Włoch, 2016). Carbonatos de seis ou mais átomos tem se mostrado excelentes precursores para polímeros, reagindo com certa facilidade em polimerizações por abertura de anel (Cornille et al., 2017b; Tomita et al., 2001). Entretanto, são instáveis e possuem método de síntese laborioso, enquanto carbonatos de cinco átomos de carbono são obtidos de maneira mais simples, através de métodos bastante consolidados.

Recentemente os carbonatos cíclicos têm ganhado proeminência pela possibilidade de sua preparação a partir de matérias-primas de fontes renováveis e de CO₂, oportunizando a fixação desse gás. Entre as matérias-primas utilizadas pode-se destacar açúcares (D-mannitol e D-sorbitol), glicerol e óleos vegetais (Christy et al., 2018; Mazurek-budzyńska et al., 2016; Poussard et al., 2016).

Parte do interesse por essa classe de compostos está relacionada às novas tendências de desenvolvimento sustentável designadas por organismos internacionais. A Organização das Nações Unidas, durante a Conferência do Clima de Paris (COP 21), realizada em dezembro de 2015, estabeleceu os “*Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)*”, que constituem 17 itens a serem adotados pela sociedade nas próximas décadas e incluem questões ligadas ao meio-ambiente, desenvolvimento tecnológico, erradicação da pobreza, combate à fome, educação inclusiva, entre outros, e devem ser implementados por todos os países até 2030. Dentre as metas de mudanças dos comportamentos antropogênicos, três metas são destacadas, conforme Lopes et al. (2020), como as mais importantes:

- (i) A redução do consumo de energia por meio da elevação da eficiência;
- (ii) A substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renovável;
- (iii) Captura e armazenamento de CO₂;
- (iv) Captura e uso de CO₂.

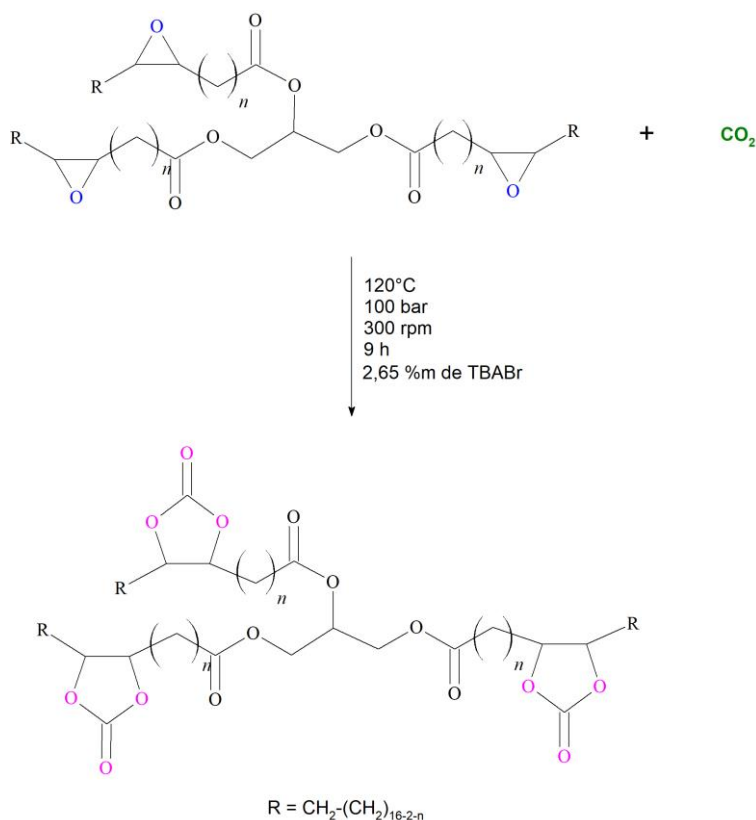
A captura e armazenamento de CO₂ é um meio bastante eficaz para a

redução desse gás de efeito estufa, porém a reciclagem e conversão dele em novos produtos é uma alternativa mais promissora. Por outro lado, a alta estabilidade termodinâmica (carbono no seu maior estado de oxidação) e a inércia cinética (requer uma elevada quantidade de energia) tornam a molécula de CO_2 desafiadora, requerendo normalmente elevadas pressões e temperaturas para reagir.

OVs constituem matérias-primas interessantes para o preparo de carbonatos cíclicos por serem de fontes renováveis. Além disso, OV_s epoxidados já são reagentes consolidados comercialmente, representando redução de custos para uma eventual aplicação comercial.

A preparação de carbonatos cíclicos a partir de OV_s passa primeiramente pela epoxidação do mesmo, através dos métodos citados na subseção anterior, seguida de reação com CO_2 em condições de pressão e temperatura elevadas (Doley e Dolui, 2018; Grignard et al., 2016a; Poussard et al., 2016). Para tanto, esses procedimentos são realizados em reatores de aço inox de parede espessa capazes de suportar as condições operacionais. Catalisadores comumente utilizados são sais quaternários de amônia, como brometo de tetrabutilamônio (TBABr), sendo que co-catalisadores podem ser adicionados a fim de reduzir a pressão necessária para a reação ocorrer (Alves et al., 2015). A Figura 10 exibe o exemplo de uma reação de carbonatação (120 °C, 100 bar, por 9 h) do óleo de soja epoxidado realizada por Poussard et al. (2016), utilizando 2,65 p% de TBABr em relação ao óleo epoxidado.

Figura 10 – a) Carbonatação de óleo epoxidado com brometo de tetrabutilamônio (TBABr) como catalisador.



Fonte: Adaptado de Poussard et al. (2016).

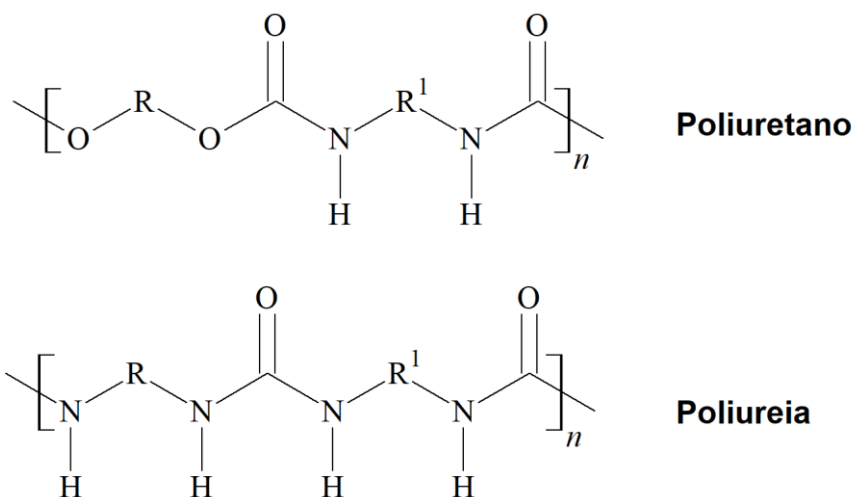
3.3 POLIURETANOS

Os poliuretanos (PUs) estão entre os polímeros mais versáteis da vida moderna, sendo observada sua presença em sistemas de isolamento térmico, fibras para a produção de roupas, bancos de automóveis, tintas e revestimentos, adesivos, entre outras aplicações (Sonnenschein, 2015).

A formação dos PUs parte basicamente da reação entre di/polialcoois e di/polisocianatos e resulta no grupo uretano. É comum a utilização de aminas na composição e ainda sim o material produzido ser chamado de PU, apesar de resultar na formação de segmentos de poliureia. A Figura 11 exhibe a estrutura geral de grupos uretano e ureia.

Outros componentes podem ser adicionados para melhoramento de propriedades ou definição de características específicas, como extensores de cadeia ou agentes de reticulação, surfactantes, agentes de expansão, compostos anti-chama, entre outros.

Figura 11 – Estrutura geral dos grupos uretano e ureia.



Fonte: Arquivo próprio.

A estrutura dos PUs pode variar de linear e flexível a redes altamente reticuladas. Os PUs lineares apresentam em geral estruturas divididas em segmentos que são provenientes da diferença de natureza química entre os diálcoois e diisocianatos. Os PUs rígidos apresentam alta densidade de ligações cruzadas, característica oriunda do uso de reagentes polifuncionais (Vilar, 2004).

3.3.1 Polióis

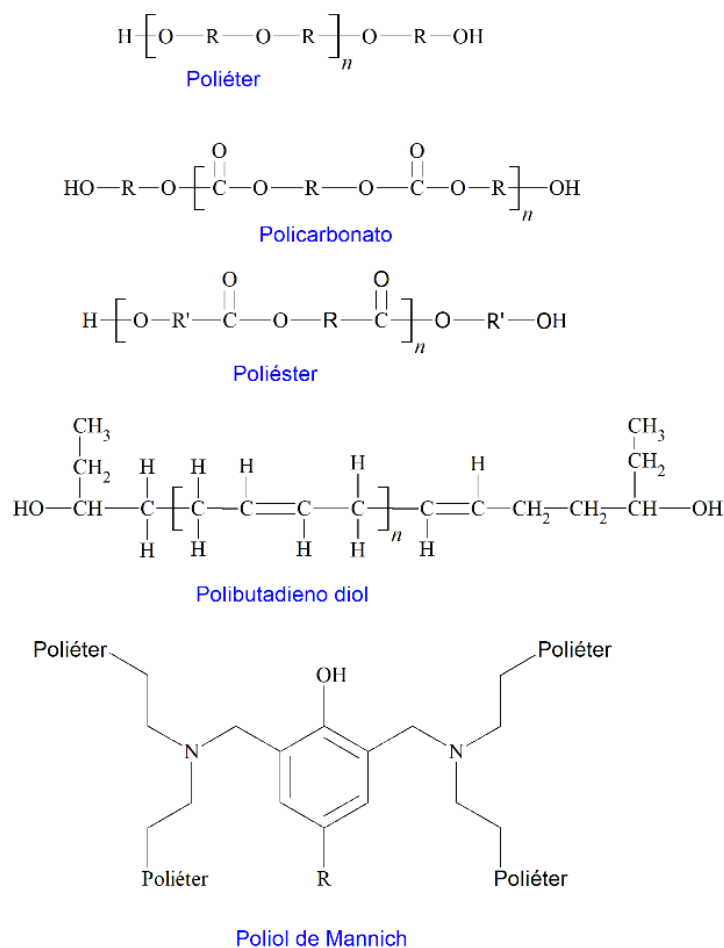
O termo polioliol refere-se normalmente a compostos reativos com pelos menos duas terminações OH. Os polióis estão entre as matérias-primas mais utilizadas para a síntese de PUs, com frações em massa atingindo, por exemplo, até 70% em espumas flexíveis (Vilar, 2004). Assim, as propriedades dos PUs finalizados têm profunda relação com esses componentes (Szycher, 2017).

As propriedades físicas e químicas do PU finalizado estão bastante atreladas à estrutura química do polioliol. Os polióis contribuem para a flexibilidade e propriedades químicas dos PUs, como resistência a solventes, intempéries e hidrofobicidade. Essas propriedades variam conforme o tamanho médio das cadeias carbônicas ou dos grupos funcionais predominantes. Além disso, o refinamento das características se dá ainda pela variação de propriedades como massa molar (Da), funcionalidade e índice de hidroxilas. Polióis destinados à produção de elastômeros e espumas flexíveis apresentam massa molar na faixa

de 2000-12000 Da, com 2-3 grupos hidroxila por molécula. Em contraste, PUs rígidos, como espumas e revestimentos rígidos, possuem massa molar na faixa de 300-1000 Da e cerca 3-8 grupos hidroxila por molécula (Ionescu, 2016).

Os polióis disponíveis comercialmente são classificados de forma genérica conforme o tipo de grupo funcional presente (éter, éster, carbonato, acrílico, etc.). As estruturas de alguns desses polióis são representadas na Figura 12.

Figura 12 – Exemplos das estruturas de polióis.



Fonte: Adaptado de Sonnenschein (2015).

Os polióis-poliéteres e polióis-poliésteres são os mais comuns disponíveis comercialmente. Outros destinados à aplicações de maior performance são os polióis-policarbonatos e polióis-acrílicos (Ionescu, 2016); Sepevani et al., 2015).

Os polióis-poliéteres são resultantes da reação entre uma molécula de partida, como etilenoglicol, propilenoglicol, glicerina, pentaeritritol ou

trimetilolpropano, e um éter-cíclico, como o óxido de etileno, óxido de propileno, misturas desses dois últimos, ou tetrahidrofurano, resultando em oligômeros com terminações OH e grupos éter na cadeia (Szycher, 2017). Os polióis-poliéteres conferem excelente estabilidade hidrolítica, flexibilidade e resistência ao impacto em PUs.

Os polióis-poliéster são geralmente preparados a partir da policondensação de um diácido (adípico, glutárico ou azeláico) com um diol (etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol), em que a reação é rigidamente controlada para que as macromoléculas contenham terminações OH (Ionescu, 2016; Vilar, 2004). Esses compostos podem ser alifáticos (poliadipatos) lineares ou ramificados, aromáticos, além de policaprolactonas. Os poliésteres de caprolactonas são preparados a partir da polimerização por abertura de anel do monômero caprolactona com um glicol, como por exemplo o dietileno glicol ou etileno glicol. Os PUs baseados em poliésteres apresentam boa resistência química (óleos, solventes e oxidação) e melhores propriedades mecânicas de resistência à tensão, ao rasgo, ao corte e à abrasão em relação aos PUs baseados em poliéteres. O melhor desempenho dos PUs a base de poliéster pode ser explicado pela maior interação dos grupos polares do poliéster com os segmentos rígidos também polares do uretano, levando a uma separação de fases mais lenta e resultando na formação de pequenos blocos rígidos cristalinos (Sonnenschein, 2015).

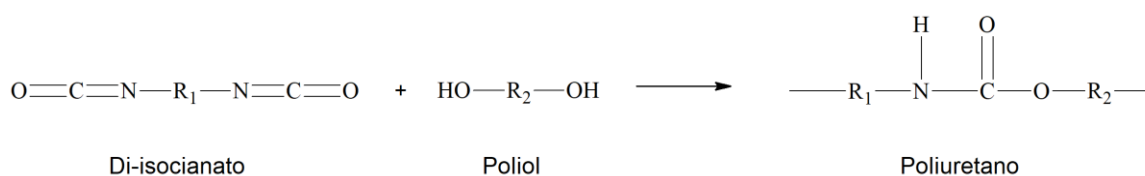
Os polióis-policarbonato são geralmente preparados a partir da condensação do fosgênio com diois ou da reação do dimetilcarbonato (DMC) com diois. Outra rota utilizada é a transesterificação de diois com um éster do ácido carbâmico. Esses polióis apresentam elevada resistência térmica, UV e estabilidade hidrolítica, sendo usados em aplicações de alto desempenho de revestimentos, elastômeros e adesivos (Sonnenschein, 2015).

3.3.2 Isocianatos

Os isocianatos são compostos orgânicos que apresentam grupos NCO ligados à cadeia carbônica. Esses compostos têm como característica marcante a elevada reatividade, o que contribui para que a química dos PUs seja diversa (Sonnenschein, 2015).

Os isocianatos são obtidos a partir de fosgênio, que é um gás tóxico e corrosivo também usado para a preparação de agrotóxicos, corantes, produtos farmacêuticos, entre outros. As reações dos isocianatos estão inseridas em duas categorias básicas: (1) aquelas com doadores de hidrogênios ativos e (2) reações com hidrogênios não ativos. O primeiro caso reúne a grande maioria dos processos industriais. Nesse caso, deve estar presente um correagente com pelo menos um hidrogênio ativo, como polióis, água, aminas, etc. No grupo (2) estão inseridas as reações de cicloadição e polimerizações lineares, como as reações com os próprios isocianatos que resultam em dímeros, trímeros e carbodiimidas (Szycher, 2017). A Figura 13 exibe a formação de PU a partir de di-isocianato e polioli.

Figura 13 – Reação de obtenção de poliuretano a partir de diisocianato e polioli.



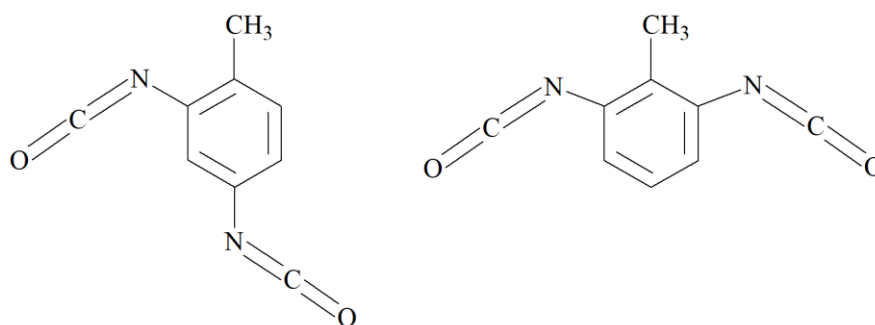
Fonte: Adaptado de Szycher (2017).

Os isocianatos podem ser alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos ou policíclicos, sendo os aromáticos os mais utilizados comercialmente devido a maior reatividade e ao baixo custo (Allport et al., 2003). A reatividade do isocianato pode variar conforme o impedimento estérico do grupo NCO correspondente. Os isocianatos aromáticos são geralmente mais reativos que os alifáticos. A presença de substituintes que retiram elétrons no anel de isocianatos aromáticos tende a aumentar a reatividade, enquanto os doadores de elétrons diminuem a reatividade. Além disso, substituintes volumosos adjacentes aos grupos isocianato tendem a diminuir a reatividade devido ao impedimento estérico.

Os isocianatos mais comuns na síntese de PUs são o difenilmetano diisocianato (MDI), o tolueno diisocianato (TDI) e o hexametileno diisocianato (HDI). Outros menos comuns são o naftaleno diisocianato (NDI) e isoforona diisocianato (IPDI) (Sonnenschein, 2015).

O TDI é disponível comercialmente como uma mistura dos isômeros 2,6 e 2,4 (Figura 14) na proporção 80/20, 65/35 ou puro. A produção do TDI envolve três etapas: uma primeira de nitração do tolueno em presença de ácido sulfúrico, resultando em isômeros *orto*, *meta* e *para*; uma segunda em que os nitrotoluenos são hidrogenados a toluenodiaminas que, por fim, reagem com fosgênio para formar o TDI.

Figura 14 – Isômeros 2,4 e 2,6 - tolueno diisocianato.



Fonte: Adaptado de Szycher (2017).

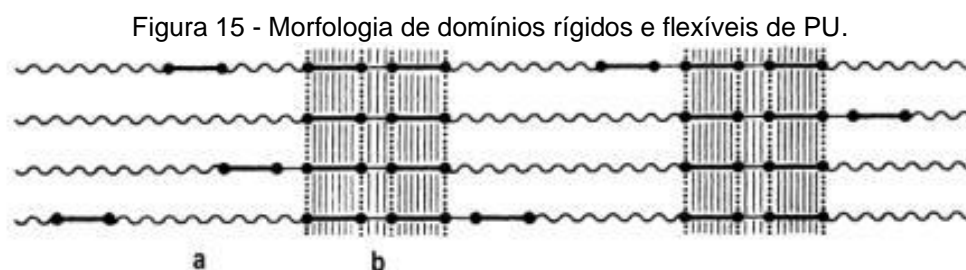
O MDI é um sólido branco com ponto de fusão de 38 °C que é obtido a partir de precursores de anilina e formaldeído. A primeira etapa do processo de fabricação consiste na nitração do benzeno, formando nitrobenzeno, seguida de hidrogenação a anilina. Após, a anilina é condensada com formaldeído, utilizando ácido clorídrico como catalisador, formando uma mistura de isômeros de difenilmetano dianilinas, que por fim reage com fosgênio resultando em MDI cru. O MDI é largamente utilizado na produção de espumas rígidas, adesivos, selantes, revestimentos e elastômeros (Sonnenschein, 2015). O MDI apresenta como desvantagem a tendência à foto oxidação.

Os isocianatos alifáticos são usados em aplicações em que se deseje evitar o amarelamento (Jokisch et al., 2006). Essa resistência à intempéries, associada à outras propriedades como clareza óptica, alta temperatura de transição vítrea e barreira a uma variedade de produtos químicos faz com eles sejam bastante empregados em revestimentos.

3.3.3 Poliuretanos termoplásticos

Os PUs termoplásticos, comumente referidos como TPUs (*thermoplastic polyurethanes*), são uma importante classe de PUs lineares com propriedades termofusíveis. Devido suas propriedades de elevada resistência química, resistência à abrasão, resiliência e flexibilidade. Os TPUs podem ser utilizados em aplicações de alta performance, como no setor automotivo, máquinas e equipamentos, revestimentos de fios e cabos, calçados, acessórios esportivos, etc.

Os TPUs são preparados a partir de diisocianatos, dialcoois e um extensor de cadeia, que geralmente é um diol de cadeia curta. O resultado é um PU linear com blocos rígidos e flexíveis (ver Figura 15), nos quais as cadeias flexíveis estão associadas ao polioli de cadeia longa (com massa molar em torno de 300 a 10000 Daltons), enquanto que os blocos rígidos estão relacionados ao isocianato e ao extensor de cadeia.



Fonte: Vilar (2004).

Os segmentos correspondentes ao diol de cadeia longa são flexíveis porque o respectivo monômero geralmente está abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) na temperatura ambiente. Por outro lado, os blocos rígidos, formados pelo isocianato e extensor de cadeia, adquirem essa característica devido às interações de ligações de hidrogênio uretânicos e carbonilas uretânicas, e ainda com outros grupos polares que podem estar presentes, o que confere cristalinidade e leva a rigidez desse segmento (Sonnenschein, 2015).

A incompatibilidade termodinâmica entre os blocos rígidos e flexíveis do sistema polimérico leva à separação das fases e comportamento elastomérico. Em um cenário ideal, essa separação levaria à dispersão dos blocos rígidos, na forma cristalina, no interior da fase flexível, porém a existência de interações

intermoleculares leva a mistura dos blocos em maior ou menor grau. Conseqüentemente, o desenvolvimento de TPUs para as mais variadas aplicações passa pela definição de suas propriedades térmicas e mecânicas, que estão diretamente ligadas à morfologia dos blocos rígidos e flexíveis.

A cristalinidade e temperatura de fusão (T_f) são, por exemplo, bastante afetadas pela variação de tamanho do segmento rígido, sendo que TPUs com segmentos rígidos com menor variação de tamanho são mais cristalinos e com tamanhos de cristais mais uniformes (Gaymans, 2011).

TPUs são preparados normalmente empregando os métodos em uma única etapa (“*one-step*”), em que todos os componentes são misturados no início da reação, ou em duas etapas (“*two-step*”), quando o diol e diisocianato (em excesso) reagem primeiro, formando um pré-polímero com terminações NCO, e somente após é inserido o extensor de cadeia (Ojha et al., 2009). O método *two-step* fornece geralmente uma estrutura mais organizada dos segmentos que resulta em melhor separação de fases.

Os diisocianatos simétricos são os mais utilizados para a preparação de TPUs. Exemplos de diisocianatos simétricos incluem o 4,4"- difenilmetano diisocianato (MDI), hexametileno diisocianato (HDI), 4,4"- dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI) e o *p*-fenileno diisocianato (PPD). TPUs baseados em diisocianatos alifáticos apresentam resistência ao UV, enquanto aqueles baseados em aromáticos são mais rígidos e resultam em melhores propriedades térmicas e mecânicas (Gaymans, 2011).

3.3.4 Poliuretanos baseados em óleos vegetais

A preparação de materiais poliméricos a partir de OV's possui importância industrial e ecológica. No primeiro caso, o uso de monômeros derivados de fontes renováveis diversifica a indústria e auxilia no equilíbrio de preços, já que o petróleo, matéria-prima principal para polímeros, apresenta alta volatilidade no mercado internacional. No segundo, está alinhado às novas tendências de química verde, que priorizam cada vez mais materiais com conteúdo predominante de fontes renováveis e reduzida pegada de carbono.

A química dos PUs é atrativa por possibilitar a construção de materiais acabados que contenham uma parcela significativa de OV's na composição,

chegando em alguns em até a 100%, ou seja, tanto os polióis quanto os isocianatos sendo derivados de OV. No campo acadêmico, existem muitos estudos voltados para o uso de OV para a produção de PUs, como em aplicações para termoplásticos (Charlon et al., 2014), termorrígidos (Morales-cerrada et al., 2021), adesivos (Kong et al., 2012), revestimentos (Noreen et al., 2016), elastômeros (Sonnenschein, 2015), espumas flexíveis (Silva et al., 2018; Ugarte et al., 2015) e dispositivos biomédicos (Chiono et al., 2014).

A maioria dos isocianatos disponíveis comercialmente são de base petroquímica e derivados, porém já existem trabalhos na literatura que demonstram a preparação de um diisocianato a partir de ácido oleico via rearranjo de Curtius (Hojabri et al., 2009; Hojabri et al., 2010). Também já existem algumas soluções comerciais de isocianatos de fontes vegetais desenvolvidas pelas companhias BASF, General Mills e Henkel Corporation, sendo as aplicações com esse tipo de isocianato mais focadas em revestimentos (Morales-cerrada et al., 2021; Sawpan, 2018a).

O polioliol, por outro lado, pode ser preparado a partir de fontes vegetais ou outras fontes naturais em um maior número de opções. Sharmin et al. (2015) destaca alguns fatores que vem despertando o interesse crescente no uso de polióis obtidos de fontes vegetais para produção de PUs: redução de custos pela substituição de matérias-primas à base de petróleo, desenvolvimento de formulações ambientalmente amigáveis, menor tempo de degradação pós-utilização e possível agregação de valor a subprodutos que seriam tratados como resíduos.

O mercado está repleto de produtos derivados de OV voltados para a química de poliuretanos. Grandes grupos industriais, como BASF, CRODA, Cargill, Oleon e Huntsman possuem linhas de polióis de fontes renováveis (biopolióis) voltadas para os mais diversos segmentos de PUs.

A Cargill foi a primeira companhia a comercializar polióis de base vegetal em larga escala para o mercado de espumas flexíveis de PU. Os polióis BiOH®, seu principal produto com este perfil, é derivado de óleo de soja e é voltado para a fabricação de espumas flexíveis para móveis estofados, colchões, sobrecolchões, travesseiros, almofadas de carpete e assentos automotivos. Esses produtos são feitos a partir da epoxidação de óleo de soja, seguida de conversão a polioliol em temperaturas amenas e pressão ambiente (Sawpan,

2018b). Segundo a empresa, os produtos da marca BiOH® podem reduzir 20% o teor de petróleo em espumas flexíveis e até 70% em espumas com memória de forma (CARGILL, 2022).

A Croda possui uma linha de poliéster-polióis 100% derivada de fontes naturais, de nomes comerciais Priplast 3238 e Priplast 3294 (CRODA, 2022). Esses polióis são baseados em dímeros de ácidos graxos, obtidos a partir da reação entre ácidos graxos insaturados. Os dímeros ácidos resultantes possuem em geral 36 átomos de carbono, uma vez que são derivados de cadeias C18 (Smits e Brouwer, 2014). Os polióis Priplast podem ser incorporados em diversos sistemas, como poliésteres, elastômeros, dispersões de poliuretano, revestimentos, adesivos e selantes.

A BASF comercializa o biopoliol Sovermol®. Segundo a ficha técnica do fabricante, trata-se de um poliéter/poliéster ramificado, que pode ser utilizado em revestimentos para pisos industriais e esportivos, revestimentos expostos à água potável e adesivos semiestruturais. A característica marcante que a BASF destaca nesse polioliol é a ausência de compostos orgânicos voláteis, o que contribui para a construção de materiais de revestimentos mais sustentáveis (Schnorbus, 2015).

A Huntsman traz o biopoliol JEFFADD™ B650, preparado a partir de glicerol carbonato e que possui o diferencial de ser solúvel em água (Sawpan, 2018b). Esse polioliol é indicado para sistemas de PU de spray a base d'água, espuma rígida, revestimentos e adesivos e mercados de selantes, além de poliureias híbridas (UTECH, 2010). Ainda, segundo a empresa, é livre de odor e tem uma reatividade comparada com outros polióis para sistemas de spray (polióis de Mannich).

3.3.5 Poliuretanos livres de isocianato

Apesar dos PUs serem polímeros consolidados, eles estão associados à toxidez dos isocianatos, cujos riscos são fatores importantes a serem considerados no processo de fabricação.

