

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química

**Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas
Alquídicos - Utilização do Modelo Óleo de Linhaça**


Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul para Obtenção do Título de Mestre em Química

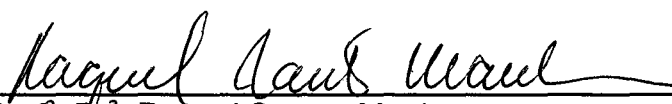
O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1993 e agosto de 1996 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Laboratório Analítico de Tintas Renner S.A., sob orientação da Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza e co-orientação do Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro, inteiramente pelo autor salvo agradecimentos que apareçam no texto e foi julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:



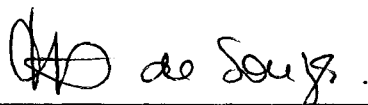
Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ao Mario,
por seu amor e bondade.

*“Cada vez que me miras
cada sensación
se proyecta la vida...”*

Fito Paez

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Nildo e Lila pelo amor, dedicação e por terem me ensinado o valor do trabalho.

À professora Michèle Oberson de Souza pela compreensão, dedicação e amizade durante a realização deste estudo.

Aos professores Roberto Fernando de Souza e Adriano Lisboa Monteiro pelas discussões e encorajamento.

Ao professor Jairton Dupont pela dedicação e constante disponibilidade em colaborar.

Aos professores Nilson Romeu Marcilo, João Henrique Zimnoch dos Santos e Raquel Santos Mauler pela participação na banca examinadora.

As minhas irmãs Silvana, Sílvia e Sinara por termos crescido juntas e, apesar da “distância”, nos mantido unidas.

Ao Paulo Gabriel, Sílvia Gabriela e Rodrigo por representarem o amor e a esperança na renovação constante da vida.

À família Meneghetti pela calorosa acolhida. Tenham certeza de que os considero como pais e irmãos.

Ao amigo Carlos Rodolfo Wolf pela compreensão, paciência e encorajamento no decorrer desta etapa.

Ao Alfredo Juan Capovilla e Denise Martinez Souza por terem estado comigo e colaborado significativamente para a realização deste trabalho.

A todos os colegas do mestrado pela receptividade e colaboração.

Aos colegas Fabiano Kauer Zinn, Nelson Cardoso da Silva e Carlos Fabiano Garss pela inestimável participação na parte experimental.

Às amigas Izabel Cristina Riegel Giugno e Ione Teresinha de Souza pela compreensão, amizade e carinho.

À minha querida professora Elenita Ribas Gonçalves pelo carinho maternal e por “torcer” muito por mim.

A todos meus professores de Graduação em Química da ULBRA pelo profissionalismo e amizade.

Aos amigos do LDAP pelo constante apoio e companherismo.

A todos os colegas de Tintas Renner que de uma maneira ou outra colaboraram para a realização deste trabalho.

A Tintas Renner S.A. pelo apoio financeiro.

A todas aquelas pessoas que estiveram ao meu lado disponibilizando seu apoio, amizade e compreensão e que desta forma colaboraram muito para a concretização desse trabalho.

Dedico esta tese , citando palavras do professor Ático Inácio Chassot, a todos alunos e alunas que são muito mais trabalhadores e trabalhadoras que estudam do que estudantes que trabalham.

RESUMO

As resinas alquídicas são amplamente empregadas na indústria de tintas. Estas resinas formam, através de um processo de polimerização oxidativa, películas protetoras. A polimerização oxidativa é uma sequência de reações complexas envolvendo a porção insaturada da cadeia existente neste tipo resina e o oxigênio do ar, podendo ser dividida em duas etapas: uma etapa de oxidação e uma de polimerização. Este processo pode ser catalisado por uma grande variedade de espécies metálicas (Co, Mn, Zn, Pb, Ca, Zr, Al, etc.) utilizadas na forma de sais metálicos como octoatos, naftenatos, etc.

Este trabalho teve como objetivo a realização de um estudo comparativo entre os catalisadores octoato de cobalto, chumbo e zircônio, na reação de polimerização oxidativa através da utilização de óleo de linhaça, como modelo de sistemas alquídicos.

Os resultados obtidos permitem destacar as seguintes conclusões:

- existem teores adequados para a utilização desses catalisadores, que permitem que o processo de polimerização oxidativa ocorra de forma otimizada em termos cinéticos;

- os catalisadores diferem na forma de atuação durante a polimerização oxidativa. O catalisador de cobalto atua, principalmente, sobre a etapa de oxidação. Os catalisadores de chumbo e zircônio atuam, principalmente, sobre a etapa de polimerização, porém possuem comportamento e eficiência significativamente diferentes;

- nas condições de reação avaliadas o catalisador de zircônio apresentou eficiência superior ao catalisador de chumbo, podendo oferecer uma oportunidade de substituição ao chumbo, nas aplicações industriais de sistemas que curam por polimerização oxidativa, eliminando problemas toxicológicos oriundos da utilização desse último.

ABSTRACT

The alkyd resins are extensively used in the coating industry. These resins form a protective coating through an oxidative polymerization process. The oxidative polymerization is a complex reaction sequence involving the unsaturated portion of this kind of resin and the oxygen from the air. It can be divided in two steps: oxidation and polymerization. This process can be catalyzed by a great variety of metals (Co, Mn, Zn, Pb, Ca, Zr, Al, etc.) commonly in the form of metallic salts like octoates, naphthenates, etc.

This study compares the role of the catalysts cobalt octoate, lead octoate and zirconium octoate in oxidative polymerization reaction, using the linseed oil as an alkyd system model.

The results permit us the following conclusions:

- there are well defined levels for the use of these catalyst, which will guarantee that the oxidative polymerization process will occur in an optimized way where kinetic parameters are of concern;

- the catalysts are distinct in the way they catalyze the oxidative polymerization. The cobalt catalyst acts, mainly, on the oxidation step of the process. Lead and zirconium catalysts act, mainly, on the polymerization step, but each has its own efficiency and behavior, which varies significantly among them;

- under reaction conditions evaluated, the zirconium catalyst showed a higher efficiency when compared to the lead catalyst, which means that the substitution of the lead catalyst in the industrial application of the oxidative polymerization systems will present an opportunity for optimization, eliminating toxicological problems related to its utilization.

ÍNDICE

Introdução	1
Capítulo 1) Revisão Bibliográfica	2
1.1) Introdução	2
1.2) Resinas Alquídicas	2
1.3) Processo de Secagem	7
1.3.1) Introdução	7
1.3.2) Mecanismos de Secagem	8
1.3.2.1) Etapa de Oxidação	8
1.3.2.2) Etapa de Polimerização	12
1.3.3) Catalisadores	14
1.3.3.1) Octoato de Cobalto	15
1.3.3.2) Octoato de Chumbo	16
1.3.3.3) Octoato de Zircônio	16
1.3.4) Mecanismo de Ação dos Secantes Octoato de Cobalto, de Chumbo e de Zircônio	17
1.3.4.1) Na Etapa de Iniciação e de Formação de Hidroperóxidos	17
1.3.4.2) Na Etapa de Decomposição de Hidroperóxidos	18
1.3.4.3) Reação com o Substrato	19
1.3.4.4) Reação com o Oxigênio Molecular	19
1.3.4.5) Atuação do Catalisador a base de Zircônio	20
1.3.4.6) Transformação do Efeito Catalítico em Efeito Inibidor	22
Capítulo 2) Resultados e Discussão	24
2.1) Introdução	24

2.2) Influência da Concentração do Catalisador a base de Cobalto	26
2.2.1) Viscosidade Cinemática	26
2.2.2) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	29
2.2.3) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional	31
2.2.4) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas <i>cis</i> , duplas <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> por espectroscopia vibracional	34
2.2.5) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações	39
2.3) Influência da Natureza do Catalisador	42
2.3.1) Viscosidade Cinemática	43
2.3.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional	44
2.3.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas <i>cis</i> , duplas <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> por espectroscopia vibracional	46
2.3.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações	49
2.4) Influência do Uso Combinado dos Catalisadores de Cobalto e de Chumbo ou Zircônio	52
2.4.1) Viscosidade Cinemática	52
2.4.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional.	55
2.4.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas <i>cis</i> , duplas <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> por espectroscopia vibracional	58
2.4.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações	63

2.5) Influência de diferentes concentrações do Catalisador a Base de Zr quando Combinado com Co(6) e Co(12)	66
2.5.1) Viscosidade Cinemática	66
2.5.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional	68
2.5.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas <i>cis</i> , duplas <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> por espectroscopia vibracional	71
2.5.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações	77
2.6) Influência da concentração de catalisador para uma relação [Co]/[Zr] ou [Co]/[Pb] igual a 1/3	80
2.6.1) Viscosidade Cinemática	80
2.6.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional	82
2.6.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas <i>cis</i> , duplas <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> por espectroscopia vibracional	85
2.6.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações	88
2.7) Determinação da Composição de Ácidos Graxos durante o Processo Reacional para os Experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18)	92
Capítulo 3) Procedimento Experimental	97
3.1) Reagentes/Solventes e Equipamentos Utilizados	97
3.2) Caracterizações	98
3.2.1) Caracterização do óleo de linhaça	98
3.2.1.1) Obtenção do Espectro no Infravermelho	98
3.2.1.2) Composição Percentual de Ácidos Graxos	99

3.2.1.3) Determinação do Índice de Iodo	102
3.2.2) Caracterização dos Secantes	102
3.2.2.1) Determinação do Teor de Solventes	103
3.2.2.2) Determinação dos Não-Voláteis	106
3.2.2.3) Determinação do Teor de Metal	107
3.3) Sistema de Reação	108
3.3.1) Descrição da Aparelhagem e condições reacionais	108
3.3.2) Metodologia para Estudo Cinético	110
3.4) Instrumentação e metodologia analítica utilizadas no acompanhamento cinético da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça	110
3.4.1) Determinação da Viscosidade Cinemática	110
3.4.2) Espectroscopia no Infravermelho	111
3.4.3) Cromatografia de Permeação em Gel	114
3.4.4) Determinação da composição percentual de ácidos graxos por derivação/cromatografia gasosa	114
3.4.5) Determinação do teor de chumbo presente no precipitado observado no experimento conduzido com Pb(18) por Espectroscopia de Absorção Atômica	116
Capítulo 4 : Conclusões	117
Capítulo 5 : Referências bibliográficas	120
Anexo 1	124
Anexo 2	125
Anexo 3	126

Anexo 4	127
Anexo 5	129
Anexo 6	131
Anexo 7	134
Anexo 8	136
Anexo 9	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reação de esterificação	3
Figura 2 : Fórmulas estruturais de alguns poliácidos e polióis usualmente envolvidos na formação de resinas alquídicas.	4
Figura 3 : Exemplo de estrutura química de uma resina alquídica, resultado da esterificação entre glicerol, ácido ortoftálico e ácido linolêico.	4
Figura 4 : Estrutura química de um óleo vegetal. A = R ₁ , R ₂ e R ₃ podem ser os carboxilatos originários dos ácidos graxos reagidos com o glicerol e B = R ₁ , R ₂ e R ₃ são carboxilatos originários, respectivamente, dos ácidos olêico, linolêico e linolênico.	6
Figura 5 : Estrutura do acetato de Co ³⁺ dímero	16
Figura 6 : Estrutura monomérica do octoato de zircônio.	17
Figura 7 : Gráfico viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.	26
Figura 8 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador	27
Figura 9 : Gráfico \bar{M}_w versus viscosidade para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador	30
Figura 10 : Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com Co(3) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 5 horas e c) 23 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (1) cerca de 3472 cm ⁻¹ e (2) cerca de 3011 cm ⁻¹ .	31
Figura 11 : Gráfico absorvância da banda em 3472 cm ⁻¹ em função do tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador, onde (A)=etapa de oxidação e (B)=etapa de polimerização.	32
Figura 12 : Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com Co(3) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 5 horas e c) 23 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (3) cerca de 988 cm ⁻¹ e (4) cerca de 973 cm ⁻¹ .	35

Figura 13 : Gráficos para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador:

A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

36

Figura 14 : Gráfico de percentual de ataque, global e parcial, ao substrato para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12). Estes valores estão calculados em relação ao experimento sem catalisador que apresentou valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

40

Figura 15 : Gráfico \ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18), **A e B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

43

Figura 16 : Gráfico tempo de reação versus absorbância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18), **A e B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

45

Figura 17 : Gráficos para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

47

Figura 18 : Gráfico de percentual de ataque, global e parcial, ao substrato para os experimentos Co(6) e Pb(18).

50

Figura 19 : Gráficos \ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), **A e B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

53

Figura 20 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 53

Figura 21 : Gráficos tempo de reação versus Absorbância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 55

Figura 22 : Gráfico tempo de reação versus absorbância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 56

Figura 23 : Gráficos para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente. 59

Figura 24 : Gráficos para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(18) e Co(12)Pb(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente. 60

Figura 25 : Gráficos de percentual de ataque global e parcial ao substrato: **(A)** para os experimentos conduzidos com os catalisadores Co(6), Co(6)Pb(18) e Co(6)Zr(18) e **(B)** para os experimentos conduzidos com os catalisadores Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18). 64

Figura 26 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 66

Figura 27 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

67

Figura 28 : Gráfico tempo de reação versus absorvância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

69

Figura 29 : Gráfico tempo de reação versus Absorvância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

69

Figura 30 : Gráficos para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27):

A e B = Absorvância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorvância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorvância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

72

Figura 31 : Gráficos para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54):

A e B = Absorvância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorvância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorvância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

73

Figura 32 : Gráficos de percentual de ataque global e parcial ao substrato: **(A)** para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27) e **(B)** para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).

78

- Figura 33** : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Pb(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36) e Co(12)Pb(36), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 80
- Figura 34** : Gráfico tempo de reação versus absorvância em 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Pb(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36) e Co(12)Pb(36), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente. 82
- Figura 35** : Gráficos para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18), Co(12)Pb(36):
A e B = Absorvância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
C e D = Absorvância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
E e F = Absorvância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente. 86
- Figura 36** : Gráfico de percentual de ataque estratificado ao substrato para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36). 89
- Figura 37** : Gráficos de percentual de ataque ao substrato, nos diversos tempos de reação selecionados, para os experimentos conduzidos com Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18). Gráfico **A**: relativo ao percentual de ataque global; **B**: relativo ao ataque aos ácidos graxos insaturados para o experimento conduzido com Co(6)Pb(18); **C**: relativo ao ataque aos ácidos graxos insaturados para o experimento conduzido com Co(6)Zr(18). 94
- Figura 38** : Gráfico dos resultados de viscosidade cinemática(cSt) versus tempo de reação, para os experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18). 96
- Figura 39** : Espectro, na região do infravermelho, do óleo de linhaça utilizado nos experimentos. 98
- Figura 40** : Cromatograma obtido para os ésteres metílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo de linhaça. 100
- Figura 41** : Cromatograma da amostra com adição de padrão interno. 104
- Figura 42** : Cromatograma da amostra sintética 104

Figura 43 : Folha de registro da amostra com adição de padrão interno.	105
Figura 44 : Folha de registro da amostra sintética.	105
Figura 45 : Sistema reacional constituído por (A)=entrada de ar sintético ou nitrogênio, (B)=agitação mecânica externa, (C)=local para coleta de alíquotas e (D)=saída de ar sintético ou nitrogênio.	109
Figura 46 : Viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske.	111
Figura 47 : Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. A absorvância da banda (1) a $\approx 3472 \text{ cm}^{-1}$ e da banda (2) a $\approx 3011 \text{ cm}^{-1}$ foi calculada com a utilização de uma linha de base entre $\approx 3820 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 2420 \text{ cm}^{-1}$.	113
Figura 48 : Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. As absorvâncias das bandas (3) e (4), respectivamente a $\approx 973 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 988 \text{ cm}^{-1}$, foram calculadas com a utilização de uma linha de base entre $\approx 1933 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 631 \text{ cm}^{-1}$.	113
Figura 49 : Cromatogramas de GPC típicos para os experimentos avaliados por esta técnica. (A): cromatograma do óleo de linhaça após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=1300$); (B): cromatograma do experimento conduzido com Pb(18) após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=3200$) e (C): cromatograma do experimento conduzido com Co(3) após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=197700$).	115
Figura 50 : Gráfico Viscosidade (cSt) versus \bar{M}_w (g.mol^{-1}) para os experimentos relacionados na tabela 40.	130
Figura 51 : Espectro de amostra do material insolúvel formado no experimento conduzido com Pb(18), na região do infravermelho médio. A banda de absorção (1) $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ (1) pode ser atribuída à vibração de estiramento assimétrico de C=O de CO_2^- ($\nu(\text{C}=\text{O}) (\text{CO}_2^-)$).	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 : Principais polióis, poliácidos e óleos vegetais empregados na síntese de resinas alquídicas.	3
Tabela 2 : Classificação, quanto a sua reatividade, de alguns óleos.	5
Tabela 3 : Carboxilatos, sua fórmula mínima, nº de insaturações, estrutura e % de participação na composição do óleo de linhaça.	7
Tabela 4 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador	28
Tabela 5 : Resultados de viscosidade e \bar{M}_w para da última alíquota de reação dos experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador	29
Tabela 6 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.	33
Tabela 7 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.	37
Tabela 8 : Constantes aparentes de velocidade, relativas a formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans,trans</i> , obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.	38
Tabela 9 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	39
Tabela 10 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).	44
Tabela 11 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).	45

Tabela 12 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação da etapa de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).	48
Tabela 13 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	49
Tabela 14 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).	54
Tabela 15 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).	56
Tabela 16 : Constantes aparentes de velocidade obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).	61
Tabela 17 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	63
Tabela 18 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).	67
Tabela 19 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).	70
Tabela 20 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).	74

Tabela 21 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	77
Tabela 22 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).	81
Tabela 23 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).	83
Tabela 24 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).	85
Tabela 25 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	88
Tabela 26 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos.	93
Tabela 27 : Reagentes e solventes utilizados nos experimentos.	97
Tabela 28 : Condições de análise para determinação do % de ácidos graxos após derivação da amostra.	99
Tabela 29 : Tempos de retenção e áreas, determinados po cromatografia gasosa, dos ésteres metílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo de linhaça, bem como % determinado e teórico destes ácidos graxos.	101
Tabela 30 : Projeção do erro relativo máximo devido a simplificação operacionalizada com os arredondamentos.	101
Tabela 31 : Condições analíticas para determinação do teor de solventes nas amostras de secantes.	103
Tabela 32 : Resultados da análise quantitativa dos solventes presentes nas amostras de secantes.	106
Tabela 33 : Resultados da análise de teor de não-voláteis presentes nas amostras de secantes.	106

Tabela 34 : Resultados da análise do teor de metais presentes nas amostras de secantes.	108
Tabela 35 : Condições analíticas empregadas para análise das amostras por GPC.	114
Tabela 36 : Ácidos carboxílicos naturais e sintéticos empregados na fabricação de secantes metálicos.	124
Tabela 37 : Experimentos realizados e suas respectivas massas (em g) e nº de mmoles.	126
Tabela 38 : Resultados obtidos pela análise estatística de regressão linear para o experimento conduzido com Co(6).	127
Tabela 39 : Valores de R-quadrado para os experimentos que exibiram evolução reacional nos diversos parâmetros avaliados.	128
Tabela 40 : Resultados de viscosidade (cSt) e \bar{M}_w (g.mol ⁻¹) para alguns dos experimentos realizados.	129
Tabela 41 : Resultados de % de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos sem catalisador e os conduzidos com Co(3), Co(6) e Co(12).	131
Tabela 42 : Resultados de percentual de ácidos graxos, calculados e após arredondamento (para expressão dos mesmos), obtidos pela técnica de derivação/cromatografia gasosa através da análise de 3 vias de óleo de linhaça.	136

NOX: número de oxidação
mmoles: milimoles
GPC: cromatografia de permeação em gel
 k_{oxi} : constante aparente de velocidade da etapa de oxidação
 k_{pol} : constante aparente de velocidade da etapa de polimerização
 ν : vibração de estiramento
 δ : vibração de deformação
%AG: percentual de ataque global
%AP: percentual de ataque parcial
OXI: etapa de oxidação
POL: etapa de polimerização
KBr: brometo de potássio grau espectroscópico
NaOH: hidróxido de sódio
NaCl: cloreto de sódio
 $Hg(C_2H_3O_2)_2$: acetato de mercúrio
 I_2 : iodo
FID: detector de ionização em chama
 H_2 : gás hidrogênio
 N_2 : gás nitrogênio
%NV: percentual de não-voláteis
EDTA: ácido etileno diamino tetracético
P.A.: para análise
 ZrO_2 : óxido de zircônio
cSt: centiStockes
 CCl_4 : tetracloreto de carbono
THF: tetraidrofurano
 \bar{M}_w : peso molecular médio
 HNO_3 : ácido nítrico
 $HClO_4$: ácido perclórico
 H_2O : água
 r^2 : R-quadrado
ep: erro padrão

INTRODUÇÃO

Na indústria de tintas os sistemas resínicos alquídicos têm muita importância devido ao grande percentual de utilização que apresentam no universo de todos os veículos empregados em vários segmentos que vão de tintas decorativas a tintas para aplicações industriais. No ano de 1995 foram consumidos, no mercado nacional, cerca de 90 milhões de litros de resinas alquídicas, com estimativa de consumo de 100 milhões de litros em 1996 [1].

Este tipo de sistema forma o filme resínico não somente pela evaporação de solventes, mas também através de uma série de reações químicas complexas que se processam ao contato da resina com o oxigênio do ar e que envolvem processos de oxidação/polimerização da parte insaturada da cadeia de ácidos graxos presentes na estrutura deste tipo de material. Estas reações também são conhecidas por cura ou secagem.

A velocidade destas reações pode ser modificada com a utilização de catalisadores metálicos, amplamente empregados na indústria de tintas e que são usualmente chamados de secantes.

O presente trabalho teve como objetivo ampliar conhecimentos científicos sobre o sistema de cura de resinas alquídicas enfatizando os estudos cinéticos envolvidos nestas reações e procurando informações sobre os mecanismos reacionais. Encontra-se, na literatura, muitas informações sobre este tipo de sistema, porém este trabalho vem preencher a lacuna constituída pela falta de tais informações sistematizadas, bem como gerar um estudo prático que envolva materiais, resina/óleo e catalisadores, que dizem respeito à nossa realidade em termos de indústria de tintas nacional.

Nesse estudo foi utilizado o óleo de linhaça como modelo, por conter os mesmos tipos de grupamentos funcionais envolvidos no processo de cura das resinas alquídicas e para que fosse eliminada a enorme complexidade que seria gerada com a utilização de uma resina comercial, uma vez que tais sistemas facilmente polimerizam levando a um material insolúvel, o que dificultaria a execução das metodologias analíticas empregadas. Os catalisadores utilizados foram os octoatos de cobalto, de chumbo e de zircônio.

Capítulo 1) Revisão Bibliográfica

1.1) Introdução

O processo de cura de resinas que têm em sua composição ácidos graxos de cadeia insaturada (como as resinas alquídicas que são objeto de nosso estudo), tecnologicamente conhecido por secagem, pode ocorrer através de um processo de reação da porção olefínica da cadeia do ácido graxo com o oxigênio do ar, num fenômeno conhecido como polimerização oxidativa.

Este processo pode ser catalisado por metais onde destaca-se a utilização na forma de sais solúveis de metais representativos e de transição.

De um modo geral pode-se afirmar que a porção olefínica da cadeia do ácido graxo sofre uma série de reações, que levam as ligações duplas carbono-carbono a transformarem-se em ligações simples. Essas reações ocorrem espontaneamente devido à estabilização do sistema pela diminuição no valor do conteúdo energético das ligações envolvidas [2]. Estas ligações simples formadas podem ser, principalmente, do tipo C-C, C-O-C e C-O-O-C.

Neste capítulo mencionaremos, através de revisão da bibliografia pertinente, informações gerais sobre resinas alquídicas e secantes e apresentaremos um estudo sistemático dos mecanismos propostos para explicar as reações de polimerização oxidativa.

1.2) Resinas Alquídicas

O termo “resinas alquídicas” é aplicado a materiais poliméricos resinosos obtidos pela reação de poliálcoois e poliácidos [3]. O próprio nome “alquídica” vem da palavra ALKID, criada por Kienle [4], que derivou dos termos ingleses ALCOHOL e ACID.

Este termo, resinas alquídicas, é bastante abrangente e se refere a uma grande variedade de polímeros com diferentes propriedades que podem ser obtidos variando as matérias-primas empregadas na sua síntese.

Este tipo de material polimérico é amplamente utilizado como veículo na indústria de tintas devido às suas propriedades, que permitem sua utilização numa

variada gama de segmentos. Dentre as características das resinas alquídicas podemos citar: boa aderência sobre substratos, grande resistência a intempéries, riscos e abrasão e boa dureza e flexibilidade aliadas à baixo custo [5].

As resinas alquídicas são obtidas sinteticamente via reação de esterificação, conforme figura 1, entre poliácidos, ácidos graxos vegetais e polióis. Estes últimos podem entrar na fórmula da resina como ácidos graxos purificados ou como encontrados diretamente na natureza [5].

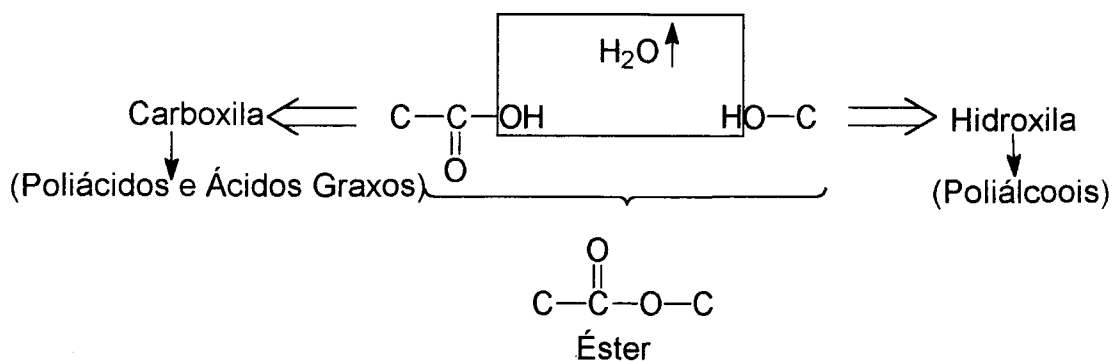


Figura 1: Reação de esterificação

Na tabela 1 são apresentadas as principais matérias-primas que podem ser empregadas na síntese de resinas alquídicas. A figura 2 apresenta a estrutura de alguns destes materiais e a figura 3 mostra um exemplo de estrutura de uma resina alquídica [6].