Os impactos decorrentes dos isocianatos estão ligados principalmente à saúde ocupacional dos trabalhadores que os manuseiam, porém também apresentam nível não desprezível de risco ao meio ambiente. Esses problemas

podem estar inseridos nas três etapas de seu ciclo de vida, conforme enumerado por Cornille et al. (2017a): na síntese dos monômeros, durante a polimerização e ao final do tempo útil do material. Na primeira etapa, a síntese do monômero isocianato necessita do uso do fosgênio, que é altamente tóxico; na segunda, na fase de polimerização em geral são usados diisocianato de metileno (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI), os quais são classificados internacionalmente como carcinogênicos, mutagênicos e reprotóxicos. Na fase final do ciclo de vida, os poliuretanos podem ser queimados, o que provoca a liberação de quantidades significativas de ácido cianídrico (HCN), ou despejados em aterros sanitários, que através da hidrólise causa a liberação de aminas tóxicas.

Neste ponto, é importante ressaltar os riscos que a exposição ao isocianato pode causar, como problemas respiratórios e irritação de olhos e pele. O trabalho de Pronk(2007), por exemplo, alerta para os efeitos respiratórios da exposição aos isocianatos em indústrias de pintura por spray. O isocianato também já foi reportado como um provável causador de câncer (Mikoczy et al., 2004).

Tal preocupação tem se refletido na implementação de políticas voltadas para a restrição de uso dos isocianatos. Na Europa, por exemplo, um dossiê propondo a restrição à comercialização de produtos contendo até no máximo 0,1% de diisocianato livre foi submetido pelo Instituto Federal de Segurança e Saúde Ocupacional da Alemanha à Agência Europeia de Substâncias Químicas (*European Chemicals Agency - ECHA*) (ECHA, 2017). Na Dinamarca, MDI e TDI estão em uma “lista de substâncias indesejadas” que serve como um sinal para os fabricantes, desenvolvedores de produtos e outros sobre quais substâncias eles devem considerar a substituição ou interrupção no uso (Christensen et al., 2014). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency - EPA*) também já discute propostas para limitar ou proibir o uso de TDI e compostos relacionados de produtos químicos contendo 0,1% de isocianato em revestimentos, adesivos, elastômeros, ligantes e selantes em produtos de consumo, incluindo produtos importados (EPA, 2015).

Como alternativa ao PUs tradicionais, academia e indústria têm se empenhado no desenvolvimento de formulações de poliuretanos livres de isocianatos (Christensen et al., 2014). Os polímeros obtidos por essa rota são geralmente referidos como *Non-isocyanate Polyurethanes* (NIPUs) e

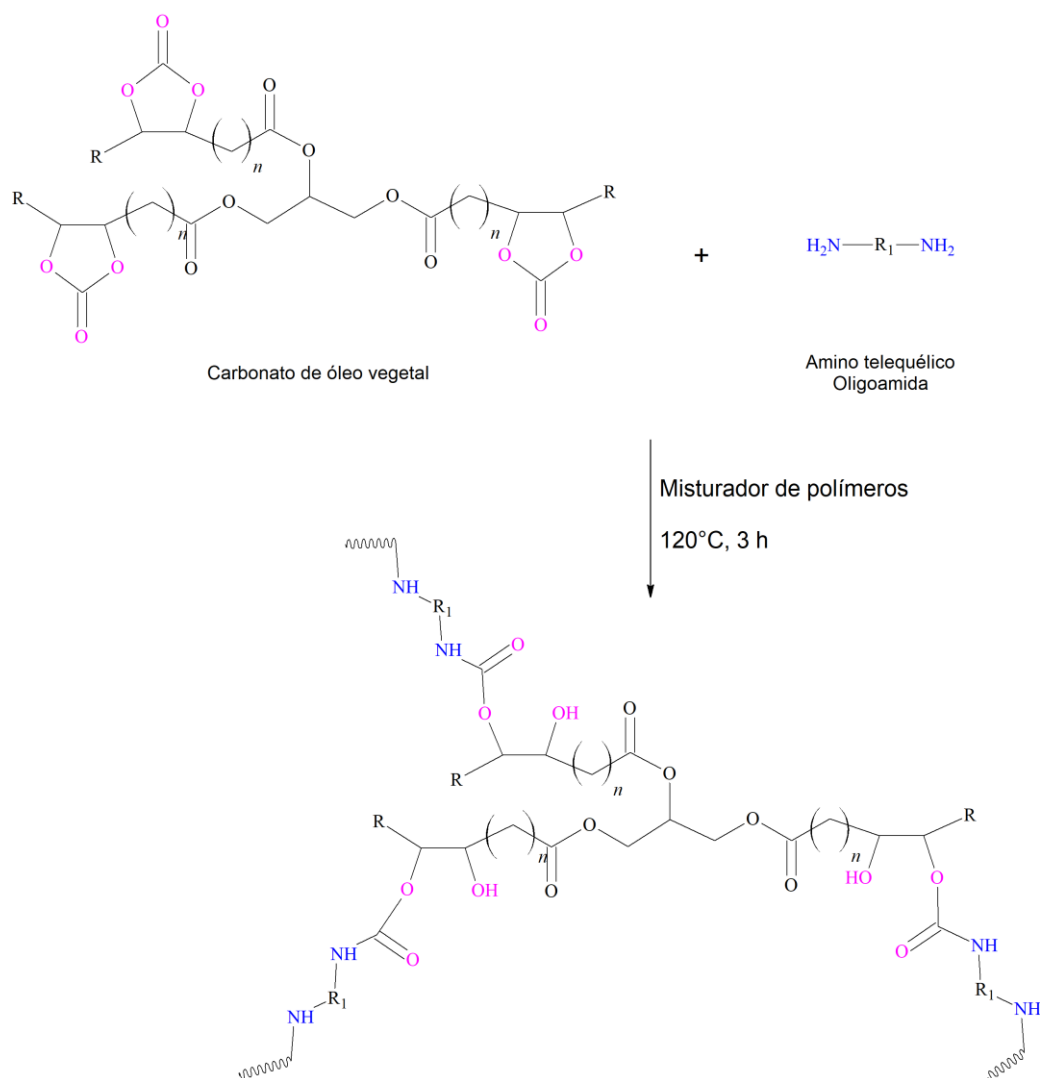
representam uma alternativa viável em relação aos PUs tradicionais, sendo potenciais substituintes para a produção de tintas e revestimentos, espumas, termoplásticos e dispositivos voltados para a área biomédica produzidos atualmente com PUs à base de isocianato.

Além dos fatores associados à toxidez que os NIPUs visam solucionar, busca-se também o uso de matéria-prima de fonte renovável, a fim de conferir um perfil verde mais forte a esse polímero. Na literatura são encontradas interessantes propostas para produção de NIPUs empregando fontes renováveis, como de taninos vegetais (Thébault et al., 2015), lignina (Salanti et al., 2017), diglicerol (Van Velthoven et al., 2015) e óleos vegetais (Grignard et al., 2016b).

Um método bastante simples que já foi reportado por diversos autores é a preparação de NIPUs a partir da reação de carbonatos de óleos vegetais com aminas por meio de reações de abertura de anel (Doley e Dolui, 2018; Javni et al., 2008; Poussard et al., 2016; Tamami et al., 2004). A Figura 16 exhibe o esquema das reações de obtenção de NIPUs a partir de OV's.

A reação de um carbonato cíclico com uma amina resulta na formação de um grupo uretano e a uma hidroxila, sendo dessa forma NIPUs as vezes referidos como polihidroxiuretanos (PHUs). Devido às hidroxilas, esses poliuretanos absorvem água muito mais que PUs baseados em isocianatos e podem ter aplicações onde a absorção e retenção de água são desejáveis (Javni et al., 2013). PUs obtidos de óleos vegetais hidrofóbicos através da rota livre de isocianato podem se tornar hidrofílicos através da seleção do tipo de amina e da razão amina:carbonato (Javni et al., 2013).

Figura 16 – Aminólise de carbonato de óleo vegetal para a obtenção de NIPU.



Fonte: Adaptado de Poussard et al. (2016).

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura demonstrou que OV's já se consolidaram como uma promissora matéria-prima renovável para o desenvolvimento de novos produtos. A elevada produção de determinadas espécies de OV's e as suas propriedades bioativas, que podem ser agregadas em produtos acabados, são fatores atrativos para P&D nesse campo de estudo. Neste contexto, destaca-se que o Brasil possui relevância em nível mundial pela forte participação econômica na produção de oleaginosas e, assim, evidencia-se uma oportunidade de desenvolvimento de novos produtos a partir de OV's em laboratórios nacionais.

A biodiversidade da flora brasileira chama atenção pela disponibilidade de

espécies oleaginosas com potencial para o desenvolvimento de novos produtos, que é o caso da andiroba (*Carapa guianensis*) e buriti (*Mauritia flexuosa*), as quais possuem compostos bioativos que podem atuar de forma funcional em polímeros. Entretanto, a preparação de polímeros acabados a partir de OV's com propriedades bioativas é um desafio, pois a manutenção das características de biomoléculas demanda a utilização de processos químicos mais brandos a fim de reduzir sua degradação, além da imprevisibilidade da atuação desses bioativos na rede polimérica.

Tendo em consideração a importância da manutenção dessa bioatividade no polímero acabado, a escolha do método de modificação química de OV's para a obtenção de monômeros para PUs é uma etapa crítica deste projeto. A maioria das técnicas disponíveis faz o uso de temperaturas elevadas para promover a funcionalização dos triglicerídeos dos OV's, o que é um ponto de atenção já que as biomoléculas são suscetíveis à termodegradação. Dentre as técnicas disponíveis, a catálise enzimática, mais especificamente com a lipase suportada Novozym 435, destaca-se como um método adequado para os fins desta pesquisa, uma vez que esse catalisador atua em baixas temperaturas e em diferentes substratos, e é bastante seletivo. Por outro lado, seu elevado custo e a dificuldade de encontrá-lo no mercado é um empecilho para a industrialização de bioprocessos, devendo as vantagens finais obtidas serem bastante superiores às dos catalisadores tradicionais a fim de justificar seu uso. Neste trabalho tem-se como hipótese que as propriedades bioativas dos OV's de andiroba e buriti podem ser preservadas por meio da biocatálise com a lipase Novozym 435, e a confirmação desta hipótese pode ser decisiva para a obtenção dos resultados necessários para uma aplicação prática em polímeros.

Os OV's modificados podem por sua vez serem utilizados como monômeros para PUs, graças à química diversa e flexível que este polímero possui. Mais especificamente, um polioliol de óleo de andiroba preparado por catálise enzimática já teve sua viabilidade demonstrada na preparação de PUs (espumas e filmes) em outros dois trabalhos de nosso grupo de pesquisa (Silva et al., 2018; Silva et al., 2021). Nesse trabalho, o emprego da catálise enzimática para a preparação de polioliol para PU caracteriza uma inovação, uma vez que torna o processo de obtenção de PUs mais sustentável. No entanto, no referido trabalho não foram apresentadas evidências da ação de compostos bioativos no

polímero acabado, constituindo esse um dos objetivos desta pesquisa de doutorado. Além disso, no presente estudo incluiu-se a espécie buriti, pelos compostos não lipídicos (carotenoides e polifenóis) que ele possui e que são promissores para o desenvolvimento, por exemplo, de embalagens funcionais.

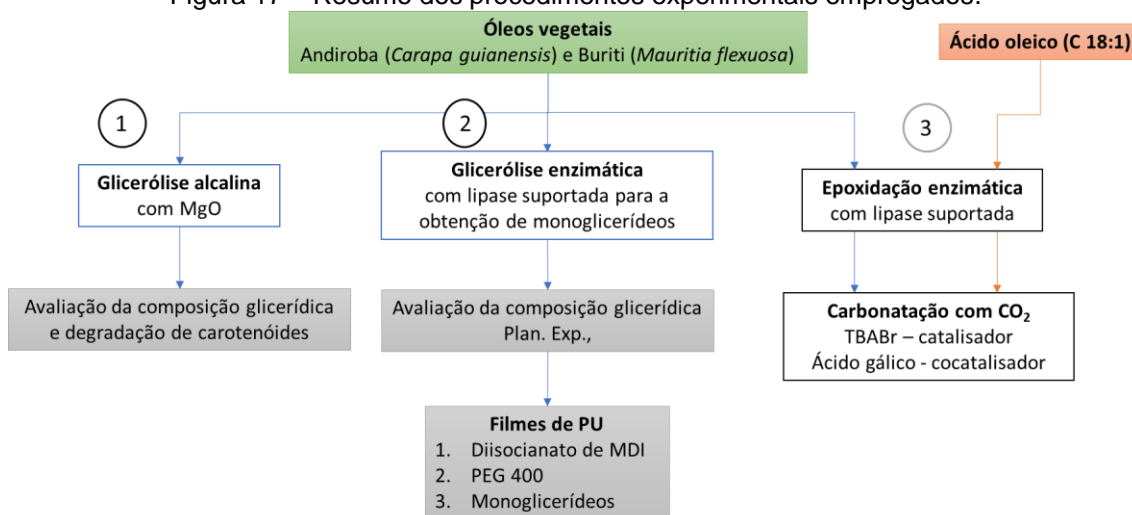
Os poliuretanos livres de isocianato despontam como uma tecnologia do futuro, uma vez que resolvem o problema da toxidez dos isocianatos ao mesmo tempo que possibilitam a fixação de CO₂. A obtenção de PUs livres de isocianato parte da epoxidação de OV_s, a qual pode também ser realizada através de catálise enzimática, com benefícios importantes em relação ao método tradicional de perácidos inorgânicos, como temperaturas brandas e elevada seletividade, algo importante nesse tipo de reação. Por outro lado, o bom desempenho da lipase ocorre ao custo de uma maior taxa de desativação, superior àquela observada para a glicerólise. A carbonatação dos epóxidos de OV_s, do ponto de vista tecnológico, constitui a etapa mais desafiadora do processo de obtenção dos PUs livres de isocianato, pois envolve o emprego de elevadas pressões e conseqüentemente reatores robustos. Diversos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de sistemas catalíticos para carbonatação, sendo o uso de co-catalisadores a alternativa mais simples e menos custosa alcançada até então.

Por fim, o objetivo central desta tese, de transformar OV_s especiais em monômeros para a obtenção de PUs, está alicerçado principalmente na etapa de catálise enzimática, a qual possui, segundo a literatura, características de processo capazes de preservar a estrutura química do OV.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia empregada. Os procedimentos experimentais podem ser agrupados em três etapas: (i) estudo de reações de glicerólise alcalina com MgO dos óleos de andiroba e buriti, com avaliação de rendimento e degradação dos óleos; (ii) estudo da glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti, com a realização de um planejamento experimental, em que os melhores resultados foram adotados para a preparação de polióis que foram em seguida usados na obtenção de poliuretanos; (iii) investigação de reações de epoxidação empregando-se ácido oleico e óleos de andiroba e buriti, seguida de carbonatação com o objetivo de se obter precursores de poliuretanos livres de isocianato. Estas etapas são esquematizadas no fluxograma da Figura 17.

Figura 17 – Resumo dos procedimentos experimentais empregados.



Fonte: Arquivo próprio.

4.1 MATERIAIS

No Quadro 1 são apresentados os reagentes empregados na realização dos experimentos, com seus respectivos fornecedores e eventuais tratamentos e condições de armazenamento.

Quadro 1 – Reagentes utilizados na realização dos experimentos

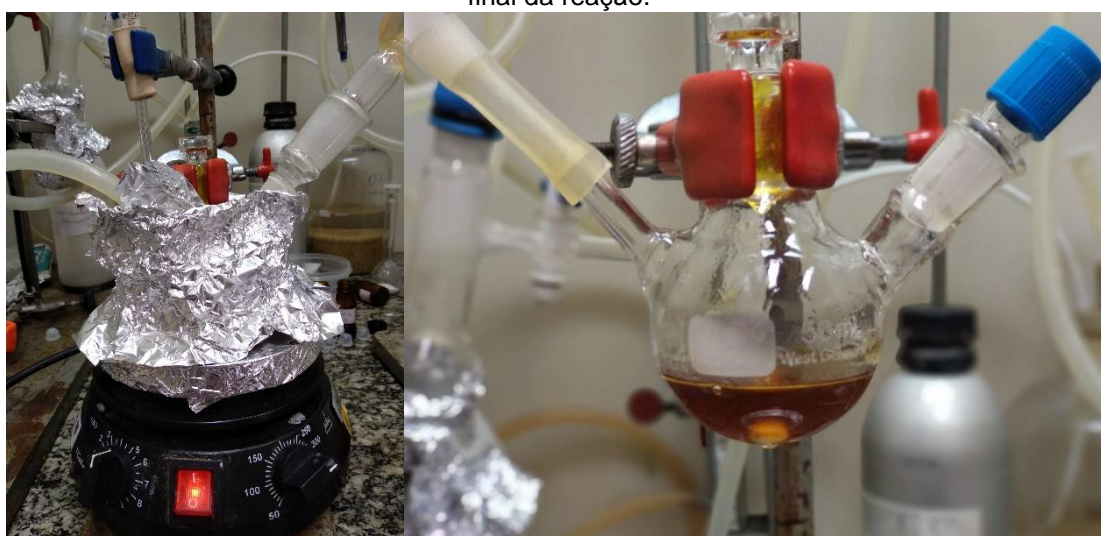
Reagente	Fornecedor	Tratamento e armazenamento
Óleo de andiroba bruto	Ferquima (Vargem Grande Paulista, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Óleo de buriti bruto	Ferquima (Vargem Grande Paulista, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Lipase de <i>Candida antarctica</i> do tipo B suportada em resina acrílica, Novozym 435® (Novozymes)	LNF Latino America (Bento Gonçalves, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Padrões cromatográficos de monooleína, 1,3 dioleína e trioleína	Sigma-aldrich (St. Louis, Estados Unidos)	Diluição em isopropanol HPLC para preparação de curvas de calibração e armazenamento em congelador
Tolueno P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Armazenamento em recipiente contendo peneira molecular
Peróxido de hidrogênio 30%	Química Moderna (Barueri, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Cloroformio deuterado	Merck (St. Louis, Estados Unidos)	Refrigeração a 18°C
Ácido Oleico (solução em etanol)	Cayman Chemicals (Ann Arbor, Estados Unidos)	Refrigeração em sala fria a 4°C
Ácido oleico P.A.	Êxodo científica (Sumaré, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Óxido de magnésio P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Sulfato de sódio anidro P.A.	Synth (São Paulo, Brasil)	Em temperatura ambiente
Brometo de tetrabutilamônio P.A.	Êxodo científica (Sumaré, Brasil)	Em temperatura ambiente
Ácido gálico P.A.	Êxodo científica (Sumaré, Brasil)	Em temperatura ambiente
Álcool butílico terciário P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Éter etílico P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Piridina P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Glicerol P.A.	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Metanol HPLC	Qhemis (Jundiaí, Brasil)	Em temperatura ambiente
Isopropanol HPLC	Êxodo (Hortolândia, Brasil)	Em temperatura ambiente
4,4-Metileno difenil diisocianato P.A.	Dinâmica (Indaiatuba, Brasil)	Refrigeração a 18°C
Polietileno glicol 400 g.mol ⁻¹	Neon (Suzano, Brasil)	Em temperatura ambiente
Álcool etílico absoluto	Synth (São Paulo, Brasil)	Em temperatura ambiente
Hidróxido de sódio P.A.	Dinâmica (Indaiatuba, Brasil)	Em temperatura ambiente

4.2 GLICERÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS

4.2.1 Glicerólise alcalina com MgO

A reação foi realizada em um balão de três bocas de 50 mL equipado com um condensador, banho de silicone, agitação magnética e fluxo de N₂. A Figura 18 ilustra o aparato experimental utilizado. O sistema foi coberto com folhas de alumínio para melhor estabilização da temperatura.

Figura 18 - Aparato experimental da a) glicerólise alcalina e b) aparência do óleo de buriti ao final da reação.



Fonte: Arquivo próprio.

Utilizou-se razão molar glicerol/óleo de 3:1 e quantidade mássica de catalisador em relação ao substrato de 0,5 e 1% de MgO comercial ou tratado. Foram realizados experimentos de glicerólise nos tempos de 2 e 8 h para o óleo de buriti e 8 h para o óleo de andiroba empregando MgO comercial. As reações foram realizadas conforme o seguinte protocolo:

- i. Inserção do glicerol e do respectivo óleo no balão de três bocas;
- ii. Aquecimento até temperatura reacional sob injeção de N₂;
- iii. Adição do catalisador MgO sob agitação, que foi considerado o tempo inicial da reação;
- iv. Fim da reação e resfriamento sob convecção até ~70°C, mantendo-se o sistema sob fluxo de N₂;

- v. Diluição em éter etílico e lavagem com água destilada;
- vi. Adição de agente dessecante Na_2SO_4 ;
- vii. Evaporação do éter etílico;
- viii. Coleta de amostra para quantificação por cromatografia.

Os polióis foram caracterizados quanto ao índice de acidez e índice de hidroxilas, conforme metodologias que serão descritas a seguir.

a) *Índice de acidez*

Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se aproximadamente 0,15 g de amostra e adicionou-se 20 mL de solução éter/álcool etílico (2:1 vol/vol). Agitou-se para solubilização, adicionou-se três gotas de fenolftaleína (1 %) e titulou-se até coloração rósea clara com solução padronizada de 0,01 N NaOH. A análise foi realizada em triplicata. O cálculo do IA foi realizado pela Equação 8 e o percentual de ácidos graxos livres (AGL) pela Equação 9.

$$IA(mg\ KOH/g) = \frac{(V - V_B) \times N \times 56,1}{m_{amostra}} \quad (8)$$

$$\text{Ácidooleico}(\%) = \frac{IA}{1,99} \quad (9)$$

onde V é o volume em mL de solução KOH gasto na titulação, V_B, o volume em mL gasto na titulação do branco, N, a normalidade da solução e m_{amostra}, a quantidade da amostra em gramas.

b) *Índice de hidroxilas (IOH)*

O índice de hidroxilas do POA foi determinado conforme a norma ASTM E222-17, método A (ASTM, 2017). Foram utilizados frascos de vidro de boro 3.3 de 250 mL e amostras de aproximadamente 1,99 g, em duplicata. As amostras foram mantidas a 98 °C durante 4 horas em banho de aquecimento (Quimis®). A titulação foi feita com solução de NaOH 0,52 M até coloração rósea. O cálculo do IOH foi feito com a Equação 10:

$$IOH(mg\ KOH/g) = \frac{(V_b - V_g) \times N \times 56,1}{m_{amostra}} + IA \quad (10)$$

onde V_b é o volume em mL gasto na titulação do branco, V_g , o volume em mL gasto da solução titulante, N , a normalidade da solução titulante, $m_{amostra}$, a massa da amostra de óleo e IA, o índice de acidez.

c) Determinação de fenóis totais

Esta análise foi realizada no Laboratório de farmacognosia e toxicologia da Universidade Federal de Santa Cruz do Sul. A determinação dos fenóis totais pelo ensaio de Folin-Ciocalteu foi empregada para avaliação da atividade antioxidante dos polióis. A quantificação dos compostos fenólicos foi realizada por meio da comparação com uma curva de calibração de ácido gálico. Uma curva de calibração foi preparada empregando-se diluições de uma solução mãe de $0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$ de ácido gálico em metanol na faixa de $10 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ a $100 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ ($R^2 = 0,9909$). Em uma microplaca de 96 poços preta (Fluotrac 200, Greiner bio-one®) foram adicionados $25 \text{ }\mu\text{L}$ das soluções preparadas e adicionado $125 \text{ }\mu\text{L}$ de reagente de Folin-Ciocalteu a 10% e $100 \text{ }\mu\text{L}$ de carbonato de sódio a 7,5%. Após a mistura, os tubos permaneceram em repouso no escuro por 60 min e em seguida, após homogeneização suave, foram realizadas as leituras das medidas de absorção no espectrofotômetro (SpectraMax® M3), no comprimento de onda de 760 nm, obtendo-se assim uma curva analítica padrão. As amostras de óleo e polioliol foram diluídas na concentração de 2 mg.mL^{-1} e foram submetidas às mesmas condições experimentais que o padrão analítico. Aproximadamente 5% de Tween 80 foi adicionado em todas as amostras para melhorar a solubilidade. O branco foi feito com o mesmo solvente das diluições no local das amostras. Os resultados foram expressos como equivalente em ácido gálico (mg EAG/100g de amostra).

4.3.2 Preparação de filmes de poliuretano por casting

Figura 20

4.4 PRECURSORES DE POLIURETANOS LIVRES DE ISOCIANATO

4.4.1 Preparação de epóxidos de óleos vegetais

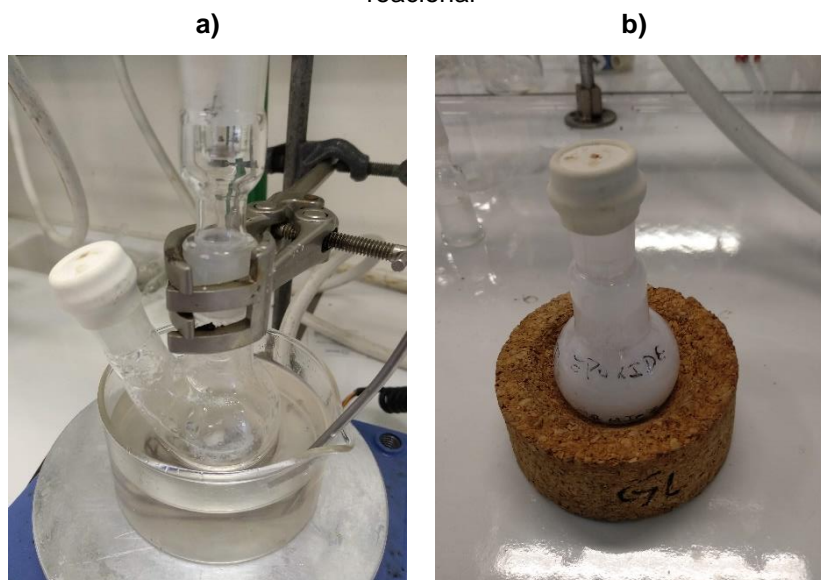
A fim de obter precursores para poliuretanos livres de isocianato, inicialmente foram preparados epóxidos de ácido oleico e de óleos vegetais. Utilizou-se o método de epoxidação enzimática com a lipase Novozym 435 em ambos os casos. Os primeiros experimentos foram realizados durante o período

de estágio de Doutorado do Programa CAPES-PRINT (2020), realizado no LPCM na Université de Mons/Bélgica. Nas subseções a seguir serão descritos os procedimentos realizados.

4.4.1.1 Epoxidação químico-enzimática

Para o primeiro ciclo de testes utilizou-se como referência os trabalhos de Orellana-Coca et al. (2007) e Törnvall et al. (2007), que tratam da epoxidação químico-enzimática de ácidos graxos. O aparato experimental foi composto de um balão de duas bocas de 25 mL, um condensador, um banho de silicone e uma chapa de aquecimento com agitação magnética equipada com controlador de temperatura (IKA® ETS-D4 Fuzzy), conforme Figura 21.

Figura 21 – a) Aparato experimental de epoxidação enzimática e b) Aspecto do produto reacional



Fonte: Arquivo próprio.

Inicialmente, 1,4 mL (2,5 mmol) de uma solução de ácido oleico (Cayman chemicals) em etanol foi adicionado ao frasco e então uma bomba de vácuo foi conectada para remoção do etanol por 5 h. Em seguida, 110 mg de novozym 435 e 5 mL de tolueno foram adicionados ao frasco. O condensador foi então conectado e a agitação magnética e aquecimento foram ligados. Após estabilização da temperatura (30 °C), 300 μ L de peróxido de hidrogênio (30% w/w) foram adicionados em intervalos de 15 min por duas horas e a reação foi

mantida nessas condições por mais 22 h. Ao fim, o catalisador foi filtrado e a fase líquida foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada três vezes com 10 mL de água e em seguida tratada com sulfato de sódio anidro para desidratação. A solução foi novamente filtrada e por fim submetida a rotaevaporação para remoção de solvente. O produto (ácido 9,10-epoxioctadecanoico) foi obtido como um sólido branco (rendimento = 83%). A determinação da conversão a epóxido e a seletividade da reação foi determinada por ^1H NMR e os cálculos utilizados são demonstrados na Seção 4.5.1 (Métodos instrumentais). O ácido oleico epóxido também foi caracterizado por FTIR.

O segundo ciclo de experimentos de epoxidação químico-enzimática foi realizado quando no retorno ao Brasil, sendo a principal diferença o uso de outra matriz de ácido oleico. O ácido utilizado foi tipo P.A. e da marca Êxodo científica, com grau de pureza de ~98% conforme determinado por ^1H NMR. Para as reações, utilizou-se um Erlenmeyer de 125 mL e cerca de 10g de ácido oleico, 700mg de lipase e 35 mL de Tolueno. O tempo total de reação foi de 24h e foram coletadas amostras após 4 e 8 h do início do experimento.

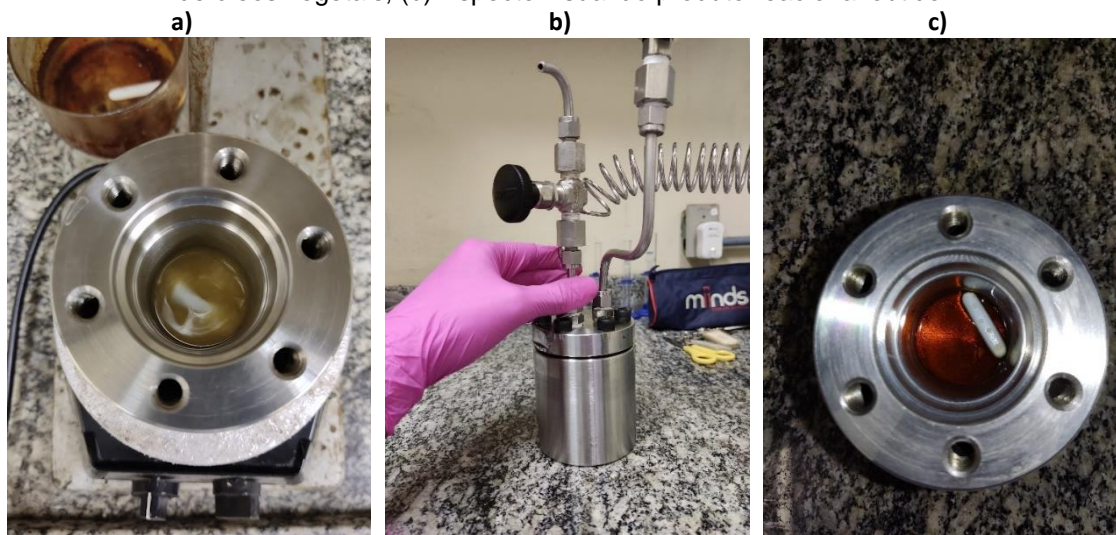
Reações de epoxidação enzimática também foram realizadas com os óleos de andiroba e buriti, utilizando para isso o método descrito por Liu et al., (2016). A epoxidação foi realizada em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com um condensador e aquecido por meio de imersão em um banho de silicone. Inicialmente, aproximadamente 10,0 g de óleo vegetal, 11 mL de tolueno e 0,4 g de Novozym 435 foram inseridos no Erlenmeyer. A temperatura do banho foi ajustada para 50 °C e a agitação magnética foi ligada. Em seguida, aproximadamente 2,76 mL de H_2O_2 35%(w/w), que consiste em $\text{H}_2\text{O}_2/\text{insaturações}=1$, foi adicionado lentamente em quantidades iguais (~270 μL) em intervalos de 15 min. O tempo total de reação foi de 8 h, sendo coletada uma amostra em 4 h de reação. Ao final, o catalisador Novozym 435 foi removido por filtração e o filtrado foi lavado três vezes com água destilada e em seguida desidratado com sulfato de sódio anidro (*overnight*). A solução foi novamente filtrada e por fim o solvente foi removido por rotaevaporação (90 °C, -765 mmHg).

4.4.2 Preparação de carbonatos de óleos vegetais

4.4.2.1 Carbonatação de epóxidos de óleos vegetais

Foram feitas reações de carbonatação com os epóxidos de ácido oleico, óleo de andiroba e óleo de buriti obtidos nas etapas anteriores. Esse experimento foi realizado em um reator de aço inox 304 (Figura 22) com volume interno de 50 mL (4 cm de diâmetro × 4 cm de altura).

Figura 22 – (a) Mistura do sistema reagente composto por epóxido, catalisador (TBABr) e Co-catalisador (ácido gálico); (b) Reator utilizado nos experimentos de carbonatação dos epóxidos de óleos vegetais, (c) Aspecto visual do produto reacional obtido



Fonte: Arquivo próprio.

O epóxido foi pesado por diferença de massa em um béquer e depois transferido para o interior do reator. Em seguida, o catalisador brometo de tetrabutílamônio (TBABr), na proporção de 3,5% em relação à quantidade de epóxido (determinada por ^1H RMN), e o co-catalisador ácido gálico, em quantidade equimolar em relação ao TBA-Br, foram adicionados ao reator. O ácido gálico foi escolhido conforme o trabalho de Alves et al. (2013), que investigou diferentes tipos de co-catalisadores. O copo do reator foi posicionado sobre um agitador magnético para mistura do sistema reacional. Após, o reator foi fechado e imerso em um banho de silicone, aquecido pela chapa aquecedora. O reator foi pressurizado com CO_2 e purgado três vezes, sendo em seguida pressurizado a 55 bar e o banho regulado para 100°C , momento o qual iniciou-

se a contagem do tempo de 8 h. Finalizada a reação, a pressão do sistema foi liberada, o reator foi removido do banho e deixado sobre a bancada para resfriamento durante a noite. Por fim, o produto foi removido do reator como um líquido de alta viscosidade de coloração vermelho escuro. Os carbonatos obtidos foram caracterizados por ^1H NMR e FTIR.

4.5 MÉTODOS INSTRUMENTAIS

4.5.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - ^1H RMN

Caracterizações de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram realizadas em Espectrômetro Bruker Ascend 400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Os dados obtidos foram processados no software MestReNova 6.0.2. As amostras foram preparadas por meio de diluição de cerca de 10 mg de amostra em 1 mL de CDCl_3 .

Para espectros de amostras de epoxidação, determinou-se a conversão e o grau de epoxidação por meio dos sinais dos hidrogênios olefínicos, normalizados pelos hidrogênios metílicos dos ácidos graxos.

O fator de normalização (FN), baseado na integral do sinal do hidrogênio metílico em 0,9 ppm, foi calculado pela Equação 11, onde n é o número de hidrogênios da molécula, que assume o valor de 3 para o ácido oleico e derivados e 9 para óleos vegetais.

$$\text{FN} = \frac{\delta_{0.9\text{ppm}}}{n} \quad (11)$$

O número de ligações duplas (ND) foi determinado com base na integração do sinal do hidrogênio vinílico ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), posicionado entre 5,3-5,4 ppm, conforme Equação 12:

$$\text{ND}_i = \frac{\delta_{5.3-5.4\text{ppm}}}{2\text{FN}} \quad (12)$$

A conversão (X_{LD}) foi então calculada a partir das diferenças entre os números de ligações duplas inicial ($\text{ND}_{\text{inicial}}$) e final (ND_{final}).

$$X_{LD}(\%) = \frac{ND_{initial} - ND_{final}}{ND_{initial}} \quad (13)$$

Por fim, o grau de epoxidação ($D_{epóxi}$) foi calculado com base no sinal correspondente ao anel epóxido (2,9 a 3,1 ppm), conforme Equação 14, e a seletividade da reação ($S_{epóxi}$) através da Equação 15.

$$D_{epóxi}(\%) = \frac{\delta_{(2.9-3.1ppm)}}{2FN \cdot ND_{inicial}} \quad (14)$$

$$S_{epóxi} = \frac{D_{epóxi}(\%)}{X_{LD}(\%)} \quad (15)$$

4.5.2 Espectroscopia no ultravioleta-visível

Amostras dos óleos de andiroba e buriti e os polióis provenientes das reações enzimática e alcalina foram analisados quanto ao perfil de absorbância. Amostras de 0,1 g foram dissolvidas em 10 mL de éter de petróleo e analisadas na faixa de 370-550 nm. Esta faixa foi escolhida com base em trabalhos anteriores de análise de carotenos (Cândido et al., 2015; França et al., 1999; Ribeiro et al., 2012).

4.5.3 Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE

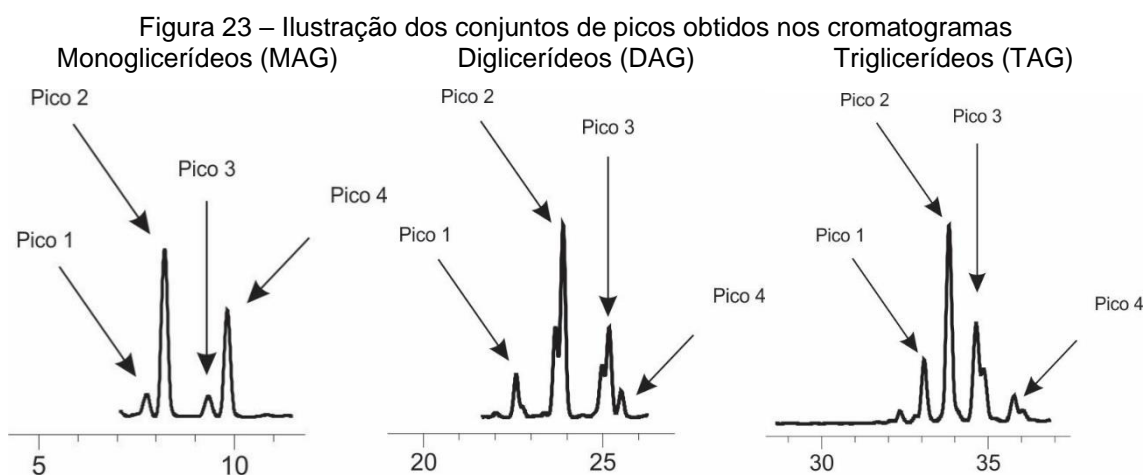
Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada na quantificação dos óleos de partida e dos produtos da reação de glicerólise enzimática e alcalina. A análise foi realizada em equipamento Agilent 1260 Infinity, equipado com coluna Zorbax Eclipse Plus C18, tamanho de partícula de 5 μ m, dimensões 250 x 4,6 mm e detector de arranjo de diodos (DAD). A fase móvel foi composta de um gradiente de isopropanol e metanol:água (90:10 vol/vol) conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Gradiente da fase móvel utilizado na análise de CLAE-DAD dos produtos da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba e buriti

Tempo (min)	Isopropanol (%)	Metanol (%)	Água (%)
0	0	90	10
30	80	18	2
35	80	18	2
40	0	90	10
45	0	90	10

As amostras foram dissolvidas em solução 1:1 (vol/vol) de metanol:água (90:10 vol/vol) e isopropanol na concentração de 4 mg.mL⁻¹. As amostras foram filtradas em filtro de nylon de 0,45 µm e o volume injetado foi de 20 µL. A temperatura da coluna foi programada para 50 C e o comprimento de onda utilizado foi de 205,4 nm.

As concentrações dos produtos da reação foram determinadas a partir de curvas de calibração com padrões de monooleína ($R^2=0,9935$), dioleína ($R^2=0,9999$) e trioleína ($R^2=0,9936$). A quantificação foi feita por meio do cálculo do somatório das áreas correspondentes a cada categoria (ver Figura 23), considerando como iguais as respostas relativas dos componentes de uma mesma classe, como por exemplo, a monooleína, monopalmitina, monolaurina e monoestearina.



Fonte: Arquivo próprio.

Além das quantidades de cada constituinte ao final da reação, também foi determinada a seletividade ($S_{MAG/DAG}$), definida neste trabalho como a razão entre o número de mols do produto desejado (MAGs) e o número de mols do produto indesejado (DAGs), de acordo com a Equação 16:

$$S_{MAG/DAG} = \frac{[MAG]}{[DAG]} \quad (16)$$

4.5.4 Espectrometria de massas (Q-TOF)

Esta análise foi realizada na central analítica do Instituto de Química da UFRGS. Utilizou-se equipamento Bruker, modelo Impact II, conforme condições operacionais apresentadas na Tabela 9. As amostras foram previamente solubilizadas em metanol (0,1% de ácido fórmico) e filtradas em membranas de 0,45 µm. A identificação dos compostos foi realizada considerando erro abaixo de 5 ppm.

Tabela 9 - Condições do Q-TOF na infusão direta

Fonte/Polaridade do íon	ESI/+
End Plate Offset Voltage	500 V
Voltagem do capilar	4500 V
Pressão do nebulizador	0.3 Bar
Gás de secagem	4 L min ⁻¹
Temperatura do gás de secagem	200 °C
Mass Range (<i>m/z</i>)	50-1200
Calibração	Formiato de sódio

4.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As medidas de FTIR dos PUs preparados foram feitas em espectrofotômetro de absorção molecular Frontier PerkinElmer, na região do infravermelho e intervalo de comprimento de onda de 4000 a 650 cm⁻¹.

4.5.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento SDT Q600 da TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 a 700 °C.

4.5.7 Ensaio mecânico

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina EMIC DL30000, equipada com uma célula de carga de 100 N e ajustada para a velocidade do ensaio de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram empregados corpos de prova (CPs) retangulares com 15 mm de largura \times 0.5 mm espessura, sendo utilizados pelo menos 7 CPs de cada composição foram analisados. A Figura 1/Figura 24 exibe o momento do ensaio de um CP de PU de poliol de andiroba.

Figura 24 – Ensaio de resistência à tração realizado nos filmes poliméricos



Fonte: Arquivo próprio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GLICERÓLISE ENZIMÁTICA DOS ÓLEOS DE ANDIROBA E BURITI

A presente seção apresentará os resultados dos experimentos de glicerólise dos óleos de andiroba e buriti. Primeiramente foi feito um breve estudo sobre as condições operacionais da reação enzimática, como transferência de massa externa à partícula, possíveis danos à estrutura do catalisador e a influência do tempo reacional. Após, foram realizados planejamentos experimentais do tipo Box-Behnken, variando-se a quantidade de solvente em relação ao substrato, a razão molar glicerol/óleo e a temperatura. Por fim, os óleos e polióis foram caracterizados qualitativamente quanto à presença de compostos bioativos através de espectrometria de massas e espectroscopia de UV-Vis.

5.1.1 Avaliação de condições operacionais do sistema reacional

Com o objetivo de avaliar a existência de limitação por transferência de massa externa à partícula, foram realizados experimentos variando-se a agitação do meio reacional e medindo-se a taxa inicial da reação (ra_i'). Estes experimentos foram realizados utilizando-se óleo de andiroba, nas seguintes condições: 50 °C, R(Gli:Óleo) de 2:1, 100% de solvente e tempo total de 1 h. As agitações foram determinadas com base em observações do comportamento do meio reacional, em que 500 rpm foi o ponto mínimo em que não ocorreu precipitação do catalisador e 1500 rpm o ponto máximo em que foi observada a estabilidade do meio. Os resultados obtidos para as taxas iniciais são exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados das taxas iniciais da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba a 50 °C, razão molar glicerol/óleo de 2:1, 100% de solvente em relação ao substrato e tempo total de 1 h.

Agitação	ra_i' [mmol/(mL.min.g cat.)]		
	MAG	DAG	TAG
500 rpm	35,2 ± 4,7	6,0 ± 3,5	-63,4 ± 3,8
1000 rpm	40,4 ± 8,8	6,9 ± 1,8	-65,9 ± 4,9
1500 rpm	43,1 ± 9,2	8,1 ± 1,8	-68,5 ± 3,3

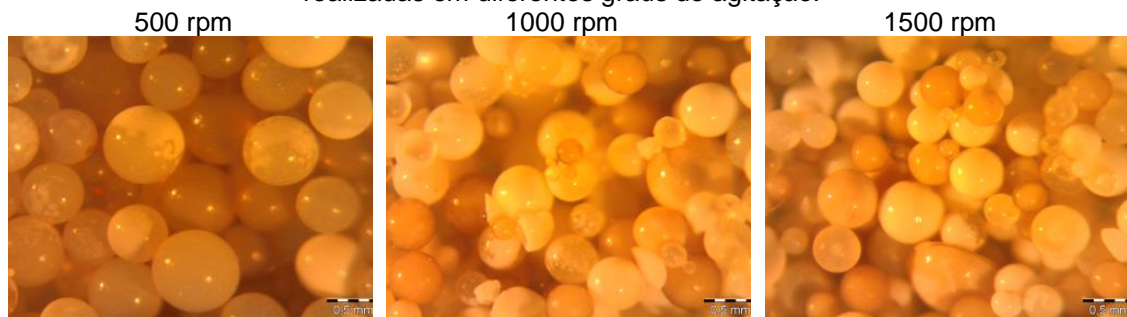
As taxas iniciais observadas para MAG, DAG e TAG não apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) e, portanto, infere-

se que não há limitação por transferência de massa externa à partícula na faixa de agitação estudada. Esse teste foi realizado em função da elevada viscosidade dos substratos (óleo e glicerol), os quais podem depositar-se sobre a superfície do catalisador (Solaesa et al., 2016a). Porém, os resultados indicam que com a adição do solvente t-butanol esse efeito é eliminado.

Como em 500 rpm o catalisador apresentou tendência à sedimentação e, considerando que outras reações seriam realizadas em condições de maior viscosidade (maior quantidade de glicerol e menor percentual de solvente), julgou-se 1500 rpm como o melhor nível de agitação para a realização dos demais experimentos.

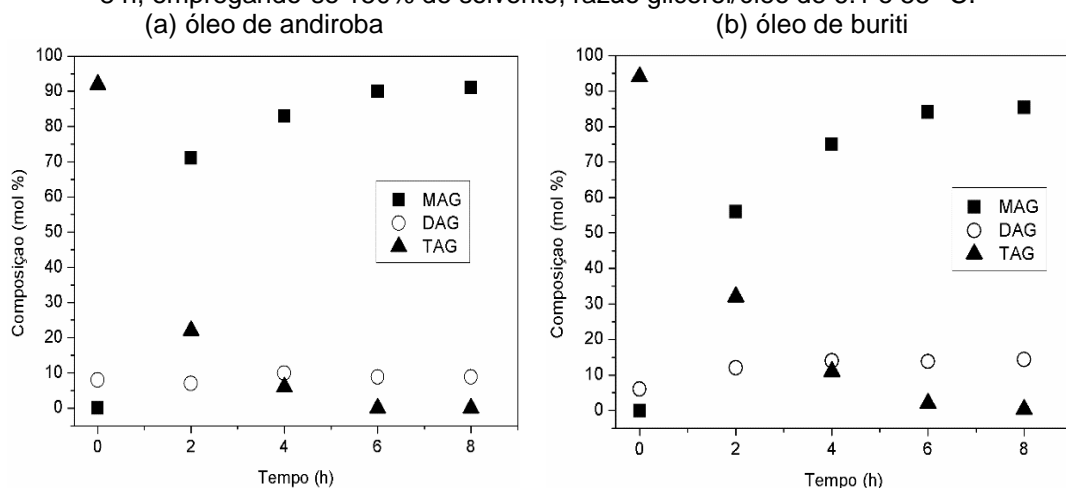
O catalisador enzimático utilizado neste trabalho consiste em partículas esféricas de uma resina acrílica em que é suportada a lipase de *Candida antarctica* do tipo B. Os diferentes procedimentos experimentais tornam o catalisador susceptível a danos que podem diminuir sua vida útil e a possibilidade de recuperação e reuso. Assim, após investigação da influência da transferência de massa externa à partícula, amostras do catalisador enzimático foram analisadas através de microscopia ótica para avaliar possíveis danos à estrutura da partícula causados pelo choque com o impelidor. As imagens exibidas na Figura 25 indicam que, em geral, nos níveis de agitação utilizados não houve indícios significativos de quebras das partículas de catalisador, sendo que as aparentes diferenças de diâmetro observadas são provavelmente decorrentes da estratificação por tamanho no pote do produto.

Figura 25 – Imagens obtidas em microscópio óptico das partículas de catalisador após as reações realizadas em diferentes graus de agitação.



Fonte: Arquivo próprio.

Figura 26 – Experimentos de glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti com tempo total de 8 h, empregando-se 150% de solvente, razão glicerol/óleo de 6:1 e 55 °C.



Fonte: Arquivo próprio.

Observa-se o crescimento das concentrações dos produtos, MAGs e DAGs, sendo mais elevada a taxa de formação de MAGs. Nota-se que a concentração de MAGs aumenta continuamente até o tempo de 8 h, enquanto os TAGs são completamente consumidos. Efetuou-se uma análise por meio de teste *t* para comparação das médias obtidas em 6 e 8 h de reação, e não foram verificadas diferenças estatísticas significativas ($p > 0,05$). Resultados da literatura também indicam que um tempo de aproximadamente 8 h é suficiente para a conversão total de TAG e alcance dos equilíbrios das concentrações (Solaesa et al., 2016a; Voll et al., 2011). Desta forma, determinou-se como 8 h o tempo total para realização dos demais experimentos.

5.1.2 Influência dos parâmetros de processo no rendimento da glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti

Com base nas condições operacionais estabelecidas anteriormente, foi realizado um conjunto de experimentos do tipo Box-Behnken com o objetivo de verificar a influência das variáveis quantidade de solvente (%), R(Gli:óleo) e temperatura. As composições molares (MAG, DAG e TAG) dos produtos e a seletividade das reações de glicerólise enzimática dos óleos de andiroba e buriti são apresentadas na Tabela 11. O desvio padrão (s_g) para os valores de MAG, DAG, TAG e seletividade foram estimados por meio da Equação 17.

$$s_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{MAG_i} - \bar{Y}_{MAG})^2 + \sum_{i=1}^N (Y_{DAG_i} - \bar{Y}_{DAG})^2 + \sum_{i=1}^N (Y_{TAG_i} - \bar{Y}_{TAG})^2}{3N - 3}} \quad (17)$$

onde Y_{MAG_i} , Y_{DAG_i} e Y_{TAG_i} são as replicatas, \bar{Y}_{MAG} , \bar{Y}_{DAG} e \bar{Y}_{TAG} são as médias e N é o número de amostras. Essa equação calcula s_g em função das réplicas realizadas no ponto central do planejamento de Box-Behnken. Para a seletividade ($S_{MAG/DAG}$), o s_g foi determinado com base nos 5 valores calculados para este parâmetro a partir das réplicas do ponto central. Para MAG, DAG e TAG, um valor de variância global foi obtido a partir dos 15 valores dos experimentos realizados.

Os valores de rendimento alcançados estiveram acima de 70% em todas as condições testadas, atingindo-se valores máximos de rendimento em torno de 93%. Além disso, observa-se elevada seletividade de MAGs para a maioria das reações realizadas.

Os dados obtidos foram ajustados a um modelo de superfície de resposta (Eq. 7) e os coeficientes significativos ($p < 0,05$), com os respectivos valores dos coeficientes de correlação e erro puro são exibidos nas Equações (18) e (19), para a glicerólise do óleo de andiroba, e (20) e (21) para a glicerólise do óleo de buriti.

Na glicerólise enzimática do óleo de andiroba, os efeitos principais do solvente foram significativos e positivos apenas para o rendimento em MAGs (x_1 e x_1^2), enquanto na glicerólise enzimática do óleo de buriti esse efeito foi significativo, e com sinal positivo, apenas para os DAGs (x_1). Estes efeitos positivos do solvente estão associados ao incremento da solubilidade do sistema, favorecendo a conversão dos reagentes através do melhoramento da interação entre os substratos, uma vez que as fases glicerol e óleo são imiscíveis.

A R(Gli:Óleo) foi a variável mais importante no conjunto avaliado, estando presente em todos os modelos. No caso dos MAGs, os efeitos (x_2 e x_2^2) foram positivo para a glicerólise de ambos os óleos, e nos DAGs, negativos para os dois óleos, sendo observado para o óleo buriti apenas o efeito linear (x_2). Esse comportamento está associado à cinética da reação, em que maiores valores de R(Gli:Óleo) favorecem a obtenção de MAG em relação ao DAG, corroborando os sinais observados para os efeitos (Silva et al., 2018; Solaesa et al., 2016a; Valério et al., 2009). Outra explicação para o aumento de MAG é o efeito da atividade de água, que favorece as etapas de hidrólise de TAG e DAG. Voll et al. (2011) observaram esse comportamento para a cinética da glicerólise de azeite de oliva. Os autores atribuíram os resultados obtidos a um maior teor de água proveniente do glicerol, que é hidrofílico e, portanto, responsável pela maior parte da água inicialmente disponível na reação. Os autores também verificaram que os ácidos graxos livres resultantes da hidrólise de TAG e

DAG reagem preferencialmente com o glicerol por esterificação para formar MAG. Solaesa et al. (2016b) observaram um comportamento semelhante para a glicerólise do óleo de sardinha, exceto que a hidrólise do TAG foi negligenciável em seus experimentos.

O efeito da temperatura foi positivo para os MAGs (x_3 e x_3^2) na glicerólise de ambos os óleos. Também foi observado um termo positivo relacionado à temperatura (x_3) no modelo dos DAGs para o óleo de andiroba (Eq. 19). Em ambos os casos, o comportamento pode ser atribuído ao aumento da atividade enzimática que favorece uma maior conversão da reação e ao efeito direto da temperatura na taxa de reação. A relevância desses efeitos é claramente observada através da comparação dos resultados das reações LB5 e LB11, em que a única diferença é a temperatura da reação. LB5 apresenta $83,1 \pm 0,9\%$ de MAG e 0% de TAG no produto final, enquanto LB11 possui $14,7 \pm 0,9\%$ de TAG e $71,8 \pm 0,9\%$ de MAG no produto final. O mesmo é observado para LB1 e LB10, entretanto, aqui a concentração final de MAG é ainda maior, o que demonstra o efeito combinado da concentração e R(Gli:Óleo).

Os efeitos de interação encontrados variaram entre os modelos obtidos. No caso dos MAGs do óleo de andiroba (Eq. 18), todos foram significativos, porém diferiram quando ao sinal, sendo $x_1:x_2$ negativo e $x_1:x_3$ e x_2x_3 positivos, enquanto para os MAGs do óleo de buriti não foram observados efeitos de interação. Referente aos DAGs, foram observados dois efeitos de interação significativos e negativos para cada óleo, sendo apenas x_1x_3 em comum entre eles. A interação entre solvente e R(Gli:Óleo) ($x_1:x_2$) pode estar relacionada à mudança na solubilidade do sistema decorrente do aumento de viscosidade para combinações com maiores valores de R(Gli:Óleo) e menores quantidades de solvente, as quais causam queda no rendimento em MAGs. Por outro lado, a interação entre solvente e temperatura ($x_1:x_3$) está ligada ao efeito sinérgico de aumento de solubilidade e da atividade enzimática pelos dois fatores, respectivamente, favorecendo a cinética de formação dos MAGs. Por fim, os fatores temperatura e R(Gli:Óleo) ($x_2:x_3$), conforme já explicado anteriormente, desempenham importante papel no equilíbrio e cinética da reação e, portanto, a respectiva interação correspondente a esse aumento de desempenho.

Os maiores valores de rendimento encontrados na Tabela 11 (~85%, LB1 e LB13) são maiores que aqueles reportados na literatura para a glicerólise de outros óleos vegetais (Silva et al., 2018; Voll et al., 2011; Yang et al., 2005), que se encontram na faixa de 70 a 78%. Para a glicerólise do óleo de sardinha, Solaesa et al. (2016a)

obteve em torno de 90% de MAG. Os autores atribuíram esse elevado rendimento ao fato de o óleo de sardinha ser composto de ácidos graxos com menor tamanho de cadeia (14:0, 16:0, e 16:1) que óleos vegetais comuns. Seguindo essa perspectiva, os elevados valores para os rendimentos encontrados para as amostras L1 e L13 tornam-se relevantes, uma vez que cadeias C18:0 são predominantes no óleo de buriti.

5.2 GLICERÓLISE ALCALINA DOS ÓLEOS DE ANDIROBA E BURITI

A Tabela 12 exhibe os resultados dos experimentos de glicerólise com MgO comercial para os óleos de buriti (tempos de 2 e 8 h) e andiroba (apenas 2 h).

Tabela 12 – Composição dos produtos da glicerólise com MgO dos óleos de andiroba e buriti

Óleo	Nome	MgO (%)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Composição (% molar)			S _{MAG/DAG}
					MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	
Buriti	MB1	0,5	170	2	7,1	3,3	89,6	2,3
	MB2	1,0	170	2	15,9	10,1	74,1	1,6
	MB3	0,5	210	2	58,0	26,3	15,6	2,2
	MB4	1,0	210	2	40,8	20,5	38,7	2,0
	MB5	0,5	170	8	7,0	49,9	43,2	0,1
	MB6	1,0	170	8	15,5	58,2	26,2	0,3
	MB7	0,5	210	8	57,3	26,7	16,0	2,2
	MB8	1,0	210	8	46,9	47,3	5,8	1,0
				<i>s_g</i> ^a		0,8		0,9
Andiroba	MA1	0,5	170	8	65,4	26,5	8,1	2,5
	MA2	1,0	170	8	66,9	25,7	7,4	2,6
	MA3	0,5	210	8	71,0	26,2	2,8	2,7
	MA4	1,0	210	8	72,9	24,1	2,9	3,0

^aDesvio padrão estimado a partir de 4 réplicas realizadas no ponto MB1

Avaliando-se nos níveis de temperatura testados, observa-se maiores rendimentos em 210°C, efeito que foi mais evidente para o óleo de buriti, enquanto para o óleo de andiroba a diferença foi menor e ocorreu de forma mais acentuada para MAG e TAG. Quanto à quantidade de catalisador, o aumento na porcentagem desse componente de 0,5 % para 1 % elevou o rendimento em MAG para a maioria das condições testadas, com exceção de uma queda de rendimento para óleo de buriti a 210°C. Apesar do baixo rendimento em relação ao método enzimático, destaca-se que o catalisador foi mais eficiente na glicerólise do óleo de andiroba quando comparados os dois óleos, sendo a condição de 1% de MgO, 210°C e 8 h, (MA4) por

exemplo, com resultado próximo a 150% de solvente, R(Gli:Óleo) de 3 e 70°C do método enzimático (LA7, 11).