Tabela 1 : Principais polióis, poliácidos e óleos vegetais empregados na síntese de resinas alquídicas.

POLIÓIS	POLIÁCIDOS	ÓLEOS VEGETAIS^a
Glicerol	Ácido ortoftálico	Soja
Pentaeritritol	Ácido isoftálico	DCO(mamona desidratado)
Etilenoglicol	Ácido tereftálico	Linhaça
Trimetilolpropano	Ácido malêico	Coco

^aPodem ser utilizados na forma de seus respectivos ácidos graxos.

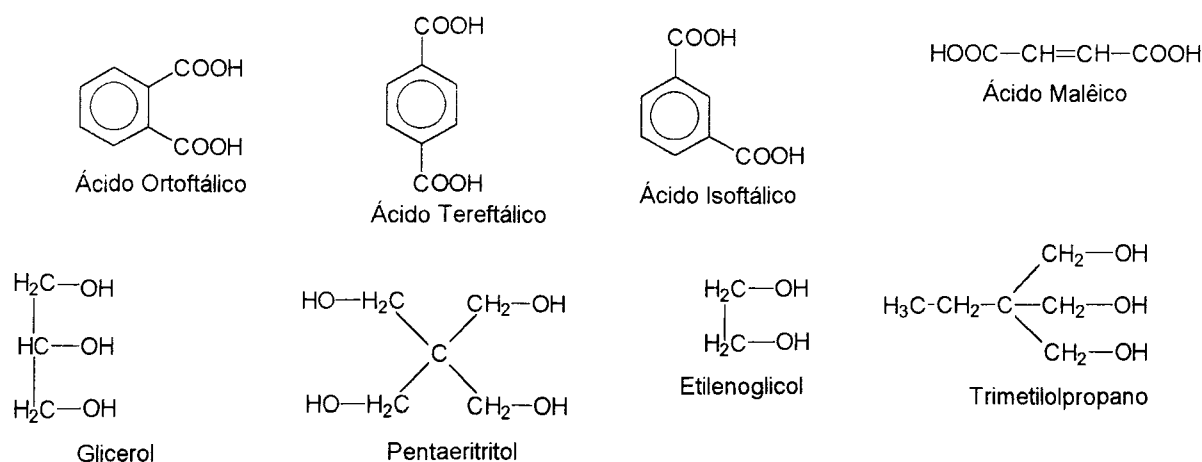


Figura 2 : Fórmulas estruturais de alguns poliácidos e polióis usualmente envolvidos na formação de resinas alquídicas.

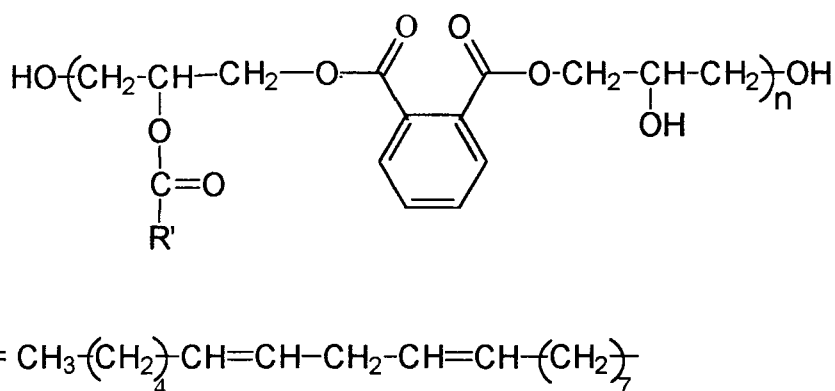


Figura 3 : Exemplo de estrutura química de uma resina alquídica, resultado da esterificação entre glicerol, ácido ortoftálico e ácido linolêico.

A fabricação das resinas alquídicas, ou seja sua síntese via reação de esterificação, pode ocorrer por dois processos: alcoólise ou esterificação do ácido graxo [7]. No processo de alcoólise inicialmente transforma-se o óleo vegetal em monoglicerídeo e então segue-se a reação de esterificação com polióis e poliácidos. No processo de esterificação do ácido graxo estes são utilizados diretamente na esterificação com polióis e poliácidos.

Existem algumas classificações empregadas para sistematizar as resinas alquídicas. A primeira, apresentada na tabela 2, leva em consideração a ordem

de reatividade, frente à reação de polimerização oxidativa, e está baseada no número de insaturações presentes, no ácido graxo ou óleo empregado na síntese, que é traduzido pelo Índice de Iodo.

Tabela 2 : Classificação, quanto a sua reatividade, de alguns óleos.

CLASSIFICAÇÃO	EXEMPLOS DE ÓLEOS OU RESPECTIVOS ÁCIDOS GRAXOS	ÍNDICE DE IODO (g I₂/100 g amostra)
Secativo	Linhaça Tungue	> 150
Semi-secativo	Soja DCO(mamona desidratado)	100 a 150
Não Secativo	Coco Mamona	< 100

Esta classificação mostra que o óleo de linhaça é mais reativo, frente à reação de polimerização oxidativa, que o óleo de soja. Conseqüentemente uma resina alquídica secativa, a base de óleo de linhaça, é mais reativa em termos de cura que uma resina semi-secativa a base de óleo de soja.

A segunda classificação, amplamente utilizada, no caso de resinas alquídicas fabricadas com óleo, é a que leva em consideração o teor de óleo presente na sua formulação, teor este denominado de “comprimento em óleo”. De acordo com o “comprimento em óleo” as resinas alquídicas podem ser classificadas em : curtas (com até 45% de óleo), médias (com 45 a 55% de óleo) e longas (acima de 55% de óleo).

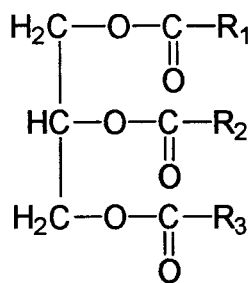
O tipo de óleo e a quantidade empregada determinam as principais propriedades de uma resina alquídica [8]. Por exemplo: uma resina alquídica com 60% de óleo de linhaça em sua composição é solúvel em solventes alifáticos e forma filmes flexíveis com razoável durabilidade e brilho, ao passo que uma alquídica com 45% de óleo de linhaça em sua composição é solúvel em solventes aromáticos além de alifáticos e tem bom brilho e durabilidade [5].

Como já citado na introdução geral deste trabalho a necessidade de utilização de um modelo que representasse um sistema alquídico deveu-se ao fato de que uma resina alquídica - um polímero de maior complexidade em comparação aos óleos ou ácidos graxos empregados em sua síntese- durante o processo de

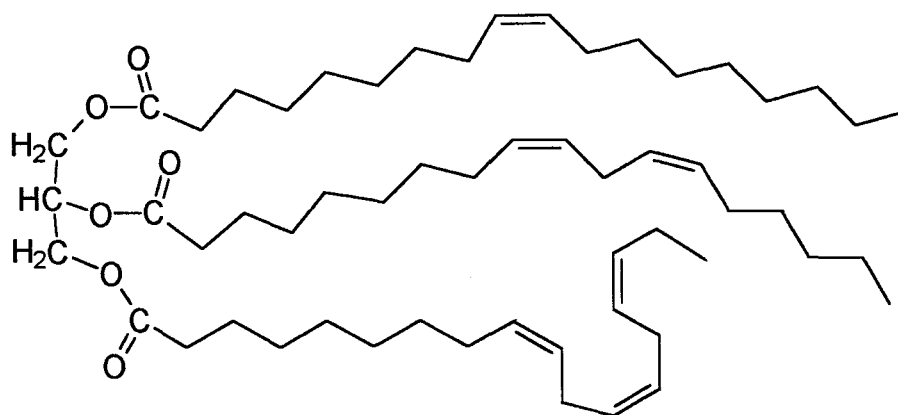
polimerização oxidativa facilmente forma um material sólido. O material formado a partir da resina alquídica é de difícil solubilização, o que dificultaria sobremaneira a utilização das técnicas analíticas necessárias para a realização dos estudos propostos.

O modelo escolhido foi o óleo de linhaça por ser este um dos óleos vegetais mais reativos com o oxigênio do ar, devido ao seu alto grau de insaturação, e por conter os grupamentos funcionais envolvidos no processo de polimerização oxidativa.

Um óleo vegetal é um éster do glicerol com ácidos graxos e sua estrutura geral está apresentada na figura 4A [7,9,10]. Na figura 4B é apresentado um exemplo de estrutura onde os ácidos graxos reagidos com o glicerol são, respectivamente, os ácidos oléico, linoléico e linolênico.



A



B

Figura 4 : Estrutura química de um óleo vegetal. **A** = R₁, R₂ e R₃ podem ser os carboxilatos originários dos ácidos graxos reagidos com o glicerol e **B** = R₁, R₂ e R₃ são carboxilatos originários, respectivamente, dos ácidos oléico, linoléico e linolênico.

Na tabela 3 estão apresentados os carboxilatos e a percentagem na qual estes participam da composição do óleo de linhaça [7,10].

Tabela 3 : Carboxilatos, sua fórmula mínima, nº de insaturações, estrutura e % de participação na composição do óleo de linhaça.

RADICAL GRAXO	FÓRMULA MÍNIMA	Nº DE INSATURAÇÕES	ESTRUTURA	% NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA
Linolenato	$C_{18}H_{29}O_2^-$	3	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-H=CH(CH_2)_7COO^-$	52
Linoleato	$C_{18}H_{31}O_2^-$	2	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COO^-$	16
Oleato	$C_{18}H_{33}O_2^-$	1	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COO^-$	22
Estearato	$C_{18}H_{35}O_2^-$	0	$CH_3(CH_2)_{16}-COO^-$	4
Palmitato	$C_{16}H_{31}O_2^-$	0	$CH_3(CH_2)_{14}COO^-$	6

Devido ao grande predomínio de carboxilatos insaturados em sua estrutura , em especial o linolenato que possui 3 insaturações, o óleo de linhaça é considerado um óleo secativo, conforme classificação apresentada na tabela 3, pois seu índice de Iodo situa-se entre 155 e 205 g I₂/100 g óleo [7].

A massa molar média do óleo de linhaça é de 870 g/mol⁻¹ , resultado da distribuição percentual dos carboxilatos em sua estrutura, apresentada na tabela 3.

1.3) Processo de Secagem

1.3.1) Introdução

Neste item são descritos a proposição de mecanismo de polimerização oxidativa de sistemas insaturados não conjugados, bem como os catalisadores utilizados nos estudos e sua ação neste tipo de sistema.

1.3.2) Mecanismos de Secagem

A cura de sistemas insaturados através de polimerização oxidativa envolve uma série de reações que podem ocorrer simultaneamente ou em sequência gerando um complexo processo de secagem.

Muitos estudos para compreensão do processo de secagem foram realizados e a abordagem mecanística aqui proposta baseia-se na compilação e sistematização de informações contidas em volume expressivo de trabalhos [2,9-19].

O mecanismo de secagem costuma ser dividido basicamente em duas etapas, uma de oxidação e uma de polimerização. Admite-se ainda que a etapa de oxidação ocorra através da sucessão de um período de indução, da formação de hidroperóxidos e da decomposição de hidroperóxidos.

1.3.2.1) Etapa de Oxidação:

A etapa de oxidação se inicia por um período de indução que corresponde ao período de tempo em que antioxidantes existentes no sistema são consumidos para que o oxigênio possa iniciar o processo de oxidação propriamente dito [2,9,17].

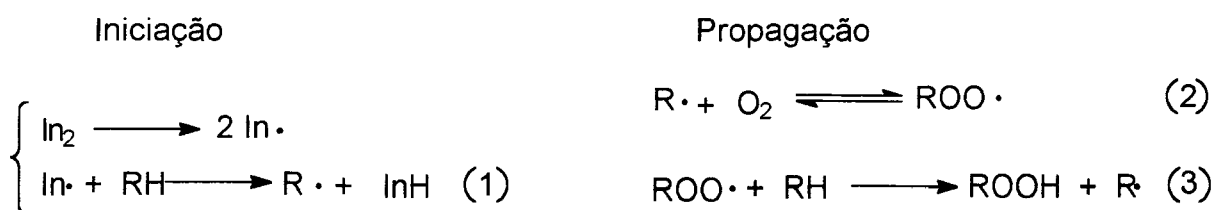
Na etapa de formação de hidroperóxidos admite-se que um iniciador reaja com o substrato insaturado, produzindo radicais livres. Este processo pode ser dividido em iniciação e propagação e é fundamental para o prosseguimento da reação [9,15,17-19].

A reação de iniciação pode se dar pela presença de traços de metais que, atuando como catalisadores de decomposição de hidroperóxidos existentes no substrato, realizam a transferência de elétrons.

A reação de propagação ocorre com a entrada do oxigênio no processo promovendo a continuidade do mesmo.

No esquema 1 estão equacionadas estas duas etapas, através das reações (1), (2) e (3), onde se considera R como uma estrutura que contém insaturações e In uma espécie que atue como iniciador do processo.

Esquema 1



A susceptibilidade dos substratos orgânicos (RH) à oxidação depende da sua facilidade em doar H• ou formar R•, conforme a reação 3. Na cadeia de ácidos graxos insaturados esta tendência é dependente da disposição dos hidrogênios alílicos para reação com os radicais peróxido formados conforme a reação 2.

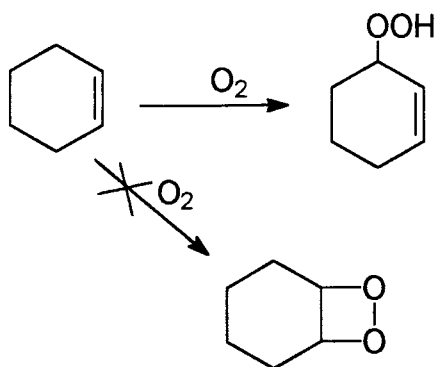
Na etapa de propagação através da abstração de hidrogênio, a reatividade dos radicais peróxi e do substrato insaturado RH é dependente de suas estruturas, devido a efeitos estéricos e eletrônicos [17,18].

A energia requerida para abstração deste hidrogênio α -metilênico é alta, e devido a isto, várias propostas alternativas, que explicassem a formação de hidroperóxidos por outras vias, foram formuladas [9], tais como:

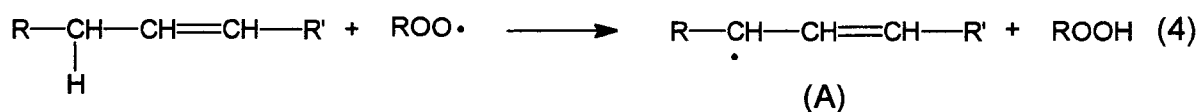
- 1º) Ataque direto à dupla ligação,
- 2º) Ataque limitado à dupla ligação com produção de radicais livres seguido de ataque ao hidrogênio α -metilênico,
- 3º) Ataque direto à dupla ligação com formação de intermediário cíclico que se quebraria para formar hidroperóxidos.

Estas 3 propostas são termodinamicamente desfavoráveis e em 1939 Criege comprovou que a autooxidação do ciclohexeno gerava um hidroperóxido alílico e não uma estrutura derivada do ataque direto à dupla ligação [7,18], conforme esquema 2.

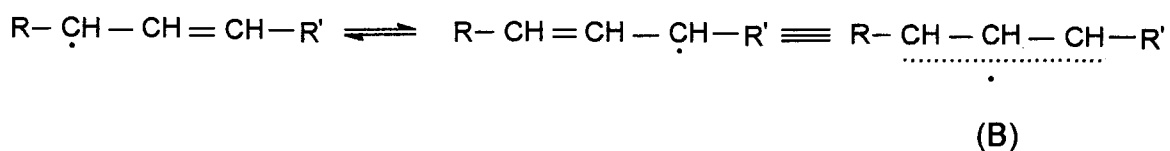
Esquema 2



Na propagação as estruturas de radical livre formadas durante a iniciação dão prosseguimento ao processo de formação de hidroperóxidos, conforme mostrado na reação (4).



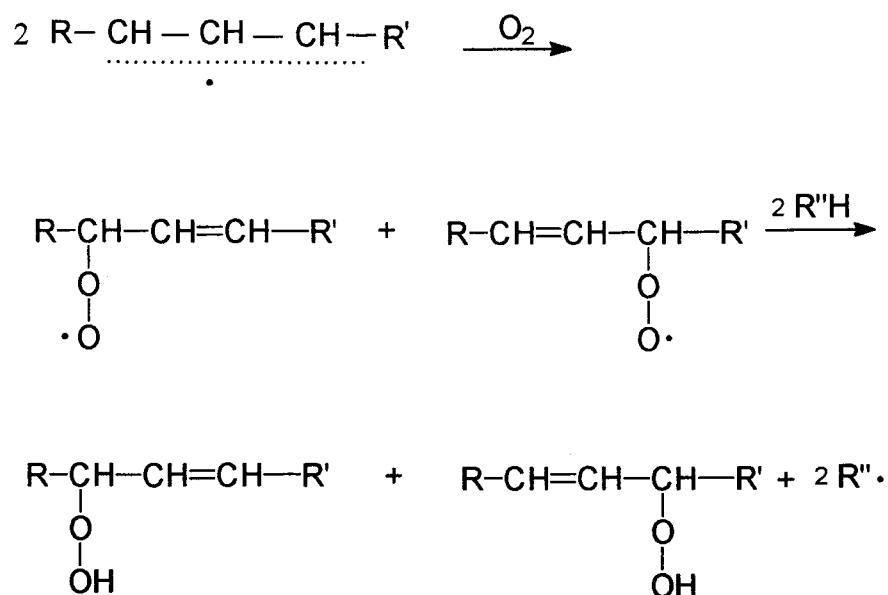
A estrutura A, na realidade, deve ser representada pelo híbrido de ressonância B.



A reação com o oxigênio ocorre no carbono metilênico do sistema alílico, conforme mostra o esquema 3, produzindo uma mistura isomérica de hidroperóxidos, com regeneração da ligação dupla carbono-carbono e, em geral, envolvendo a isomerização de *cis* para *trans*. Em sistemas poliinsaturados não conjugados, objetos deste estudo, esta etapa corresponde também à conjugação das ligações duplas carbono-carbono envolvidas.

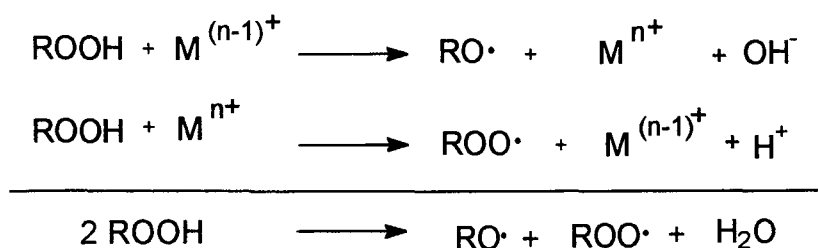
Dependendo do ácido graxo envolvido a tendência a formação de regioisômeros e diastereoisômeros é variável [2,9-16,20].

Esquema 3



A etapa de polimerização está intimamente relacionada à etapa de decomposição dos hidroperóxidos. Nesta etapa são gerados radicais livres, conforme mostrado no esquema 4, que são responsáveis pela formação subsequente de ligações cruzadas entre cadeias, seja pela abstração de hidrogênio, dimerização ou polimerização [4,15,16].

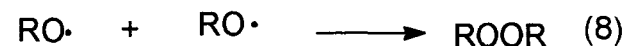
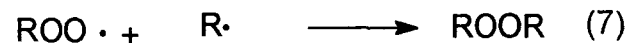
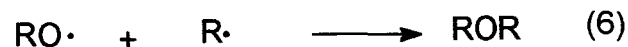
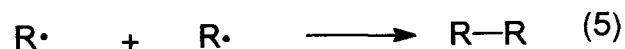
Esquema 4



Além da formação de radicais livres, capazes de prosseguir a reação de polimerização, são formados radicais alcóxi e compostos carbonílicos resultantes da fragmentação dos hidroperóxidos. Estes produtos de decomposição são compostos do tipo aldeídos, cetonas e álcoois voláteis responsáveis pelo odor pungente observado durante o processo de polimerização oxidativa [13,15].

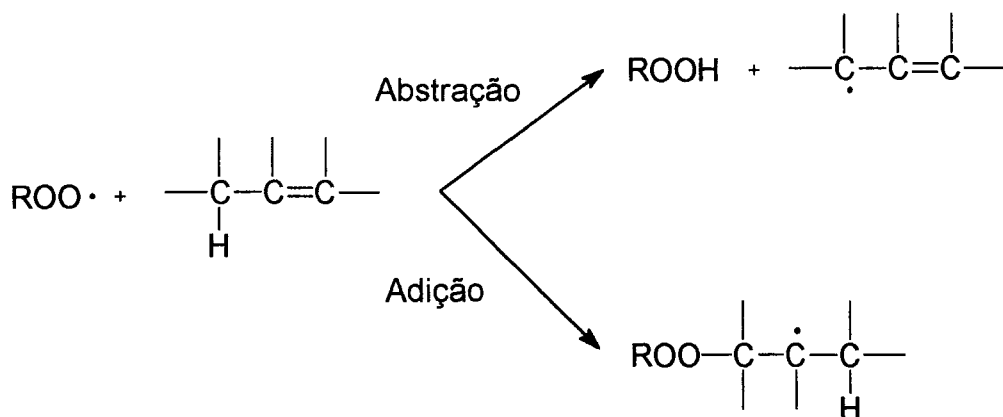
1.3.2.2) Etapa de Polimerização:

Na etapa de polimerização ocorre o maior aumento de peso molecular do sistema e muitas ligações do tipo C-C, C-O-C e C-O-O-C são formadas pela reação direta entre radicais livres gerados da decomposição dos hidroperóxidos [16], conforme (5), (6), (7) e (8).



Por outro lado, a propagação da cadeia pode ocorrer também através do mecanismo de abstração de hidrogênio, que produz radicais alílicos mais complexos, ou por adição à dupla ligação [16-18], conforme o esquema 5.

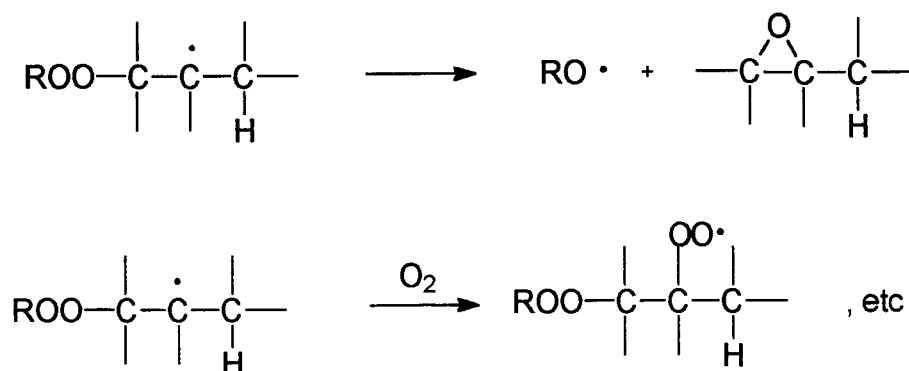
Esquema 5



Os processos de abstração e adição são concorrentes nesta etapa e a participação de cada um deles é dependente da estrutura olefínica, da quantidade de oxigênio presente e também da estrutura dos radicais presentes no meio [16-18].

Quando a reação de adição se processa, ela pode prosseguir pela decomposição do radical formando grupamentos epóxi e radicais peróxidos ou pela reação com oxigênio gerando radicais peróxidos complexos, conforme o esquema 6. Nos dois casos estes radicais têm possibilidade de dar prosseguimento ao processo de polimerização [16-18].

Esquema 6



1.3.3) Catalisadores

Os catalisadores empregados na polimerização oxidativa de sistemas insaturados são, frequentemente, carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico [21-24].

Geralmente na fabricação destes catalisadores, usualmente chamados de secantes, são empregados ácidos carboxílicos naturais ou sintéticos e alguns destes são apresentados na tabela 36 do anexo 1.

Os secantes de ácidos sintéticos são amplamente empregados, devido a sua maior pureza em relação aos derivados dos ácidos naturais. Entre os ácidos sintéticos o ácido 2-etil hexanóico é recomendado por possuir odor reduzido, cor clara, baixa viscosidade, boa estabilidade e solubilidade e baixo custo, em relação aos demais [3].

Os secantes são classificados, normalmente, de acordo com a ação de seu centro metálico. Existe uma variedade de sistemas de classificação, porém neste trabalho será adotada a classificação proposta por Middlemiss [25] devido a sua abrangência.

Considerando que a reação de polimerização oxidativa é dividida em etapa de oxidação e polimerização [2,9-11], nesta classificação os secantes são divididos em secantes primários, secundários e auxiliares.

Os secantes primários atuam na primeira etapa da reação, que seria a oxidação. Exemplos destes são, tipicamente, o Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} .

Os secantes secundários atuam sobre o processo de polimerização, que se constitui na segunda etapa da reação, e representam este grupo o Pb^{2+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , entre outros.

Os auxiliares tem ação sobre os primários modificando seu comportamento no sistema reacional. Exemplos destes são: Ca^{2+} , K^+ , Li^+ e Zn^{2+} .

Normalmente os secantes primários e secundários podem sofrer variação no seu número de oxidação (NOX), porém são exceções o Zr^{4+} e Al^{3+} , que mantêm seu número de oxidação e são considerados, em muitas classificações, como secantes de coordenação [22,26,27]. Os secantes auxiliares não sofrem variação de número

de oxidação e é aceito que atuem como bases fortes que neutralizam grupamentos ácidos formados que impedem a adequada performance dos demais secantes [28].

A seguir serão apresentadas uma série de informações sobre os octoatos de cobalto, de chumbo e zircônio com base em número considerável de trabalhos disponíveis na bibliografia [5,21-25,29-33], uma vez que estes octoatos serão objeto de nosso estudo. A justificativa para esta escolha reside no fato de que o octoato de cobalto é o secante de oxidação mais utilizado industrialmente, para sistemas que curam por polimerização oxidativa, seguido do octoato de chumbo para polimerização. O estudo do octoato de zircônio é de grande interesse uma vez que oferece uma alternativa para substituição do chumbo, já que este último por questões toxicológicas tende a ter seu uso minimizado [26].

1.3.3.1) Octoato de Cobalto

O octoato de cobalto é o catalisador de oxidação mais utilizado tecnologicamente nas reações de oxi-redução. Seu número de oxidação varia de II para III e vice-versa. O octoato de cobalto II é violeta azulado e o de cobalto III é verde.

A reação de oxidação de resinas, catalisadas por compostos de cobalto, é extremamente rápida e em consequência causa enrugamento da película de tinta. Esta formação rápida de película também impede a passagem de oxigênio em toda a extensão do filme impedindo um adequado processo de polimerização.