Verifica-se que, em geral, os percentuais molares de MAG e DAG e suas respectivas seletividades foram significativamente inferiores aos valores obtidos pelo método enzimático. As condições avaliadas para a reação enzimática levaram a maiores valores de conversão de TAG e seletividade que o processo alcalino, demonstrando uma maior eficiência deste em termos de produção de MAG. O rendimento de MAG foi superior a 70 % em todas as condições de glicerólise enzimática, enquanto que para o método enzimático este variou entre 7 % até um máximo de 73 %. Os maiores valores foram observados para a glicerólise do óleo de andiroba (MA3 e MA4). Como as reações para a glicerólise enzimática foram realizadas apenas no tempo total de 8 h, uma comparação pode ser feita com os dados das curvas reacionais da Figura 26, onde são apresentados os dados para o tempo de 2 h. Para o óleo de andiroba estão presentes na mistura reacional 70 % de MAG, 7 % de DAG e 23 % de TAG, resultando em uma seletividade de 10, os quais são valores bastante superiores aos encontrados para a glicerólise alcalina. Para o óleo de buriti os valores para 2h de glicerólise enzimática são de 56 % de MAG, 5 % de DAG e 39 % de TAG, estes, de maneira semelhante, possuindo um patamar elevado quando comparados ao método alcalino.

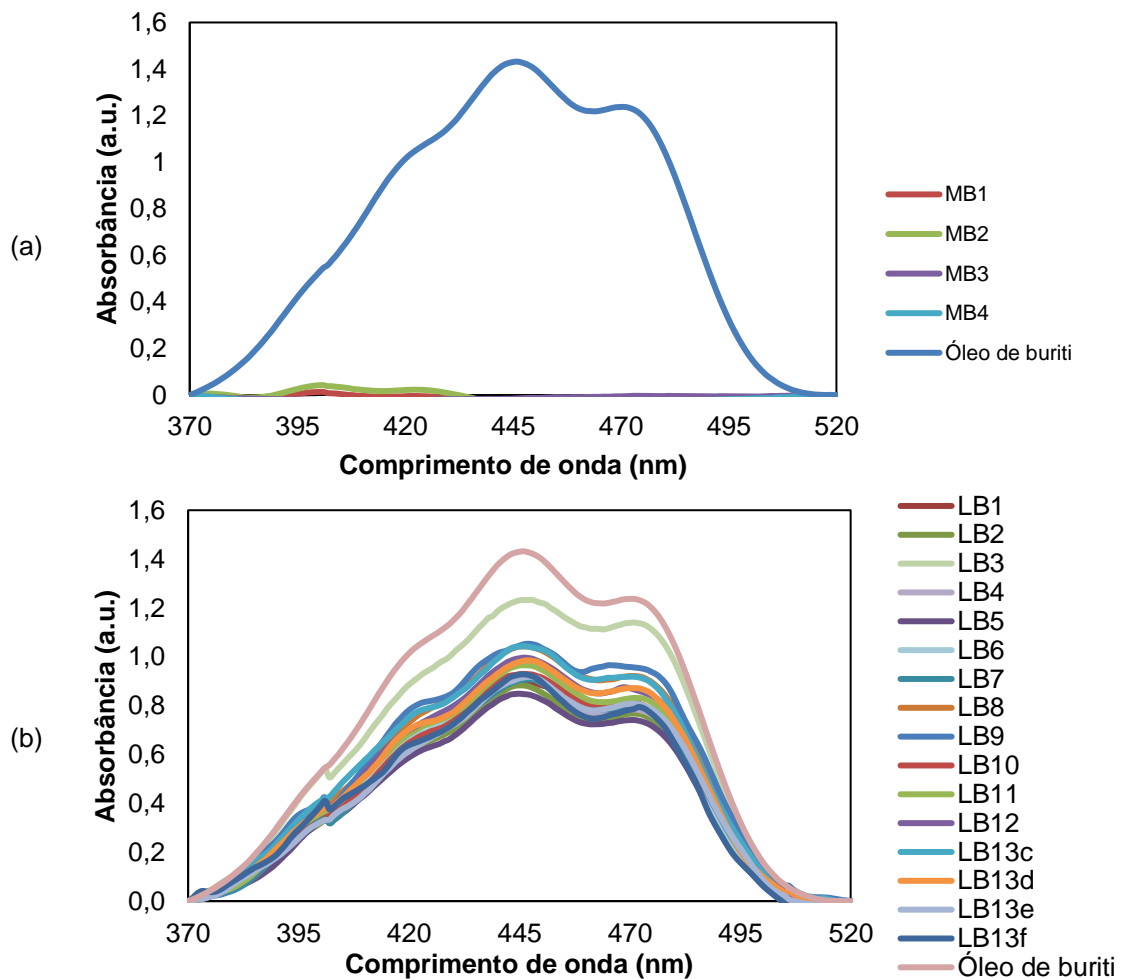
Os valores de MAG e DAG obtidos com o método alcalino (amostras MB3 e MB7) estão próximos aos reportados por (Ferretti et al., 2018) para a glicerólise do óleo de girassol com R(Gli:óleo) de 0.6–1.6 e 8 h de reação. A composição encontrada por esses autores foi de 38,4% de MAG e 42,1% de DAG, que corresponde à aproximadamente 55 mol% de MAG e 34 mol% de DAG, considerando as massas molares médias de 356,1 g mol⁻¹ e 621.0 g mol⁻¹ para MAG e TAG, respectivamente. Maiores valores para o rendimento em MAG (~70 mol%) foram encontrados por Corma et al. (2005), Ferretti et al. (2010) e Ferretti et al. (2012) para a glicerólise do oleato de metila com MgO, que está de acordo com o fato de que o éster usado requer uma menor energia de ativação para reagir do que o triacilglicerol.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE GLICERÓLISE

5.3.1 Espectroscopia UV-Vis de óleos e polióis de buriti

Os óleos e respectivos polióis de buriti e andiroba foram caracterizados qualitativamente quanto à absorbância na região de 370-550 nm. O resultado está exibido na Figura 27.

Figura 27 – Espectro UV-vis do óleo de buriti e seus respectivos polióis obtidos por (a) glicerólise alcalina e (b) glicerólise enzimática



Fonte: Arquivo próprio.

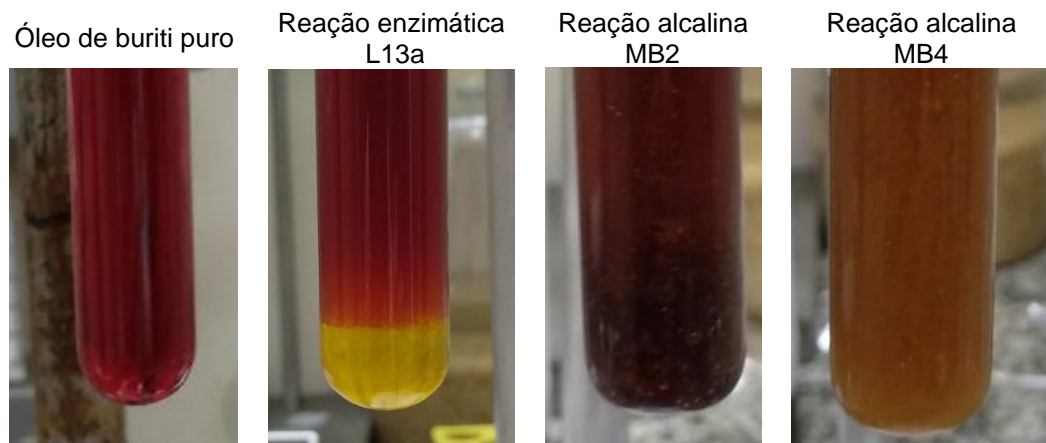
O óleo de andiroba e seu respectivo poliól obtidos via reação enzimática não apresentaram absorções na região estudada e, portanto, apenas as curvas dos perfis de absorbância das amostras de óleo e polióis de buriti foram avaliadas.

O espectro do óleo de buriti exibiu três bandas de absorção, com máximos em torno de 420, 450 e 470 nm, as quais podem ser atribuídas a β -caroteno, α -caroteno

e γ -caroteno, respectivamente (Ribeiro et al., 2012; Rodriguez-Amaya, 2001). As amostras obtidas via glicerólise alcalina (Figura 27a) apresentaram redução drástica na intensidade dos perfis de absorvância, o que indica acentuada degradação dos carotenoides presentes na amostra. Já para amostras obtidas via rota enzimática observa-se um padrão completamente diferente para os espectros, com intensa absorção na região característica dos carotenoides, demonstrando que essas substâncias permanecem ativas no produto reacional. Essa diferença entre os perfis de absorvância dos dois métodos catalíticos empregados pode estar diretamente relacionada à elevada temperatura da glicerólise alcalina, já que os carotenoides são moléculas termosensíveis (Silva et al., 2017; Jirasatid et al., 2018).

A diferença em termos da degradação de carotenoides também é percebida no aspecto visual das amostras, exibidas na Figura 28.

Figura 28 – Aspecto visual das amostras de óleo puro de buriti e seus respectivos polióis obtidos via reação enzimática e alcalina



Fonte: Arquivo próprio.

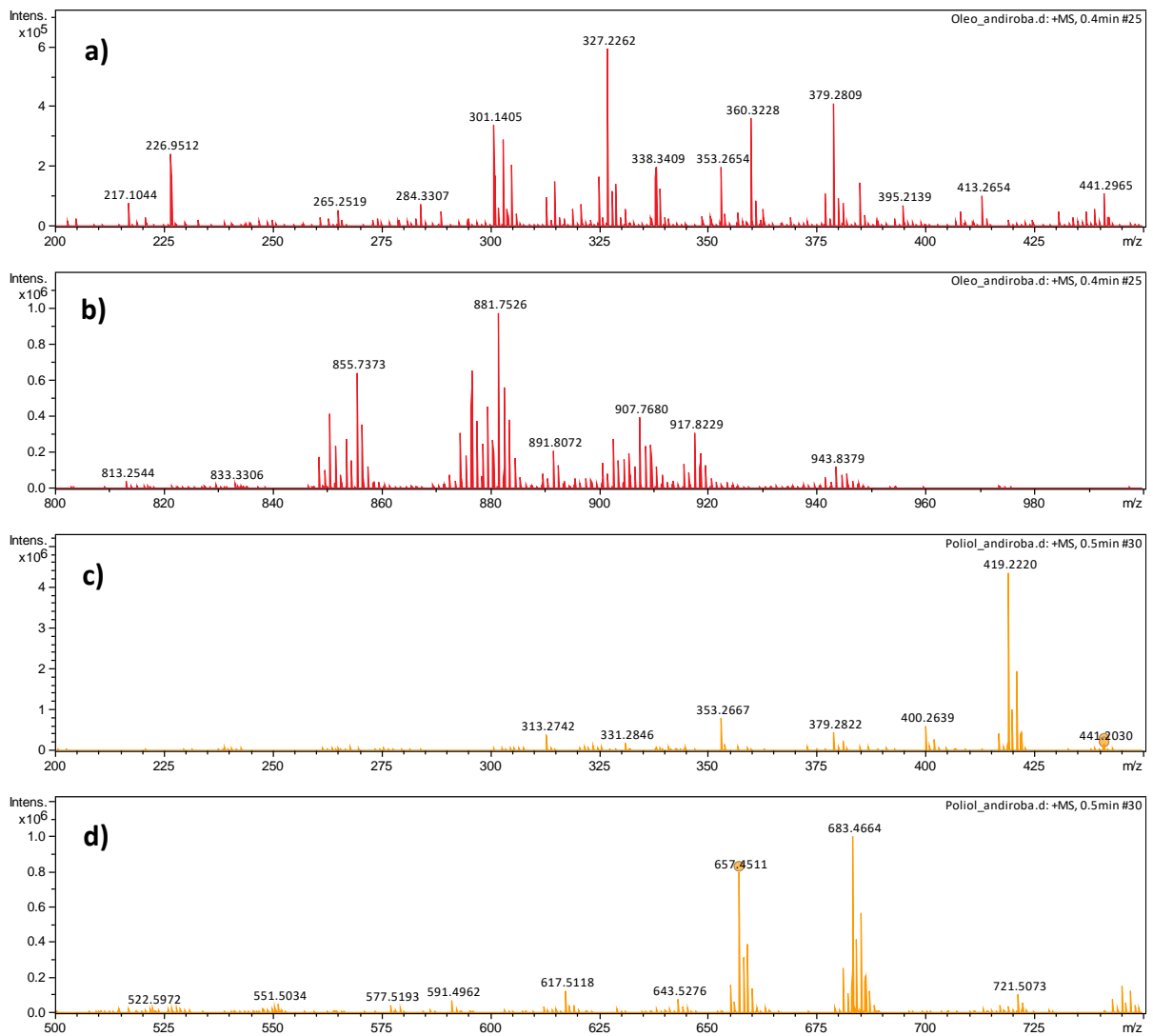
A amostra proveniente da reação enzimática foi a única que preservou a cor vermelha, característica do óleo de buriti, enquanto que as da reação alcalina apresentaram acentuada mudança na coloração quando comparadas com o óleo de buriti puro, sendo o efeito mais pronunciado para aquela preparada na temperatura de 210 °C (MB4). Essa mudança na coloração nas amostras obtidas por glicerólise alcalina foi acompanhada do surgimento de um odor de queimado, ao passo que na amostra enzimática as características organolépticas foram semelhantes às do óleo puro. Esses resultados demonstram que a glicerólise enzimática do óleo de buriti com lipase imobilizada e álcool butílico terciário é mais seletiva para a produção de MAG,

resultados esses que podem ser principalmente atribuídos a sua capacidade de trabalhar em menor temperatura.

5.3.2 Espectrometria de massas de óleos e polióis de andiroba e buriti obtidos via enzimática

A Figura 29 e a Figura 30 exibem os espectros de massa obtidos para os óleos de andiroba e buriti, e seus respectivos polióis preparados via rota enzimática.

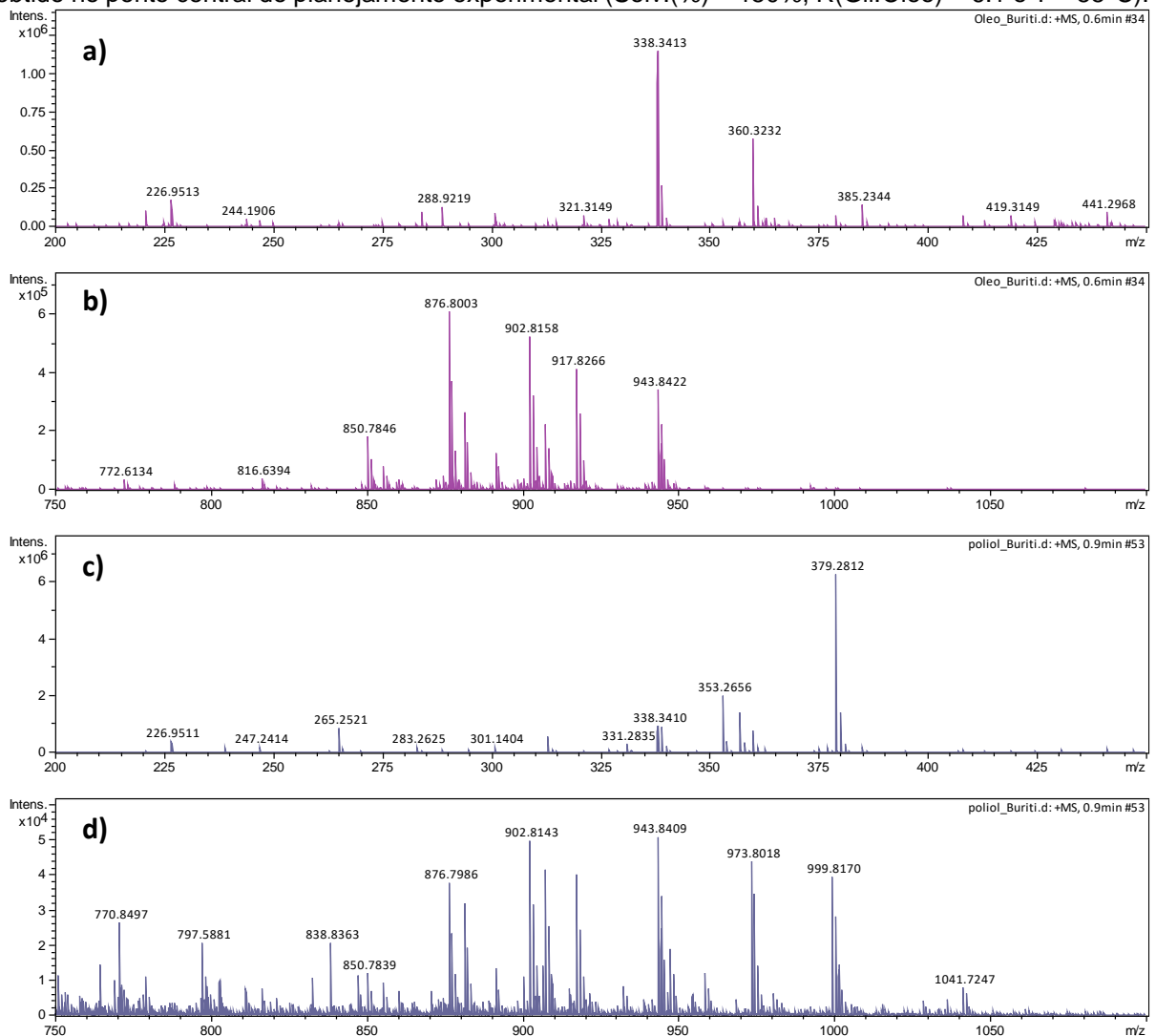
Figura 29 – Espectro de massas de amostra do óleo de andiroba puro (a e b) e do poliól de andiroba (c e d) obtido no ponto central do planejamento experimental (Solv.(%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C).



Fonte: Arquivo próprio.

No espectro de massas do óleo de andiroba foram identificados os seguintes compostos (limonoides), os quais apresentam, segundo a literatura, atividade medicinal: 11-acetoxigedunina ($C_{30}H_{36}O_9$), gedunina ($C_{28}H_{34}O_7$), 7-deacetoxi-7-oxogedunina ($C_{26}H_{30}O_6$), xilocensina K ($C_{27}H_{34}O_8$), andirobina ($C_{27}H_{32}O_7$), epoxigedunina ($C_{28}H_{34}O_8$) e deoxigedunina ($C_{28}H_{34}O_6$). Também foi observada a presença de estigmasterol ($C_{29}H_{48}O$), um esteroide. No poliol de andiroba obtido no ponto central do planejamento (LA13), ou seja, Solv.(%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C, foi encontrada apenas a epoxigedunina, indicando que as outras substâncias podem ter sido extraídas durante o processo de síntese estando presentes em menor quantidade (inferior ao que pode ser detectado) ou degradadas.

Figura 30 – Espectro de massas de amostra do óleo de buriti puro (a e b) e do poliol de buriti (c e d) obtido no ponto central do planejamento experimental (Solv.(%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C).

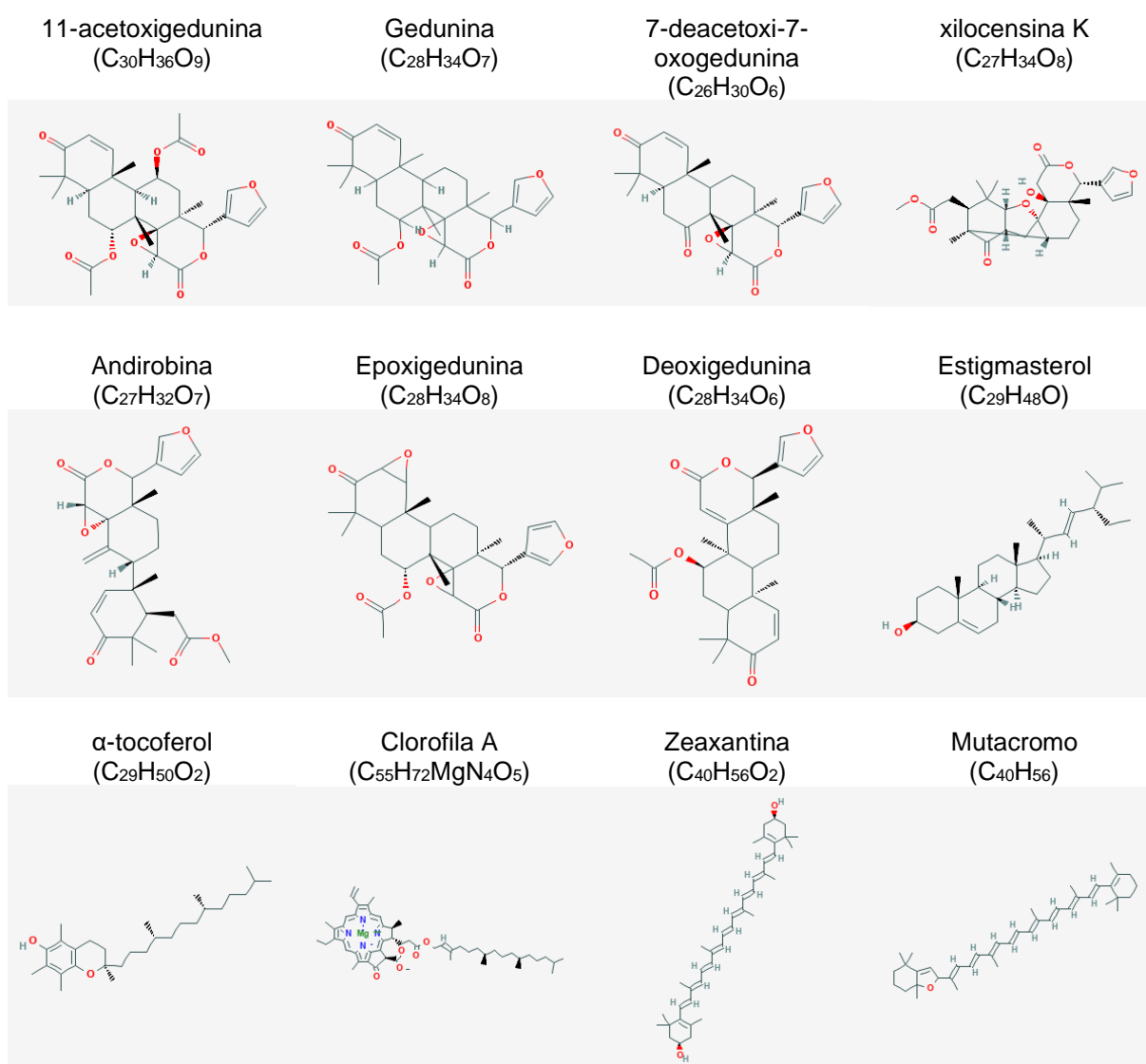


Fonte: Arquivo próprio.

No óleo de buriti foram identificados: α -tocoferol ($C_{29}H_{50}O_2$), clorofila A ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$), zeaxantina ($C_{40}H_{56}O_2$) e mutacromo ($C_{40}H_{56}$), todos pertencentes ao grupo dos carotenoides e que possuem comprovadamente atividade antioxidante. No poliol de buriti obtido no ponto central do planejamento (LB13), ou seja, Solv. (%) = 150%, R(Gli:Óleo) = 6:1 e T = 55°C, foram detectados o α -tocoferol, a clorofila A e o mutacromo, sendo apenas não detectada a presença da zeaxantina.

As estruturas das moléculas dos compostos identificados são exibidas na Figura 31.

Figura 31 – Compostos identificados por espectrometria de massas nos óleos de andiroba e buriti – QTOF



Fonte: Adaptado da biblioteca PubChem®, disponível no sítio: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

A ausência de algumas substâncias na composição do polioliol pode estar relacionada ao método cromatográfico utilizado, já que os carotenoides são de difícil identificação através da espectrometria de massas-QTOF devido não ionizarem facilmente. Isto explicaria a diferença com relação aos resultados obtidos por UV-visível. Assim, por exemplo, o β -caroteno, que é um dos carotenoides com maior concentração no óleo de buriti e cujas bandas foram identificadas nas análises por UV-visível (Albuquerque et al., 2005; França et al., 1999; Ribeiro et al., 2012), não foi identificado através da análise por espectrometria de massa.

5.3.3 Determinação de fenóis totais

A atividade antioxidante dos óleos de andiroba e buriti já foi reportada na literatura (Araujo-lima et al., 2018; Bataglioni et al., 2015; Koolen et al., 2013). Para este trabalho, objetivou-se a comparação das concentrações de fenóis totais antes e após a reação de glicerólise enzimática. Para tanto, amostras de óleos vegetais e polióis de andiroba e buriti foram analisadas pelo ensaio de Folin-Ciocalteu para avaliar a presença de compostos fenólicos. A determinação desses compostos indica uma possível atividade antioxidante, uma vez que os compostos fenólicos podem doar hidrogênio ou elétrons além de sua capacidade de formar radicais intermediários estáveis (Koolen et al., 2013), o que evita a oxidação e, conseqüentemente, pode prolongar a vida útil do óleo vegetal. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Compostos fenólicos totais presentes nos óleos e polióis de andiroba e buriti.

Amostra	Fenóis totais (mg EAGq/100 g)
Óleo de andiroba	2,77±0,21
Poliol de andiroba	2,94±0,17
Óleo de buriti	2,57±0,06
Poliol de buriti	2,60±0,42

A concentração de compostos fenólicos encontrada para ambos os óleos foi inferior a outros relatados na literatura. Para o óleo de andiroba, Novello et al. (2015) relataram uma quantidade de fenólicos totais variando de 11,15 a 35,67 mg EAGq/100 g para o óleo extraído usando n-butano pressurizado como solvente, e Teixeira et al. (2017) atingiu uma concentração de 24,99 mg EAG/Kg para o óleo extraído com hexano. Em relação ao óleo de buriti, Marcelino et al. (2022) obtiveram uma concentração de 21,57 ± 0,83 mg GAEq/100 g para o extrato bruto, e

Koolen et al. (2013) chegaram a concentrações ainda maiores para extratos do tronco ($86,89 \pm 3,15$ mg GAEq/100 g), folha ($102,54 \pm 0,12$ mg GAEq/100 g) e fruto ($378,07 \pm 3,12$ mg GAEq/100 g), sendo este último o extrato com maior quantidade de óleo. Os baixos valores de compostos fenólicos obtidos podem ser decorrentes de diversos fatores relacionados ao método de extração do óleo. Por outro lado, observa-se que não há diferença entre óleo puro e polioliol para ambas as amostras, indicando que o método enzimático é capaz de preservar os compostos bioativos do óleo puro, seja de andiroba ou buriti. A presença de compostos fenólicos na matriz polimérica pode ter efeito protetivo, retardando o processo de oxidação do material.

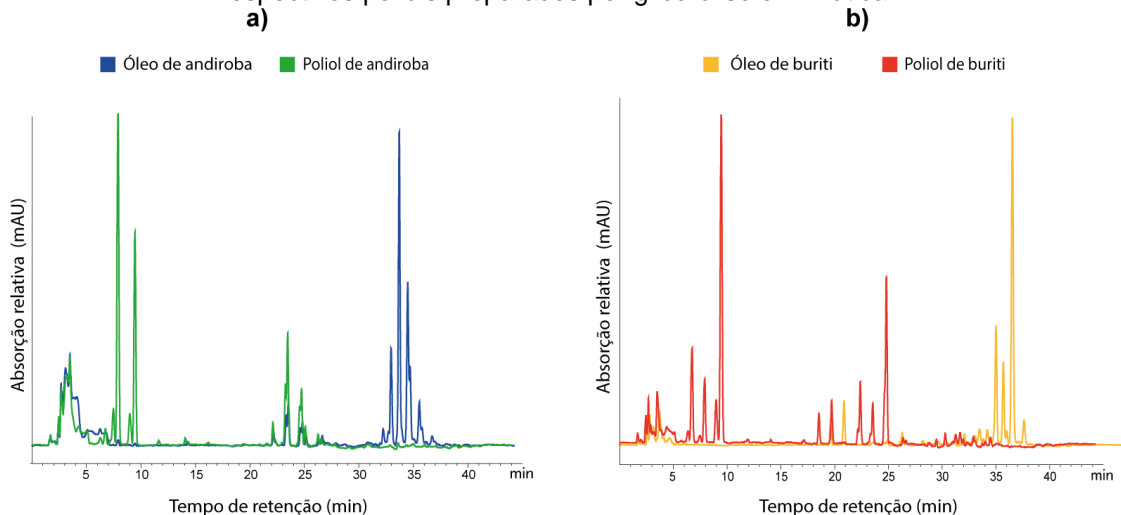
5.4 FORMULAÇÕES DE PU COM ISOCIANATO

Nesta seção serão descritas as formulações de PU preparadas com diisocianato de MDI e suas respectivas caracterizações. Os polióis utilizados foram preparados a partir dos óleos de andiroba e buriti, empregando condições baseadas nos planejamentos experimentais realizados.