Acredita-se que este secante atue, principalmente, na etapa de decomposição de hidroperóxidos que será vista mais adiante.

O teor médio deste secante, recomendado comercialmente, quando de sua utilização com óleo de linhaça é de 6 mmoles de Co por 500 g de óleo de linhaça.

Em termos estruturais os carboxilatos de metais de transição podem existir como dímeros ou agregados quando em solução e não existe um consenso a respeito de como estes estariam estruturalmente organizados. Muitos estudos mostram que o Co^{3+} tem pronunciada tendência de formar complexos com multicentros e pontes hidroxílicas. Estes carboxilatos mantêm um equilíbrio monômero-dímero e a forma dimérica tem sua atividade catalítica comprometida

[17,18,34-36]. Na figura 9 está apresentada proposta estrutural de Lande e colaboradores para o acetato de Co^{3+} dimérico [35].

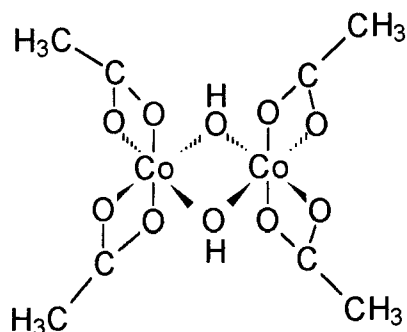


Figura 5 : Estrutura do acetato de Co^{3+} dímero

1.3.3.2) Octoato de Chumbo

O octoato de chumbo é o secante secundário mais utilizado tecnologicamente, mas a tendência é uma diminuição de seu uso devido a questões toxicológicas.

Afirma-se que ele incrementa a polimerização em oposição à oxidação e quando utilizado sozinho não tem bom desempenho.

Este secante pode reagir com ácidos, presentes no sistema ou que se formam durante a polimerização oxidativa, gerando compostos insolúveis que precipitam.

Nas reações de oxi-redução sofre variação de seu número de oxidação de II para IV e vice-versa, mas os compostos conhecidos mais estáveis são os de Pb^{2+} [37].

O teor médio deste secante recomendado, comercialmente, quando de sua utilização com óleo de linhaça é de 18 mmoles de Co por 500 g deste óleo.

1.3.3.3) Octoato de Zircônio

O octoato de zircônio é o catalisador secundário proposto, tecnologicamente, como substituinte para o chumbo, não tendo as limitações de aplicação ligadas à toxidez deste último.

Nas condições reacionais, de cura deste tipo de sistema, este secante não sofre variação em seu número de oxidação [34] e logo podemos concluir que sua atuação não se dá ao nível de participação na reação de oxi-redução.

O teor médio deste secante recomendado, comercialmente, quando de sua utilização com óleo de linhaça é de 20 mmoles de Co por 500 g deste óleo.

Em termos estruturais Chester e colaboradores [34] propõem, para os carboxilatos de zircônio, uma estrutura monomérica octaédrica conforme mostrado na figura 6. Esta estrutura octaédrica poderia ser facilmente distorcida para entrada de grupamentos orgânicos ou metálicos devido a grande esfera de coordenação que diferencia o zircônio dos demais metais. Os acetilacetonatos deste metal tem número de coordenação 8.

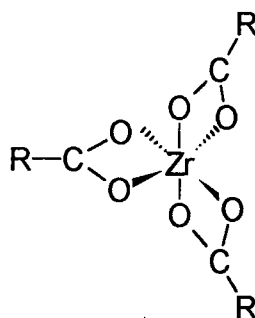


Figura 6 : Estrutura monomérica do octoato de zircônio.

1.3.4) Mecanismo de Ação dos Secantes Octoato de Cobalto, de Chumbo e de Zircônio.

1.3.4.1) Na Etapa de Iniciação e de Formação de Hidroperóxidos

Um mecanismo de oxi-redução (transferência de elétrons) proporcionado pela presença de metais no meio reacional é usualmente aceito para explicar a iniciação do processo de polimerização oxidativa bem como a formação dos hidroperóxidos [17].

1.3.4.2) Na Etapa de Decomposição de Hidroperóxidos

É na etapa de decomposição de hidroperóxidos que os catalisadores de oxidação-redução têm mais ação e as reações (9) e (10) representam esta etapa [17].



Nas reações propostas acima os metais podem atuar de três maneiras gerais [17]:

A) Metais Redutíveis :

Quando um metal é um forte oxidante ele reage estequiometricamente no sentido de sua redução incrementando a reação (10). Nesta categoria podemos incluir o chumbo que uma vez oxidado tem grande tendência a se reduzir pela reação (11) abaixo [37]:



B) Metais Oxidáveis :

Quando um metal é um forte redutor ele tende a incrementar a reação (9) estequiometricamente, como é o caso do Cr^{3+} , demonstrado na reação (12) abaixo:



C) Metais que possuem estados de oxidação de comparável estabilidade e realizam as duas reações cataliticamente:

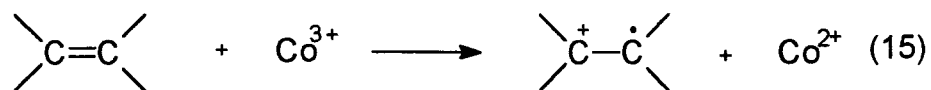
O cobalto é em bom exemplo desta classe de metais e é citado como excelente catalisador de decomposição de hidroperóxidos uma vez que possui seus dois estados de oxidação com comparável estabilidade promovendo as reações (9) e (10) acima, cataliticamente e não estequiometricamente, conforme exemplificado pelas reações (13) e (14).



1.3.4.3) Reação com o Substrato

A proposição de reação entre o metal e o substrato pressupõe a possibilidade do metal ativar diretamente a ligação dupla carbono-carbono [17].

A reação está esquematizada pela equação 15:



Esta reação seria muito favorecida num meio aquoso, mas no meio reacional alquídico/óleo ela seria de difícil ocorrência e a reação dos metais com os hidroperóxidos seria muito mais viável.

1.3.4.4) Reação com o Oxigênio Molecular

Admite-se, nesta hipótese, que o oxigênio do ar seja ativado pelo metal com formação de um complexo. Este complexo, com o oxigênio coordenado ao metal

conforme a reação de formação (16), possuiria propriedades similares aos hidroperóxidos, em termos de transferência de elétrons [17,18].



Muitos complexos de oxigênio com metais são conhecidos, mas sua ação catalítica na polimerização oxidativa é questionável uma vez que muitos estudos mostram que as reações de oxidação de compostos insaturados na presença destes complexos e sem nenhum traço de hidroperóxidos não se efetivam [17,18].

1.3.4.5) Atuação do Catalisador a Base de Zircônio

Como já havia sido comentado, na descrição dos catalisadores, a espécie metálica zircônio não sofre alteração no seu número de oxidação durante o processo de polimerização oxidativa e é correto afirmar que sua atuação não se dá a nível de participação em reações de oxi-redução, que envolvem transferência de elétrons.

Estudos demonstram que a atuação do zircônio pode se dar a nível de um efeito cocatalítico [18,34] e também como um catalisador que atuaria coordenando cadeias poliméricas [25,27,38-42], conforme descrito a seguir.

A) O efeito cocatalítico

A atuação do zircônio como cocatalisador do cobalto é possível devido a capacidade de ampliar a sua esfera de coordenação para valores superiores a 6 e também por que seu número de oxidação IV é muito estável [18,34].

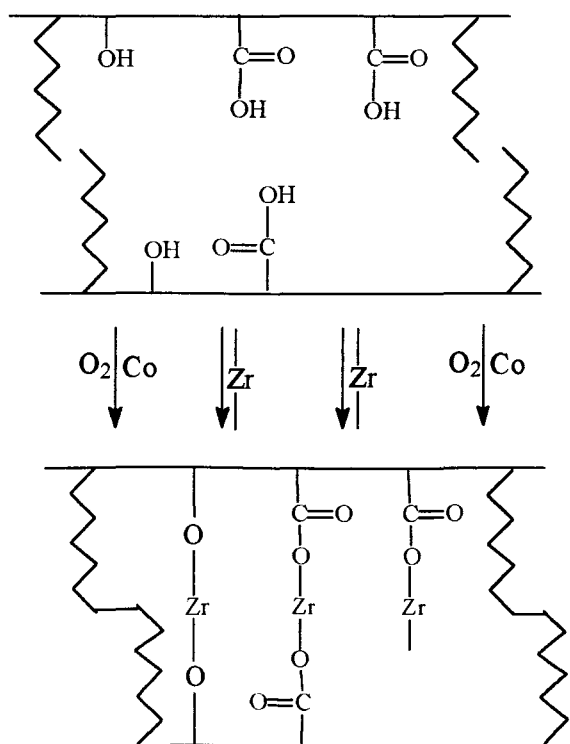
Como o Co III possui um equilíbrio monômero-dímero, é sobre este equilíbrio que o zircônio pode atuar. Acredita-se que o zircônio forme um complexo fraco com o monômero do Co III contendo ponte peróxi ou superóxi, uma vez que o oxigênio é necessário para sua formação. Como a forma ativa do Co III seria a monomérica

este complexo formado com o zircônio permitiria a manutenção do cobalto na sua forma catalítica mais ativa [18].

B) Polimerização de coordenação

O zircônio pode atuar utilizando-se de sua capacidade de coordenação e funcionar como um centro coordenante pela reação com grupamentos polares da cadeia de uma resina alquídica ou o modelo óleo de linhaça [25,38,43] conforme mostrado no esquema 20. Nesta situação o zircônio pode coordenar duas cadeias poliméricas [25,27,38-42].

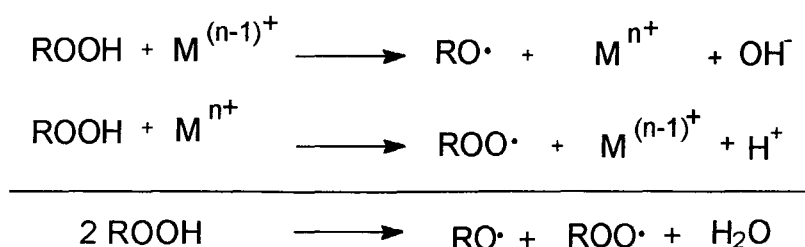
Esquema 20



1.3.4.6) Transformação do Efeito Catalítico em Efeito Inibidor

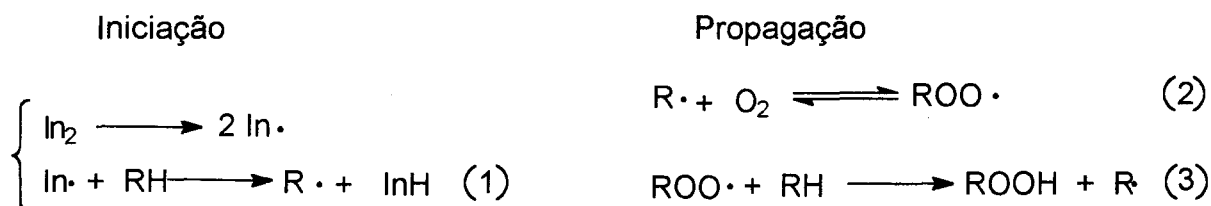
A etapa de decomposição de hidroperóxidos é a mais aceita para a participação dos catalisadores metálicos, que sofrem variação em seu número de oxidação, nos processos envolvendo oxidação, conforme esquema 4.

Esquema 4

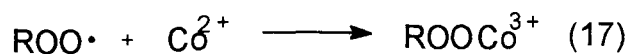


A propagação da reação ocorre conforme a reação 3 do esquema 1, aqui novamente apresentado:

Esquema 1



Existe um efeito de inibição de catálise, conhecido por conversão do efeito catalítico em efeito inibidor, causado por metais de transição, em seu baixo estado de oxidação, quando estes estão presentes em altas concentrações. Uma vez que os alquilperóxi são fortes oxidantes eles podem reagir com a forma reduzida dos catalisadores metálicos conforme a reação (17) [17,18].



Nos primeiros estágios da oxidação a concentração de alquilperóxi é baixa e, se nesta etapa a concentração de M^{2+} for muita alta haverá concorrência entre a reação de propagação e a reação acima, gerando um comprometimento da sequência reacional.

Capítulo 2) Resultados e Discussão

2.1) Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo do processo de polimerização oxidativa do óleo de linhaça na ausência de catalisador e com adição de catalisadores como o octoato de cobalto, de chumbo e/ou de zircônio. Conforme comentado no item 1.3.3 a escolha destes catalisadores reside no fato de que o octoato de cobalto é o secante de oxidação mais utilizado industrialmente, para sistemas que curam por polimerização oxidativa, seguido do octoato de chumbo para polimerização. O estudo do octoato de zircônio é de grande interesse uma vez que oferece uma alternativa para substituição do chumbo, já que este último por questões toxicológicas tende a ter seu uso minimizado.

As técnicas analíticas empregadas para a obtenção destes resultados incluíram: teste de viscosidade cinemática e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia gasosa. Estas técnicas estão detalhadamente descritas no Capítulo 3, que trata dos procedimentos experimentais e da descrição do sistema reacional.

O teste de viscosidade cinemática foi empregado com o objetivo de acompanhar a evolução da reação em função do tempo, uma vez que o aumento de viscosidade traduz o aumento de peso molecular (\bar{M}_w) do sistema. Isto foi comprovado com a utilização de técnica de GPC, que validou as medidas de viscosidade como metodologia para acompanhamento da polimerização oxidativa.

Por espectroscopia no infravermelho foram acompanhadas bandas de absorção que traduzem, no meio reacional, a formação de hidroperóxidos e também o consumo das insaturações *cis* e a formação de ligações insaturadas *trans*

e conjugadas *trans,trans*¹, com o objetivo de monitorar comparativamente a atuação, em termos cinéticos, dos diferentes catalisadores em diversas concentrações.

A cromatografia gasosa teve o papel de avaliar a taxa de ataque ao substrato, indiretamente, através da determinação do percentual de ácidos graxos que não tenham sofrido ataque.

A nomenclatura utilizada na descrição dos testes é baseada na seguinte representação: M(x) onde M representa a espécie metálica do octoato utilizado e x o número de milimoles de catalisador empregados por 500 g de óleo. Optou-se pela expressão dos resultados nesta unidade (mmoles/500 g de óleo) por que ela facilita o emprego tecnológico dos mesmos. Na tabela 37 do anexo 3 estão apresentadas as quantidades dos componentes utilizadas em cada um dos testes realizados.

¹ Optou-se pela utilização da nomenclatura *cis* e *trans* para indicação dos estereoisômeros, em detrimento da mais aceita atualmente que é *E* e *Z*, em virtude de ser esta a forma empregada na bibliografia utilizada no presente estudo e no meio industrial, onde o tipo de sistema aqui abordado tem sua grande aplicação. No anexo 2 estão apresentadas estruturas que exemplificam a utilização da mesma.

2.2) Influência da Concentração do Catalisador a base de Cobalto

O octoato de cobalto é o catalisador de oxidação mais empregado na indústria de tintas e, como já citado anteriormente, a quantidade recomendada para sua utilização é de 4,5 a 7,5 mmoles de metal para 500 g de óleo de linhaça [5,21-25,29-33]. O valor médio desta faixa recomendada é de 6 mmoles Co/500g linhaça, quantidade que foi tomada como ponto inicial de estudo, a ser comparada com sistemas com um teor de catalisador inferior e um superior. O experimento sem catalisador serve como referência para avaliação do desempenho dos demais experimentos.

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o emprego das técnicas analíticas selecionadas para acompanhamento da reação de polimerização oxidativa.

2.2.1) Viscosidade Cinemática

Os resultados de variação da viscosidade cinemática em função do tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e linhaça sem catalisador estão apresentados na figura 7 abaixo:

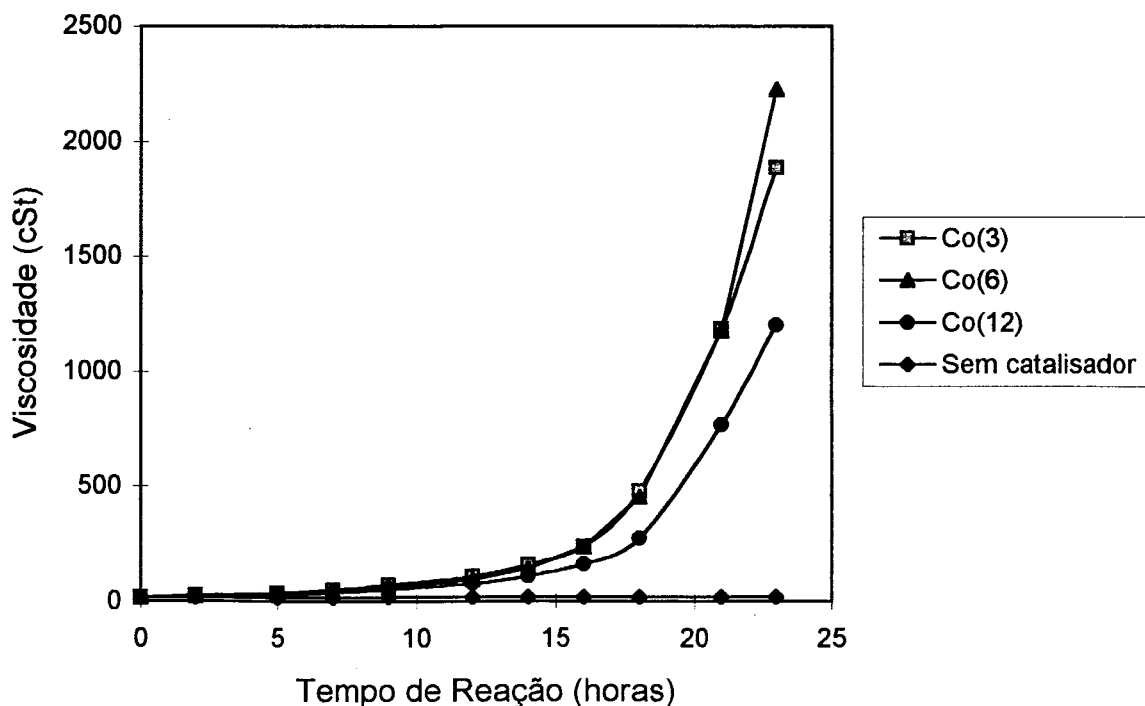


Figura 7 : Gráfico viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.

A viscosidade cinemática aumenta exponencialmente com o tempo de reação, sugerindo uma cinética de primeira ordem. A literatura mostra precedentes para esta cinética de primeira ordem (ou uma de pseudo-primeira ordem) neste tipo de processo [16,44-46]. A representação gráfica dos valores de logaritmo natural de viscosidade com o tempo de reação (figura 8) permitiu evidenciar para cada experimento duas retas de inclinações distintas. Os resultados foram, então, apresentados através da divisão do fenômeno de polimerização oxidativa em duas etapas, como a proposta clássica para um mecanismo de reação que envolva duas etapas, que trabalhos precedentes classificaram como as etapas de oxidação (0 a 12 horas de reação) e de polimerização (12 a 23 horas de reação) [2,9-18].

Esta opção não descarta a possibilidade de que, durante a etapa de oxidação, não esteja ocorrendo polimerização e vice-versa, mas somente refere-se ao fenômeno majoritário no período de tempo considerado.

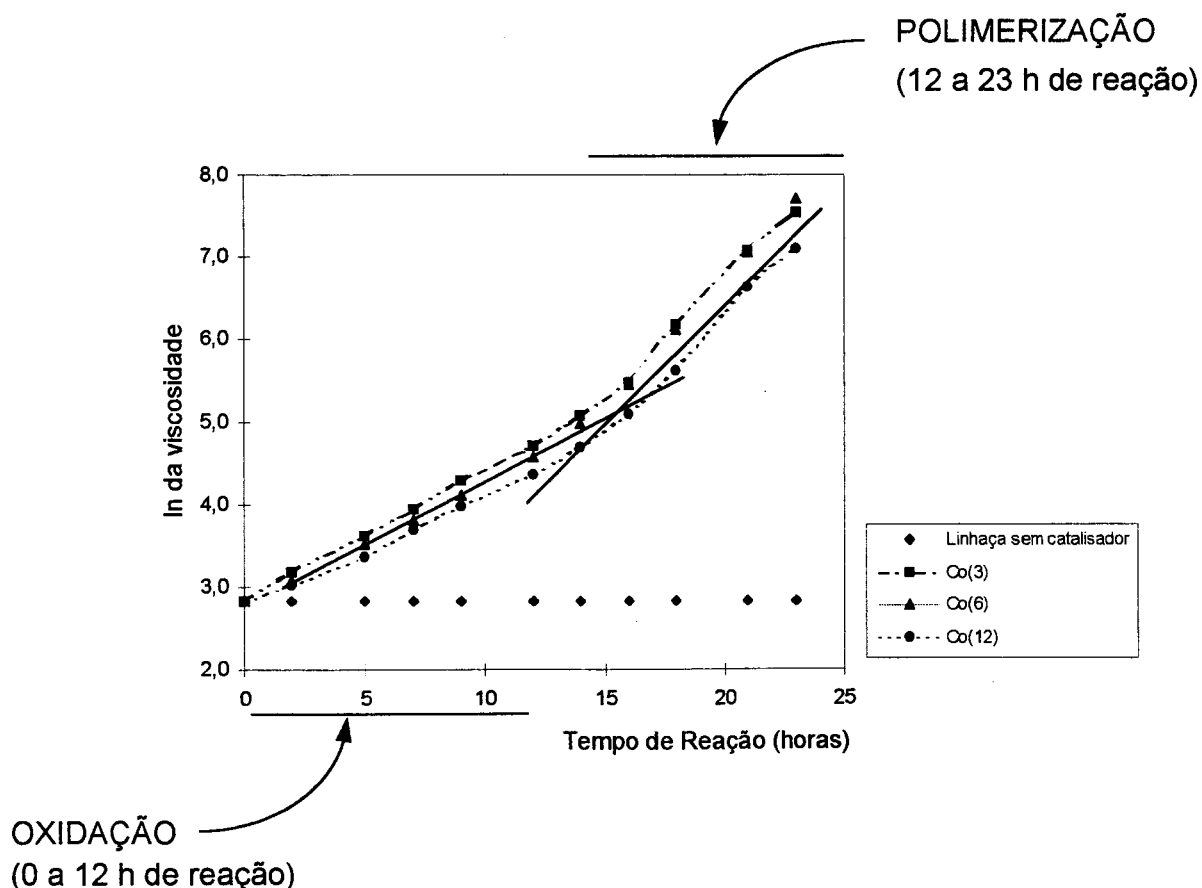


Figura 8 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador

Na tabela 4 estão apresentadas as constantes aparentes de velocidade (k), para interpretação do processo de polimerização oxidativa, obtidas pelo cálculo das inclinações das retas do tipo: $\ln \eta = k t$.

O tratamento linear dispensado às seqüências de dados é validado pelo cálculo do erro padrão e do valor de R-quadrado, valores estes que nos permitem avaliar a confiabilidade desta tendência. Os resultados estão expressos, na tabela 4, acompanhados dos respectivos valores de erro padrão.

No anexo 4 estão apresentadas as tabelas 38 e 39 contendo, respectivamente, um exemplo de obtenção do erro padrão e do R-quadrado e os valores de R-quadrado correspondentes a todos os resultados apresentados. Nesse anexo é apresentada também explicação a respeito do significado estatístico desses valores.

Tabela 4 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador

Catalisador	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}}^b \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
Sem catalisador	0	0
Co(3)	15,7±0,2	29,7±1,5
Co(6)	14,6±0,2	32,0±0,2
Co(12)	13,0±0,4	29,4±1,5

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Analisando-se os resultados, apresentados na tabela 4, verifica-se que todas as concentrações de catalisador a base de cobalto permitem o aumento das velocidades das reações de oxidação e polimerização em comparação ao experimento sem catalisador.

Os valores das constantes aparentes de velocidade tem a mesma ordem de grandeza, mas os valores de erro padrão permitem comparação entre as constantes, e é possível afirmar que, para a etapa de oxidação, a velocidade aumenta quando a concentração de cobalto diminui e para a polimerização a velocidade máxima é obtida para o experimento Co(6).

Esses valores mostram que, de um modo geral, o uso de uma concentração elevada de cobalto, representada pelo experimento Co(12), prejudica tanto a etapa de oxidação quanto a de polimerização. Cabe salientar aqui que, na etapa de polimerização, Co(3) é semelhante a Co(12), porém o desempenho apresentado pelo Co(12) na etapa de oxidação influi significativamente nos resultados finais de viscosidade. De fato a figura 11 mostra que enquanto Co(12) exibe, a 23 horas de reação, uma viscosidade de 1200 cSt, para Co(3) e Co(6) os valores são de 2226 cSt e 1884 cSt, respectivamente. Este comportamento, observado para o Co(12) está de acordo com a proposição de Sheldon e colaboradores [17,18], que prevê uma inibição da catálise quando do uso de metais de transição em excesso. Nas reações de polimerização oxidativa, uma vez que estes metais em baixo estado de oxidação tendem a reagir com os grupamentos alquilperóxi formados no meio, comprometem a sequência reacional.

Além disso, fica evidenciado que para experimentos envolvendo a espécie cobalto utilizada individualmente, a eficiência do catalisador verificada na etapa de polimerização está diretamente relacionada com seu desempenho na etapa de oxidação, uma vez que a defasagem no aumento da viscosidade persiste até o final do processo.

2.2.2) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Na tabela 5 estão apresentados os resultados de peso molecular médio (\bar{M}_w) e viscosidade dos produtos de reação, em função da quantidade de catalisador utilizado. Os dados apresentados correspondem à avaliação do sistema após 23 horas de reação, que nas condições experimentais escolhidas, representa o maior grau de evolução reacional.

Tabela 5 : Resultados de viscosidade e \bar{M}_w para da última alíquota de reação dos experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador

Catalisador	Viscosidade (cSt)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)
Sem catalisador	18	1300
Co(3)	1884	197700
Co(6)	2226	271700
Co(12)	1200	76400

Estão representados na figura 9 os valores de peso molecular médio (\bar{M}_w), para os quatro experimentos, em função da viscosidade dos produtos reacionais correspondentes. Esta curva mostra que ao aumento do peso molecular (\bar{M}_w) do polímero formado corresponde um aumento da viscosidade, como já havia sido comprovado em estudo realizado por Erhan e Bagby sobre a polimerização de óleos vegetais, como soja, algodão e canola [47]. Em todos os experimentos deste estudo a tendência foi semelhante a esta observada e os demais resultados são apresentados no anexo 5.

É importante salientar que esta relação obtida entre aumento de peso molecular (\bar{M}_w) e aumento de viscosidade permite a utilização deste último parâmetro para avaliar a evolução do processo de polimerização oxidativa e realizar um estudo comparativo entre os diversos catalisadores.

Evidencia-se, através dos resultados de cromatografia de permeação em gel, que o experimento conduzido com Co(6) apresenta o melhor desempenho em termos de aumento de peso molecular (\bar{M}_w) do sistema. Também fica confirmado que o excesso de cobalto, representado pelo experimento conduzido com Co(12), prejudica a polimerização oxidativa.

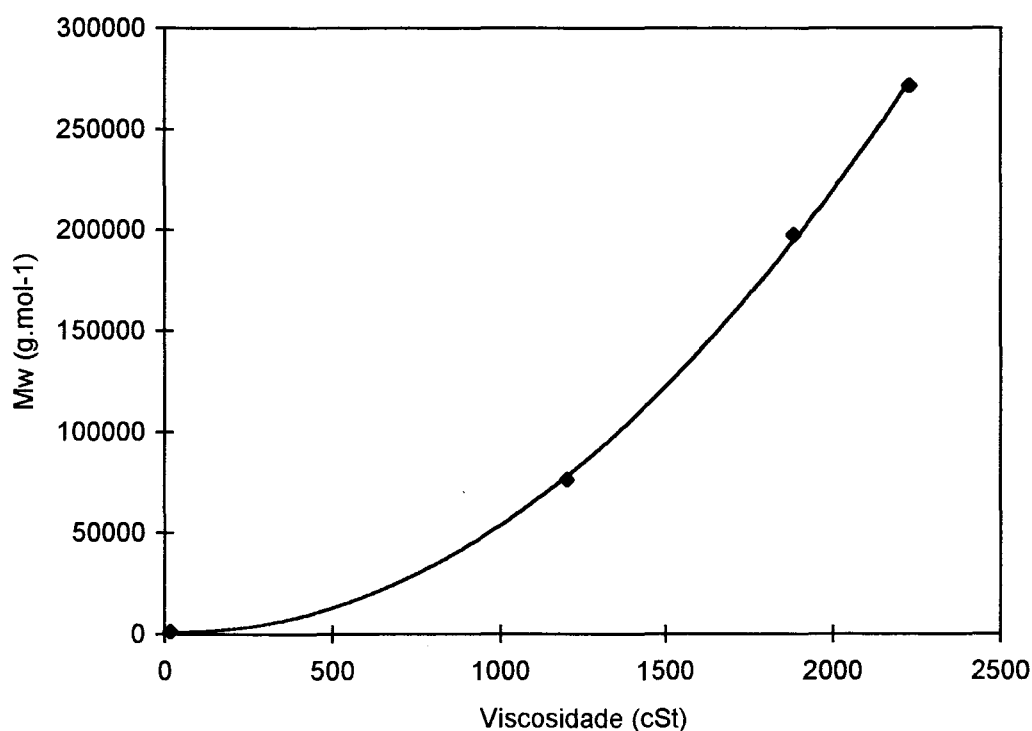


Figura 9 : Gráfico Mw versus viscosidade para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador

2.2.3) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional

A banda de absorção que traduz a presença de hidroperóxidos ocorre, na região do infravermelho, em torno de 3472 cm^{-1} e se deve à vibração de estiramento da ligação O-H de $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ [48-50]. Pelo espectro de infravermelho da figura 10 é possível observar a evolução desta banda de absorção ((1)) durante o processo reacional. Os resultados apresentados na figura 11 mostram, para a etapa de oxidação (gráfico A) e polimerização (gráfico B), as intensidades destas absorções em função do tempo de reação para as diferentes concentrações de cobalto.

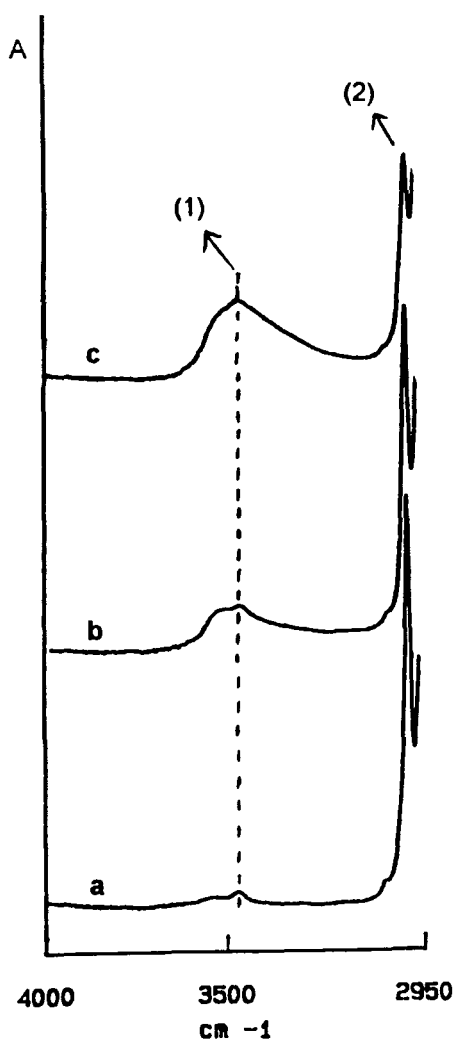


Figura 10 : Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com $\text{Co}(3)$ nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 5 horas e c) 23 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (1) cerca de 3472 cm^{-1} e (2) cerca de 3011 cm^{-1} .

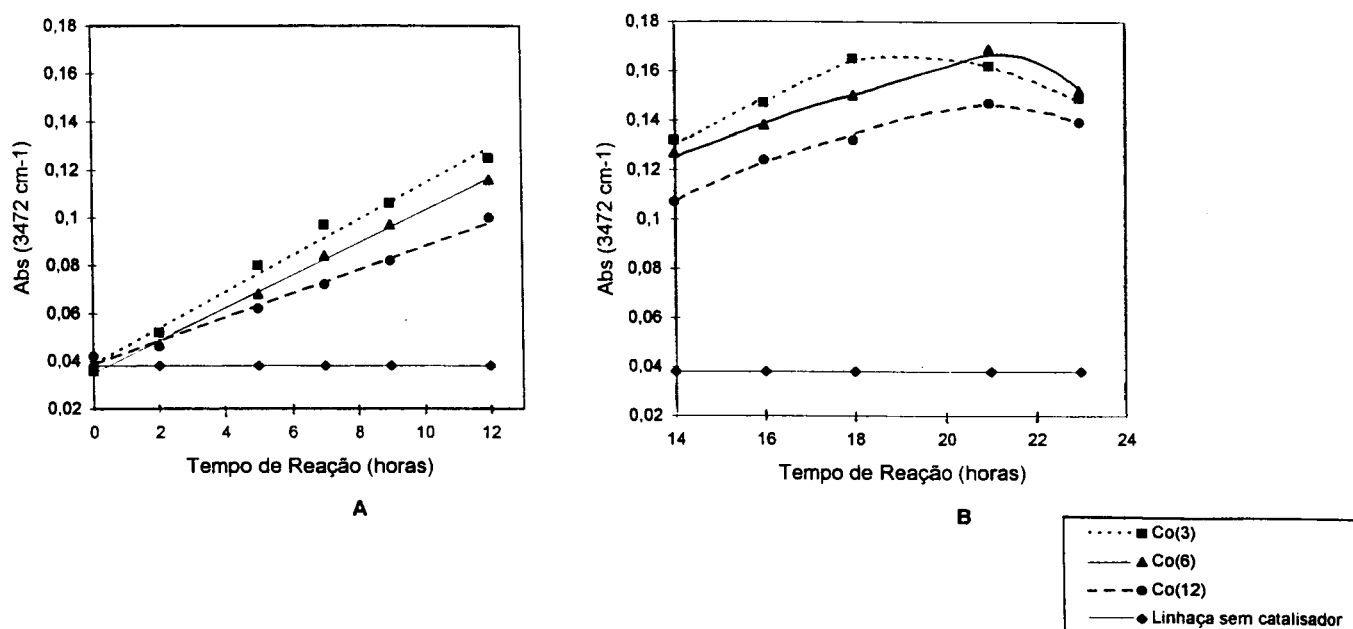


Figura 11 : Gráfico absorvância da banda em 3472 cm^{-1} em função do tempo de reação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador, onde (A)=etapa de oxidação e (B)=etapa de polimerização.

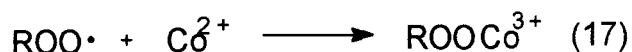
A figura 11 mostra que também por espectroscopia no infravermelho, pode-se observar as duas etapas do processo de polimerização oxidativa. A figura 11A mostra que os valores de absorvância, devido aos grupamentos hidroperóxido, aumentam linearmente no início do processo de polimerização oxidativa, entre 0 e 12 horas de reação aproximadamente, correspondendo à etapa de oxidação. Para esta etapa foram calculadas as constantes aparentes de velocidade k segundo uma expressão do tipo: $A = k t$. Os resultados são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação($abs.h^{-1}$)
Sem catalisador	0
Co(3)	7,5±0,4
Co(6)	6,8±0,1
Co(12)	4,9±0,2

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que , para a etapa de oxidação, a ordem de eficiência para os experimentos é: Co(3)>Co(6)>Co(12)>>Sem catalisador. Verifica-se que o aumento da concentração de cobalto determina a presença de um menor teor dos hidroperóxidos no meio reacional. Estas informações explicam por que altas concentrações de cobalto levam a uma diminuição na velocidade de aumento da viscosidade. A presença de grupamentos alquilperóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos, garantem a continuidade do processo reacional com conseqüente aumento de viscosidade. O excesso de cobalto determina uma diminuição significativa da quantidade dos grupamentos alquilperóxi, devido ao consumo dos mesmos de acordo com a reação (17) [17,18].



Para a etapa de polimerização, entre 12 e 23 horas de reação (figura 11B), as curvas apresentam um máximo, entre 18 e 22h para Co(6) e Co(12). Para Co(3) este máximo ocorre antes que para os demais experimentos: entre 16 e 20h de reação. A formação destes máximos se deve, provavelmente, a diminuição na taxa de formação de hidroperóxidos e/ou aumento do consumo dos mesmos. Esta superposição de reações envolvendo a formação e consumo destes grupamentos é

uma possibilidade prevista no mecanismo clássico proposto para a polimerização oxidativa, apresentado na revisão bibliográfica [2,9-18]. Comparando esta etapa à etapa de oxidação, de maneira análoga é possível observar nos experimentos conduzidos com Co(3) e Co(6), uma maior concentração de hidroperóxidos no meio reacional, em relação ao Co(12).

Analisando detalhadamente as curvas, da etapa de polimerização, dos experimentos conduzidos com Co(3) e Co(6) observa-se que apesar do máximo ocorrer para estes experimentos em tempos diferentes, ele se forma quando ambos atingem uma concentração aproximadamente semelhante de hidroperóxidos no meio reacional, com uma queda brusca destes valores. Isto parece indicar que deve existir uma concentração crítica destes grupamentos no meio reacional para que comece a preponderar as reações que justificam a formação destes máximos. Para o experimento conduzido com Co(12) esta concentração crítica não chega a ser atingida e a queda de concentração não é tão brusca.

2.2.4) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, duplas *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia vibracional

A espectroscopia na região do infravermelho permite o monitoramento de algumas bandas de absorção relativas às ligações duplas envolvidas no processo de polimerização oxidativa. Nos óleos vegetais que contém insaturações, estas estão predominantemente na forma *cis*. Durante o processo de polimerização oxidativa é conhecido o fato de que estas são consumidas por isomerização para a forma *trans*, conjugação na forma *trans,trans* ou *cis,trans* e por ataque de radicais livres à dupla, resultando este último processo no cruzamento entre cadeias (reticulação), conforme abordado na proposta de mecanismo [2,9-18]. Através dos espectros de infravermelho apresentados nas figuras 10 e 12 é possível observar a evolução de algumas destas bandas de absorção ((2),(3) e (4)) durante o processo reacional.

A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *cis* ocorre, em torno de 3011 cm^{-1} ((2)) e se deve à vibração de estiramento da ligação C-H de C=C-H *cis*. A presença das ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* é traduzida pela banda de absorção em torno de 988 cm^{-1} ((3)) e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H conjugada *trans,trans*. A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *trans* ocorre, na região do infravermelho, em torno de 973 cm^{-1} ((4)) e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H *trans* [48-55].

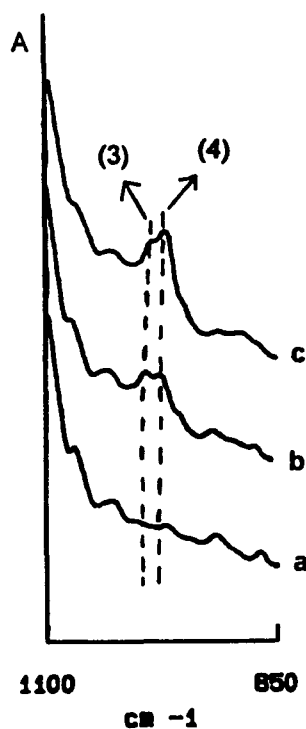


Figura 12 : Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com Co(3) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 5 horas e c) 23 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (3) cerca de 988 cm^{-1} e (4) cerca de 973 cm^{-1} .

A figura 13 mostra a variação de intensidade destas bandas em função do tempo de reação.

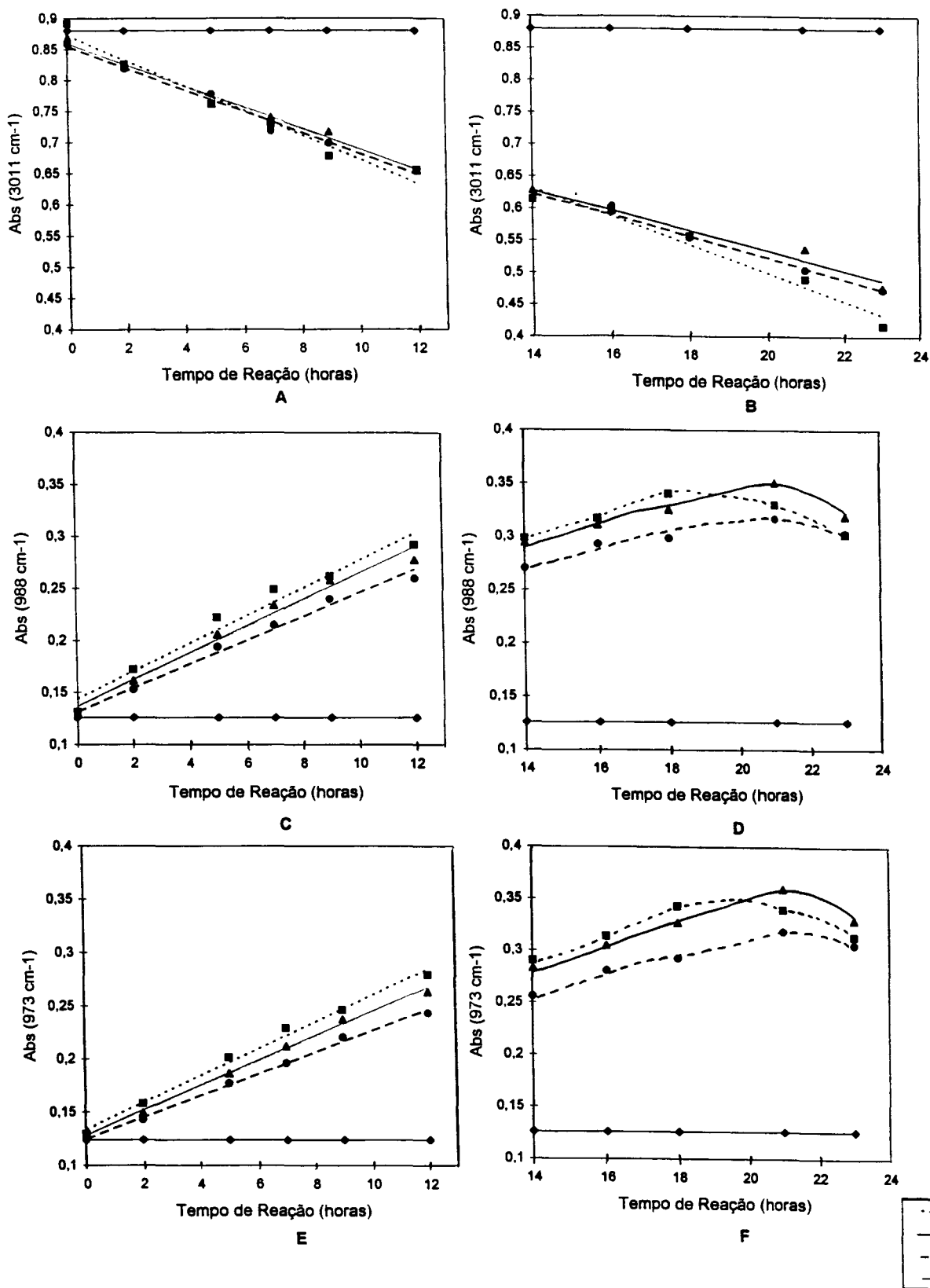


Figura 13 : Gráficos para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador:
A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
E e F = Absorbância em 973 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

Através da análise dos gráficos das figuras 13A e 13B, relativos à variação da intensidade das bandas de absorção das ligações insaturadas *cis*, podemos observar que ocorre um consumo linear com o tempo. O tratamento do processo de polimerização oxidativa como apresentado até o presente momento, através da divisão nas duas etapas: oxidação (0 a 12 h de reação) e polimerização (12 a 23 h de reação) foi mantido por questão de homogeneidade do texto.

A tabela 7 mostra os valores de constante aparente de velocidade de expressão do tipo $A = kt$ correspondendo ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* para essas duas etapas. Observa-se que, dentro do erro experimental a diminuição da banda a 3011 cm^{-1} é linear e tem a mesma taxa ao longo das duas etapas do processo.

Tabela 7 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador.

Catalisador	Abs 3011 cm^{-1}	
	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})	$k_{\text{pol}}^b \times 10^3$ da Etapa de Polimerização(h^{-1})
Sem catalisador	0	0
Co(3)	$-19,8 \pm 1,7$	$-22,0 \pm 2,5$
Co(6)	$-16,9 \pm 0,9$	$-15,6 \pm 1,8$
Co(12)	$-17,2 \pm 1,0$	$-16,6 \pm 1,3$

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; **b:** constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, em termos de consumo das ligações insaturadas *cis*, a ordem de eficiência para os experimentos é: $\text{Co}(3) > \text{Co}(6) = \text{Co}(12)$, tanto para a etapa de oxidação quanto a de polimerização.

Através da observação dos gráficos das figuras 13C e 13F, verifica-se que os valores de absorbância, relativos a formação das ligações insaturadas *trans*, *trans* e ligações insaturadas *trans*, aumentam de forma linear somente no início do processo de polimerização oxidativa, ou seja, na etapa de oxidação. Comprova-se a proposta de mecanismo que sugere uma isomerização e conjugação no processo de

polimerização oxidativa decorrente de um consumo das ligações duplas *cis* (figura 13A). Para esta etapa foram calculadas as constantes aparentes de velocidade k apresentadas na tabela 8, para as absorções a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 8 : Constantes aparentes de velocidade, relativas a formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans,trans*, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12) e sem catalisador

Catalisador	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (abs.h ⁻¹)	
	Abs 988 cm^{-1}	Abs 973 cm^{-1}
Sem catalisador	0	0
Co(3)	$13,3 \pm 1,2$	$12,6 \pm 0,6$
Co(6)	$12,8 \pm 0,9$	$11,6 \pm 0,4$
Co(12)	$11,4 \pm 0,6$	$10,2 \pm 0,3$

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação

Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* (988 cm^{-1}), é possível afirmar que, para a etapa de oxidação, os catalisadores Co(3) e Co(6) tiveram desempenho semelhante entre si e superiores ao Co(12). Para a etapa de polimerização (12 a 23 horas de reação), conforme figura 13D, as curvas apresentam um máximo, entre 18 e 22h, para Co(6) e Co(12), sendo que para este último o máximo é menos intenso. Para Co(3), do mesmo modo que observado nos resultados de formação de hidroperóxidos, o máximo ocorre antes que para os demais experimentos: entre 16 e 20h de reação. Estes resultados também evidenciam um melhor desempenho dos experimentos com Co(3) e Co(6) em relação ao Co(12).

Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas *trans* (973 cm^{-1}), a ordem de eficiência observada para a etapa de oxidação, é: Co(3)>Co(6)>Co(12). Para a etapa de polimerização, tanto a forma dos máximos quanto o tempo de reação em que ocorrem, são semelhantes aos observados para a banda de absorção a 988 cm^{-1} .

Os máximos observados nas curvas correspondentes à etapa de polimerização, durante o monitoramento da taxa de ligações carbono-carbono insaturadas *trans* e conjugadas *trans,trans*, uma vez que os resultados que traduzem o consumo de ligas duplas carbono-carbono *cis* decrescem linearmente nesta etapa, mostram a ocorrência de reações que não ocorrem tão intensamente na etapa de oxidação.

Na etapa de oxidação, pelas tendências observadas, as reações de maior ocorrência são a isomerização e a formação das ligações conjugadas. Porém, na etapa de polimerização, pode-se evidenciar que outras reações que poderiam estar ocorrendo em pequena proporção se intensificam: as reações de ataque de radicais livres às ligações duplas carbono-carbono gerando um cruzamento entre cadeias. Estas observações estão de acordo com o mecanismo proposto [2,9-18].

2.2.5) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Aliquotas das Reações.

Os percentuais de ácidos graxos que não sofreram polimerização oxidativa foram determinados por Cromatografia Gasosa/Derivação, conforme descrito na parte experimental. Estes resultados, que traduzem a composição do meio reacional após 23 horas de reação, são apresentados na tabela 9 e foram comparados com o conteúdo de ácidos graxos do experimento sem catalisador que apresentou os mesmos valores observados para o óleo de linhaça de partida.

Tabela 9: Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(3), Co(6) e Co(12).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linoléico	% Oléico	% Palmítico	% Estearico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(3)	29	15	31	15	10
Co(6)	28	15	32	15	10
Co(12)	30	16	32	12	10

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Considerando que entre os ácidos graxos que compõem o óleo de linhaça os que sofrem o processo de polimerização oxidativa são os insaturados (linolêico, linolênico e olêico), foi determinado através de cálculo, adotando como padrões os ácidos que não sofrem polimerização oxidativa (palmítico e esteárico), o percentual de ataque ao substrato de forma global e parcial (para os três ácidos graxos insaturados que compõem o óleo de linhaça). A figura 14 mostra as taxas de ataque global e de ataque aos fragmentos linolênico, linolêico e olêico².

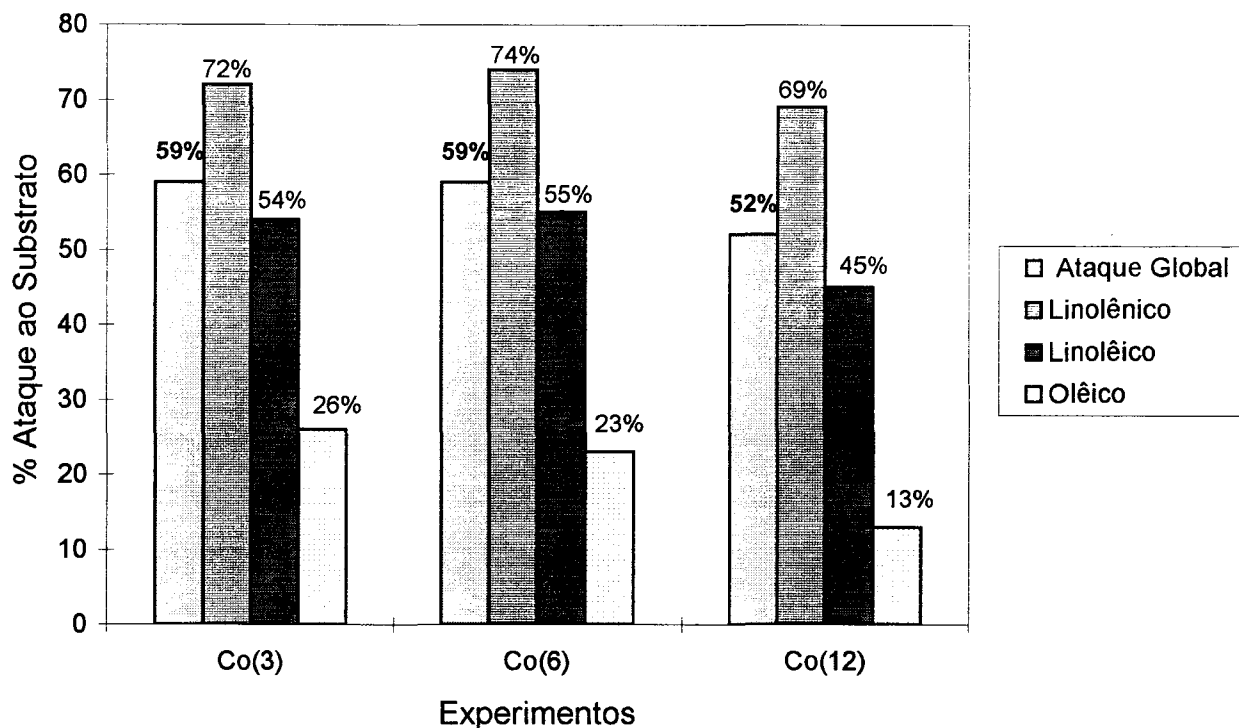


Figura 14 : Gráfico de percentual de ataque, global e parcial, ao substrato para os experimentos Co(3), Co(6), Co(12). Estes valores estão calculados em relação ao experimento sem catalisador que apresentou valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Os resultados da taxa de ataque ao substrato, obtidos pela análise da composição final de ácidos graxos, indicam que todos os experimentos apresentam a mesma ordem de grandeza, porém o experimento conduzido com Co(12) apresenta tendência a uma menor taxa de conversão global (52%).

²No anexo 6 é apresentada a forma como os valores empregados na figura 14 foram calculados a partir dos resultados apresentados na tabela 9, bem como as variações admitidas para estes valores.

Pela análise do consumo parcial para cada experimento é possível verificar que a ordem de reatividade dos três ácidos graxos insaturados do óleo de linhaça é: linolênico>linolêico>olêico, de acordo com a revisão bibliográfica, que relaciona a reatividade à presença de um maior número de insaturações na estrutura [7].