5.4.1 Caracterização dos polióis vegetais de andiroba e buriti

A Figura 32 exibe os cromatogramas dos polióis de andiroba e buriti utilizados na preparação dos filmes de PU com MDI.

Figura 32 – Cromatogramas obtidos por análise CLAE dos óleos de andiroba e buriti e dos respectivos polióis preparados por glicerólise enzimática.



Fonte: Arquivo próprio.

Nos cromatogramas de ambos os polióis foi observada a ausência de picos na região de 30-35 min, que caracteriza total consumo de TAG, e surgimento de picos relativos aos MAG e DAG nas regiões de 7-11 min e 20-25 min. A partir das áreas dos picos do cromatograma, foi realizado o cálculo da composição glicerídica e, conforme esperado, a composição majoritária da mistura foi de MAG para os dois tipos de óleo, uma vez que um excesso de glicerol foi empregado nas preparações (Silva et al., 2018).

A Tabela 14 exhibe as composições glicerídicas (MAG, DAG e TAG), os valores de percentuais de massa de substrato recuperado, e os dados de massa molar, índice de hidroxilas (IOH) e índice de acidez dos polióis de andiroba de buriti.

Tabela 14 – Composições dos polióis vegetais de andiroba e buriti

	Buriti	Andiroba
MAG (mol %)	78%	70%
DAG (mol %)	22%	30%
TAG (mol %)	0%	0%
Glicerol recuperado (massa %)	54%	67%
Substrato recuperado (massa %)	100%	100%
MM (g/mol)	415	436
Índice de hidroxilas (mg KOH.g ⁻¹)	388	397
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	3	15

O teor de MAG foi maior para o poliól de buriti, porém os valores de IOH foram próximos entre os óleos, com uma diferença mais significativa para o índice de acidez do poliól de andiroba. Os valores encontrados de massa molar (entre 300-600 g/mol) e IOH (230-380 mg KOH/g) são próximos àqueles reportados para polióis-poliéster voltados para aplicações em espumas rígidas (Sonnenschein, 2015; Vilar, 2004). Observou-se também uma mudança no aspecto visual dos catalisadores (ver Figura 33 a e b), que adquiriram cor característica dos respectivos óleos utilizados.

Nota-se que o glicerol recuperado (Figura 33c) apresentou aspecto límpido, com uma pequena camada de poliól residual na superfície. Não foram efetuados testes de reutilização deste glicerol, porém espera-se que o mesmo possa ser empregado em novas reações, uma vez que o sistema reacional enzimático não gera contaminações significativas (como sais dissolvidos, que ocorre na glicerólise alcalina, por exemplo), além de uma pequena elevação no teor de água.

Figura 33 – Aspecto visual dos catalisadores após lavagem com t-butanol ao final das reações de glicerólise enzimática com os óleos de andiroba (a) e buriti (b), e do glicerol residual (c).



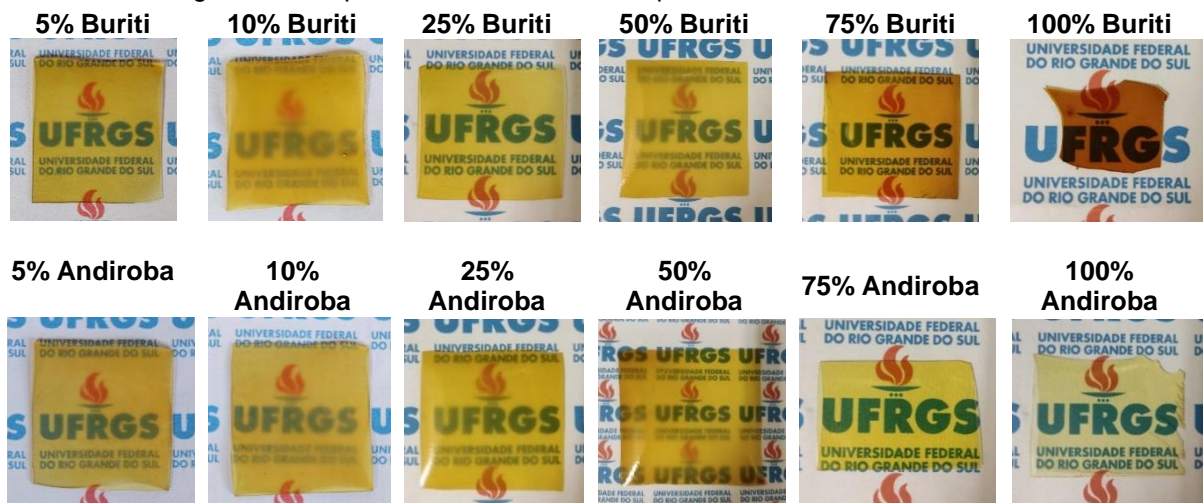
Fonte: Arquivo próprio.

5.4.2 Caracterização dos filmes de poliuretano de MDI e polióis vegetais

5.4.2.1 Aspecto visual dos filmes de PU e extrativos em hexano

A Figura 34 apresenta imagens de amostras dos filmes de PU preparados com MDI e polióis vegetais de andiroba e buriti.

Figura 34 – Aspecto visual dos filmes de poliuretano de andiroba e buriti



Fonte: Arquivo próprio.

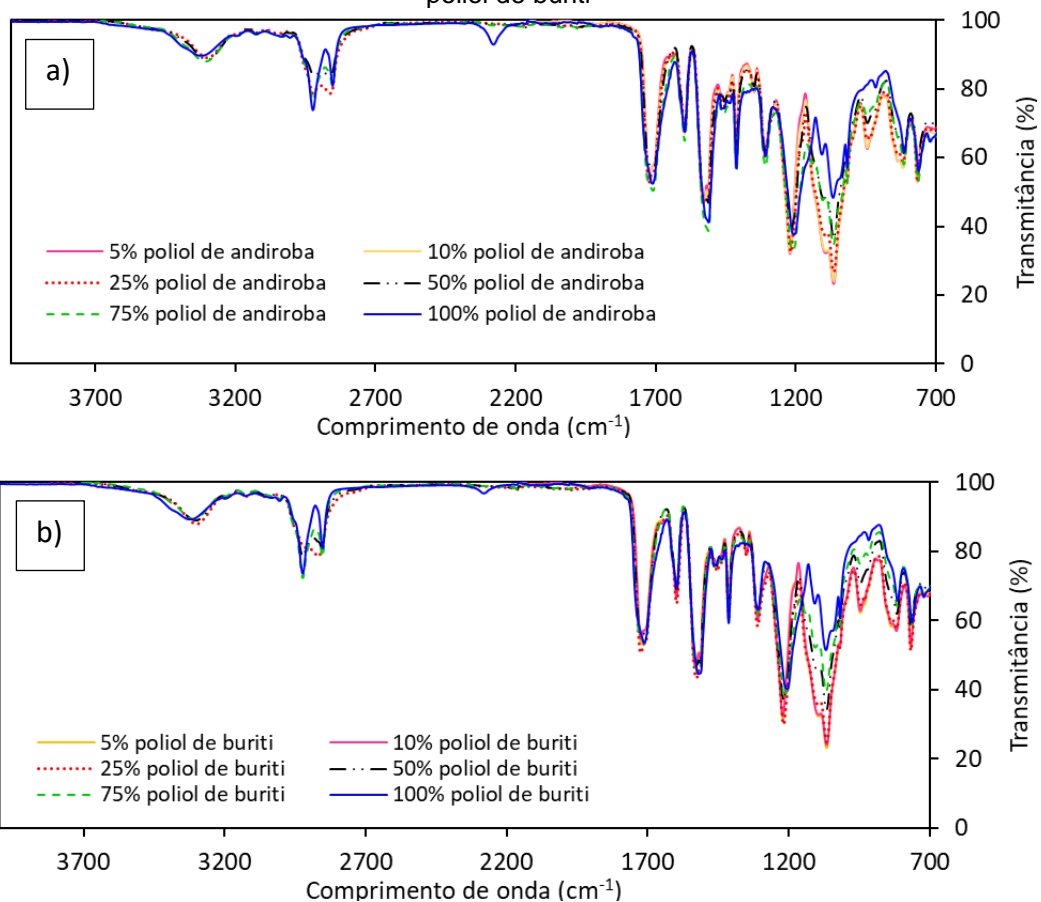
O conteúdo de extrativos em hexano para todos os filmes avaliados foi inferior à 3%, indicando que houve ligação efetiva do poliól na rede polimérica. Em ambos os casos, filmes com 100% de poliól apresentaram-se quebradiços a ponto de inviabilizar sua remoção das placas utilizadas como moldes. Filmes com 75% de poliól foram

removidos dos moldes, porém ainda apresentaram aspecto quebradiço e não foi possível um recorte de CPs para a realização de ensaios mecânicos. Os demais filmes apresentaram comportamento elastomérico e foram facilmente retirados dos moldes com a ajuda de um leve aquecimento. O aspecto visual de ambos os filmes variou de translúcido (PU-100%) a fosco (PU-5%), com o filme de óleo de buriti da composição 100% exibindo uma cor mais intensa, que é característica desse óleo.

5.4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 35 apresenta os espectros de FTIR para os filmes preparados com os polióis de andiroba e buriti.

Figura 35 – Espectro de FTIR de amostras dos filmes de poliuretano do (a) poliol de andiroba e (b) poliol de buriti



Fonte: Arquivo próprio.

A banda em 3300 cm⁻¹ foi atribuída à deformação axial do grupo -NH de uretanos (Das et al., 2013; Gogoi et al., 2014). As bandas entre 2950 e 2850 cm⁻¹

resultam de vibrações assimétricas de grupos $-CH_2$ e $-CH_3$ de cadeias de ácidos graxos (Das et al., 2013). Apenas as composições contendo 100% de polioliol apresentaram bandas centradas em 2280 cm^{-1} , que são características de isocianato não reagido e podem ser decorrentes de excesso estequiométrico de isocianato. Avaliou-se ainda os espectros por UATR dos CPs após imersão em água destilada dos mesmos pelo período de 24h, porém as bandas de NCO permaneceram. Desta forma, infere-se que grupos NCO detectados na análise referem-se à grupos oclusos no interior da rede polimérica. Vibrações de deformação axial de carbonila (banda de amida I) são observadas em 1712 cm^{-1} , evidenciando a formação de grupos uretano (Das et al., 2015). As bandas em 1540 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos C-H e N-H, respectivamente, também relacionadas a grupos uretano (Pinto et al., 2020; Rogulska et al., 2020). Vibrações de deformação axial de grupos C-O são observadas na faixa de $1065\text{-}1217\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1065\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1104\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1217\text{ cm}^{-1}$) (Głowińska et al., 2021).

5.4.2.3 Análise termogravimétrica dos filmes de PU

A Figura 36 exibe as curvas de perda de massa (TG) e a Figura 37 sua primeira derivada (DTG) para os filmes de PU preparados com os polióis vegetais.

PUs normalmente exibem dois processos de perda de massa, sendo um relacionado a grupos uretano/ureia e outro a grupos funcionais do polioliol, como éster e éter. Esses eventos térmicos podem ser mais facilmente visualizados nos termogramas dos filmes com 100 % e 75 % de polioliol vegetal. A primeira região ocorre entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pode ser relacionada à degradação de ligações uretano e ureia (Das et al., 2013; Septevani et al., 2015; Wang et al., 2013). A segunda região ocorre por volta de 350 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é normalmente relacionada à quebra de cadeia de grupos éster provenientes do polioliol vegetal seguida de degradação termo-oxidativa em altas temperaturas (Shen et al. 2019). A medida que a quantidade de polioliol diminui na composição, é observada uma modificação nos perfis dos eventos térmicos, marcado por uma sobreposição do primeiro pico de perda de massa com o de PEG 400 e a formação de um ombro correspondente ao polioliol vegetal. Nas composições de PU com 25, 10 e 5 % de polioliol vegetal, a composição de segmentos de PEG 400 torna-se predominante no evento térmico, gerando um pico médio no intervalo entre $250\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é também encontrada na análise do PEG puro, cujo $T_{\text{máx}}$ é de $370\text{ }^{\circ}\text{C}$,

seguido por um ombro que se estende até 550°C.

Figura 36 – Curvas de perda de massa x temperatura dos filmes de PU de (a) polioli de andiroba e (b) polioli de buriti

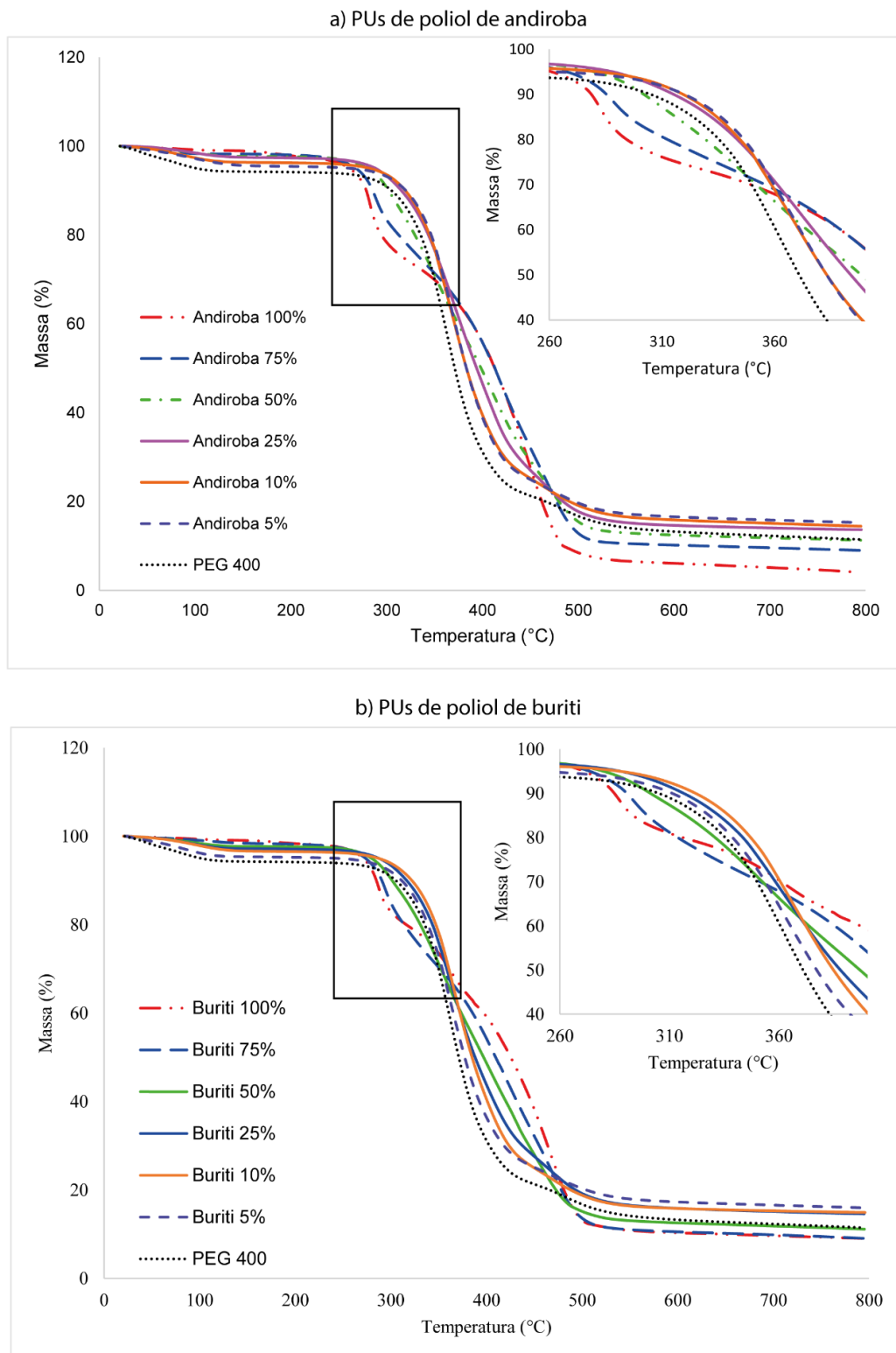
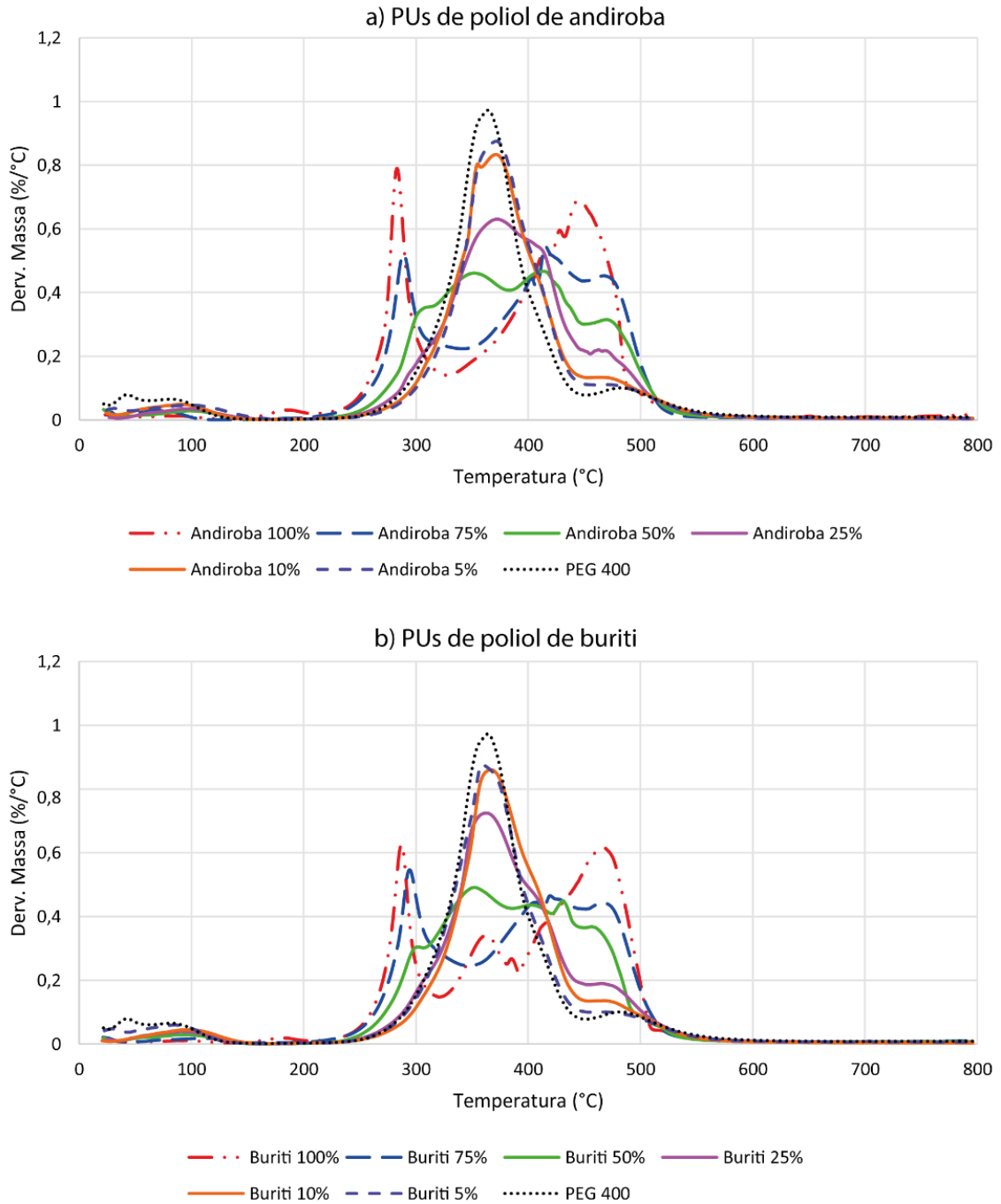


Figura 37 – Primeira derivada das curvas de perda de massa x temperatura dos filmes de PU de (a) polioli de andiroba e (b) polioli de buriti



A Tabela 15 exibe as temperaturas de degradação em 5, 10 e 50%, a taxa máxima de degradação térmica máxima (DTG max) e o teor de cinzas residuais em 800°C. Os resultados para a estabilidade térmica das amostras, caracterizada por $T_{5\%}$, indicam que a redução do percentual de polioli vegetal na composição diminui essa propriedade do material, fato que também pode ser verificado no ponto $T_{10\%}$ [°C]. A maior estabilidade térmica das composições contendo PEG é também observada

através do crescimento proporcional da massa residual no final do processo. Analisando-se as ampliações das Figuras 35a e 35b, fica evidente a menor estabilidade térmica principalmente das composições contendo 100 e 75% de polioli vegetal, que apresentam maior taxa de perda de massa na faixa de 277-348 °C, que corresponde ao início do evento térmico. Por outro lado, a partir de aproximadamente 360°C tem-se um aumento significativo na taxa de perda de massa para as demais composições, havendo um crescimento na DTG max para aquelas contendo maior quantidade de PEG 400.

Tabela 15 – Propriedades térmicas dos PUs de andiroba e buriti

Amostra	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{50%} [°C]	DTG _{max} [%/°C]	Massa residual 800 °C [%]
Andiroba 100%	261,2	278,7	412,9	-0,79	4,02
Andiroba 75%	267,9	285,5	413,1	-0,55	9,00
Andiroba 50%	280,0	302,1	398,6	-0,47	11,29
Andiroba 25%	288,4	315,3	394,0	-0,63	13,66
Andiroba 10%	282,0	319,5	383,3	-0,83	14,44
Andiroba 5%	262,3	320,1	383,3	-0,88	15,27
Buriti 100%	271,0	284,9	425,4	-0,63	9,00
Buriti 75%	273,6	290,5	409,6	-0,55	9,03
Buriti 50%	279,8	301,3	397,1	-0,49	11,11
Buriti 25%	287,4	316,5	388,1	-0,72	14,57
Buriti 10%	287,0	322,0	384,9	-0,86	14,90
Buriti 5%	242,7	311,2	377,3	-0,88	15,27
PEG 400	101,2	305,2	371,1	-0,97	11,43

5.4.2.4 Espectro de UV-Vis dos PUs

5.4.2.5 Propriedades de resistência à tração

A Tabela 16 exhibe os resultados dos ensaios mecânicos realizados com os filmes de PU de andiroba e buriti. Os filmes das composições contendo 75 e 100% de poliol vegetal foram quebradiços e, portanto, não foram avaliados.

A diferença no comportamento mecânico entre as composições preparadas pode ser facilmente visualizada através da tensão de ruptura, a qual cresce para composições com maior percentual de poliol de óleo vegetal de andiroba ou buriti. As diferenças observadas entre as composições com 5 e 10% de PUs de poliol vegetal de ambos os óleos, para a propriedade de tensão na ruptura, não foram estatisticamente significativas de acordo com o teste de Tukey ($\alpha=0,05$). Já as composições contendo 25% e 50% apresentaram diferenças estatísticas significativas para a tensão na ruptura, resultado que demonstra que um aumento da proporção de poliol vegetal proporciona ganhos nessa propriedade mecânica, que independe do tipo de poliol (andiroba ou buriti). O aumento da tensão de ruptura pode ser atribuído a presença do poliol com maior índice de hidroxilas, neste caso, o poliol vegetal (388 e 397 mg KOH.g⁻¹), que confere maior rigidez aos filmes poliméricos, resultado que também pode ser observado no crescimento do Módulo de Young tanto para o PU de andiroba (9,3±1,2 MPa) quanto para o de buriti (9,4±2,0 MPa).

Tabela 16 – Tensão na ruptura e alongação na ruptura para os filmes de PU de polioli de andiroba e buriti

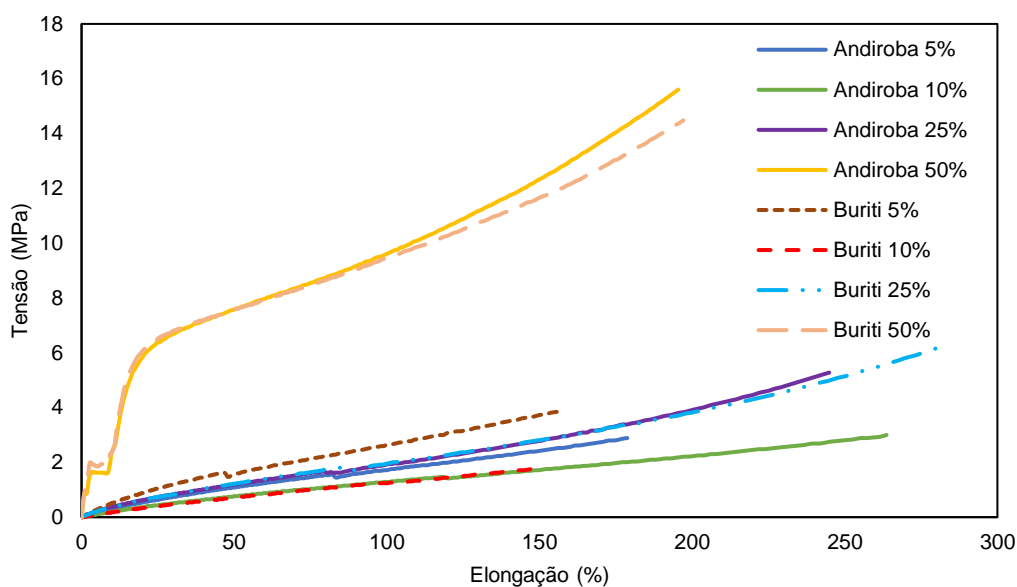
Composição	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
Andiroba 5%	2,0±1,2 ^d	120,9±54,5 ^{cd}	1,7±0,9 ^b
Andiroba 10%	2,9±0,6 ^d	207,8±63,6 ^{bc}	1,6±0,4 ^b
Andiroba 25%	6,0±2,1 ^{bc}	289,3±52,4 ^a	1,9±0,4 ^b
Andiroba 50%	14,7±1,6 ^a	205,9±34,4 ^{bc}	9,3±1,2 ^a
Buriti 5%	3,4±0,5 ^{cd}	163,4±35,5 ^{cd}	2,2±0,5 ^b
Buriti 10%	2,1±0,6 ^d	153,9±34,1 ^{cd}	1,5±0,4 ^b
Buriti 25%	6,4±1,4 ^b	262,6±35,0 ^{ab}	2,4±0,5 ^b
Buriti 50%	15,5±2,7 ^a	213,1±40,8 ^{bc}	9,4±2,0 ^a
PEG 400	1,0±0,3 ^d	40,3±21,7 ^d	-

*Médias seguidas por letras iguais referem-se a resultados com diferenças estatísticas não significativas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância,

Avaliando-se as curvas tensão x deformação da Figura 39 , verifica-se que no geral os filmes avaliados apresentaram apenas deformação plástica, comportamento mais semelhante ao eslatomérico, enquanto apenas as composições com 50% de polioli vegetal apresentaram deformação elástica seguida de deformação plástica.

Os valores de tensão na ruptura estiveram próximos aos obtidos por Saha e Kim (2019) para PUs baseados em hexametileno diisocianato e óleo de soja funcionalizado com ácido málico e aditivado com β -carotenos, os quais reportaram tensão na ruptura variando de $5,19 \pm 1,45$ MPa a $14,71 \pm 1,88$ MPa para polímeros preparados na razão NCO/OH ratio = 1,4. Entretanto, os resultados foram bastante diferentes na alongação na fratura, que variaram de $31,47 \pm 0,73\%$ a $11,71 \pm 4,79\%$, demonstrando que os polímeros preparados neste trabalho são mais flexíveis quando comparados aos desses autores.

Figura 39 – Curva tensão x deformação para os filmes de andiroba e buriti.



Fonte: Arquivo próprio.