Considerando que a taxa de conversão global para todos os experimentos fica na mesma ordem de grandeza (em torno de 55%), é possível afirmar que não se observam diferenças significativas no ataque aos ácidos linolênico e linolêico para os experimentos. Porém, para o experimento conduzido com Co(12), verifica-se uma tendência ao menor ataque do ácido olêico, pois a conversão parcial de 13% representa o maior afastamento em relação ao valor de conversão global. Esse afastamento da conversão parcial em relação à conversão global pode ser avaliado por uma relação apresentada no anexo 6, que traduz o quanto o percentual de ataque parcial de determinado experimento tende a afastar-se do ataque global por ele exibido.

Analisando o conjunto de resultados obtidos para o estudo da influência da concentração da espécie cobalto no meio reacional, é possível afirmar que, o experimento conduzido com o óleo de linhaça sem catalisador não apresentou evolução reacional, confirmando a necessidade da utilização de catalisadores que viabilizem o processo.

Comparando os experimentos envolvendo diferentes concentrações do catalisador a base de cobalto é observado, de um modo geral, que Co(3) apresentou eficiência superior ou semelhante ao Co(6) e estes dois superiores ao Co(12). No experimento conduzido com Co(12), evidenciou-se a presença de um excesso de cobalto, no meio reacional, que chega a comprometer a evolução da reação de polimerização oxidativa.

Para o Co(3), os máximos, observados nas curvas, de absorção no infravermelho, que traduzem a formação de hidroperóxidos e de ligas duplas *trans* e conjugadas *trans,trans*, ocorrem antes que para as demais concentrações de catalisadores testadas, bem como o consumo de ligações *cis* é maior, na oxidação e polimerização. Isto indica que nesta concentração de cobalto há uma aceleração dos fenômenos expostos acima.

2.3) Influência da Natureza do Catalisador

Embora na indústria de tintas os catalisadores de polimerização oxidativa utilizados sejam empregados combinados, houve necessidade de sua avaliação individual, como já apresentado para o octoato de cobalto no item anterior, para que seu comportamento fosse observado e sistematizado nas diversas situações propostas.

Serão apresentados resultados de experimentos conduzidos com octoato de chumbo e de zircônio, cujas as concentrações escolhidas (Pb(18) e Zr(18)) correspondem às quantidades médias indicadas a nível industrial (de 1,35 a 2,25 mmoles de Pb/500 g linhaça e 1,0 a 3,0 mmoles de Zr/500g de linhaça respectivamente)³ [5,21-25,29-33].

Esses resultados serão avaliados comparativamente a esses obtidos com o catalisador Co(6) que representa também o teor recomendado comercialmente quando do uso de octoato de cobalto.

A apresentação dos resultados, na sequência deste estudo, irá seguir a metodologia utilizada no item anterior no que tange à divisão da polimerização oxidativa nas etapas de oxidação e de polimerização.

³ O valor médio recomendado comercialmente para o octoato de Zr é 20 mmoles de Zr/500g linhaça, porém optou-se por trabalhar com 18 mmoles para que se mantivesse o mesmo número de moles que o utilizado para o catalisador de Pb.

2.3.1) Viscosidade Cinemática

Os valores de logaritmo natural da viscosidade cinemática medida em função do tempo de reação estão apresentados na figura 15, para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).

No experimento conduzido com chumbo é observada formação de material insolúvel no meio reacional. Este material foi separado e analisado constatando-se, por espectrometria de absorção atômica, que cerca de 15% da espécie metálica chumbo precipitou na forma de sal orgânico, confirmado com o espectro obtido na região do infravermelho médio que indica a presença de um carboxilato (anexo 7).

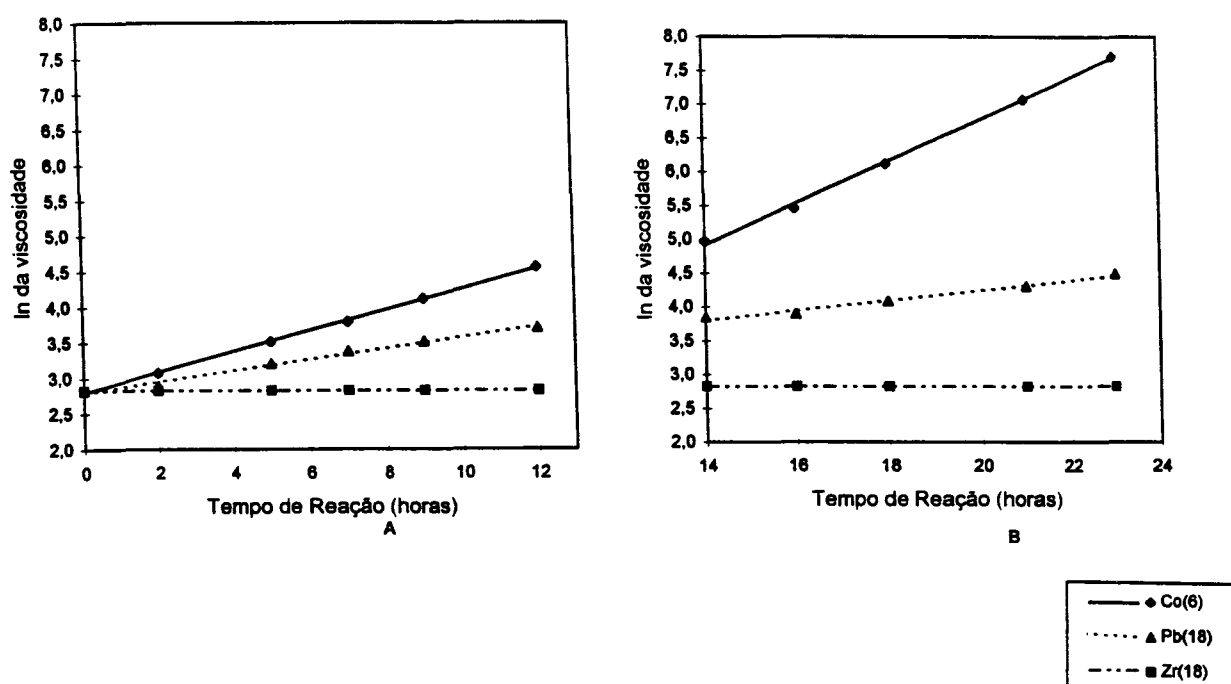


Figura 15 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Com base nos resultados de logaritmo natural da viscosidade cinemática foram calculadas as constantes aparentes de velocidade para interpretação do processo de polimerização oxidativa, para as etapas de oxidação e polimerização, conforme tabela 10.

Tabela 10 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^2$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})	$k_{pol}^b \times 10^2$ da Etapa de Polimerização(h^{-1})
Co(6)	14,6±0,2	32,0±0,2
Pb(18)	7,8±0,4	7,5±0,6
Zr(18)	0	0

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Esses resultados mostram que tanto para a etapa de oxidação quanto para a de polimerização Co(6) apresentou desempenho superior a Pb(18) e Zr(18), sendo que este último não apresentou evolução reacional.

Os valores similares obtidos para k_{oxi} e k_{pol} no caso do catalisador Pb(18) mostra uma evolução diferenciada da viscosidade do meio reacional, comparado à evolução do sistema quando Co(6) é utilizado. A observação da mesma constante aparente de velocidade ao longo de todo o período parece indicar que as reações que estejam ocorrendo, na etapa de polimerização para o experimento conduzido com Co(6), ainda não tenham se iniciado para o conduzido com Pb(18) dentro das 23 horas de reação aqui avaliadas. Devemos considerar que para o experimento com Pb(18) ocorre formação de material insolúvel no meio reacional que pode estar influenciando este comportamento.

2.3.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional.

Os resultados relativos a absorbância da banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a formação de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo, estão apresentados nos gráficos da figura 16A e 16B, para os experimentos em questão.

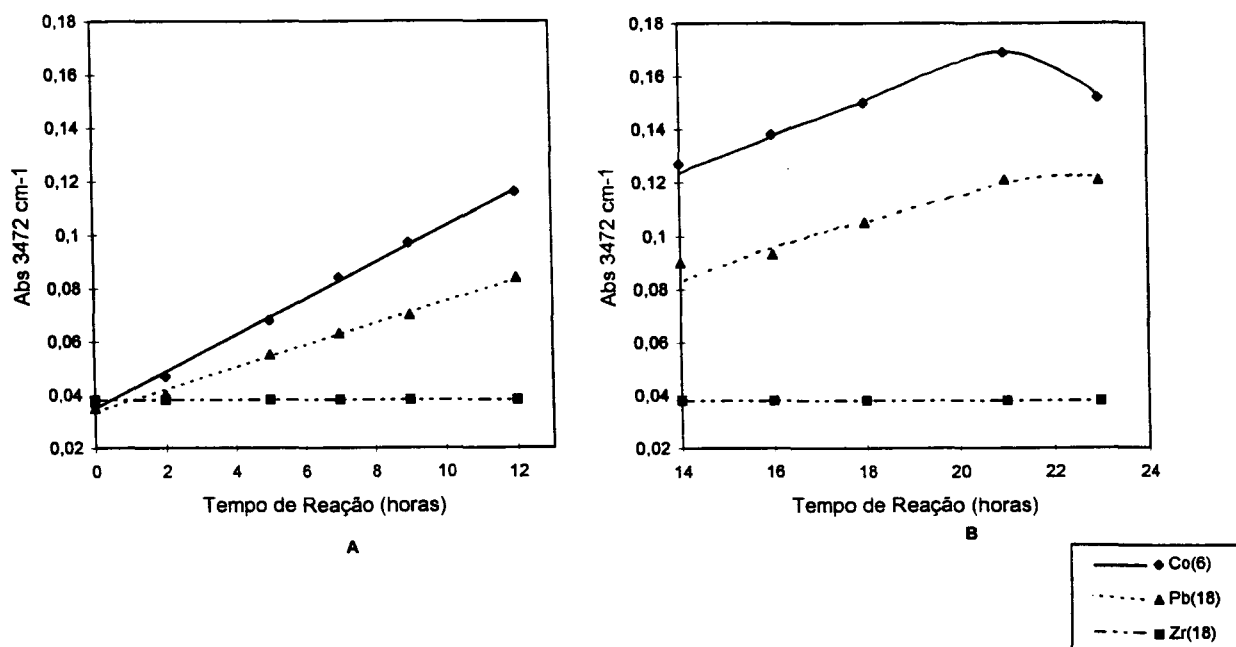


Figura 16 : Gráfico tempo de reação versus abs 3472 cm⁻¹ para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Como já constatado, em resultados anteriormente apresentados, observa-se que os valores de absorbância aumentam linearmente na etapa de oxidação e na tabela 11 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa.

Tabela 11 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação(h ⁻¹)
Co(6)	6,8±0,1
Pb(18)	4,1±0,1
Zr(18)	0

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação.

Como já observado nos resultados de viscosidade, o Zr(18) não exibe evolução reacional e o experimento com Co(6) apresenta desempenho superior ao conduzido com Pb(18).

Para a etapa de polimerização as curvas apresentam um máximo para o Co(6) e Pb(18) entre 18 e 22h de reação, porém para o experimento Pb(18) o máximo não ficou tão definido como no caso do Co(6). A formação destes pontos de máximo, como já foi discutida no item anterior, traduzem a predominância de reação de consumo de hidroperóxidos ou diminuição na velocidade de formação destes grupamentos, mostrando novamente uma evolução diferenciada do sistema reacional, quando se compara os dois experimentos, que já foi evidenciada pelos resultados de medidas de viscosidade.

Os resultados obtidos com o experimento conduzido com Pb(18) podem traduzir uma eficiência inferior deste catalisador ou podem ser devidos à diminuição da concentração de chumbo no meio reacional, comprovado devido à formação de material insolúvel.

Novamente, para o experimento conduzido com Pb(18), observa-se um comportamento diferenciado, em relação ao Co(6), indicando que o Pb(18) atua, na polimerização oxidativa, de forma diferente e não tão eficaz quanto o experimento conduzido com Co(6).

2.3.3) Acompanhamento das bandas de absorção devidas às ligações duplas *cis*, *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 3011 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *cis*), os relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão apresentados nos gráficos da figura 17, para os experimentos em questão.

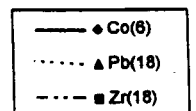
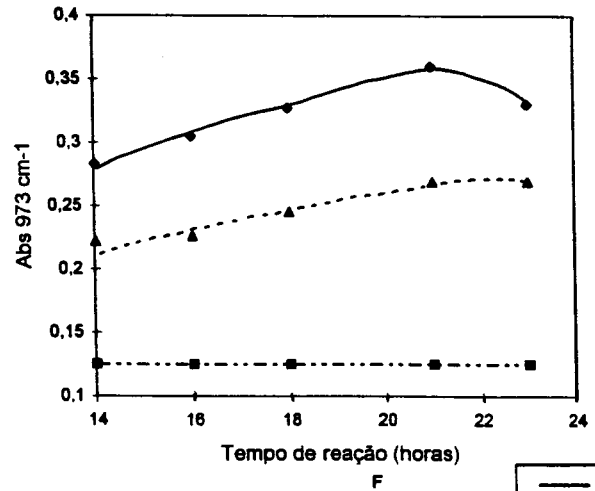
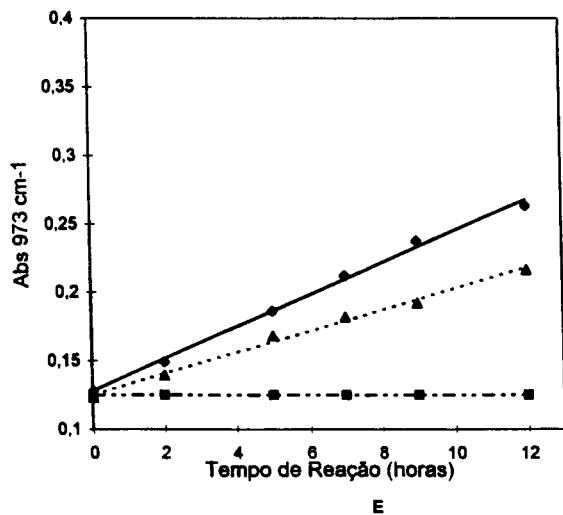
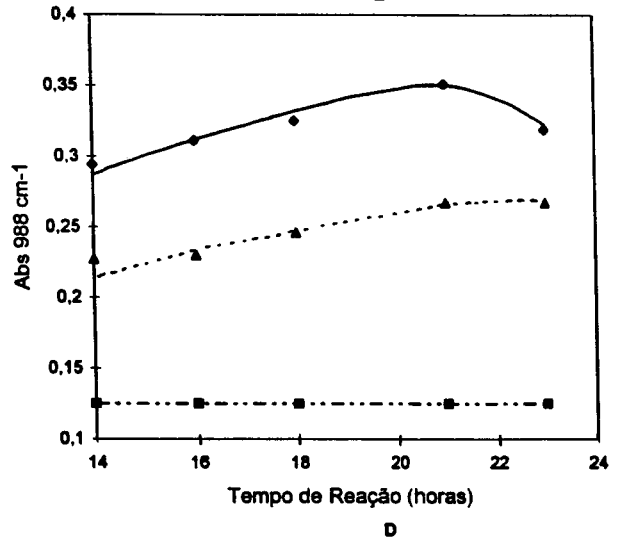
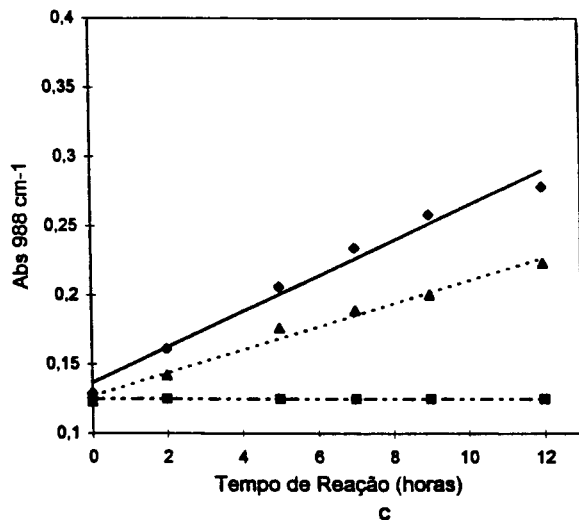
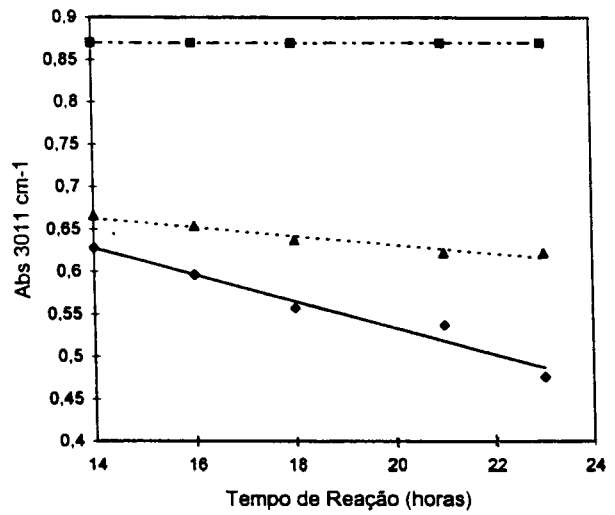
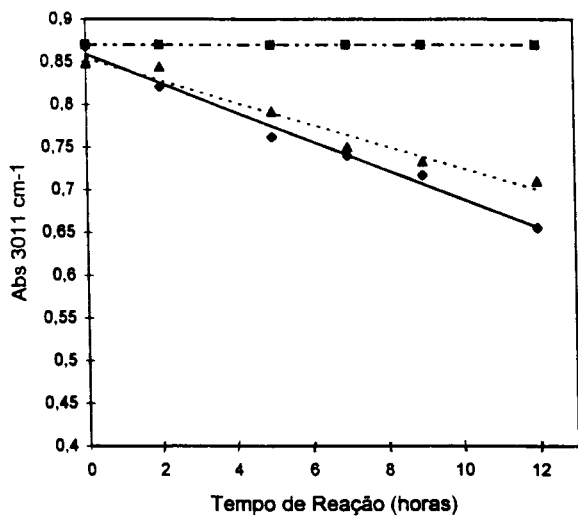


Figura 17 : Gráficos para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

De modo semelhante aos resultados anteriormente apresentados, a análise das figuras 17A e 17B permite observar que os valores de absorbância, relativos ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, aumentam linearmente durante as duas etapas da polimerização oxidativa .

A análise das figuras 17C e 17E mostra a mesma tendência verificada anteriormente, em relação à formação de ligações duplas *trans* e conjugadas *trans,trans*: os resultados para a etapa de oxidação mostram uma evolução linear, porém na etapa de polimerização apresentam um máximo, e este comportamento já foi anteriormente comentado.

Os valores das constantes aparentes de velocidade k para o consumo de ligas duplas carbono-carbono *cis* para as etapas de oxidação e polimerização estão apresentados na tabela 12, bem como as constantes aparentes de velocidade, para a etapa de oxidação, das absorções a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} (formação de ligas duplas *trans* e conjugadas *trans,trans* respectivamente).

Tabela 12 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação da etapa de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Pb(18) e Zr(18).

Catalisador	Abs 3011 cm^{-1}		Abs 988 cm^{-1}	Abs 973 cm^{-1}
	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$	$k_{\text{pol}}^b \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$
Co(6)	$-16,9 \pm 0,9$	$-15,6 \pm 1,8$	$12,8 \pm 0,9$	$11,6 \pm 0,4$
Pb(18)	$-12,8 \pm 1,2$	$-5,2 \pm 0,8$	$8,3 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,3$
Zr(18)	0	0	0	0

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Através da análise desses resultados pode-se afirmar que o efeito da catalisador Co(6) é sempre maior quando comparado aos catalisadores Pb(18) e Zr(18), sendo que este último não provocou nenhuma modificação das características espectroscópicas do meio reacional aqui avaliadas.

Em relação aos resultados que traduzem o consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* , é interessante observar que quando o experimento é conduzido com Pb(18) a taxa de consumo é maior durante as primeiras horas de reação (etapa de oxidação), enquanto no caso do uso de Co(6) essa taxa de

consumo é constante durante as 23 horas de reação. Uma vez mais, apesar de que o catalisador Pb(18) determine menores modificações no meio reacional que o Co(6), no que tange aos parâmetros avaliados, fica evidenciado que sua forma de atuação é diferente daquela do Co(6).

Pela avaliação dos resultados relativos às bandas de absorção que traduzem a formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugada *trans,trans*, para a etapa de oxidação, evidencia-se para o Co(6) uma maior taxa de formação desses grupamentos, em relação ao Pb(18), coerente com a tendência observada quanto ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*. Na etapa de polimerização, conforme figuras 17D e 17F, as curvas apresentam um máximo para o Co(6) e Pb(18) entre 18 e 22h de reação. A presença desse ponto de máximo novamente evidencia a ocorrência de reações simultâneas comentadas no item anterior. Para Co(6) e Pb(18) o ponto de máximo ocorreu num mesmo tempo de reação, entre 18 e 22 h, porém não tão acentuado para o Pb(18), evidenciando novamente que o andamento da etapa de polimerização está relacionado à concentração de hidroperóxidos acumulada no meio reacional.

2.3.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações.

Na tabela 13 estão apresentados os percentuais de ácidos graxos que não sofreram polimerização oxidativa, ou seja a composição do meio reacional após 23 horas de reação.

Tabela 13 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(6), Pb(18) e Zr(18).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linoléico	% Oléico	% Palmítico	% Estéarico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(6)	28	15	32	15	10
Pb(18)	39	16	27	10	8
Zr(18)	51	16	20	7	6

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Do mesmo modo que em 2.3.5, foram determinadas as taxas percentuais de ataque global e parcial ao substrato para cada experimento, conforme apresentado na figura 18, com exceção do Zr(18) que não exibiu evolução reacional.

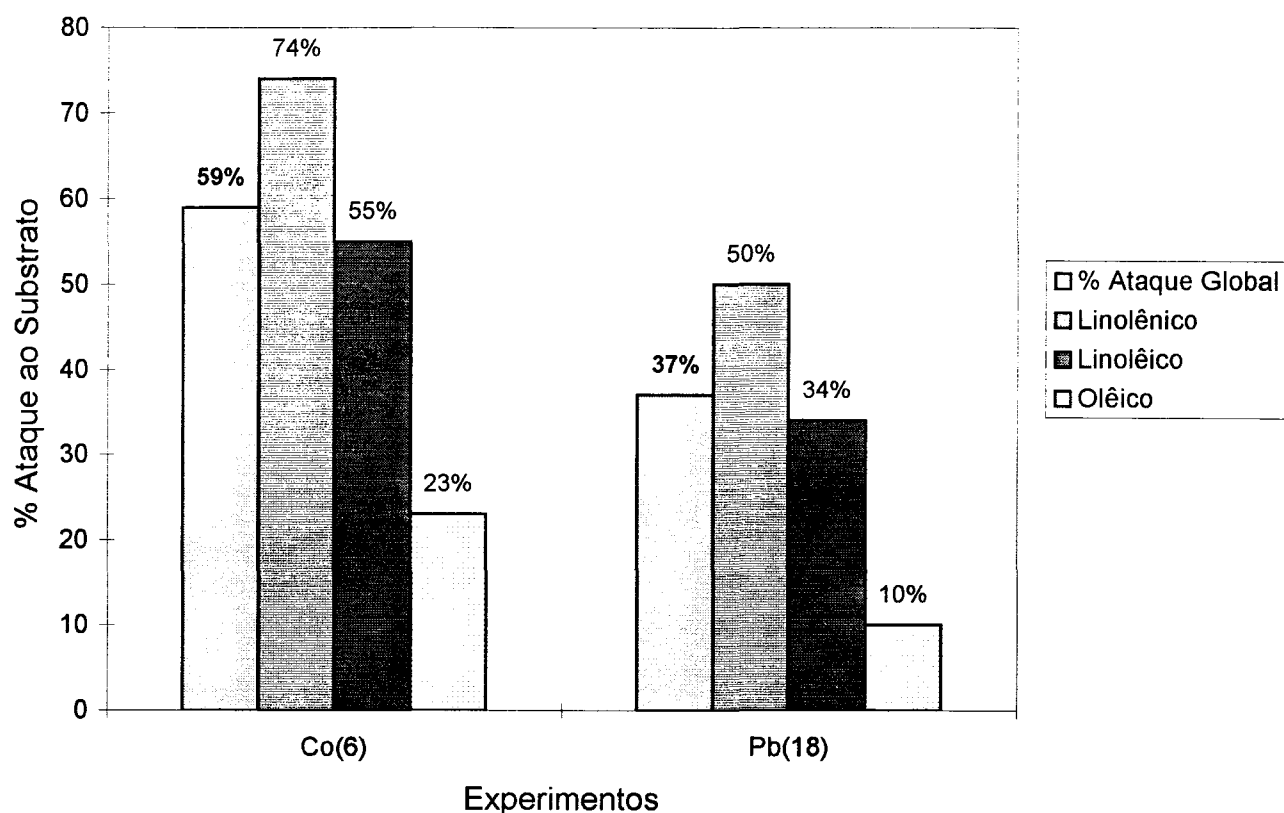


Figura 18 : Gráfico de percentual de ataque, global e parcial, ao substrato para os experimentos Co(6) e Pb(18).

A taxa de ataque ao substrato, obtida pela análise da composição final de ácidos graxos em termos de conversão global indica que Co(6) apresenta maior taxa em comparação ao Pb(18).

Pela análise do consumo parcial para cada experimento é possível verificar que a ordem de reatividade dos três ácidos graxos insaturados do óleo de linhaça é: linolênico>linolêico>olêico, como verificado anteriormente.

Considerando o afastamento das conversões parciais em relação ao valor de conversão global (anexo 6), exibidas para cada experimento, é possível afirmar que não verifica-se diferenças significativas em termos de tendência a ataque aos ácidos graxos insaturados presentes no substrato.

A avaliação global de todos os resultados envolvendo a influência da natureza do catalisador permite afirmar que o zircônio utilizado individualmente (Zr(18)) praticamente não apresenta eficácia e, de acordo com o que foi apresentado na revisão bibliográfica, não participa do processo a nível da reação de oxi-redução [5,21-25,29-33]. Comparando o experimento conduzido com Pb(18), em relação ao conduzido com Co(6), constata-se que o primeiro apresenta menor eficácia, mas conduz à formação de produtos poliméricos.

Como indicado na bibliografia a espécie metálica chumbo tem uma tendência a manter-se em seu número de oxidação mais baixo, incrementando assim, na etapa de decomposição de hidroperóxidos, a reação (10) de redução metálica, em detrimento à reação (9) de oxidação. Uma vez que ele não realiza a etapa de decomposição de hidroperóxidos cataliticamente, mesmo formando as espécies que podem gerar produtos poliméricos, desacelera o processo de polimerização oxidativa [37].



Outro fato que merece destaque é a formação de material insolúvel no meio reacional, nas reações envolvendo chumbo, fato também citado na bibliografia [5,21-25,29-33], e que pode estar influenciando o comportamento desses experimentos.

2.4) Influência do Uso Combinado dos Catalisadores de Cobalto e de Chumbo ou Zircônio

Como já citado anteriormente, os catalisadores do processo de polimerização oxidativa na prática são usados combinados. Neste item estão sendo apresentados resultados da combinação de quantidades de catalisadores já testadas individualmente que são Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18). Os resultados obtidos serão comparados, respectivamente, aos experimentos conduzidos exclusivamente com Co(6) e Co(12).

A escolha destas concentrações básicas Co(6) e Co(12) se devem, respectivamente, ao fato de que o Co(6) é a quantidade recomendada comercialmente para utilização em sistemas com óleo de linhaça, conforme citado no item anterior. O Co(12) representa um excesso de cobalto que prejudica a evolução reacional, conforme já observado, e a avaliação de seu uso combinado com os outros catalisadores tem por objetivo detectar efeitos sinérgicos ou antagônicos devido à combinação dos complexos.

2.4.1) Viscosidade Cinemática

Nos gráficos da figura 19 e nos gráficos da figura 20 estão apresentados os valores de logaritmo natural da viscosidade cinemática medida em função do tempo de reação, para as duas etapas do processo de polimerização oxidativa.

Na tabela 14 estão apresentados as constantes aparentes de velocidade k obtidas através dos resultados do logaritmo natural dos valores de viscosidade cinemática, para interpretação do processo de polimerização oxidativa para Co(6) e Co(12) e suas combinações, respectivamente.

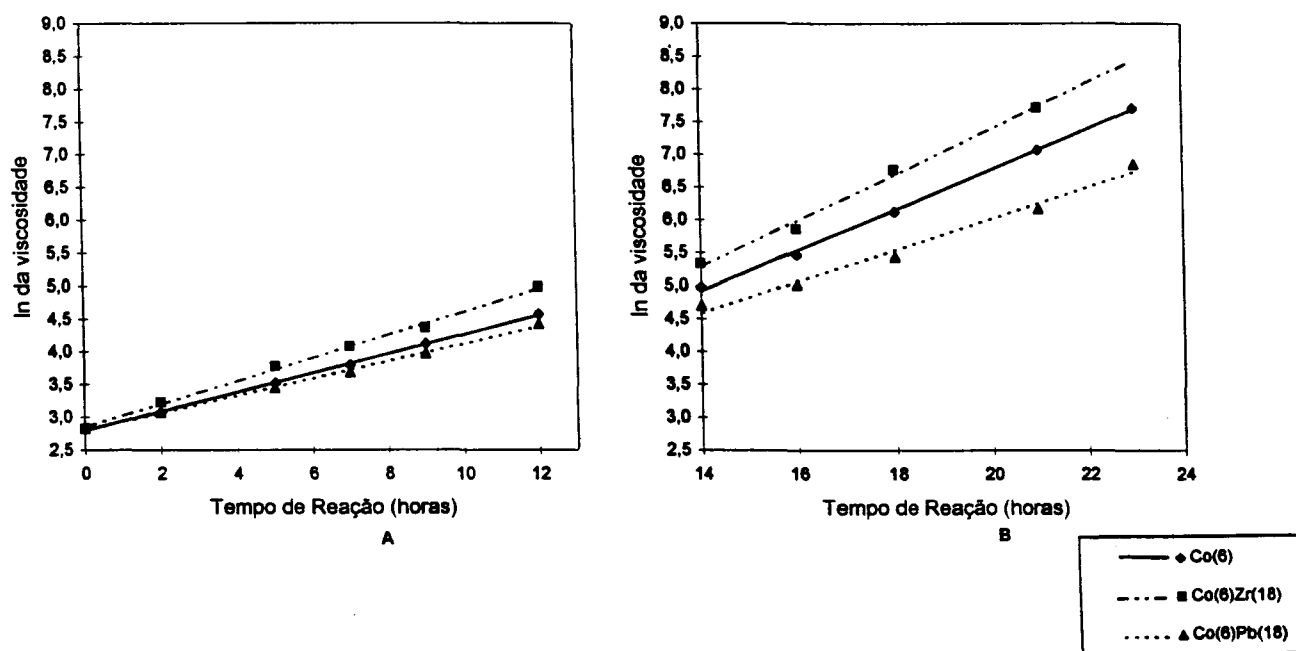


Figura 19 : Gráficos \ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

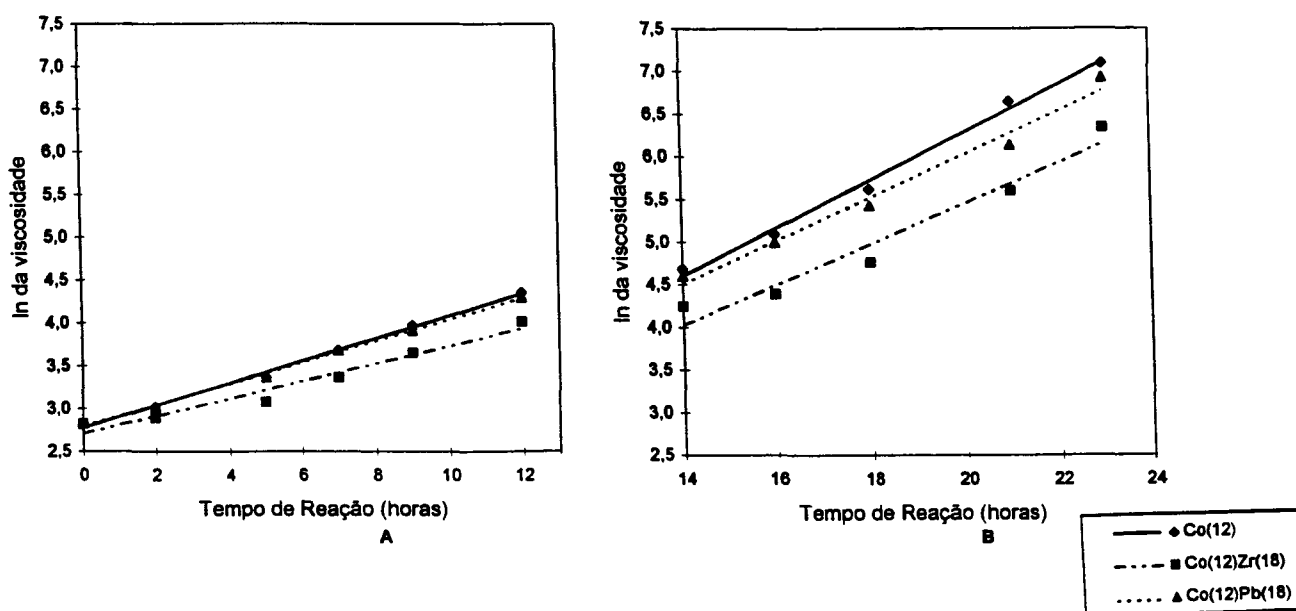


Figura 20 : Gráfico \ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Tabela 14 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^2$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})	$k_{pol}^b \times 10^2$ da Etapa de Polimerização(h^{-1})
Co(6)	14,6±0,2	32,0±0,2
Co(6)Pb(18)	13,1±0,3	23,9±1,7
Co(6)Zr(18)	17,5±0,5	35,0±2,0
-----	-----	-----
Co(12)	13,0±0,4	29,4±1,5
Co(12)Pb(18)	12,5±0,3	25,1±1,9
Co(12)Zr(18)	10,2±1,0	23,6±3,0

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Aqui, novamente, é observada a formação de material insolúvel no meio reacional para os experimentos conduzidos com chumbo.

Esses resultados mostram que a combinação do octoato de cobalto com o octoato de chumbo não leva a efeitos maiores do que os obtidos com o catalisador a base de cobalto empregado sozinho, em termos de aumento da viscosidade. Além disso para esses experimentos os resultados para a etapa de oxidação são próximos enquanto os valores para a etapa de polimerização apresentam diferenças maiores.

Em relação à combinação dos catalisadores a base de cobalto e zircônio, esses resultados evidenciam que o efeito da combinação é diferente dependendo da concentração de octoato utilizada. Se o catalisador Co(12) é combinado ao catalisador Zr(18) os valores de k_{oxi} e k_{pol} são inferiores aos valores correspondentes obtidos quando Co(12) é usado sozinho. Mas se esse mesmo catalisador Zr(18) é combinado com Co(6) o efeito obtido em relação à evolução da viscosidade no meio reacional é aumentado.

Considerando ainda Co(6) e a combinação Co(6)Zr(18) os aumentos observados, nos valores de k (14,6 para 17,5 para k_{oxi} e 32,0 para 35,0 para k_{pol}), apresentam um efeito interessante dessa combinação, lembrando que quando usado sozinho Zr(18) não apresentou nenhuma eficiência. Trata-se de um caso de

efeito sinérgico uma vez que o aumento de atividade não pode ser atribuído à soma dos efeitos dos catalisadores empregados.

2.4.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos a banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a presença de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo, estão apresentados nos gráficos da figura 21 e nos gráficos da figura 22, para Co(6) e Co(12) e suas respectivas combinações, para oxidação e polimerização.

O espectro na região do infravermelho do ponto a 23 horas, para o Co(6)Zr(18), não pode ser obtido devido a alta viscosidade, que tornou impossível a injeção entre janelas com o espaçador de 0,025mm.

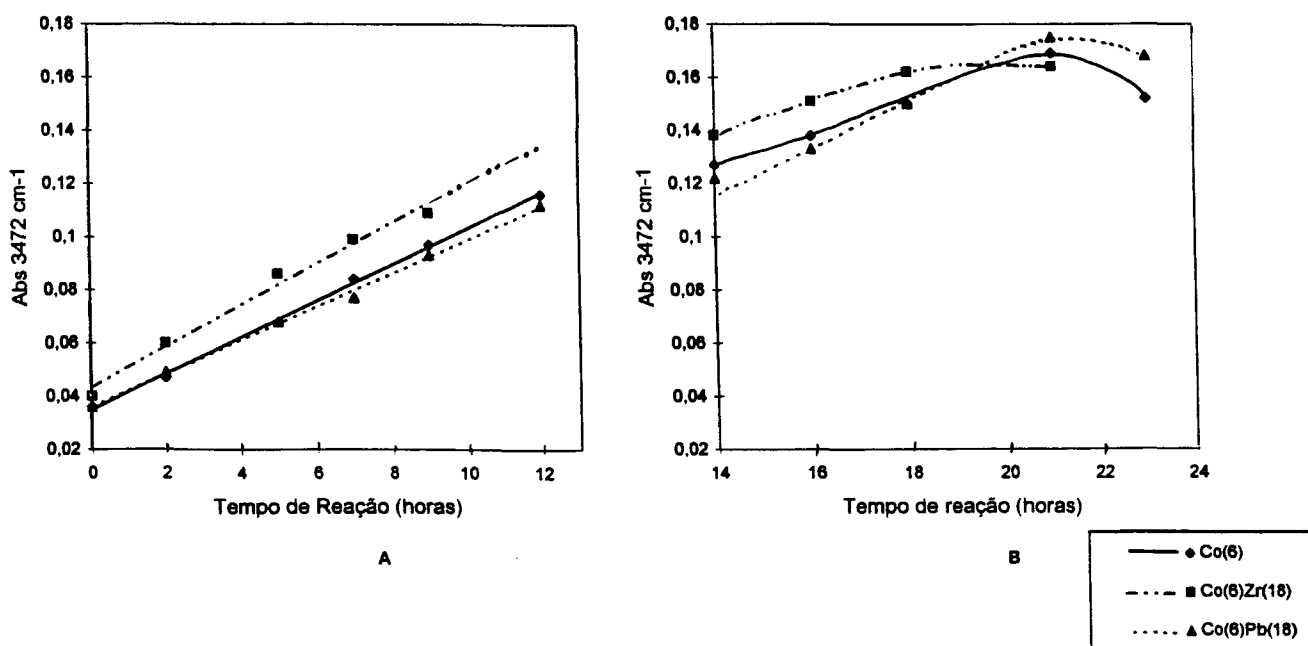


Figura 21 : Gráficos tempo de reação versus abs 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

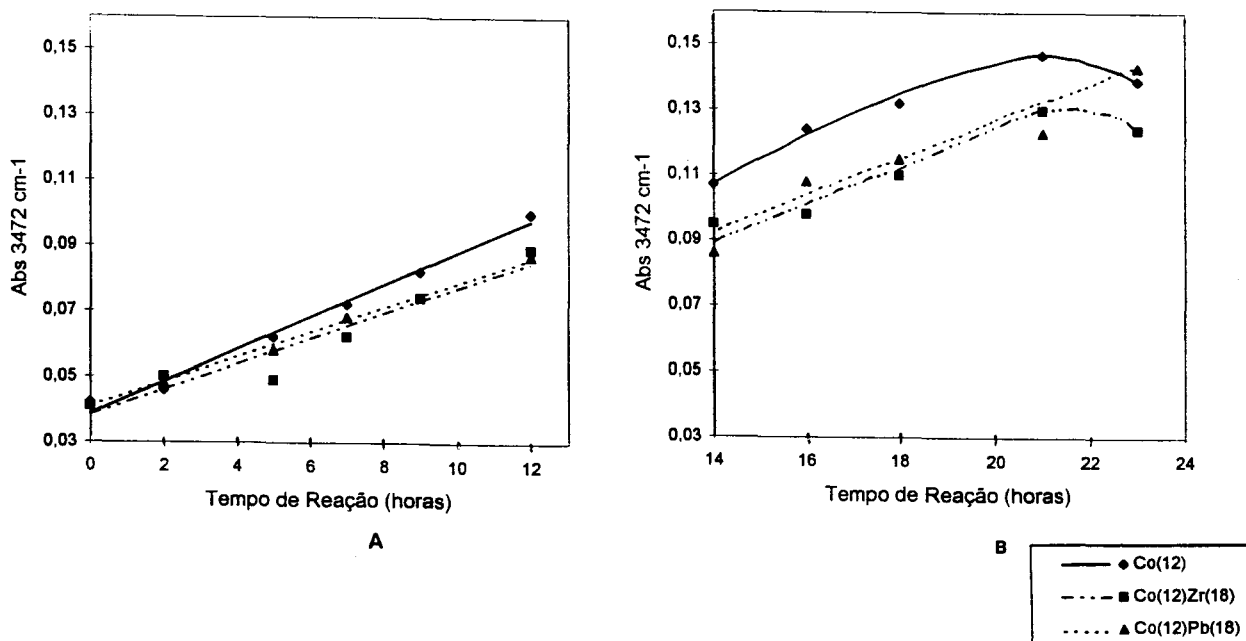


Figura 22 : Gráfico tempo de reação versus abs 3472 cm⁻¹ para os experimentos Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Para esse parâmetro novamente observa-se que os valores de absorvância aumentam linearmente na etapa de oxidação. Na tabela 15 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade *k* para interpretação do processo.

Tabela 15 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).

Catalisador	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação(abs.h ⁻¹)
Co(6)	6,8±0,1
Co(6)Pb(18)	6,3±0,1
Co(6)Zr(18)	7,2±0,5
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
Co(12)	4,9±0,2
Co(12)Pb(18)	3,8±0,1
Co(12)Zr(18)	3,9±0,5

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação.

De modo semelhante ao observado nos resultados de viscosidade os catalisadores combinados não levam a uma maior formação de hidroperóxidos, na etapa de oxidação, exceto para a combinação Co(6)Zr(18), que para esse parâmetro, como para a viscosidade cinemática, mostrou uma maior eficiência. Comparando a série de experimentos conduzidos com Co(6) à série com Co(12) observa-se, de um modo geral, uma eficiência superior da primeira em relação à segunda.

Para a etapa de polimerização observa-se a formação de ponto de máximo nas curvas, entre 20 e 22h, para Co(6), Co(6)Pb(18) e Co(12). Para Co(6)Zr(18) não foi possível observar o ponto de máximo devido a ausência de medida do ponto a 23 h de reação para este experimento, porém é possível inferir, pela tendência da curva, que o ponto de máximo para Co(6)Zr(18) se dê entre 18 e 22h de reação.

A formação destes pontos de máximo nas curvas da etapa de polimerização deve-se ao aumento de consumo ou diminuição na taxa de formação dos hidroperóxidos no meio reacional e já foi discutida anteriormente.

Cabe ressaltar que para o experimento conduzido com Co(12)Pb(18) não se observa a presença de um máximo durante a etapa de polimerização, apesar de que para esse experimento a quantidade de hidroperóxidos acumulados após 12 horas de reação é comparável a quantidade observada para o experimento conduzido com Co(12)Zr(18) (figura 22B). Observando igualmente a etapa de polimerização para o experimento conduzido com Co(6)Pb(18) (figura 21B), distingue-se que a inclinação da curva entre 14 e 20 horas de reação, comparada com as demais, é maior.

Esse conjunto de observações em relação aos experimentos conduzidos com chumbo, podem mostrar que este catalisador comparado ao de zircônio, é menos ativo para o processo de polimerização, pois o consumo de hidroperóxidos ou diminuição na taxa de formação destes não chega a ser preponderante (máximo menos intenso ou ausência de máximo) durante o tempo de reação observado, enquanto os catalisadores Co(6)Zr(18) e Co(12)Zr(18) provocam antes a diminuição da presença de hidroperóxidos.

2.4.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, dupla *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 3011 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *cis*), os relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão apresentados nos gráficos da figura 23 para Co(6) e combinações e nos gráficos da figura 24 para Co(12) e combinações.

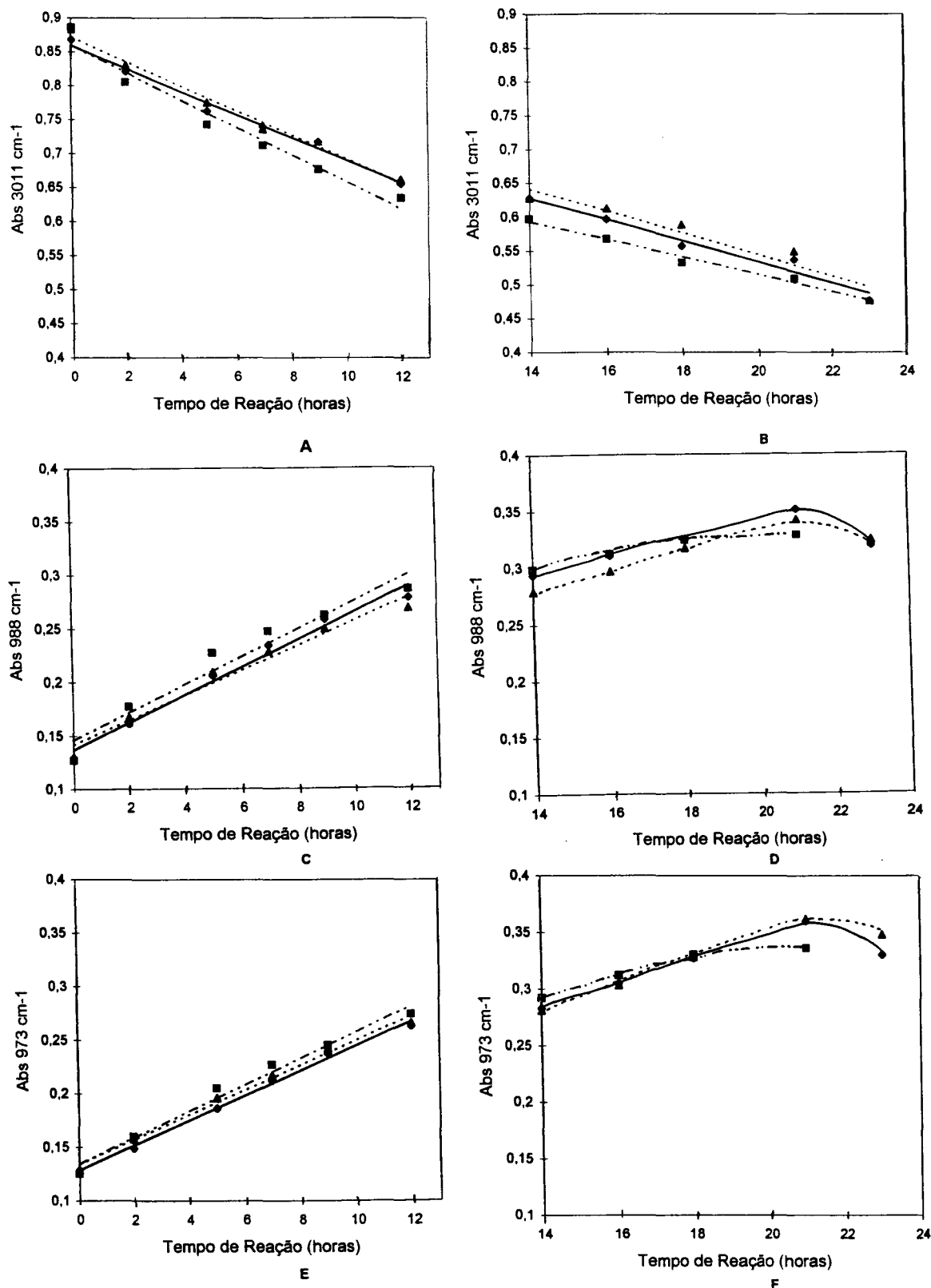


Figura 23 : Gráficos para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

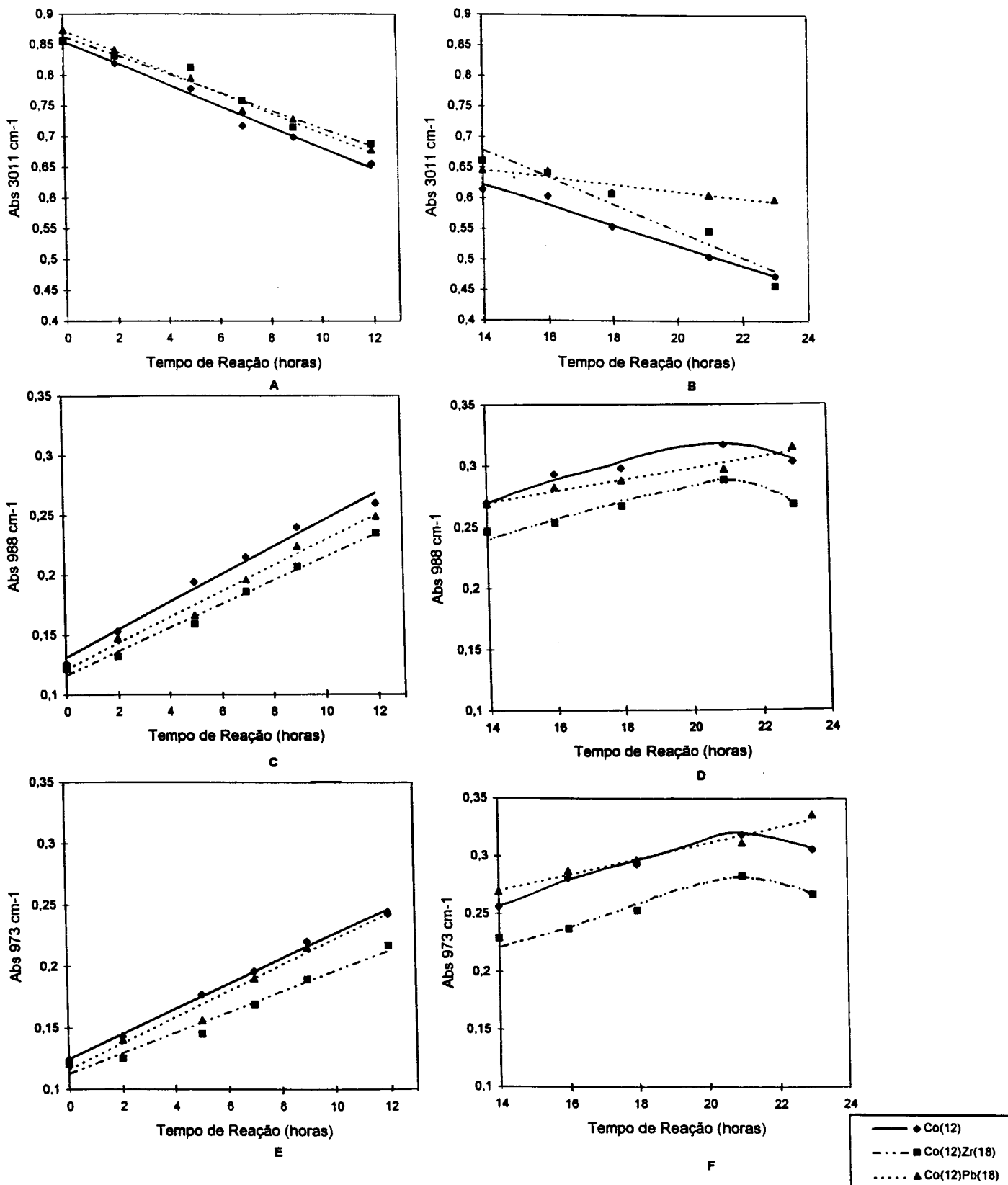


Figura 24 : Gráficos para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(18) e Co(12)Pb(18):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

De maneira análoga ao verificado anteriormente, pela análise das figuras 23A, 23B, 24A e 24B, é possível observar que os valores de absorbância relativos às ligações duplas carbono-carbono *cis* diminuem linearmente durante a polimerização oxidativa. Na tabela 16 estão apresentados os resultados, relativos às etapas de oxidação e polimerização respectivamente, para avaliação do processo.

Na tabela 16 são igualmente apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade obtidas a partir dos valores de absorção registrados para os dois números de onda, 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , para as primeiras 12 horas de reação, correspondendo à etapa de oxidação.

Tabela 16 : Constantes aparentes de velocidade obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).