O desempenho mecânico dos filmes de PU pode ser melhorado com o uso de polióis de maior índice de hidroxila que o PEG 400, o que é possível graças a versatilidade dos PUs, que dispõem de uma vasta classe de monômeros comercialmente disponíveis. Novos estudos podem ser realizados para avaliar outras combinações de misturas de polióis. No que se refere à aplicação tecnológica de embalagens ativas para alimentos, os filmes de PU com antioxidantes naturais demonstram ser um material com potencial para esse fim.

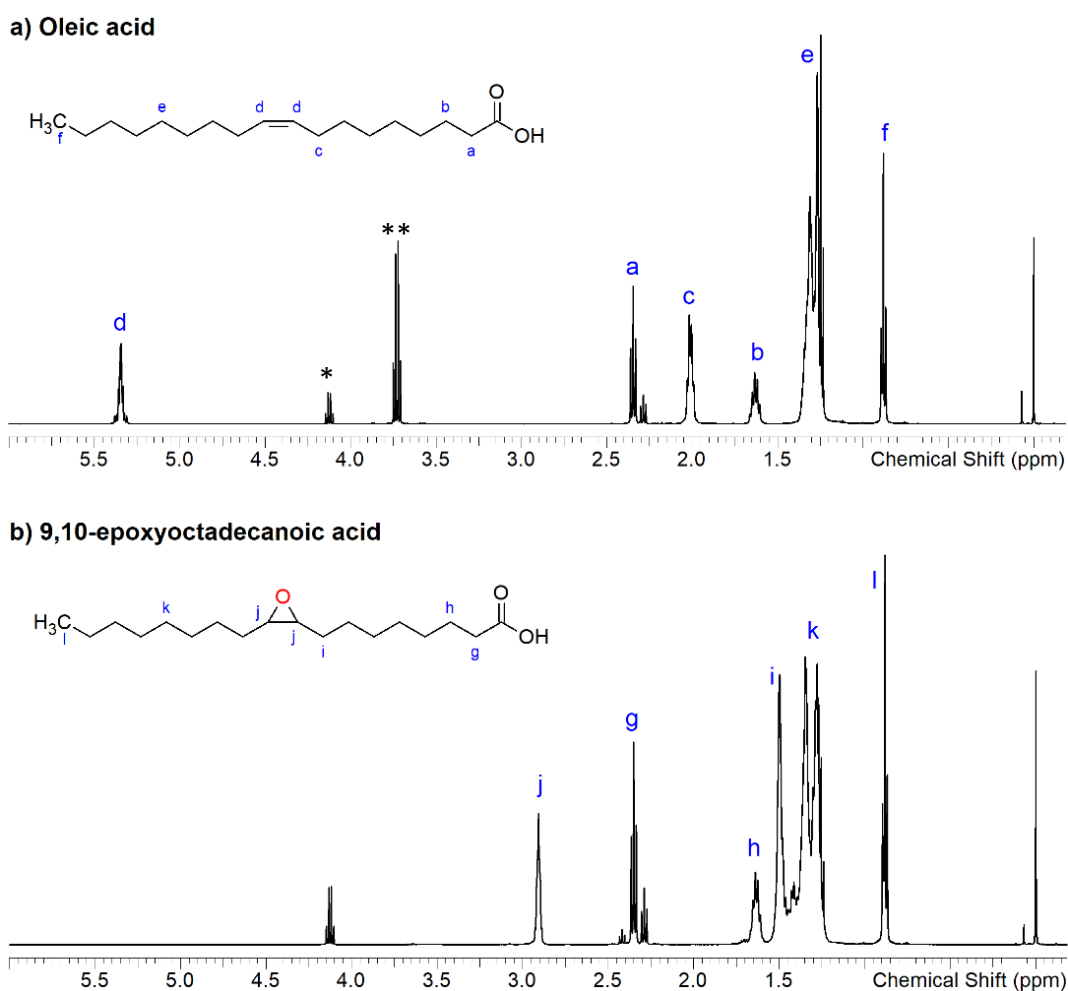
Um potencial uso para PUs com propriedades antioxidantes é em dispositivos biomédicos do tipo cateter (Nouman et al., 2016). Esses dispositivos são inseridos no corpo para várias finalidades, como retirar sangue, administrar medicamentos ou medir a pressão arterial. Entretanto, PUs comerciais disponíveis para este fim, como o Pellethane® 5863-85A-R1 TPU, fabricado pela Lubrizol Life Science, possuem tensão de ruptura (48,3 MPa) muito superior aos obtidos para as composições deste trabalho, sendo equiparável apenas o Módulo de Young (6,2 MPa) (Lubrizol Life Science, 2020).

5.5 PRECURSORES DE PUS LIVRES DE ISOCIANATO

5.5.1 Epoxidação enzimática

A Figura 40 apresenta o espectro de ^1H NMR do ácido oleico e de seu respectivo produto reacional após epoxidação (9,10-ácido epóxidecanoico) e a Tabela 17, a identificação dos sinais com seus respectivos valores de integração.

Figura 40 – ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) do (a) ácido oleico e do produto da epoxidação (b) 9,10-ácido epóxioctadecanoico



Fonte: Arquivo próprio.

A conversão a epóxido é marcada pelo desaparecimento do sinal da insaturação em 5,35 ppm e de hidrogênios alílicos em 2 ppm, e aparecimento do sinal do epóxido em 2,9 ppm e 1,5 ppm. O cálculo com auxílio das Equações 1-5 resultou

em conversão de 100%, com grau de epoxidação e seletividade de 99%. A excelente performance desse método está de acordo com resultados da literatura (Orellana-Coca et al, 2005, 2007) e é uma consequência da especificidade da enzima associada ao emprego de condições reacionais brandas, tais como baixa temperatura e baixa força ácida do ácido oleico, que limitam a ocorrência de reações laterais.

Tabela 17 - Identificação e integração de sinais da Figura 36.

Amostra	Identificação	Grupo	Sinal δ (ppm)	Integração
Ácido oleico puro	f	3H, -CH ₃	0,88 (<i>t</i>)	3
	c	4H, -C=CH-CH ₂	2,00 (<i>q</i>)	4,09
	a	2H, -CH ₂ -C(O)-O-	2,29 (<i>t</i>)*	0,37
		2H, -CH ₂ -COOR	2,35 (<i>t</i>)	1,69
	*	2H, -C(O)-O-CH ₂ -	4,12 (<i>q</i>)*	0,35
	d	2H, C=C-H	5,35 (<i>m</i>)	2,03
	**	2H, -CH ₂ OH	3,70 (<i>q</i>)	1,63
9,10-ácido epoxioctadecanoico	l	3H, -CH ₃	0,88 (<i>t</i>)	3
	g	2H, -CH ₂ -COOR	2,35 (<i>t</i>)	1,47
	g	2H, -CH ₂ -C(O)-O-	2,29 (<i>t</i>)*	0,43
	j	2H, -CH(O)CH-	2,91 (<i>m</i>)	1,97
	*	2H, -C(O)-O-CH ₂ -	4,12 (<i>q</i>)*	0,4

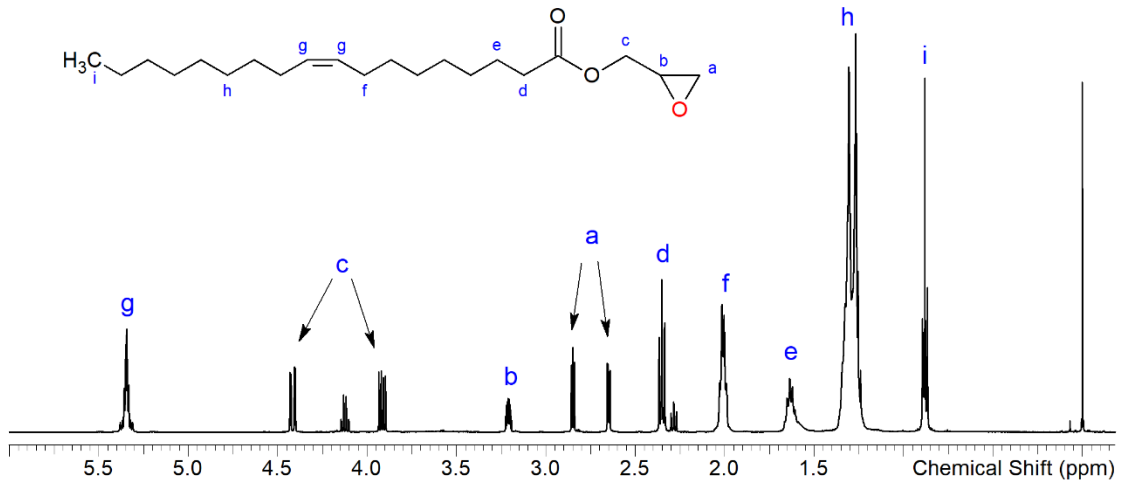
Multiplicidade: s = singleto, d = depleto, t = tripleto, q = *quarteto*, m = multipeto.

*Possível contaminação com oleato de etila

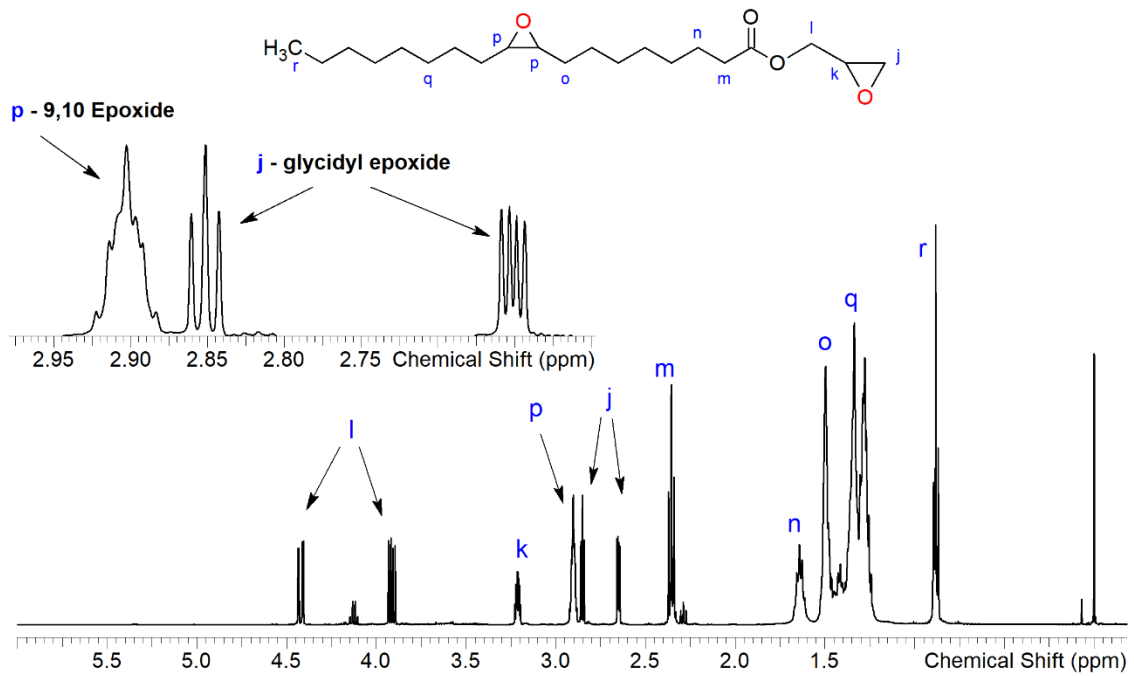
A fim de obter um epóxido bifuncional que posteriormente será submetido a reação de carbonatação, o ácido oleico epoxidado obtido na primeira etapa foi então submetido a reação de esterificação com glicidol. Realizou-se também um experimento de esterificação do ácido oleico puro, a fim de melhor identificar grupos da molécula do bis-epóxido preparado. Os resultados dessas preparações são exibidos na Figura 41 (espectros de ¹H NMR) e Tabela 18 (integrações dos sinais).

Figura 41 – ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) de (a) glicidil 9-octadecanoato e (b) glicidil-9,10-epoxi-octadecanoato

a) Glycidyl 9-octadecenoate



b) Glycidyl-9,10-epoxy-octadecanoate



Fonte: Arquivo próprio.

Tabela 18 – Integração e identificação dos sinais do espectro da Figura 41

Amostra	Identificação	Grupo	Sinal δ (ppm)	Integração
Glicidil 9-octadecanoato	<i>i</i>	3H, -CH ₃	0,88 (<i>t</i>)	3
	<i>d</i>	2H, -CH ₂ -C(O)-O-	2,29 (<i>t</i>)*	0,30
		2H, -CH ₂ -COOR	2,35 (<i>t</i>)	1,73
	<i>a</i>	2H, -O-CH ₂	2,65 (<i>dd</i>)	0,77
			2,85 (<i>dd</i>)	0,78
	<i>b</i>	1H, -CH ₂ -CH-O	3,21 (<i>m</i>)	0,72
	<i>c</i>	2H, -CH ₂ -CH-O	3,92 (<i>dd</i>)	0,78
	*	2H, -C(O)-O-CH ₂ -	4,42 (<i>dd</i>)	0,75
<i>g</i>	3H, -C=C-H	4,12 (<i>q</i>)*	0,33	
Glicidil-9,10-epoxi-octadecanoato	<i>r</i>	3H, -CH ₃	5,35 (<i>m</i>)	1,95
	<i>m</i>	2H-CH ₂ -C(O)-O-	0,88 (<i>t</i>)	3
			2,29 (<i>t</i>)*	0,17
	<i>m</i>	2H, -CH ₂ -COOR	2,35 (<i>t</i>)	1,80
	<i>j</i>	2H, -O-CH ₂	2,65 (<i>dd</i>)	0,79
			2,85 (<i>dd</i>)	0,78
	<i>p</i>	2H, -CH(O)CH-	2,9 (<i>m</i>)	1,89
	<i>k</i>	1H, -CH ₂ -CH-O	3,21 (<i>m</i>)	0,72
<i>l</i>	2H, -CH ₂ -CH-O	3,91 (<i>dd</i>)	0,79	
		4,42 (<i>dd</i>)	0,78	
*	2H, -C(O)-O-CH ₂ -	4,12 (<i>q</i>)*	0,16	

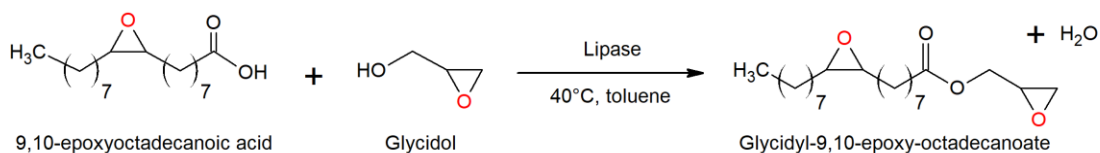
Multiplicidade: d = duplete, t = tripleto, q = *quarteto*, m = multiplete,

*Possível contaminação com oleato de etila

A formação do éster glicidil 9-octadecanoato, produto da reação entre ácido oleico e glicidol (Figura 42), é evidenciada pelo aparecimento de sinais em 2,65 ppm, 2,85 ppm e 3,21 ppm (Hayek et al, 2008), e por sinais de grupos epóxido provenientes do ácido oleico epoxidado em 2,9 ppm. Foi detectada a presença de oleato de etila como impureza no material de partida, representado pelos sinais característicos em 2,29 ppm e 4,12 ppm, que se deve ao fato de o ácido oleico ser uma solução em etanol. A integração dos sinais *a* and *j* indica uma quantidade de 77-78% de glicidil 9-octadecanoato no produto reacional. Não foram encontrados trabalhos na literatura que envolvam a esterificação de glicidol e ácido oleico para comparação dos valores encontrados neste trabalho. Entretanto, são encontrados dados para a esterificação por lipases de ácido oleico com álcoois de cadeia linear, os quais apresentam valores de conversão acima de 90% (Rosset et al, 2013), e com glicerol carbonato, com

rendimentos em torno de 76% em condições otimizadas (Cumming e Marshall, 2021; He et al 2018), valores esses mais próximos dos obtidos neste trabalho. Apesar de não ser possível uma comparação direta, infere-se que, entre os fatores que podem ter limitado o alcance de uma maior conversão está a presença de oleato de etila como impureza.

Figura 42 – Esquema da reação de esterificação entre epóxido de ácido de oleico e glicidol

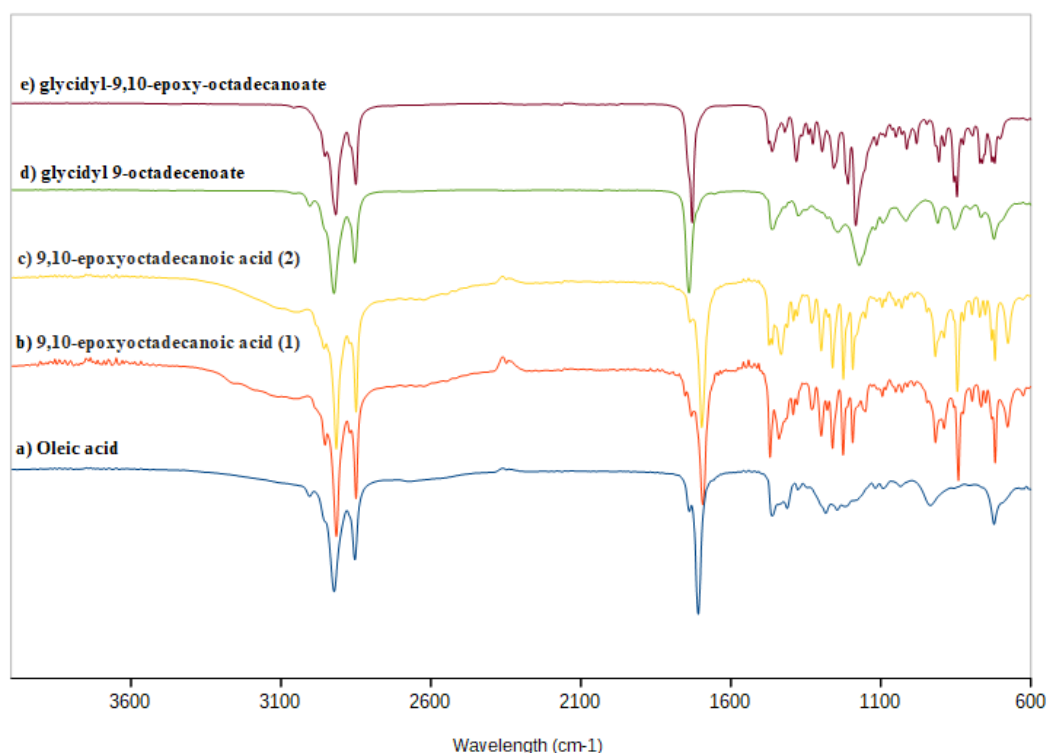


Fonte: Arquivo próprio.

A

Figura 43 exibe os espectros de FTIR dos reagentes e produtos das reações de epoxidação e esterificação.

Figura 43 – Espectro de FTIR dos produtos da epoxidação do ácido oleico e esterificação com glicidol.



Fonte: Arquivo próprio.

A banda em 3004 cm^{-1} é característica de insaturações de cadeias dos óleos vegetais e é observada para o ácido oleico e glicidil-9-octadecanoato, enquanto que nos produtos da epoxidação não está presente. Bandas em 2917 e 2850 cm^{-1} estão relacionadas à vibrações simétricas e assimétricas de $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente, da cadeia principal do ácido oleico. Na região da carbonila, duas bandas importantes são observadas, sendo a primeira em 1740 cm^{-1} relacionada ao grupo éster e a segunda em 1708 cm^{-1} proveniente de grupos carboxila livres. Como consequência da esterificação, glicidil-9-octadecanoato (d) e glicidil-9,10-epóxi-octadecanoato (e) apresentam banda de maior intensidade a 1740 cm^{-1} . Bandas correspondentes a grupos epóxido são visíveis em 841 cm^{-1} e 856 cm^{-1} . A ausência de uma banda de OH na região de $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ demonstra que não houve reações de abertura de anel ou elas foram mínimas.

Em outro conjunto de experimentos, realizados após o estágio de doutorado Sanduíche na UMONS/LPCM, os óleos de andiroba e buriti e outro lote de ácido oleico foram submetidos a reações de epoxidação. As respectivas matérias-primas foram preliminarmente caracterizadas por ^1H RMN a fim de determinar o número de duplas ligações e corretamente dimensionar a quantidade de H_2O_2 a ser adicionada. Os experimentos foram realizados por um tempo total de 24 h e amostras intermediárias foram coletadas em 4 e 8h de reação. Os resultados são exibidos na Tabela 19.

Os resultados de conversão obtidos para o ácido oleico foram inferiores aos encontrados para o primeiro lote testado, apesar dos procedimentos metodológicos terem sido os mesmos. A diferença mais importante nesta comparação é a seletividade, que atingiu apenas 0,68-0,74 para o segundo lote, enquanto para o primeiro foi de 0,99. Tal resultado pode estar relacionado à ocorrência de reações laterais, como a abertura de anel epóxido, cuja identificação é sinalizada pelo aparecimento de múltiplos sinais na região de 3,6 ppm (Saha e Kim, 2019). Uma das causas para essa discrepância pode estar ligada às características da matéria-prima de partida, que no primeiro caso tratou-se de um ácido oleico com elevado nível de pureza, constituindo uma solução específica para síntese, e no segundo caso a matéria-prima de menor pureza.

Tabela 19 – 2º ciclo de experimentos de epoxidação químico-enzimática

Amostra	Tempo (h)	ND	X_{LD} (%)	$D_{epóxi}$ (%)	$S_{epóxi}$ (%)
Buriti/óleo puro	0	2,34	-	-	-
Buriti 1	4	0,66	72	69	100
Buriti 2	4	0,47	80	79	100
Buriti 3	8	0,35	85	85	100
Buriti 4	8	0,20	92	94	100
Buriti 5	24	0,21	91	94	100
Buriti 6	24	0,10	96	102	110
Andiroba/óleo puro	0	1,98	-	-	-
Andiroba 1	4	0,00	100	90	90
Andiroba 2	4	0,07	96	88	90
Andiroba 3	8	0,00	100	95	90
Andiroba 4	8	0,00	100	103	100
Andiroba 5	24	0,00	100	93	90
Andiroba 6	24	0,00	100	98	100
Ácido oleico puro	0	0,98	-	-	-
Ácido oleico 1	4	0,21	79	34	44
Ácido oleico 2	8	0,10	90	60	67
Ácido oleico 3	24	0,04	96	71	74
Ácido oleico 4	24	0,02	97	68	70

* Experimentos realizados em duplicata

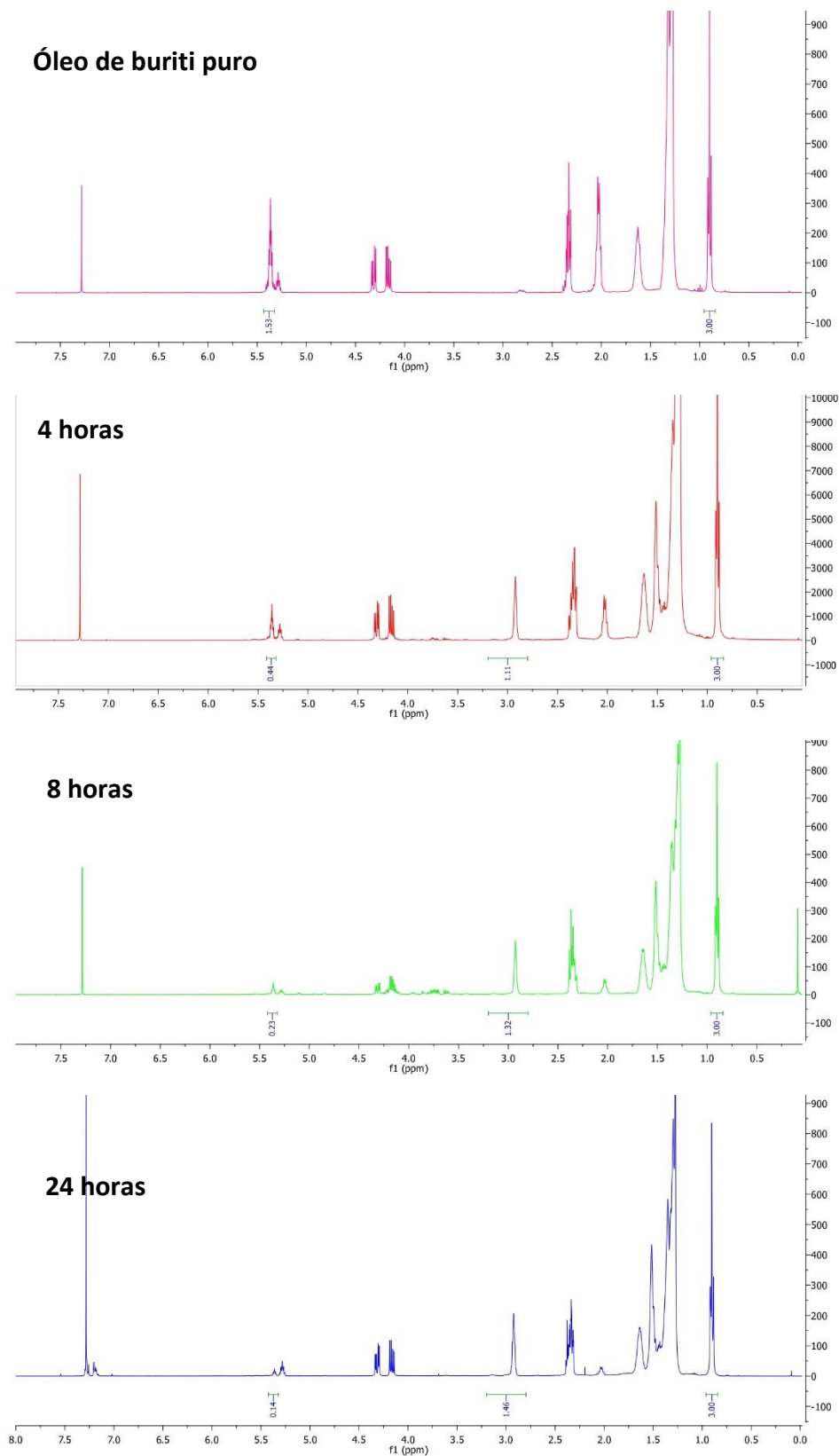
** ND=Número de ligações duplas, X_{LD} =conversão, $D_{epóxi}$ = percentual de grupos epóxi e $S_{epóxi}$ =seletividade

Acerca da epoxidação dos óleos vegetais de andiroba e buriti, o surgimento de grupos epóxido é evidenciado pelo aparecimento de sinais na região de 2,8-3,2 ppm (Saha e Kim, 2019). O óleo de andiroba atingiu conversão total já dentro de 8h, porém, para o óleo de buriti, o máximo atingido foi de 96% e no tempo total de 24 h. A diferença entre os desempenhos pode estar ligada à presença de carotenoides no óleo de buriti, que são antioxidantes e podem atuar desativando ou retardando a formação de peróxidos, os quais catalisam a formação dos anéis oxirânicos nas insaturações. Nota-se também a presença de sinais na região de 3,6-3,8 ppm, característicos de hidrogênios $CH-OH$ resultante da abertura de anel epóxido com formação de grupos hidroxila (Saha e Kim, 2019). A ocorrência dessas reações laterais também é uma razão pelo qual a seletividade não tenha atingido 100% em algumas reações.