Catalisador	Abs 3011 cm^{-1}		Abs 988 cm^{-1}	Abs 973 cm^{-1}
	$k_{\text{oxi}}^{\text{a}} \times 10^3$	$k_{\text{pol}}^{\text{b}} \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^{\text{a}} \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^{\text{a}} \times 10^3$
Co(6)	-16,9±0,9	-15,6±1,8	12,8±0,9	11,6±0,4
Co(6)Pb(18)	-17,9±1,0	-16,0±2,6	11,5±1,0	11,6±0,5
Co(6)Zr(18)	-20,2±1,9	-12,9±1,5	12,9±1,6	12,3±0,8
Co(12)	-17,2±1,0	-16,6±1,3	11,4±0,6	10,2±0,3
Co(12)Pb(18)	-16,5±0,8	-5,8±1,3	10,7±0,6	10,5±0,7
Co(12)Zr(18)	-14,8±1,4	-22,0±3,1	9,8±0,4	8,3±0,7

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Em relação aos resultados que traduzem o consumo das duplas ligações *cis* (absorção a 3011 cm^{-1}), na etapa de oxidação somente as combinações dos catalisadores com Co(6) levam a um ataque maior dessas ligações, sendo que o efeito maior é obtido para Co(6)Zr(18), enquanto para as combinações envolvendo Co(12), Co(12)Zr(18) apresentaram o menor efeito. Para a etapa de polimerização destaca-se a combinação Co(12)Zr(18) que apresentou o maior efeito

($k_{\text{pol Co(12)Zr(18)}}=22$ e $k_{\text{pol Co(12)}}=16,6$), voltando a caracterizar o efeito sinérgico entre cobalto e zircônio, destacado em concentrações como Co(6)Zr(18). Os demais resultados, para a etapa de polimerização, mostram um leve efeito do catalisador Co(6)Pb(18) ($k_{\text{pol}}=16$) enquanto o catalisador Co(12)Pb(18) mostra-se ineficaz para ataque das ligações *cis* ($k_{\text{pol}}=5,8$).

Os resultados que traduzem a presença de ligações duplas *trans* (abs 988 cm^{-1}) e conjugadas *trans,trans* (abs 973 cm^{-1}) (figuras 23C, 23E, 24C e 24E), durante a etapa de oxidação mostram que todas as combinações, sejam com Co(6) ou Co(12), levam a efeitos inferiores ou iguais aos observados com o uso do octoato de cobalto isoladamente.

Para a etapa de polimerização as figuras 23D e 23F, para as combinações com Co(6), mostram tendências equivalentes para os catalisadores Co(6) e Co(6)Pb(18). Os máximos presentes, entre 20 e 22 horas de reação, como já comentado anteriormente (item 2.2.4) mostram que várias reações acontecem simultaneamente e com importância similares.

Mas as figuras 24D e 24F, relativas à série de experimentos com Co(12), indicam que (i) as curvas correspondentes aos catalisadores Co(12) e Co(12)Zr(18) têm formas similares, sendo que o catalisador Co(12) é o mais eficiente dos dois para a formação das duplas ligações; (ii) o catalisador Co(12)Pb(18) no intervalo de tempo estudado mostra ainda uma tendência linear para a taxa de formação de duplas ligações, e calculando-se os valores de k_{pol} para as absorções a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , respectivamente, obtém-se $4,6\pm 0,6$ e $6,9\pm 0,6$, indicando uma diminuição na taxa de formação destes grupamentos na etapa de polimerização (respectivamente $k_{\text{oxi}} = 10,7\pm 0,6$ e $10,5\pm 0,7$).

2.4.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações.

Na tabela 17 estão apresentados os percentuais de ácidos graxos que não sofreram polimerização oxidativa em função do catalisador testado.

Tabela 17 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(6), Co(6)Pb(18), Co(6)Zr(18), Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linoléico	% Olêico	% Palmítico	% Esteárico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(6)	28	15	32	15	10
Co(6)Pb(18)	30	17	31	12	10
Co(6)Zr(18)	29	16	33	12	10
Co(12)	30	16	32	12	10
Co(12)Pb(18)	31	16	32	12	9
Co(12)Zr(18)	32	16	31	11	9

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Foram determinadas as taxas percentuais de ataque, global e parcial, ao substrato para cada experimento conforme apresentado na figura 25.

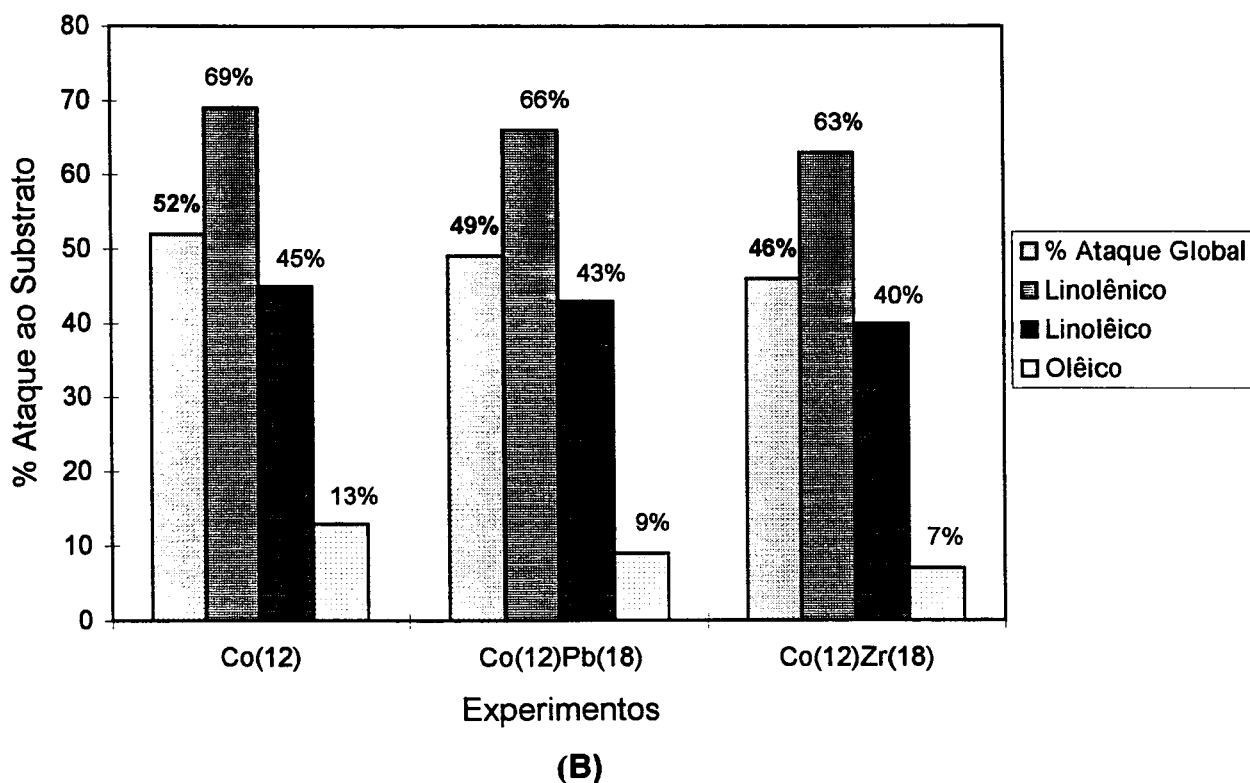
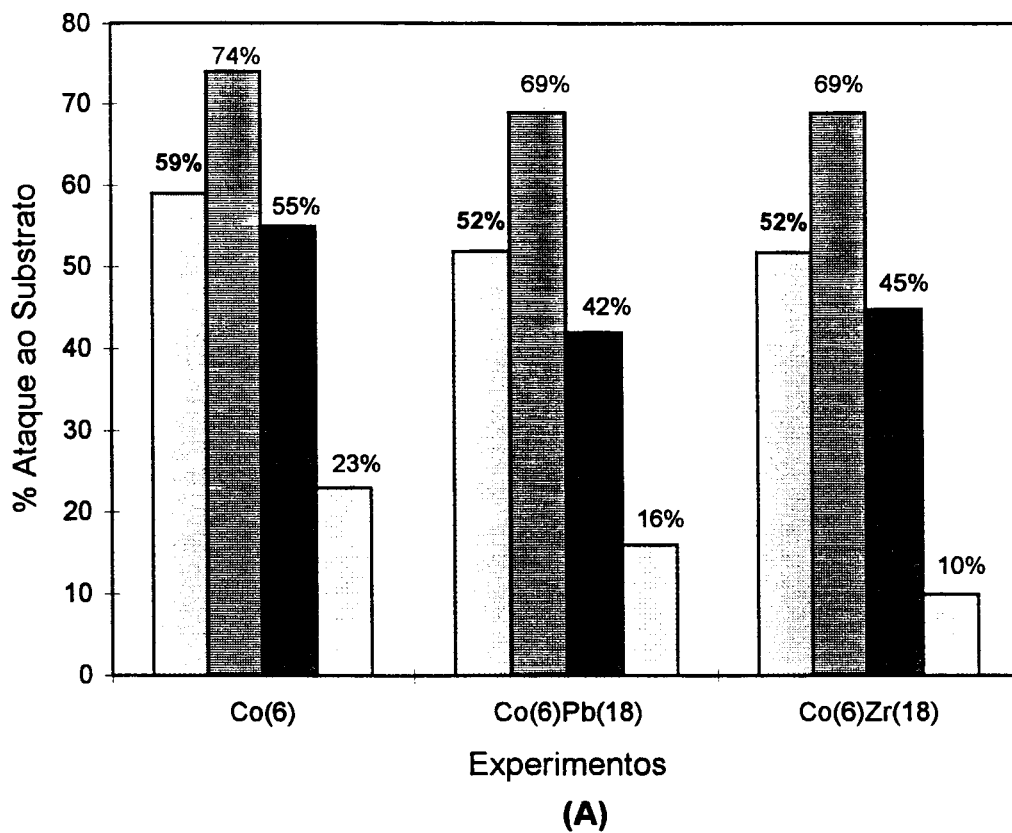


Figura 25 : Gráficos de percentual de ataque global e parcial ao substrato: **(A)** para os experimentos conduzidos com os catalisadores Co(6), Co(6)Pb(18) e Co(6)Zr(18) e **(B)** para os experimentos conduzidos com os catalisadores Co(12), Co(12)Pb(18) e Co(12)Zr(18).

A comparação dos resultados obtidos para a série com Co(6) e a série com Co(12), mostram a mesma tendência, tanto para as taxas de conversão global quanto parciais. Porém, de um maneira geral, os experimentos Co(12) e combinações apresentam eficiência inferior ou no máximo semelhante ao Co(6) e suas combinações.

Para a série de experimentos com Co(6) os valores de taxa de ataque global ao substrato são semelhantes, porém o Co(6) apresenta tendência a uma maior taxa de ataque.

Para a série com Co(12), os valores de taxa de ataque global são semelhantes, porém observa-se a seguinte tendência de ordem de atividade: Co(12)>Co(12)Pb(18)> Co(12)Zr(18).

Pela análise do consumo parcial para cada experimento é possível confirmar a ordem de reatividade para os três ácidos graxos, já verificada anteriormente, ou seja linolênico>linolêico>olêico.

Em termos de seletividade, considerando os afastamentos dos ataques parciais em relação aos valores de ataque global (anexo 6), não se observam diferenças significativas entre os experimentos para os três ácidos graxos insaturados em questão. A exceção é o experimento conduzido com Co(6)Zr(18), que parece exibir uma tendência a um menor ataque ao ácido olêico, pois a conversão parcial de 10% representa o maior afastamento em relação ao valor de conversão global, que nesse caso é de 52%.

De um modo geral, considerando todos os parâmetros avaliados, o Co(6)Zr(18) apresentou desempenho superior aos demais experimentos, nas duas etapas do processo, porém na etapa de polimerização ele exibiu um aumento de viscosidade bem superior aos demais experimentos e não proporcional à evolução dos demais parâmetros.

Fica evidenciada a existência de um fenômeno de sinergia entre os catalisadores de cobalto e zircônio, pois o aumento de atividade, observado quando da utilização dessas espécies combinadas, não pode ser atribuído à soma dos efeitos destes catalisadores utilizados individualmente.

2.5) Influência de diferentes concentrações do Catalisador a Base de Zircônio quando Combinado com Co(6) e Co(12)

Devido ao comportamento observado no item anterior em relação ao Zr(18), de incrementar, de forma destacada, o processo de polimerização oxidativa quando combinado com o Co(6), não sendo o mesmo observado quando combinado com o Co(12), julgamos interessante testar diferentes concentrações do catalisador de zircônio combinadas com Co(6) e Co(12), para uma avaliação sistemática do comportamento do sistema.

2.5.1) Viscosidade Cinemática

Nos gráficos da figura 26 e nos gráficos da figura 27 estão apresentados os valores de logaritmo natural da viscosidade cinemática medida em função do tempo de reação, para as duas etapas do processo de polimerização oxidativa.

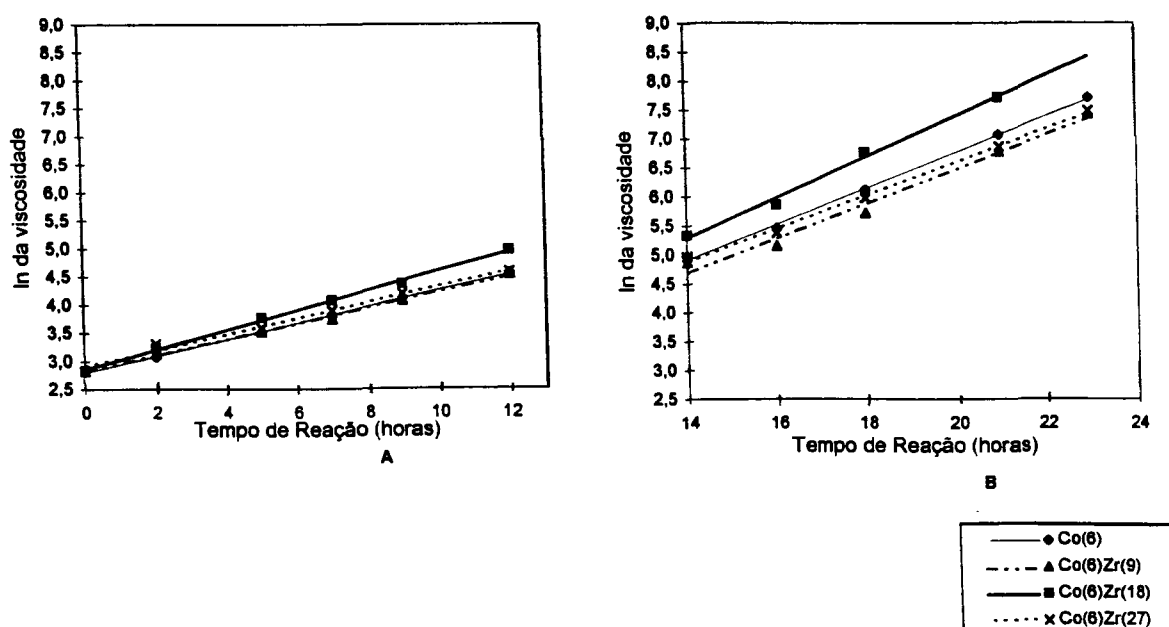


Figura 26 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

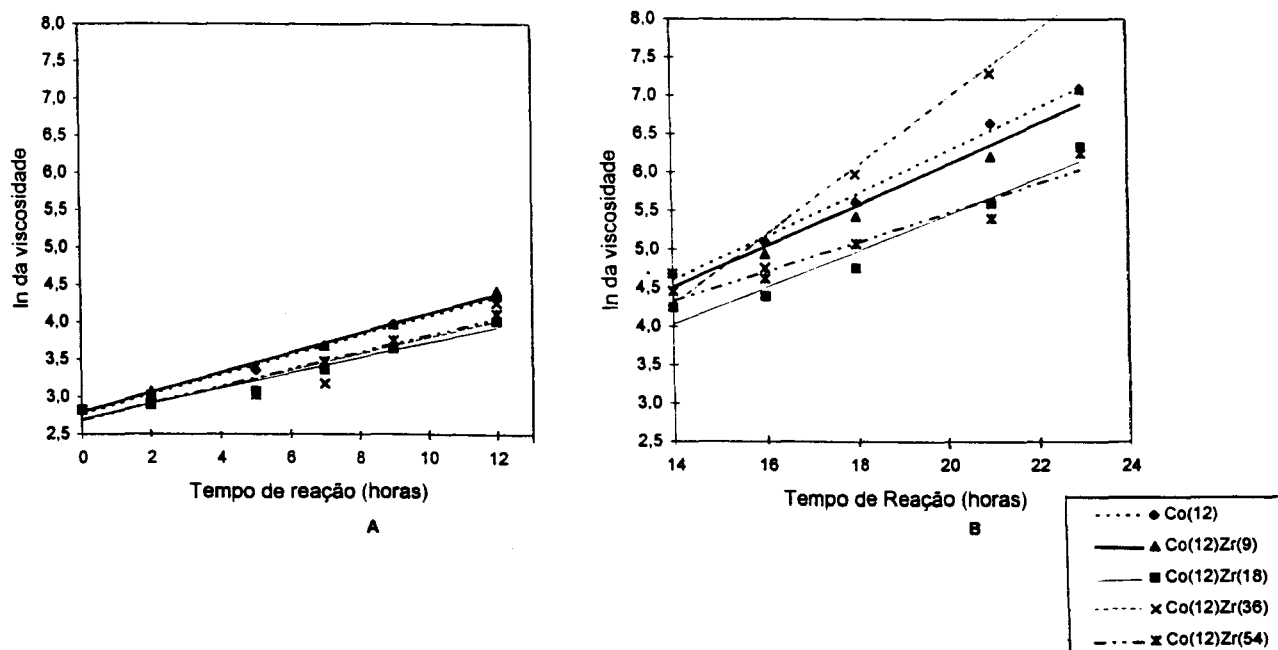


Figura 27 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Na tabela 18 estão apresentadas as constantes aparentes de velocidade k , obtidas através dos resultados do logaritmo natural dos valores de viscosidade cinemática, para interpretação do processo de polimerização oxidativa para Co(6) e Co(12) e suas combinações respectivamente.

Tabela 18 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).

Catalisador	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^2$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})	$k_{\text{pol}}^b \times 10^2$ da Etapa de Polimerização(h^{-1})
Co(6)	14,6±0,2	32,0±0,2
Co(6)Zr(9)	14,1±0,4	29,6±2,2
Co(6)Zr(18)	17,5±0,5	35,0±2,0
Co(6)Zr(27)	14,1±0,8	28,5±1,0
Co(12)	13,0±0,4	29,4±1,5
Co(12)Zr(9)	13,2±0,4	26,5±2,7
Co(12)Zr(18)	10,2±1,0	23,6±3,0
Co(12)Zr(36)	11,1±2,2	44,1±4,8
Co(12)Zr(54)	11,3±1,4	19,0±2,9

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Pela avaliação dos resultados é possível verificar que existem duas combinações de catalisadores que se mostraram eficazes para aumentar a viscosidade do meio reacional quando comparadas ao octoato de cobalto utilizado individualmente: Co(6)Zr(18) para o qual k_{oxi} e k_{pol} apresentam os maiores valores da série de experimentos conduzidos com o Co(6) e Co(12)Zr(36) para o qual o valor de k_{pol} se destaca em relação aos demais experimentos da série conduzida com Co(12).

Através dessas primeiras observações pode-se levantar a hipótese de que, para as combinações de catalisadores a base de octoato de cobalto e octoato de zircônio, as relações de concentração $[Co]/[Zr]=1/3$ conduzem a um maior efeito comparado ao efeito obtido com o uso exclusivo do octoato de cobalto. Pode-se inferir que o efeito sinérgico máximo observado é obtido para uma combinação específica desses dois octoatos, em torno da relação $[Co]/[Zr]=1/3$.

2.5.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos a banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a presença de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo, estão apresentados, nos gráficos da figura 28, para a série de experimentos conduzida com Co(6). Para a série de experimentos conduzida com Co(12) os resultados são apresentados nos gráficos da figura 29.

O espectro na região do infravermelho do ponto a 23 horas, para o Co(6)Zr(18) e Co(12)Zr(36), não pode ser obtido devido a alta viscosidade, que tornou impossível a injeção entre janelas com o espaçador de 0,025mm.

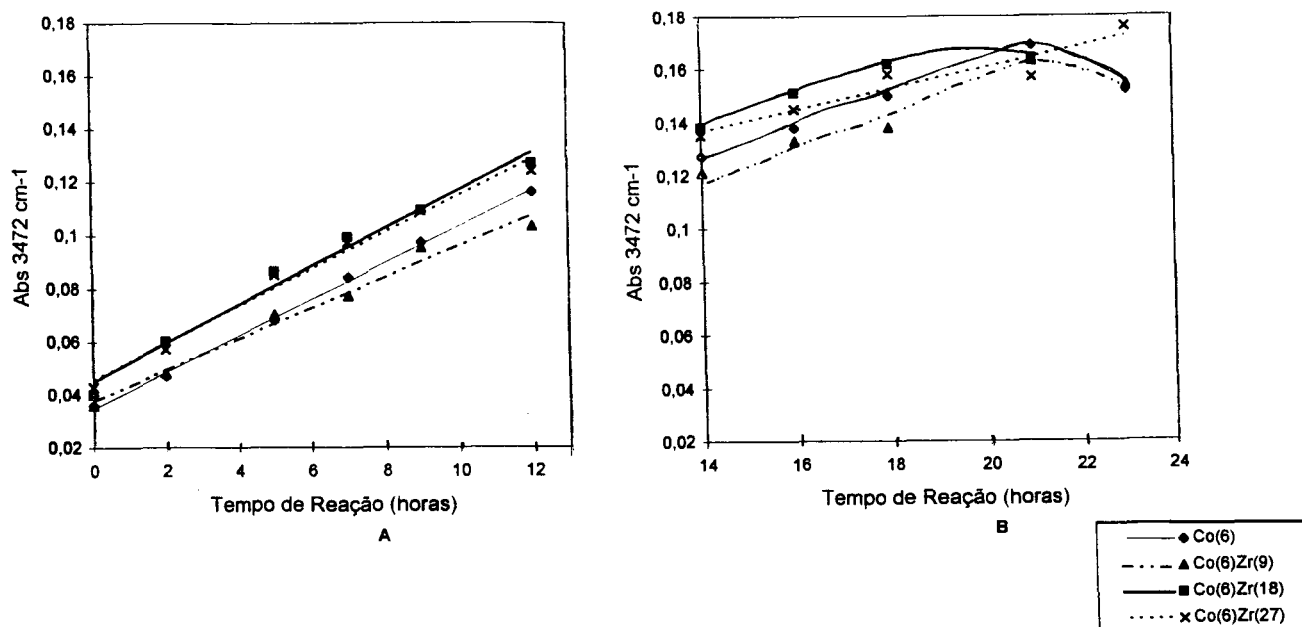


Figura 28 : Gráfico tempo de reação versus abs 3472 cm⁻¹ para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

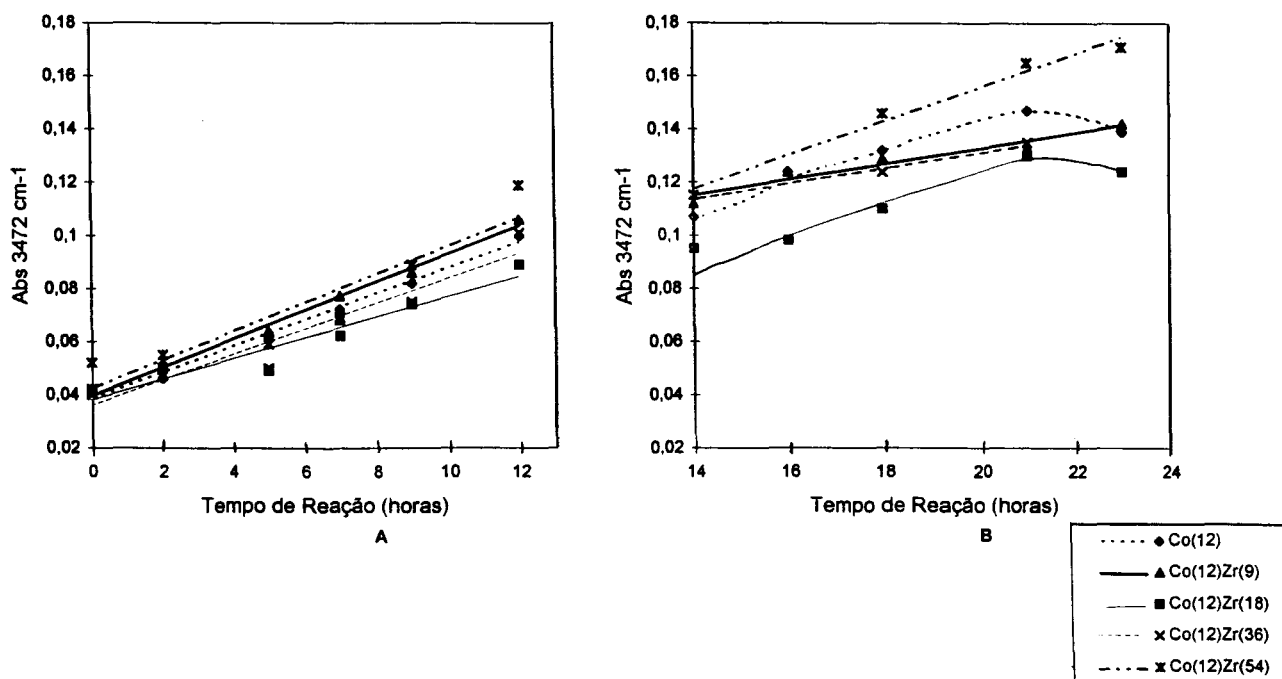


Figura 29 : Gráfico tempo de reação versus abs 3472 cm⁻¹ para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54), **A** e **B** para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Aqui novamente observa-se que os valores de absorvância aumentam linearmente na etapa de oxidação e na tabela 19 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade k para interpretação do processo.

Tabela 19 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).

Catalisador	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})
Co(6)	6,8±0,1
Co(6)Zr(9)	5,8±0,4
Co(6)Zr(18)	7,2±0,5
Co(6)Zr(27)	6,9±0,4
-----	-----
Co(12)	4,9±0,2
Co(12)Zr(9)	5,4±0,2
Co(12)Zr(18)	3,9±0,5
Co(12)Zr(36)	4,8±0,7
Co(12)Zr(54)	5,4±1,1

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação

A comparação desses resultados em relação às duas séries (combinações com Co(6) e combinações com Co(12)) indica que todas as constantes aparentes de velocidade correspondentes a Co(12) são inferiores às demais.

No que se refere aos resultados de formação de hidroperóxidos para a série conduzida com Co(6), a eficiência dos catalisadores, na etapa de oxidação, é maior para Co(6)Zr(18) seguido pelo Co(6) e Co(6)Zr(27) e por último Co(6)Zr(9). O desempenho superior da combinação Co(6)Zr(18) quanto à formação de hidroperóxidos confirma os resultados obtidos na avaliação da viscosidade cinemática.

Quando a quantidade de octoato de cobalto utilizada é maior (série conduzida com Co(12)), as combinações que mostram um efeito maior quanto à formação de hidroperóxidos são Co(12)Zr(9) e Co(12)Zr(54) seguidas por ordem decrescente por Co(12) e Co(12)Zr(36) (estes com efeito similar) e Co(12)Zr(18).