Não foram encontrados trabalhos que descrevam especificamente a epoxidação, por métodos alcalinos ou enzimáticos, dos óleos de andiroba e buriti para fins de comparação com os resultados encontrados neste trabalho. Um sistema de

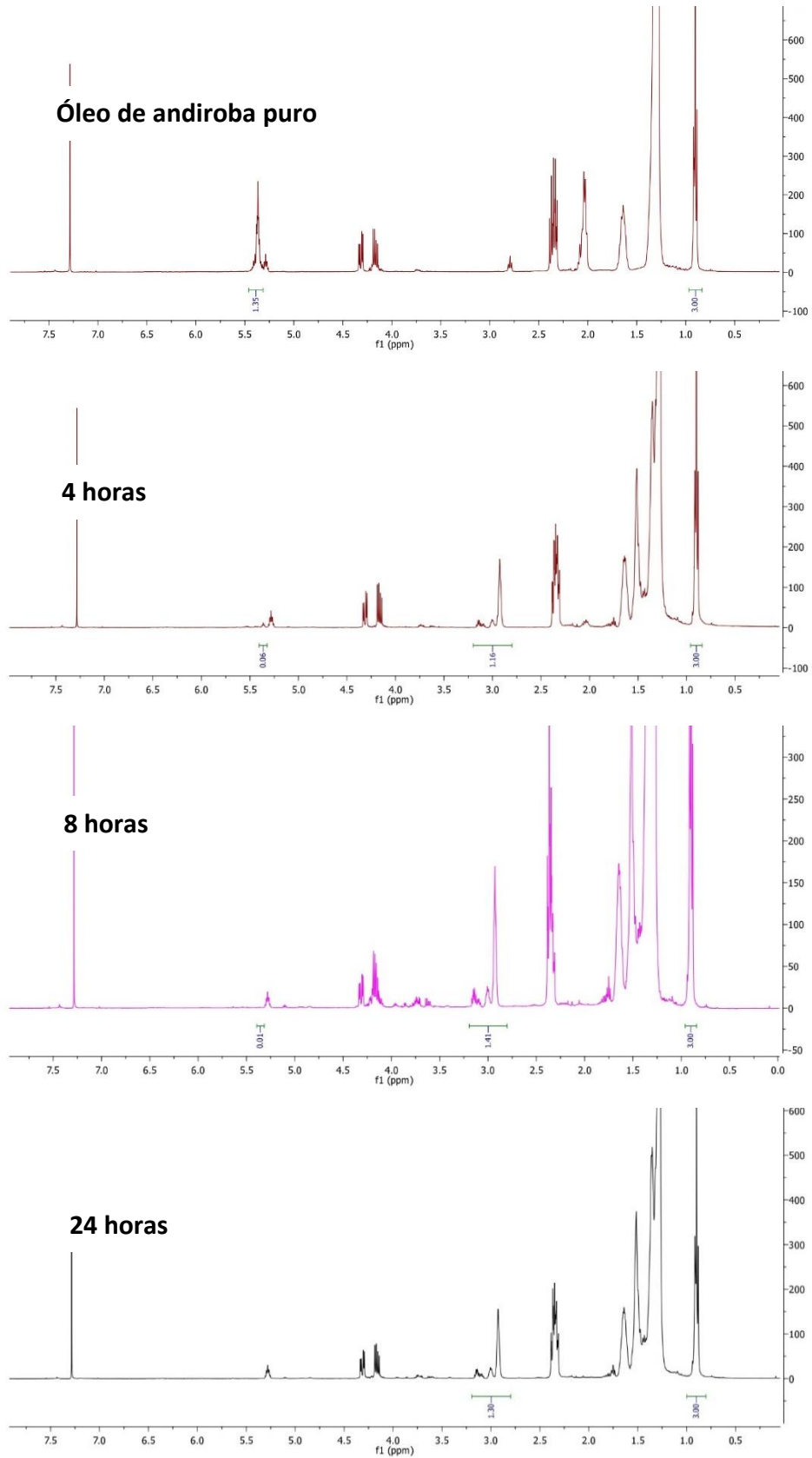
epoxidação de ésteres de óleo de andiroba baseado em ácido acético para o desenvolvimento de polióis biolubrificantes é relatado por Cavalcante et al. (2016), cujas conversões máximas estiveram em torno de 90%. Porém a estrutura original do óleo foi inicialmente quebrada para obtenção de ésteres etílicos e, portanto, uma comparação direta não pode ser estabelecida. Os valores, no geral, estiveram de acordo com os encontrados por outros trabalhos de epoxidação enzimática de óleos vegetais, como para os óleos de soja (Chen et al, 2017; Vlček e Petrović, 2006) e girassol (Liu et al, 2016), que alcançaram conversões acima de 96% e sem indícios de reação lateral de abertura de anel (alta seletividade).

Figura 44 – Espectros ^1H RMN de epóxidos de óleo de buriti obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl_3 , 400MHz)



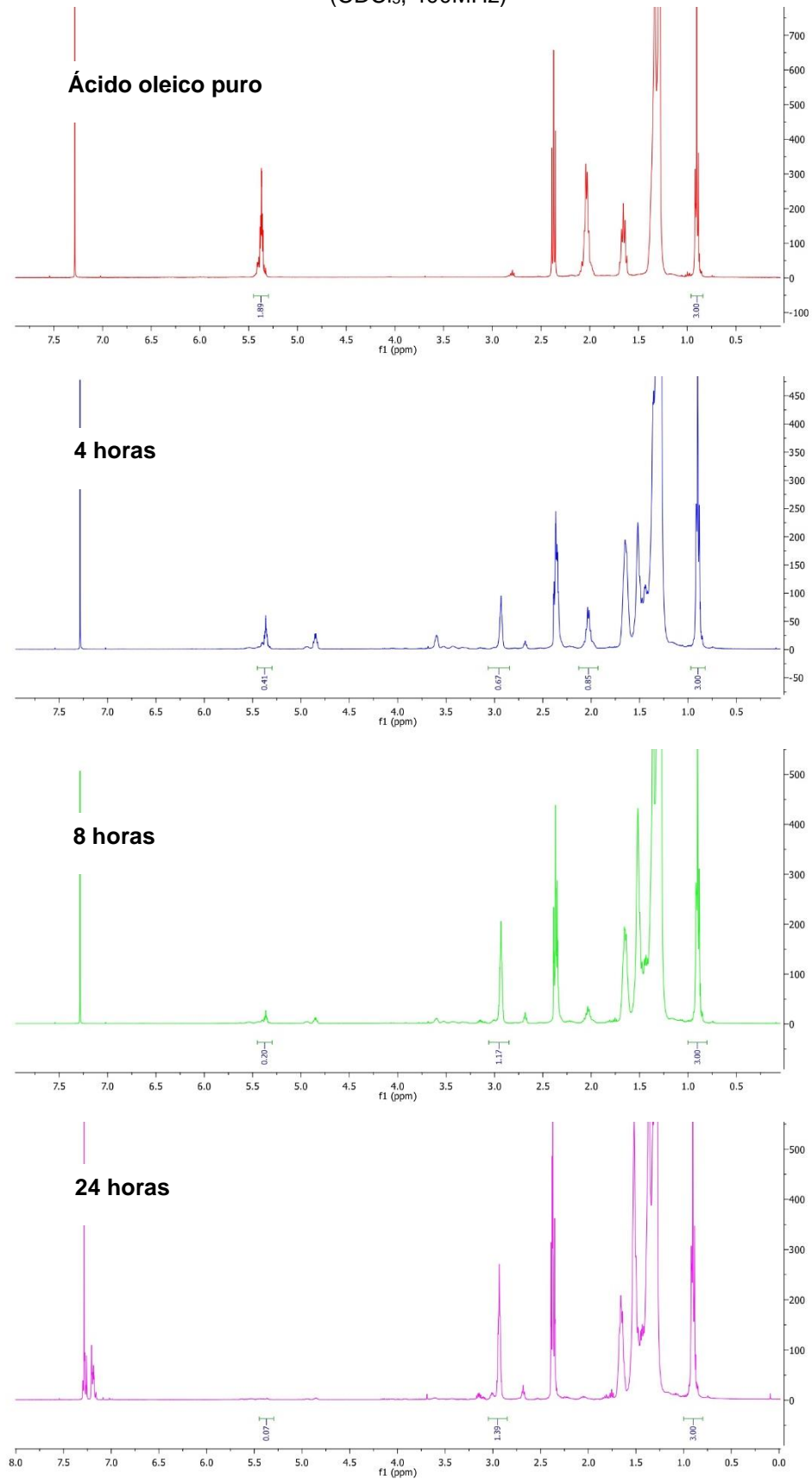
Fonte: Arquivo próprio.

Figura 45 - Espectros ^1H RMN de epóxidos de óleo de andiroba obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl_3 , 400MHz)



Fonte: Arquivo próprio.

Figura 46 - Espectros ^1H RMN de epóxidos de ácido oleico obtidos após 4, 8 e 24h de epoxidação (CDCl_3 , 400MHz)

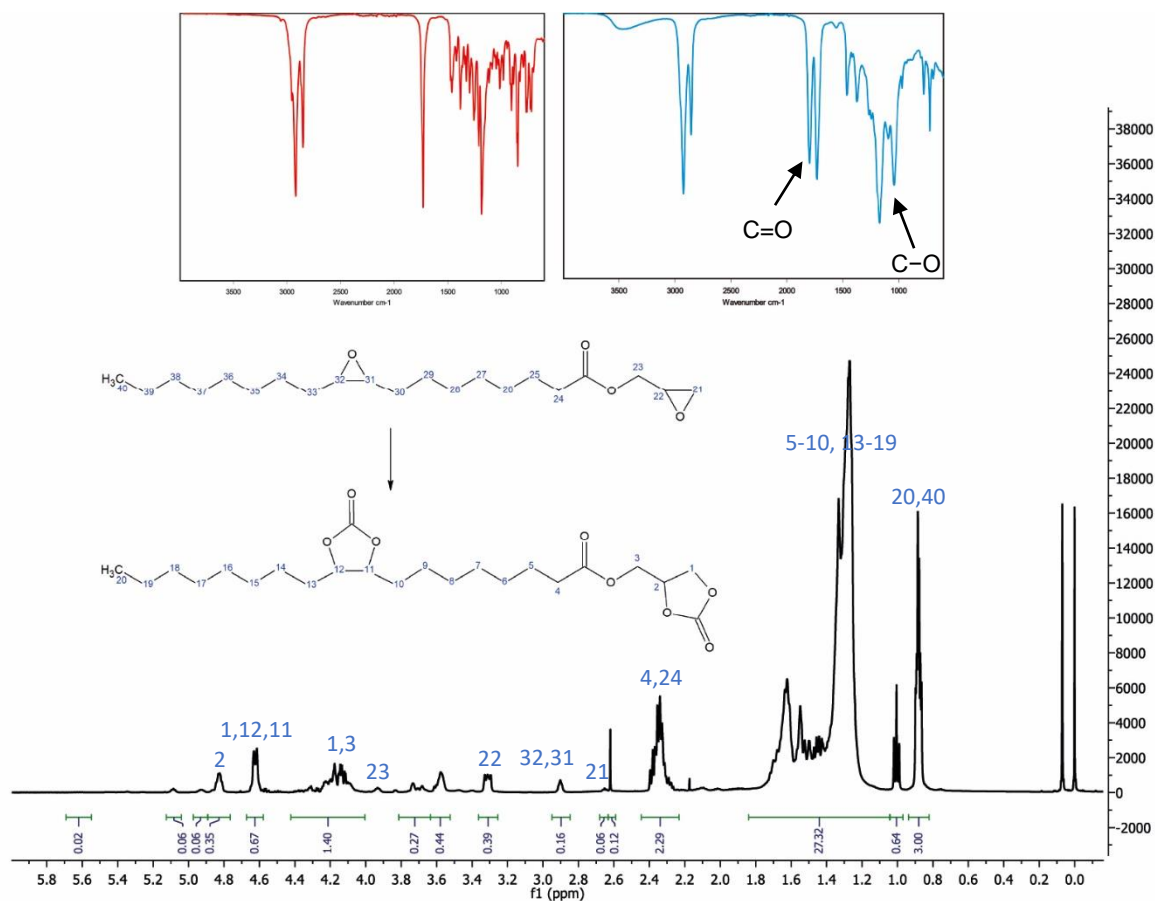


Fonte: Arquivo próprio.

5.5.2 Carbonatação de óleos vegetais

O primeiro experimento de carbonatação foi realizado no *Center for Education and Research on Macromolecules* (CERM) da Université de Liège. Foi utilizada uma combinação de TBABr, como catalisador, e 1,3-bis(2-hidroxihexafluoroisopropil)benzeno, como co-catalisador, de acordo com o método desenvolvido pelo grupo do Prof^o Christophe Detrembleur (Alves et al, 2013). A Figura 47 exibe o espectro de FTIR e ¹H RMN do carbonato de ácido oleico do primeiro lote testado.

Figura 47 – Espectro de FTIR e espectro de ¹H RMN do carbonato de ácido oleico. (CDCl₃, 400MHz)



Fonte: Arquivo próprio.

No espectro de FTIR do produto da carbonatação são observadas evidências de fixação química do CO₂, incluindo: (i) o aparecimento de bandas em 1797 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, assignadas a estiramentos de carbonila (C=O) e estiramentos de C–O do grupo carbonato cíclico, respectivamente; e (ii) a ausência de bandas de epóxido em

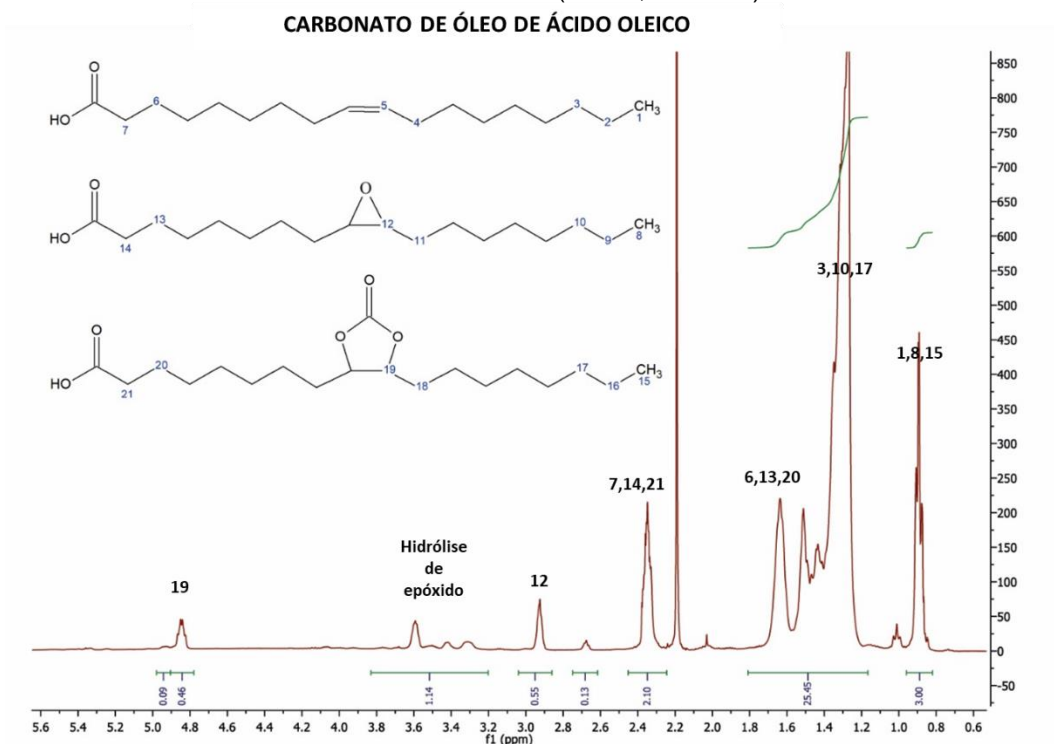
823 e 845 cm^{-1} (Doley e Dolui, 2018; Javni et al, 2008; Poussard et al, 2016). A partir do espectro de ^1H RMN também são encontradas evidências da transformação de epóxido em carbonato, indicada pela redução do sinal do epóxido em 2,65 ppm, 2,85 ppm e 2,9 ppm, e aparecimento dos sinais em 4,6 ppm, correspondente a C-H na posição α do grupo ciclocarbonato interno, e em 4,82 ppm, proveniente do carbonato formado a partir do radical glicidil (Doley e Dolui, 2018; Grignard et al, 2016a; Poussard et al, 2016; Mokhtari et al., 2019). A conversão foi estimada a partir das integrais dos sinais correspondentes ao epóxi do meio da cadeia e do glicidil. A partir da diferença das integrais dos sinais iniciais e finais, foi obtida a conversão de 98% para o glicidil e 92% para o epóxido do meio da cadeia. A menor conversão do grupo epóxido interno pode ser atribuída ao maior impedimento estérico (Alves et al, 2015). Quanto aos grupos carbonato, a integração dos sinais respectivos indica uma diferença na seletividade para esse grupo funcional. O grupo carbonato situado na extremidade da cadeia, identificado pelo sinal em 4,82 ppm (Mokhtari et al., 2019), apresenta uma seletividade de 35%, enquanto o grupo localizado no meio da cadeia possui uma seletividade de apenas 16%. Neste contexto, o resultado pode ser atribuído à maior facilidade de fixação do CO_2 na molécula da extremidade da cadeia, devido ao menor impedimento estérico.

Um novo ciclo de experimentos foi realizado empregando-se os epóxidos de ácido oleico, óleo de buriti e óleo de andiroba. As reações de carbonatação foram realizadas empregando-se o reator confeccionado em aço inox, e as condições reacionais foram 55 bar e 100 °C, utilizando-se TBABr como catalisador e ácido gálico como co-catalisador (Alves et al, 2015). A conversão da reação foi calculada com base na diferença entre os sinais de integração inicial e final do grupo epóxido, que ocorre na faixa de 2,8 - 3,2 ppm. Os resultados das integrações dos sinais são apresentados na Tabela 20 e os espectros de ^1H RMN são apresentados nas Figuras 48 e 49.

Tabela 20 – Conversão da reação de carbonatação dos epóxidos de ácido oleico, andiroba e buriti

Amostra	Integração do Epóxi (2,8 - 3,2 ppm)	Integração do carbonato (4,85 ppm)	Conversão na carbonatação (%)	Carbonatos por molécula
Epóxido de ácido oleico	1,32	-	-	-
Carbonato de ácido oleico	0,55	0,55	58	0,23
Epóxido de andiroba	3,67	-	-	-
Carbonato de óleo de andiroba	0,95	0,83	74	0,42
Epóxido de buriti	4,37	-	-	-
Carbonato de óleo de buriti	2,5	0,45	43	0,23

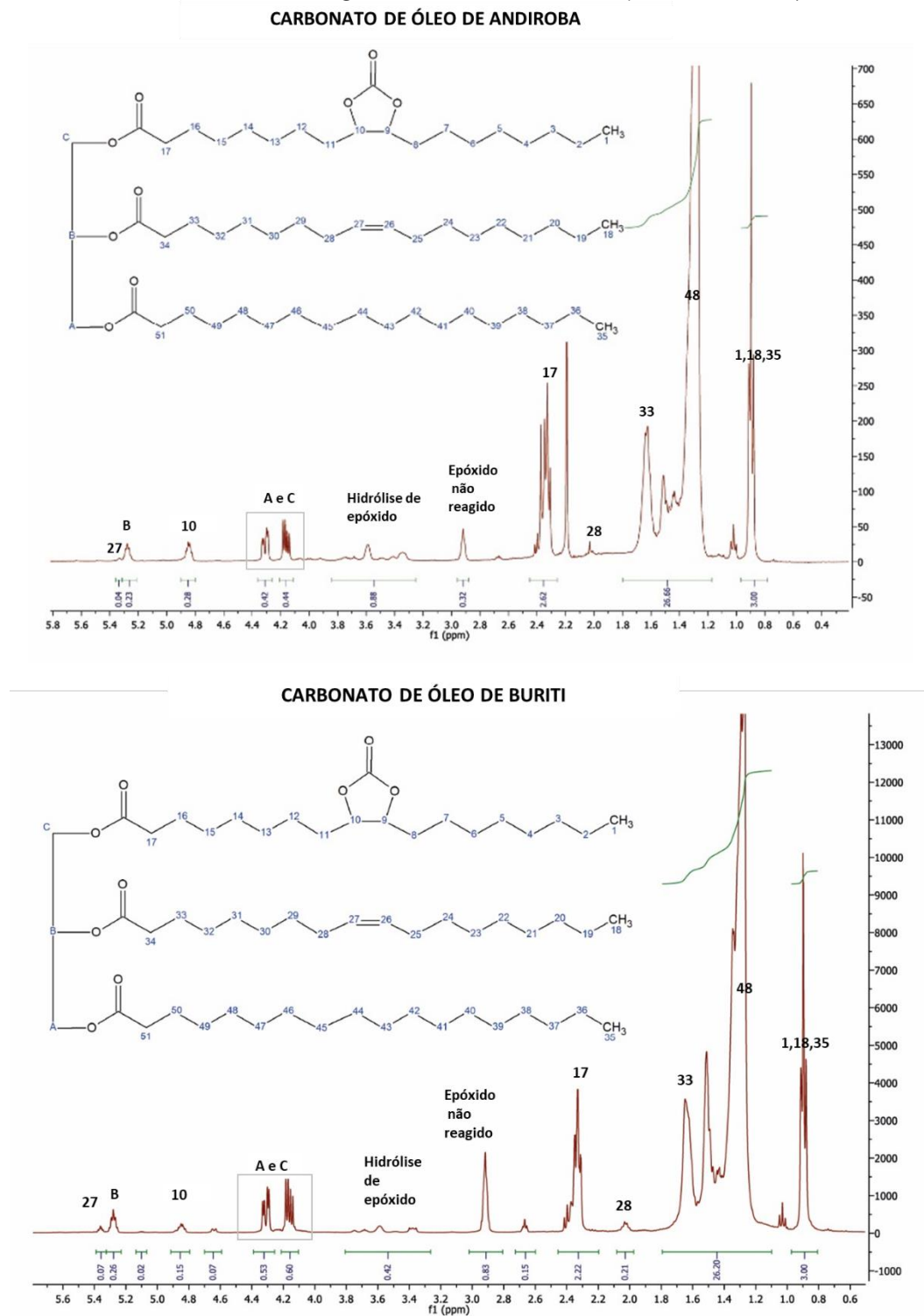
Figura 48 – Espectro de ^1H RMN de carbonato de ácido oleico obtido a 55 bar, 100°C e pelo tempo reacional total de 24h, empregando brometo de tetrabutilamônia como catalisador e ácido gálico como co-catalisador (CDCl_3 , 400MHz)



Fonte: Arquivo próprio.

No espectro apresentado na Figura 48, é possível identificar o sinal (19) em 4,85 ppm, correspondente ao grupo ciclocarbonato. A presença do sinal em 2,9 ppm, típico do grupo epóxido, sugere que a conversão não foi completa, alcançando apenas 58%. Nota-se na região de 3,2-3,6 ppm diversos sinais característicos de hidrogênios ligados ao C-OH, os quais se originam de reações indesejadas de abertura de anel.

Figura 49 – Espectros de ^1H RMN de carbonatos de óleo de andiroba e óleo de buriti obtidos a 55 bar, 100°C e pelo tempo reacional total de 24h, empregando brometo de tetrabutilamônia como catalisador e ácido gálico como co-catalisador (CDCl_3 , 400MHz)



Fonte: Arquivo próprio

A partir dos espectros apresentados na Figura 49 e dos dados contidos na Tabela 20, verifica-se que o carbonato de óleo de andiroba obteve uma conversão

superior (74%) em comparação ao carbonato de óleo de buriti (43%). Essa diferença pode ser observada também no número de carbonatos por molécula. No entanto, a razão exata da discrepância entre os produtos reacionais (carbonatos) dos dois óleos, levando em conta suas diferenças estruturais (perfis de ácidos graxos) e composicionais (componentes não lipídicos), não é clara. Uma possível explicação envolve a influência de compostos não lipídicos, como limonóides no óleo de andiroba e carotenóides no óleo de buriti, bem como outros componentes minoritários, no desempenho das reações. Na literatura é reportado que compostos fenólicos podem atuar como co-catalisadores em reações de carbonatação (Alves et al., 2019). Uma vez que ambos os óleos apresentam compostos fenólicos na mesma concentração, conforme detalhado na Seção 5.3.3, a origem da diferença pode estar relacionada à natureza específica dos compostos fenólicos presentes em cada óleo.

Os valores de conversão observados, em geral, ficaram abaixo de outros relatos na literatura (Grignard et al., 2016; Poussard et al., 2016). A baixa conversão pode ser atribuída a um problema no sistema de agitação do reator, pois foi identificada a formação de aglomerados de catalisador na mistura após o término da reação (24 h). Isso sugere que os valores reduzidos de conversão podem estar relacionados à dispersão ineficiente do sistema catalítico utilizado.

6 CONCLUSÕES

Os resultados da glicerólise dos óleos de buriti e andiroba demonstraram que o método enzimático apresenta desempenho superior ao alcalino em termos de rendimento e seletividade. Os rendimentos em MAG para a glicerólise enzimática estiveram acima de 70% para todas as condições reacionais investigadas de ambos os óleos e nas reações alcalinas o máximo esteve por volta de 58% para o óleo de buriti e em torno de 70% para o óleo de andiroba.

Através das análises de espectroscopia na região do UV-Vis foi possível caracterizar tanto os óleos vegetais, como os produtos da glicerólise enzimática e alcalina do óleo de buriti. O polioliol de andiroba não apresentou absorvância significativa na região estudada. Os perfis de absorvância mostraram que o método enzimático causa menor degradação nos carotenoides quando comparado ao alcalino, e neste último o efeito foi agravado para a maior temperatura testada (210 °C). A degradação também foi notada através da análise sensorial e visual das amostras, sendo aquelas provenientes da glicerólise alcalina com odor e cor adustas. As amostras da glicerólise enzimática apresentaram características semelhantes às do óleo de buriti puro.

Através das análises de espectrometria de massas por infusão direta foram identificados limonóides e alguns carotenoides no óleo de buriti. Após a reação, apenas alguns desses compostos foram observados, indicando que eles podem ter sido lixiviados ou degradados durante a reação.

Os polióis vegetais obtidos por glicerólise enzimática foram analisados pelo método de Folin-Ciocalteu e verificou-se concentrações semelhantes dos compostos fenólicos totais em comparação com os óleos puros, indicando uma eficiência do sistema catalítico em manter as biomoléculas ativas no substrato.

Avaliou-se a preparação de carbonatos a partir de ácido oleico e dos óleos vegetais de andiroba e buriti, com intuito de utilizá-los como monômeros para a preparação de PUs livres de isocianato. Os resultados foram bastante positivos para a etapa de epoxidação para todos os lipídeos utilizados, alcançando-se conversões acima de 93% para o ácido oleico e para ambos os óleos. Entretanto, na carbonatação as conversões obtidas alcançaram um máximo de 71% e o resultado foi atribuído principalmente a problemas de agitação da mistura reativa dentro do reator

Em suma, ambos os polióis vegetais obtidos por rota enzimática foram capazes de formar redes de PU, porém o poliol de buriti apresentou maior potencial de desenvolvimento de novos materiais ativos, como embalagens de alimentos, devido ao seu teor de carotenoides, que podem agir como antioxidantes. Novos estudos serão necessários para incrementar a resistência mecânica dos filmes de PU, de modo a tornar seu desempenho equiparável a materiais já utilizados para esse fim. Do mesmo modo, otimizações das condições reacionais (pressão, temperatura, agitação) das reações de carbonatação possibilitarão maiores conversões na obtenção de monômeros carbonatos, necessários para a obtenção de poliuretanos livres de isocianato. Ressalta-se ainda que o potencial de aplicação dos derivados de óleos vegetais preparados neste trabalho vai além do desenvolvimento de polióis para polímeros, pois o fato de esses compostos conterem biomoléculas ativas pode ser útil para o desenvolvimento de formulações emulsificantes, por exemplo, uma vez que monoglicérides de óleos vegetais são extensivamente usados em indústrias de fármacos e alimentos.

Artigo Publicado

da Silva, João Antônio Pessoa; Bönmann, Victória Castro; Kuamoto, Douglas Takeshi; Ferreira, Amanda Lopes; Petzhold, Cesar Liberato; Cardozo, Nilo Sérgio Medeiros, Glycerolysis of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) by magnesium oxide and immobilized lipase catalysis: reaction yield and carotenoids degradation, *J Am Oil Chem Soc* (2021), DOI: 10.1002/aocs.12469

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar efeito antimicrobiano dos filmes de PU de andiroba e buriti;
- Avaliar a migração de compostos antioxidantes dos filmes de PU de andiroba e buriti;
- Avaliar o uso de hexametileno diisocianato e PCL na preparação de filmes de PU dos óleos vegetais de andiroba e buriti;
- Estudo da reação de esterificação e epoxidação simultânea do ácido com glicidol;
- Estudo do uso de co-catalisadores em reações de carbonatação de óleos vegetais epoxidados;
- Avaliar a preparação de PU livres de isocianato a partir do bis-epóxido de ácido oleico;
- Avaliar a estabilidade dos carotenóides e compostos fenólicos durante a reação de carbonatação

Referências

- ABIOVE. Estatística mensal de exportação, 2019. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>. Acesso em: 05 jan. 2020.
- AGUIEIRAS, E. C. G.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; FREIRE, D. M. G. Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases. **Fuel**, v. 159, p. 52–67, 2015.
- ALBUQUERQUE, M. L. S. et al. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 16, n. 6^a, p. 1113-1117, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v16n6a/27053.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.
- ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide. **John Wiley & Sons Ltd**, England, 2003. ISBN: 047195812-3.
- ALVES, M. et al. Organocatalytic promoted coupling of carbon dioxide with epoxides: a rational investigation of the cocatalytic activity of various hydrogen bond donors. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 9, p. 4636–4643, 2015.
- ALVES, M. et al. Organocatalytic promoted coupling of carbon dioxide with epoxides: a rational investigation of the cocatalytic activity of various hydrogen bond donors. *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, p. 4636-4643, 2015.
- AMAZONAS. **Decreto n° 25.044, de 1ª de junho de 2005**. Proíbe o licenciamento do corte, transporte e comercialização de madeira das espécies de andirobeiras e copaibeiras e dá outras providências. Disponível em:<https://online.sefaz.am.gov.br/silt/Normas/Legisla%E7%E3o%20Estadual/Decreto%20Estadual/Ano%202005/Arquivo/DE_25044_05.htm>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- ARAUJO-LIMA, C. F. *et al.* Antioxidant activity and genotoxic assessment of crabwood (andiroba, *Carapa guianensis* Aublet) seed oils. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/3246719>
- ARNIZA, M. Z. et al. Synthesis of transesterified palm olein-based Polyol and rigid polyurethanes from this polyol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 2, p. 243–255, 2015.
- BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Buriti. **Embrapa Agroenergia**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/materias-primas/buriti>. Acesso em: 13 abr. 2023. Fotografia (frutos de buriti): Daniella Collares.
- BATAGLION, G. A. et al. Comprehensive characterization of lipids from Amazonian vegetable oils by mass spectrometry techniques. **Food Research International**, v. 64, p. 472–481, 2014.

BAYE, T.; BECKER, H. C.; WITZKE-EHBRECHT, S. V. *Vernonia galamensis*, a natural source of epoxy oil: Variation in fatty acid composition of seed and leaf lipids. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 2, p. 257–261, 2005.

BENZAQUEN, T. Os antioxidantes. **Food Ingredients Brasil**, v. 6, n. 6, p. 16–31, 2009.

BERGER, M.; SCHNEIDER, M. P. Enzymatic Esterification of Glycerol II. Lipase- Catalyzed Synthesis of Regioisomerically Pure 1(3)-rac-Monoacylglycerols. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 10, p. 961–965, 1992.

BJÖRKLING, F. et al. Lipase catalyzed synthesis of peroxy-carboxylic acids and lipase mediated oxidations. **Tetrahedron**, v. 48, n. 22, p. 4587–4592, 1992.

BJÖRKLING, F.; GODTFREDSSEN, S. E.; KIRK, O. Lipase-mediated formation of peroxy-carboxylic acids used in catalytic epoxidation of alkenes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 1301–1303, 1990.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, v. 177, p. 313–319, 2015.

CARGILL. What are BiOH@ polyols?. Disponível em:<
<https://www.cargill.com/bioindustrial/what-are-bioh-polyols>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

CARVALHO, P. E. R. Andiroba: Carapa guianensis. In: CARVALHO, P. E. R. Espécies arbóreas brasileiras. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Colombo: Embrapa Florestas, v. 5, p. 87-97, 2014.

CAVALCANTE, G. H. R. et al. Viscosimetric Study of Andiroba Oil-based Polyols (*Carapa Guianensis Aubl*). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 926–944, 2016.

CHARLON, M. et al. Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols. **European Polymer Journal**, v. 61, p. 197–205, 2014.

CHEIRSILP, B.; KAEWTHONG, W.; H-KITTIKUN, A. Kinetic study of glycerolysis of palm olein for monoacylglycerol production by immobilized lipase. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, n. 1, p. 71–80, 2007.

CHEN, J. et al. Enzymatic epoxidation of soybean oil in the presence of perbutyric acid. **Chemical Papers**, v. 71, n. 11, p. 2139–2144, 2017.

CHEN, J. et al. Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid. **Green Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 2436–2447, 2019.

CHIONO, V. et al. Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering. **Interface Focus**, v. 4, n. 1, 2014.

CHRISTENSEN, F. et al. Survey of certain isocyanates (MDI and TDI) Title: Survey of certain isocyanates (MDI and TDI): Part of the LOUS-review Authors. **The Danish Environmental Protection Agency**. Environmental Project n° 1537, 2014. ISBN: 978879302691-9.

CHRISTY, S. et al. Recent progress in the synthesis and applications of glycerol carbonate. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 14, p. 99–107, 2018.

COELHO, A.A. Aspectos mercadológicos do óleo de andiroba no município de Santarém, Pará. **Revista Terceira Margem Amazônia**, v. 3, n. 11, p. [páginas não especificadas], 2018. DOI: <https://doi.org/10.36882/2525-4812.2018v3i11p%25p>.

CONAB. Proposta de Preços Mínimos / Companhia Nacional de Abastecimento. v. II, 2016.

CORMA, A. et al. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*, v. 234, n. 2, p. 340–347, 2005.

CORNILLE, A. et al. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 87, p. 535–552, 2017a.

CORNILLE, A. et al. A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 592–604, 2017b.

CRODA. Priplast. Disponível em: <<https://www.crodasmartmaterials.com/en-gb/brands/priplast#:~:text=Croda's Priplast is a range, excellent water repellency and hydrolytic>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

CUMMING, H.; MARSHALL, S. N. Lipase-catalysed synthesis of mono- and diacyl esters of glyceryl caffeate in propylene carbonate and their antioxidant properties in tuna oil. **Journal of Biotechnology**, v. 325, p. 217–225, 2021.

DA SILVA, J. A. P.; CARDOZO, N. S. M.; PETZHOLD, C. L. Enzymatic synthesis of andiroba oil-based polyol for the production of flexible polyurethane foams. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 55–63, 2018.

DA SILVA, M. M. et al. Thermal and ultraviolet–visible light stability kinetics of co-nanoencapsulated carotenoids. **Food and Bioproducts Processing**, v. 105, p. 86–94, 2017.

DA SILVA, V. C. F.; CONTESINI, F. J.; CARVALHO, P. D. O. Characterization and catalytic activity of free and immobilized lipase from *Aspergillus niger*. A

comparative study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 8, p. 1468–1474, 2008.

DAMSTRUP, M. L. et al. Process Development of Continuous Glycerolysis in an Immobilized Enzyme-Packed Reactor for Industrial Monoacylglycerol Production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 7786–7792, 2007.

DAMSTRUP, M. L. et al. Solvent optimization for efficient enzymatic monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 8, p. 559–564, 2005.

DAS, B. et al. Sunflower oil-based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 396–404, 2013.

DAS, S. et al. Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. **Materials Express**, v. 5, n. 5, p. 377–389, 2015.

DATTA, J.; WŁOCH, M. Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure–properties relationship and from an environmental point of view. **Polymer Bulletin**, v. 73, p. 1459–1496, 2016.

DE MENDONÇA, F. A. C. et al. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. **Fitoterapia**, v. 76, n. 7–8, p. 629–636, 2005.

DE MORAIS, W. G. et al. Optimization of the production and characterization of lipase from *Candida rugosa* and *Geotrichum candidum* in soybean molasses by submerged fermentation. **Protein Expression and Purification**, v. 123, p. 26–34, 2016.

DOLEY, S.; DOLUI, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil-based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. **European Polymer Journal**, v. 102, p. 161–168, 2018.

DOS SANTOS, A. S. M. et al. Óleo de buriti: da floresta para a indústria de cosméticos. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 12, n. 01, p. 50–57, 2018. <http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/512>.

DOSSIN, T. F. et al. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 136–148, 2006.

DOSSO, L. A.; LUGGREN, P. J.; DI COSIMO, J. I. Synthesis of Edible Vegetable Oils Enriched with Healthy 1,3-Diglycerides Using Crude Glycerol and Homogeneous/Heterogeneous Catalysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 5, p. 551–561, 2020.

DUAN, Z. Q.; DU, W.; LIU, D. H. Novozym 435-catalyzed 1,3-diacylglycerol preparation via esterification in t-butanol system. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 12, p. 1923–1927, 2010.

EPA. Significant New Use Rules: Toluene Diisocyanates and Related Compounds. **Environmental Protection Agency**, 2015. Disponível em: <<https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPPT-2011-0976-0001>>. Acesso em: 03 jan. 2022.

European Chemicals Agency (ECHA). ANNEX XV Restriction Report: Proposal for a Restriction. Federal Institute for Occupational Safety and Health, v. 1, p. 1–49, Helsinki, 2017.

EVANGELISTA, R. L. et al. *Euphorbia lagascae* seed oil obtained by pre-pressing and solvent extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 180, 2022.

FDA. Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Opinion: Glycerin and Glycerides. Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/SCOGS/ucm260418.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2017.

FERRAZ, I. D. K. Andirobinha *Carapa procera* D.C. Rede de Sementes da amazônia, n. 2, 2004.

FERRAZ, I. D. K.; CAMARGO, J. L. C.; SAMPAIO, P. T. B. Manual de sementes da Amazônia. Manual de Sementes da Amazônia, fascículo 1, p. 1–8, Manaus, 2003. ISBN: 859035722-8.

FERRETTI, C. A. et al. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid–base catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 3, p. 346–354, 2010.

FERRETTI, C. A. et al. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 322–331, 2012.

FERRETTI, C. A.; SPOTTI, M. L.; DI COSIMO, J. I. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 302, p. 233–241, 2018.

FIAMETTI, K. G. et al. Kinetics of ultrasound-assisted lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in solvent-free system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 440–451, 2012.

FIEDOR, J.; BURDA, K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. **Nutrients**, v. 6, n. 2, p. 466–488, 2014.

FRANÇA, L. F. DE et al. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 3, p. 247–256, 1999.

FREGOLENTE, P. B. L. et al. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539–1543, 2009.

FREITAS, L. et al. Monoglicerídeos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1514–1521, 2008.

GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R.; LAROCK, R. C. Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. **Polymer**, v. 55, n. 4, p. 1004–1011, 2014.

GAYMANS, R. J. Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 713–748, 2011.

GŁOWIŃSKA, E.; KASPRZYK, P.; DATTA, J. Segmented bio-based polyurethane composites containing powdered cellulose obtained from novel bio-based diisocyanate mixtures. **Wood Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 1673–1691, 2021.

GOGOI, S.; BARUA, S.; KARAK, N. Biodegradable and thermostable synthetic hyperbranched poly(urethane-urea)s as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 9, p. 1418–1427, 2014.

GRIGNARD, B. et al. CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: From bio- and CO₂-sourced monomers to potentially thermal insulating materials. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 2206–2215, 2016.

HAIGH, K. F. et al. Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 713–719, 2014.

HAMMOND, E. W. Vegetable Oils | Types and Properties. In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Elsevier, 2003. p. 5899–5904.

HE, X. et al. Lipase-catalyzed synthesis, properties characterization, and application of bio-based dimer acid cyclocarbonate. **Polymers**, v. 10, n. 3, 2018.

Hobuss, C. B. et al. Synthesis and characterization of monoacylglycerols through glycerolysis of ethyl esters derived from linseed oil by green processes, **RSC Advances**, v 10, p. 2327–2336, 2020.

HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Fatty Acid-Derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: Synthesis, polymerization, and characterization. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 4, p. 884–891, 2009.

HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Novel long chain unsaturated diisocyanate from fatty acid: Synthesis, characterization, and application in bio-based polyurethane. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 15, p. 3302–3310, 2010.

IBGE. Produção da extração vegetal e silvicultura. Rio de Janeiro, v. 31, p.1-54, 2016. ISSN 01038435.

IBGE. Produção da extração vegetal e silvicultura. Rio de Janeiro, v. 30, p.1-48, 2015. ISSN 01038435.

IBGE. Produção da extração vegetal e silvicultura. Rio de Janeiro, v. 29, p.1-56, 2014. ISSN 01038435.

IBGE. Produção da extração vegetal e silvicultura. Rio de Janeiro, v. 28, p.1-69, 2013. ISSN 01038435.

IONESCU, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shropshire, **Rapra Technology Limited**, 2005. ISBN: 978184735035-0

IONESCU, M. et al. Functionalized vegetable oils as precursors for polymers by thiol-ene reaction. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 439–448, 2015.

JAVNI, I.; HONG, D. P.; PETROVIĆ, Z. S. Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 6, p. 3867–3875, 2008.

JIRASATID, S.; CHAIKHAM, P.; NOPHARATANA, M. Thermal degradation kinetics of total carotenoids and antioxidant activity in banana-pumpkin puree using Arrhenius, Eyring-Polanyi and Ball models. **International Food Research Journal**, v. 25, n. 5, p. 1912–1919, 2018.

JOKAR, M.; ABDUL RAHMAN, R.; IBRAHIM, N.A.; ABDULLAH, L.C. TAN, C.P. Melt Production and Antimicrobial Efficiency of Low-Density Polyethylene (LDPE)-Silver Nanocomposite Film. **Food Bioprocess Technol.** v. 5, N. (2), p. 719–728.

JOSEPH, B.; RAMTEKE, P. W.; THOMAS, G. Cold active microbial lipases: Some hot issues and recent developments. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 5, p. 457–470, 2008.

JOSHI, R.; SHARMA, R.; KUILA, A. Lipase production from *Fusarium incarnatum* KU377454 and its immobilization using Fe₃O₄ NPs for application in waste cooking oil degradation. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 134–140, 2019.

KAMAL, Z. et al. Lipase in aqueous-polar organic solvents: Activity, structure, and stability. **Protein Science**, v. 22, n. 7, p.904-915, 2013.

KAMAL, Z. et al. Lipase in aqueous-polar organic solvents: Activity, structure, and stability. *Protein Science*, v. 22, n. 7, p. 904-915, 2013.

KAPOOR, M.; GUPTA, M. N. Lipase promiscuity and its biochemical applications. *Process Biochemistry*, v. 47, n. 4, p. 555–569, 2012.

KONG, X.; LIU, G.; CURTIS, J. M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 12, p. 2097–2106, 2012.

KOOLEN, H. H. F. et al. Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by UPLC-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 467–473, 2013.

KRÜGER, R. L. et al. Improvement of mono and diacylglycerol production via enzymatic glycerolysis in tert-butanol system. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 8, p. 921–927, 2010.

KUMARI, A. et al. Biotechnology for Biofuels Enzymatic transesterification of Jatropha oil. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, p. 1–7, 2009.

LERIN, L. et al. Successive cycles of utilization of novozym 435 in three different reaction systems. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 02, p. 181–188, 2011.

LI, W.; DU, W.; LIU, D. Rhizopus oryzae IFO 4697 whole cell catalyzed methanolysis of crude and acidified rapeseed oils for biodiesel production in tert-butanol system. *Process Biochemistry*, v. 42, n. 11, p. 1481–1485, 2007.

LIMA, A. W. O.; ANGNES, L. Biocatalysis in aquo-restricted media: Fundamentals and applications in analytical chemistry. **Quimica Nova**, v. 22, n. 2, p. 229–245, 1999.

LIRA, G. B. et al. Extraction processes and industrial uses of andiroba and açai oils: a review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, p. e229101220227, 2021. <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/20227>.

LIU, W. et al. Revisiting the enzymatic epoxidation of vegetable oils by per fatty acid: perbutyric acid effect on the oil with low acid value. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 11, p. 1479–1486, 2016.

LOPES, E. J. C.; RIBEIRO, A. P. C.; MARTINS, L. M. D. R. S. New Trends in the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 479, 2020.

Lubrizol Life Science. Pellethane® 5863-85A-R1 TPU. Technical Data Sheets (2020). Disponível em: <<https://www.lubrizol.com/Health/Medical/Polymers/Pellethane-TPU>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

LUNA, C. et al. Production of a biodiesel-like biofuel without glycerol generation, by using Novozym 435, an immobilized *Candida antarctica* lipase. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 1, n. 1, p. 11, 2014.

MAMTANI, K. et al. Glycerolysis of free fatty acids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110501, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110501>.

MARCELINO, G. et al. Characterization of buriti (*Mauritia flexuosa*) Pulp Oil and the effect of Its Supplementation in an In Vivo Experimental Model. **Nutrients**, v. 14, n. 2547, p. 1–22, 2022.

MARCOVICH, N. E. et al. Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 88–96, 2017.

MASHHADI, F.; HABIBI, A.; VARMIRA, K. Enzymatic production of green epoxides from fatty acids present in soapstock in a microchannel bioreactor. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 324–334, 2018.

MAZUREK-BUDZYŃSKA, M. M. et al. Bis(cyclic carbonate) based on D-annitol, D-sorbitol and di(trimethylolpropane) in the synthesis of non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 799–811, 2016.

MCGUIRE, T. M. et al. Synthesis of 5- to 8-membered cyclic carbonates from diols and CO₂: a one-step, atmospheric pressure and ambient temperature procedure. **Journal of CO₂ utilization**, v. 27, p. 283–288, 2018.

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. **Acta amazonica**, v. 37, n. 3, p. 353–364, 2007.

MIKOCZY, Z. et al. Cancer incidence and mortality of isocyanate exposed workers from the Swedish polyurethane foam industry: updated findings 1959-98. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 61, n. 5, p. 432–437, 2004.

Mokhtari, C. et al., Reactive jojoba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes. **European Polymer Journal**, v 113, p. 18–28, 2019.

MONTEAVARO, L. L. et al. Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 5, p. 365–371, 2005.

MORALES-CERRADA, R.; TAVERNIER, R.; CAILLOL, S. Fully bio-based thermosetting polyurethanes from bio-based polyols and isocyanates. **Polymers**, v. 13, n. 8, 2021.

MURTA, M. M. et al. Preparação de compósitos fotoprotetores e fotoluminescentes a partir da dopagem de poliestireno e Poli(metacrilato de metila) com óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.). Depositante: Fundação Universidade de Brasília. BR PI 0403407-4 A2. Depósito: 12 ago. Publicação: 02 mai. 2006.

NANTKO, K. US3332898A - Alkyd resins prepared from monoglycerides of olefinically unsaturated monocarboxylic acids and glycidyl esters of saturated aliphatic monocarboxylic acids and process for the production of same. Depositante: Shell USA Inc. US3332898A. Depósito: 09 nov. 1961. Publicação:

25 jul. 1967. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US3332898A/en>>. Acesso em: 9 jun. 2022.

NOVOZYMES. Immobilized lipase enzymes. Disponível em:

<<http://www.novozymes.com/en/solutions/pharmaceuticals/biocatalysis/immobilized-lipase-enzymes>>. Acesso em: 11 mar. 2017.

NYARI, N. L. D. et al. In situ immobilization of *Candida antarctica* B lipase in polyurethane foam support. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 124, p. 52–61, 2016.

OJHA, Umapasana; KULKARNI, Pallavi; FAUST, Rudolf. Syntheses and characterization of novel biostable polyisobutylene based thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3448-3457, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.025>.

ONG, H. R. et al. Glycerolysis of palm oil using copper oxide nanoparticles combined with homogeneous base catalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 8704–8709, 2016.

ONKER, M. I. T. O. J. Determining octanol - water partition coefficients for extremely hydrophobic chemicals by combining “slow stirring” and solid-phase microextraction. **Environ Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1371–1377, 2016.

ORELLANA-COCA, C. et al. Chemo-enzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 12, p. 864–870, 2005.

ORELLANA-COCA, C. et al. Lipase mediated simultaneous esterification and epoxidation of oleic acid for the production of alkylepoxystearates. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 44, n. 3–4, p. 133–137, 2007.

ORTIZ, C. et al. Novozym 435: The “perfect” lipase immobilized biocatalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 10, p.2380-2420, 2019.

PALACIOS, D. et al. Lipase-catalyzed glycerolysis of anchovy oil in a solvent-free system: Simultaneous optimization of monoacylglycerol synthesis and end-product oxidative stability. **Food Chemistry**, v. 271, n. October 2017, p. 372–379, 2019.

PENIDO, C. et al. Antiinflammatory effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on zymosan-induced arthritis in mice. **Inflammation Research**, v. 55, n. 11, p. 457–464, 2006a.

PENIDO, C. et al. Inhibition of allergen-induced eosinophil recruitment by natural tetranortriterpenoids is mediated by the suppression of IL-5, CCL11/eotaxin and NFκB activation. **International Immunopharmacology**, v. 6, n. 2, p. 109–121, 2006b.

PETROVIĆ, Z. S. et al. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - Kinetics and side reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 5, p. 293–299, 2002.

PHAM, N.T. Characterization of Low-Density Polyethylene and LDPE-Based/Ethylene-Vinyl Acetate with Medium Content of Vinyl Acetate. **Polymers**, v. 13, n. 14, 2021.

PHIMSEN, S. et al. Epoxidation of methyl oleate in a TiO₂ coated-wall capillary microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 594–599, 15 abr. 2017.

PINTO, S. C. et al. Hybrid structures made of polyurethane/graphene nanocomposite foams embedded within aluminum open-cell foam. **Metals**, v. 10, n. 6, p. 1–15, 2020.

POLETTI, M. Modificação química do óleo de soja com anidrido maleico: uma alternativa sustentável para o óleo após a fritura. **Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology**, v. 6, n. 1, p. 38–43, 2020.

POUSSARD, L. et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. **Macromolecules**, v. 49, n. 6, p. 2162–2171, 2016.

PRONK, A. Isocyanate exposure and respiratory health effects in the spray painting industry. 2007. Tese (Doutorado em Análise de Risco de Alimentos e Produtos Químicos), Utrecht, Utrecht University. ISBN: 978903934646-4.

RIBEIRO, B. D. Aplicação de Tecnologia Enzimática na Obtenção de β -Caroteno a partir de Óleo de Buriti (*Mauritia vinifera*). Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola De Química da Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RIBEIRO, B. D.; COELHO, M. A. Z.; BARRETO, D. W. Production of concentrated natural beta-carotene from buriti (*Mauritia vinifera*) oil by enzymatic hydrolysis. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 141–147, 2012.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A guide to analysis in carotenoid. Washington: OMNI Research, 2001. ISBN: 157881072-8

ROGULSKA, M.; MACIEJEWSKA, M.; OLSZEWSKA, E. New thermoplastic poly(carbonate-urethane)s based on diphenylethane derivative chain extender: The effect of diisocyanate structure on some properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 2, p. 1049–1068, 2020.

ROMA, G. C. et al. Effects of andiroba (*Carapa guianensis*) oil in ticks: ultrastructural analysis of the synganglion of *Rhipicephalus sanguineus* (Latreille, 1806) (Acari: Ixodidae). **Acta Tropica**, v. 141, p. 7–15, 2015.

ROSSET, I. G. et al. Enzymatic Esterification of Oleic Acid with Aliphatic Alcohols for the Biodiesel Production by *Candida antarctica* Lipase. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 9, p. 863–872, 2013.

RÜSCH, M.; WARWEL, S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 9, n. 2, p. 125–132, 1999.

Saha, P.; Kim, B.S. Preparation, characterization, and antioxidant activity of β -carotene impregnated polyurethane based on epoxidized soybean oil and malic acid. **Journal of Polymers and the Environment**, v 27, p. 2001–2016, 2019.

SALANTI, A. et al. Utilization of cyclocarbonated lignin as a bio-based cross-linker for the preparation of poly(hydroxy urethane)s. **RSC Advances**, v. 7, n. 40, p. 25054–25065, 2017.

SAMPAIO, M. B. Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza - ISPN, 2011. ISBN: 978856328807-3.

SAMPAIO, M. B.; CARRAZZA, L. R. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (*Mauritia flexuosa*). Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

SANTIS-NAVARRO, A. et al. Production of lipases by solid state fermentation using vegetable oil-refining wastes. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10080–10084, 2011.

SANTOS, R. C. V. et al. Antimicrobial activity of Amazonian oils against *Paenibacillus species*. **Journal of Invertebrate Pathology**, v. 109, n. 3, p. 265–268, 2012.

SAWPAN, M. A. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 8, 2018.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 6–13, 2010.

Schnorbus, P. BASF launches new bio-based Polyol for VOC free* 2K PU applications. **News release**, 2015. Disponível em: <<https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2015/08/p-15-324.html>>. Acesso em: 12 dez. 2022. Dispersions & Pigments Division.

SEPTEVANI, A. A. et al. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 16–26, 2015.

SHARMA, A.; DALAI, A. K.; CHAURASIA, S. P. Thermodynamic study of hydrolysis and esterification reactions with immobilized lipases. **European International Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 128–136, 2015.

SHARMIN, E. et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 215–229, 2015.

SMITS, A.; BROUWER, E. Advancing Adhesives: Bio-Based Polyols for High-Performance Polyurethane Adhesives. **ASI Adhesives & Sealants Industry**. Disponível em: <<https://www.adhesivesmag.com/articles/92864-advancing-adhesives-bio-based-polyols-for-high-performance-polyurethane-adhesives>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

SOLAESA, Á. G. et al. Kinetic study and kinetic parameters of lipase-catalyzed glycerolysis of sardine oil in a homogeneous medium. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 596–606, 2016a.

SOLAESA, Á. G. et al. Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 960–967, 2016b.

SONNENSCHNEIN, M. F. Polyurethanes: Science, technology, markets, and trends. The Dow Chemical Company. Midland: Wiley, 2015. ISBN: 978111873783-5

SOUCEK, M. D.; SALATA, R. R. Alkyd Resin Synthesis. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 12–17. ISBN: 978364229647-5

SREELATHA, B. et al. Culture conditions for the production of thermostable lipase by *Thermomyces lanuginosus*. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 6, n. 1, p. 87–95, 2017.

STOLL, L. et al. Carotenoids extracts as natural colorants in poly(lactic acid) films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, 2018.

SZYCHER, M. Handbook of polyurethanes. 2ed. New York: CRC Press, 2017.

TAMAMI, B.; SOHN, S.; WILKES, G. L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 883–891, 2004.

TÁTRAALJAI, D. et al. Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 33–40, 2014.

TEIXEIRA, L. DE O. et al. Extraction and characterization of andiroba (*Carapa guianensis*) oil and its effects on ectonucleotidases of blood serum of rats. **Instituto de Genética e Bioquímica da Universidade Federal de Uberlândia**, Patos de Minas, 2017.

THÉBAULT, M. et al. Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 513–526, 2015.

TOMITA, H.; SANDA, F.; ENDO, T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 23, p. 4091–4100, 2001.

TÖRNVALL, U. et al. Stability of immobilized *Candida antarctica* lipase B during chemo-enzymatic epoxidation of fatty acids. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 3, p. 447–451, fev. 2007.

TUPIGUARANI, Dicionário Ilustrado. Buriti. Disponível em: <<https://www.dicionariotupiguarani.com.br/dicionario/buriti/>>. Acesso em: 08 dez. 2019.

UENOJO, M.; MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 616–622, 2007.

UGARTE, L. et al. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 545–551, 2015.

UTAMI, T. S. et al. Production of dry extract extracellular lipase from *Aspergillus Niger* by solid state fermentation method to catalyze biodiesel synthesis. **Energy Procedia**, v. 46, p.41-46, 2017. 4th International Conference on Energy and Environment Research, ICEER 2017, 17-20 July 2017, Porto, Portugal.

UTECH. Huntsman launches bio-polyol for PU industry. **Urethanes Technology International**, 2010. Disponível em: <<https://www.utech-polyurethane.com/news/huntsman-launches-bio-polyol-for-pu-industry>>. Acesso em: 12 dez. 2022.

VALÉRIO, A. et al. Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in surfactant system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8350–8356, 2009.

VAN VELTHOVEN, J. L. J. et al. Poly(hydroxy urethane)s based on renewable diglycerol dicarbonate. **European Polymer Journal**, v. 70, p. 125–135, 2015.

VILAR, W. Química e tecnologia de poliuretanos. 3ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <<https://poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 18 set. 2017.

VLČEK, T.; PETROVIĆ, Z. S. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 3, p. 247–252, 2006.

VOLL, F. et al. Kinetic modeling of lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 56, n. 3, p. 107–115, 2011.

WAI, P. T. et al. Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. **RSC Advances**, v. 9, p. 38119–38136, 2019.

WANG, S. et al. Enzyme Stability and Activity in Non-Aqueous Reaction Systems: A Mini Review. **Catalysts**, v. 6, n. 2, p. 32, 2016.

WARWEL, S.; RÜSCH GEN. KLAAS, M. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids. **Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic**, v. 1, n. 1, p. 29–35, 1995.

YANG, T. et al. Enzymatic Production of Monoacylglycerols Containing Polyunsaturated Fatty Acids through an Efficient Glycerolysis System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1475–1481, 2005.

ZHONG, N. et al. An Efficient Binary Solvent Mixture for Monoacylglycerol Synthesis by Enzymatic Glycerolysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 8, p. 783–789, 2009.

ZHU, L. et al. Effects of organic solvent and crystal water on γ -chymotrypsin in acetonitrile media: observations from molecular dynamics simulation and DFT calculation. **The journal of physical chemistry B**, v. 116, n. 10, p. 3292–3304, 2012.

ZHU, L. et al. Effects of organic solvent and crystal water on γ -chymotrypsin in acetonitrile media: observations from molecular dynamics simulation and DFT calculation. **The journal of physical chemistry. B**, v. 116, n. 10, p. 3292–3304, 2012.