Na etapa de polimerização, considerando-se a série de experimentos conduzida com Co(6), observa-se a formação de ponto de máximo nas curvas, entre 20 e 22h, para todos os experimentos com exceção Co(6)Zr(18) para o qual não foi possível obtenção do resultado da última alíquota da reação, porém pela tendência da curva, é possível inferir que o ponto de máximo para Co(6)Zr(18) se dê entre 18 e 22h. O experimento Co(6)Zr(27) apresenta tendência linear na evolução deste parâmetro e o valor de k_{pol} quando comparado ao valor de k_{oxi} para este experimento ($k_{oxi} = 6,9 \pm 0,4$ e $k_{pol} = 4,0 \pm 0,8$), permite verificar uma diminuição na taxa de formação destes grupamentos no meio reacional. Para a série conduzida com Co(12) observa-se a formação de ponto de máximo nas curvas, entre 20 e 22h de reação para Co(12) e Co(12)Zr(18). Para Co(12)Zr(36) não foi possível obtenção do resultado da última alíquota da reação devido ao alto valor de viscosidade. Os demais experimentos apresentaram tendência linear na evolução deste parâmetro e o valor de k_{pol} quando comparado ao valor de k_{oxi} para estes experimentos ($k_{oxi\ Co(12)Zr(9)} = 5,4 \pm 0,2$ e $k_{pol\ Co(12)Zr(9)} = 3,0 \pm 0,4$; $k_{oxi\ Co(12)Zr(54)} = 5,4 \pm 1,1$ e $k_{pol\ Co(12)Zr(54)} = 6,3 \pm 0,5$), permite verificar uma diminuição na taxa de formação destes grupamentos no meio reacional para o Co(12)Zr(9) e uma mesma taxa para Co(12)Zr(54).

2.5.3) Acompanhamento bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, duplas *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 3011 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *cis*), os relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão apresentados nos gráficos da figura 30 para Co(6) e suas combinações. Para a série conduzida com Co(12) os resultados estão apresentados nos gráficos da figura 31.

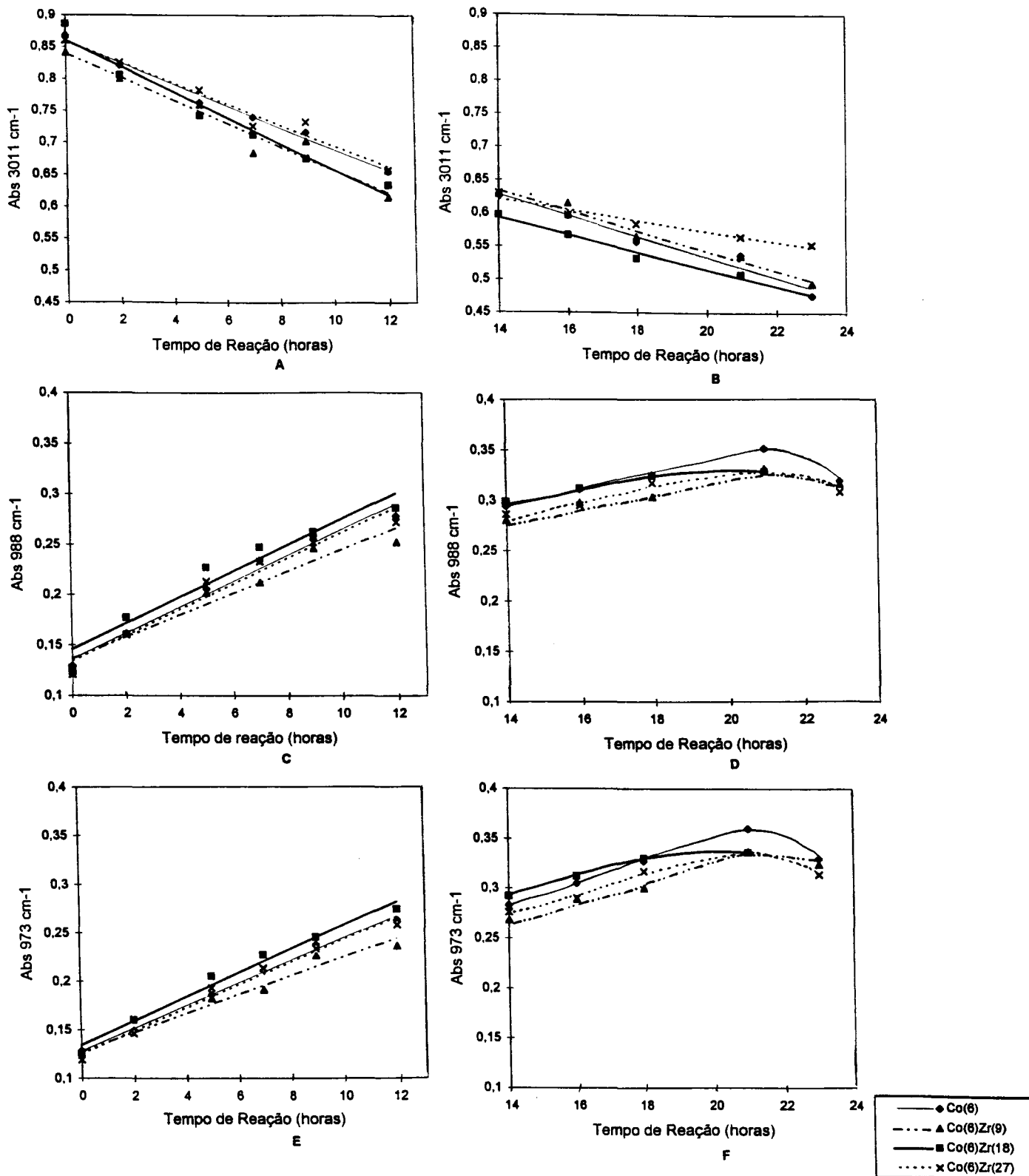


Figura 30 : Gráficos para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

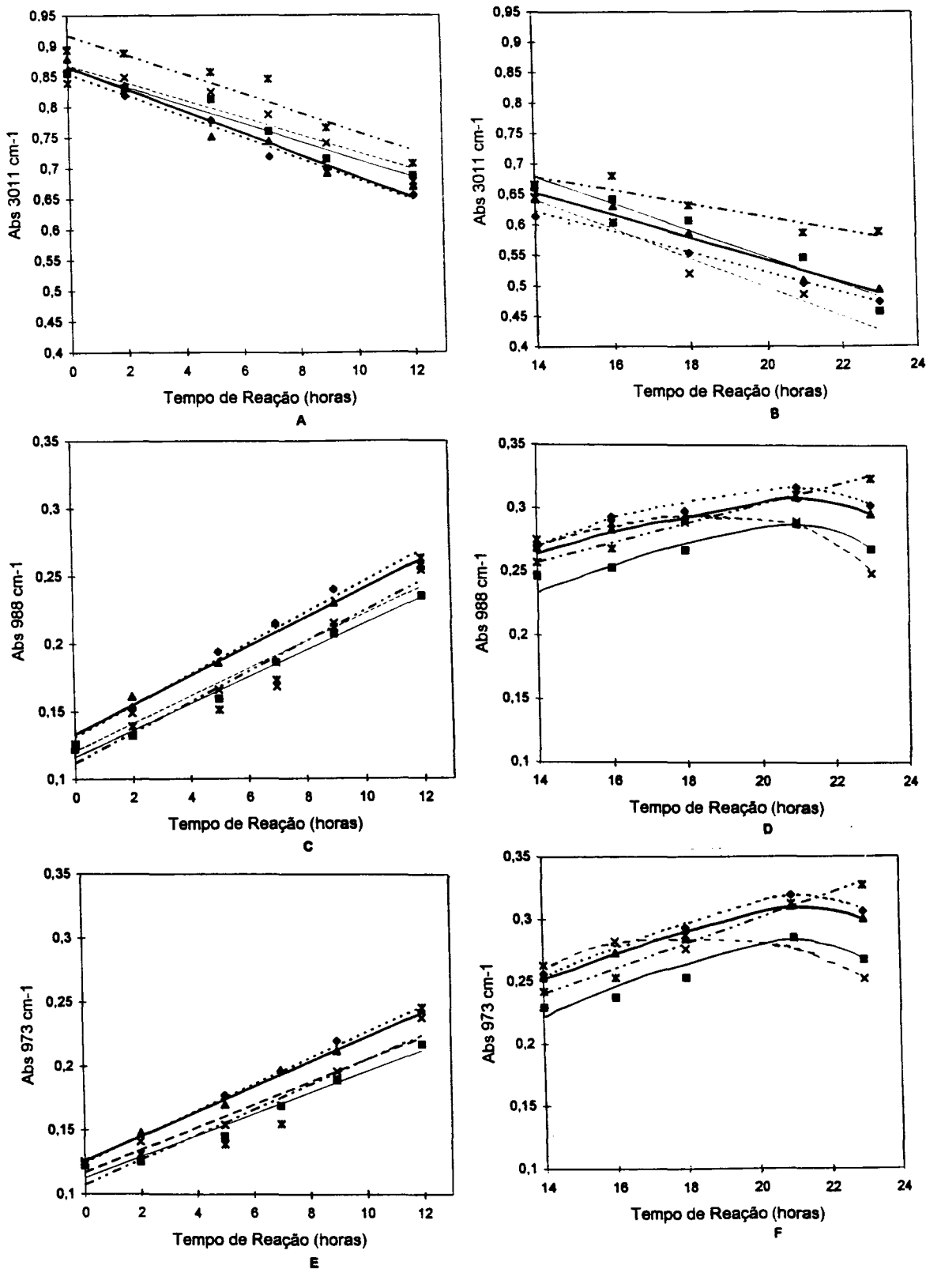


Figura 31 : Gráficos para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

De maneira análoga ao verificado anteriormente, pela análise dos gráficos 30A, 30B, 31A e 31B, é possível observar que os valores de absorvância, relativos ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, diminuem linearmente durante a polimerização oxidativa, para as duas séries de experimentos aqui analisada, e na tabela 20 estão apresentados os resultados, relativos às etapas de polimerização e oxidação respectivamente, para avaliação do processo.

Na tabela 20 são apresentados também os valores das constantes aparentes de velocidade obtidas a partir dos valores de absorvância para os números de onda a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , para a etapa de oxidação.

Tabela 20 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).

Catalisador	Abs 3011 cm^{-1}		Abs 988 cm^{-1}	Abs 973 cm^{-1}
	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$	$k_{\text{pol}}^b \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$	$k_{\text{oxi}}^a \times 10^3$
Co(6)	$-16,9 \pm 0,9$	$-15,6 \pm 1,8$	$12,8 \pm 0,9$	$11,6 \pm 0,4$
Co(6)Zr(9)	$-18,1 \pm 2,0$	$-15,0 \pm 1,4$	$10,8 \pm 1,3$	$9,7 \pm 0,8$
Co(6)Zr(18)	$-20,2 \pm 1,9$	$-12,9 \pm 1,5$	$12,9 \pm 1,6$	$12,3 \pm 0,8$
Co(6)Zr(27)	$-16,3 \pm 1,5$	$-8,0 \pm 1,1$	$12,7 \pm 1,4$	$11,8 \pm 0,8$
Co(12)	$-17,2 \pm 1,0$	$-16,6 \pm 1,3$	$11,4 \pm 0,6$	$10,2 \pm 0,3$
Co(12)Zr(9)	$-17,9 \pm 1,9$	$-18,4 \pm 2,0$	$10,8 \pm 0,7$	$9,7 \pm 0,3$
Co(12)Zr(18)	$-14,8 \pm 1,4$	$-22,0 \pm 3,1$	$9,8 \pm 0,4$	$8,3 \pm 0,7$
Co(12)Zr(36)	$-14,1 \pm 2,4$	$-23,9 \pm 4,1$	$10,1 \pm 1,4$	$8,8 \pm 1,5$
Co(12)Zr(54)	$-15,7 \pm 2,7$	$-11,0 \pm 2,5$	$11,2 \pm 1,6$	$9,8 \pm 1,9$

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

A avaliação dos resultados, que traduzem o consumo das ligações duplas *cis* (absorção a 3011 cm^{-1}) para a série de experimentos conduzida com Co(6), na etapa de oxidação, mostra um efeito superior do experimento Co(6)Zr(18) em relação aos demais. Na etapa de polimerização nenhum dos experimentos mostra efeito superior ao Co(6) utilizado individualmente. Para os dois valores maiores de concentração de zircônio: Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27) observa-se uma maior diferença nos valores de k entre a etapa de oxidação e polimerização, indicando uma diminuição brusca no consumo das ligações duplas *cis*.

Este mesmo parâmetro, consumo das ligações duplas *cis*, quando avaliado para Co(12) e combinações, na etapa de oxidação, demonstra que o único experimento que teve um desempenho ligeiramente superior ao Co(12) foi o Co(12)Zr(9). Os demais apresentaram desempenho inferior. Para a etapa de polimerização, com exceção do experimento Co(12)Zr(54), todos os experimentos apresentaram desempenho superior ao Co(12) utilizado individualmente, evidenciando um efeito sinérgico nestas combinações. Nos experimentos Co(12)Zr(18) e Co(12)Zr(36) observa-se uma grande diferença entre os valores de k_{oxi} e k_{pol} , indicando um aumento significativo no consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*.

Na etapa de oxidação, os resultados relativos à formação de ligações duplas *trans* (988 cm^{-1}) demonstram que tanto para a série de experimentos conduzida com Co(6) quanto a com Co(12) não se observa grandes efeitos provocados pelas combinações em relação ao uso dos catalisadores individualmente. Nesta mesma etapa, os resultados relativos à formação de ligações duplas conjugadas *trans,trans* (973 cm^{-1}), demonstram que, para a série de experimentos com Co(6), pode-se observar que Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27) apresenta um efeito similar ao Co(6), observação também válida para a absorção a 988 cm^{-1} . Para a série conduzida com Co(12), o uso combinado de octoato de cobalto e zircônio não produz aumento na formação das ligações duplas *trans*.

É interessante ressaltar que o aumento de k_{oxi} para a absorção a 3011 cm^{-1} é observado para Co(6)Zr(18), traduzindo um consumo maior de ligações duplas *cis*, não é refletido por um aumento significativo dos k_{oxi} para a absorção a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , que representam a formação de ligas duplas *trans* e conjugadas

trans,trans. Essa observação mostra a complexidade e a superposição de reações, como por exemplo a polimerização das duplas *cis*, que pode ocorrer desde o início do processo, que justifica tanto o maior consumo de duplas *cis* e o menor aparecimento de duplas *trans* e conjugadas *trans,trans*.

Na etapa de polimerização, para a série de experimentos envolvendo o Co(6), conforme os gráficos 30D e 30F, tanto para formação de ligações duplas *trans* quanto conjugadas *trans,trans*, observa-se ponto de máximo nas curvas. Este máximo ocorre entre 20 e 22h de reação para todos os experimentos, com exceção de Co(6)Zr(27) que apresenta ponto de máximo, não tão nítido como os demais, entre 20 e 22h de reação. Para Co(6)Zr(18) não foi obtido resultado da última alíquota da reação, não sendo possível uma determinação precisa do tempo de surgimento do ponto de máximo, porém a tendência da curva indica que, talvez, ele tenha ocorrido um pouco antes que para os outros dois experimentos. Para a série de experimentos com o Co(12) (gráficos 31D e 31F), tanto para formação de ligações duplas *trans* quanto conjugadas *trans,trans*, observa-se a formação nítida de um máximo para Co(12) e Co(12)Zr(18), entre 20 e 22 horas de reação. O experimento Co(12)Zr(9) não apresenta uma formação de máximo muito nítida enquanto Co(12)Zr(54) tem tendência a um aumento linear nos valores destas absorções. A avaliação do $k_{pol} \text{ }_{988cm^{-1}}=7,6\pm 0,7$ e $k_{pol} \text{ }_{973cm^{-1}}=9,9\pm 0,8$, para Co(12)Zr(54), indica que, na etapa de polimerização em relação à de oxidação, houve um decréscimo na formação de ligas duplas conjugadas *trans,trans* ($k_{oxi} \text{ }_{988cm^{-1}}=11,2\pm 1,6$) e uma mesma taxa de formação de ligas duplas *trans* ($k_{oxi} \text{ }_{973cm^{-1}}=9,8\pm 1,9$). O experimento Co(12)Zr(36) apresenta um decréscimo na evolução deste parâmetro já nas primeiras horas da etapa de polimerização. Essas variações de comportamento não podiam ser previstas pelos resultados da etapa de oxidação, uma vez que na oxidação os resultados são similares, evidenciando que a influência da presença do zircônio é fundamental nesta etapa.

2.5.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Alíquotas das Reações.

Na tabela 21 estão apresentados os percentuais de ácidos graxos que não sofreram polimerização oxidativa em função do catalisador testado.

Tabela 21 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27), Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18) e Co(12)Zr(36).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linolêico	% Olêico	% Palmítico	% Estearico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(6)	28	15	32	15	10
Co(6)Zr(9)	29	16	32	13	10
Co(6)Zr(18)	29	16	33	12	10
Co(6)Zr(27)	32	16	31	11	10
Co(12)	30	16	32	12	10
Co(12)Zr(9)	32	16	31	12	9
Co(12)Zr(18)	32	16	31	11	9
Co(12)Zr(36)	32	16	31	12	9
Co(12)Zr(54)	28	15	34	13	10

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Foram determinadas as taxas percentuais de ataque, global e parcial, ao substrato para cada experimento conforme apresentado na figura 32.

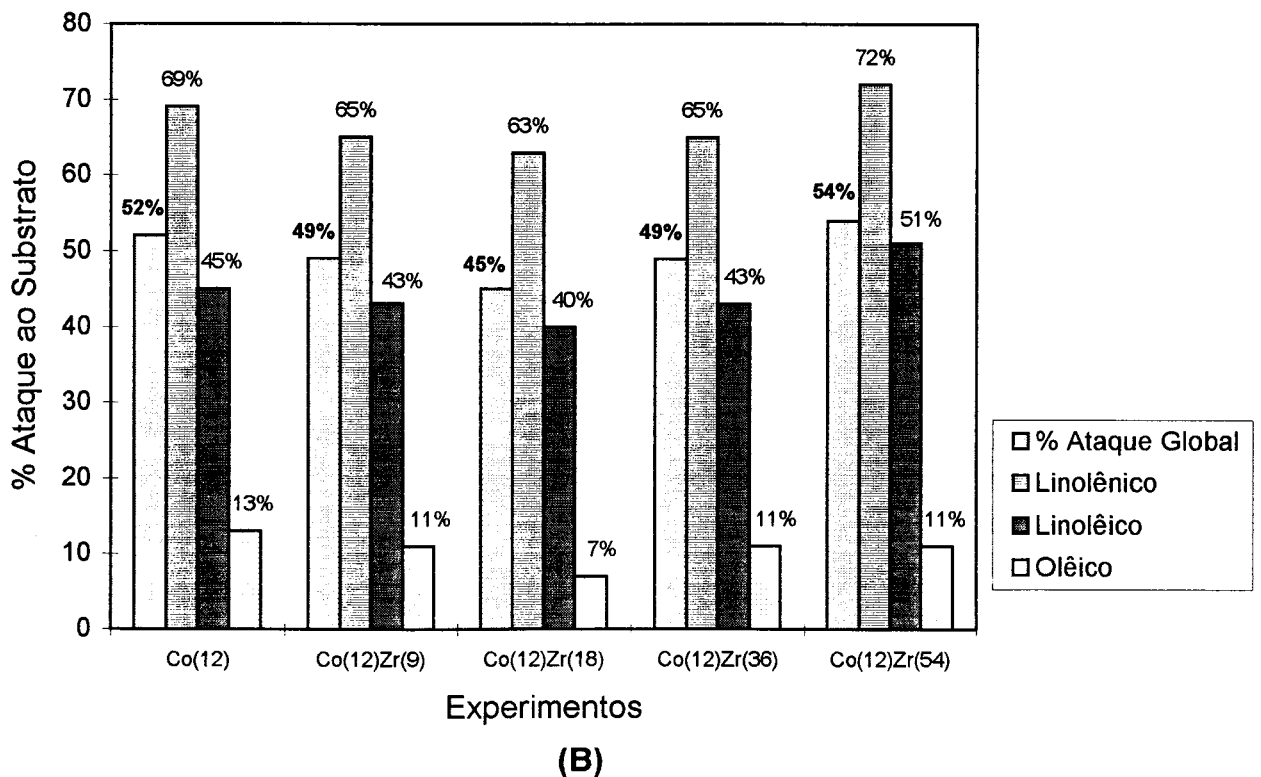
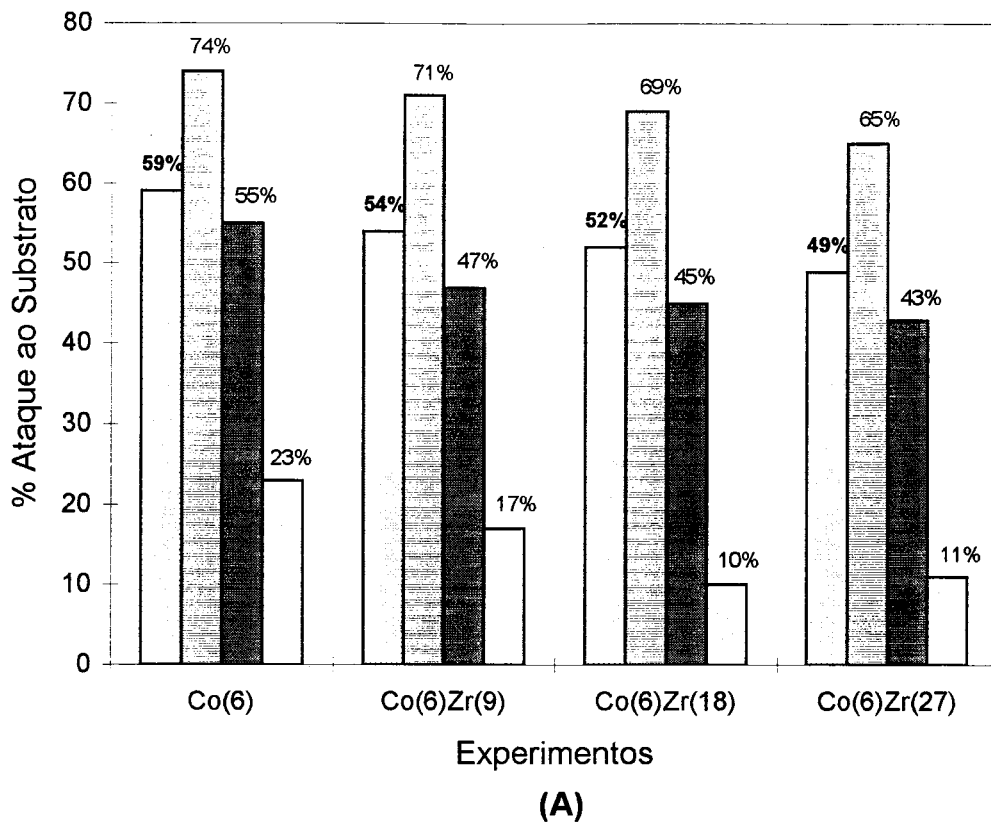


Figura 32 : Gráficos de percentual de ataque global e parcial ao substrato: **(A)** para os experimentos Co(6), Co(6)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Zr(27) e **(B)** para os experimentos Co(12), Co(12)Zr(9), Co(12)Zr(18), Co(12)Zr(36) e Co(12)Zr(54).

A comparação dos resultados obtidos para as duas séries de experimentos permite verificar que a série com Co(12) tende a apresentar taxa de conversão global inferior à observada para a série conduzida com Co(6).

Para a série de experimentos conduzida com Co(6) a taxa global de conversão tende a decrescer à medida que o teor de zircônio aumenta. Em termos de ataques parciais, considerando-se o afastamento das taxas de ataque parcial em relação ao valor de conversão global (anexo 6), observa-se uma tendência a um menor ataque ao ácido olêico, para os experimentos conduzidos com Co(6)Zr(18) e Co(6)Zr(27). Em relação aos ácidos linolênico e linolêico, baseando-se nas mesmas considerações, não se observam diferenças significativas em termos de ataques parciais.

Para a série de experimentos conduzida com Co(12) verifica-se que, em termos de taxa de ataque global e de ataque parcial os resultados são comparáveis.

De uma maneira geral, considerando-se todos os parâmetros avaliados, para a série de experimentos conduzida com Co(6) verifica-se, na etapa de oxidação, que o experimento Co(6)Zr(18) apresentou maior eficiência, considerando-se todos os parâmetros avaliados, seguido do Co(6). Na etapa de polimerização o Co(6)Zr(18) apresentou, em termos de aumento da viscosidade, eficiência bastante superior aos demais e o destaque global fica por conta deste experimento. O reflexo deste grande incremento, em termos de viscosidade, não ocorre de uma maneira proporcional à evolução dos demais parâmetros, seja traduzindo consumo ou formação de grupamentos funcionais e taxa de ataque ao substrato.

Para a série de experimentos conduzida com Co(12), considerando todos os parâmetros avaliados, na etapa de oxidação, o experimento Co(12) apresenta uma melhor eficiência. Na etapa de polimerização, em termos de viscosidade, é verificado um grande incremento, comparativamente com os demais experimentos, do Co(12)Zr(36). Aqui, do mesmo modo que observado para Co(6)Zr(18), a evolução dos demais parâmetros não se correlaciona com o incremento da viscosidade. Mesmo este experimento tendo apresentado um consumo de ligas duplas *cis* superior aos demais, não houve proporcionalidade entre este consumo e o incremento da viscosidade.

2.6) Influência da concentração de catalisador para uma relação [Co]/[Zr] ou [Co]/[Pb] igual a 1/3:

Como observado nos resultados apresentados, no item anterior, quando temos uma relação $[Co]/[Zr]=1/3$ temos uma melhor eficácia em termos de formação de material polimérico. Com base neste fato foi proposta a avaliação dos teores Co(3)Zr(9) e Co(9)Zr(27) a fim de confirmar a tendência observada.

Chama atenção o fato de não ter sido verificado o mesmo com a relação 1/3 do experimento Co(6)Pb(18) e, então o experimento Co(12)Pb(36) foi também investigado.

2.6.1) Viscosidade Cinemática

Nos gráficos da figura 33 estão apresentados os valores de logaritmo natural dos resultados obtidos, através da determinação da viscosidade cinemática, em função do tempo de reação.

Nos experimentos envolvendo a espécie metálica chumbo observou-se formação de material insolúvel no meio reacional, de modo análogo ao anteriormente observado.

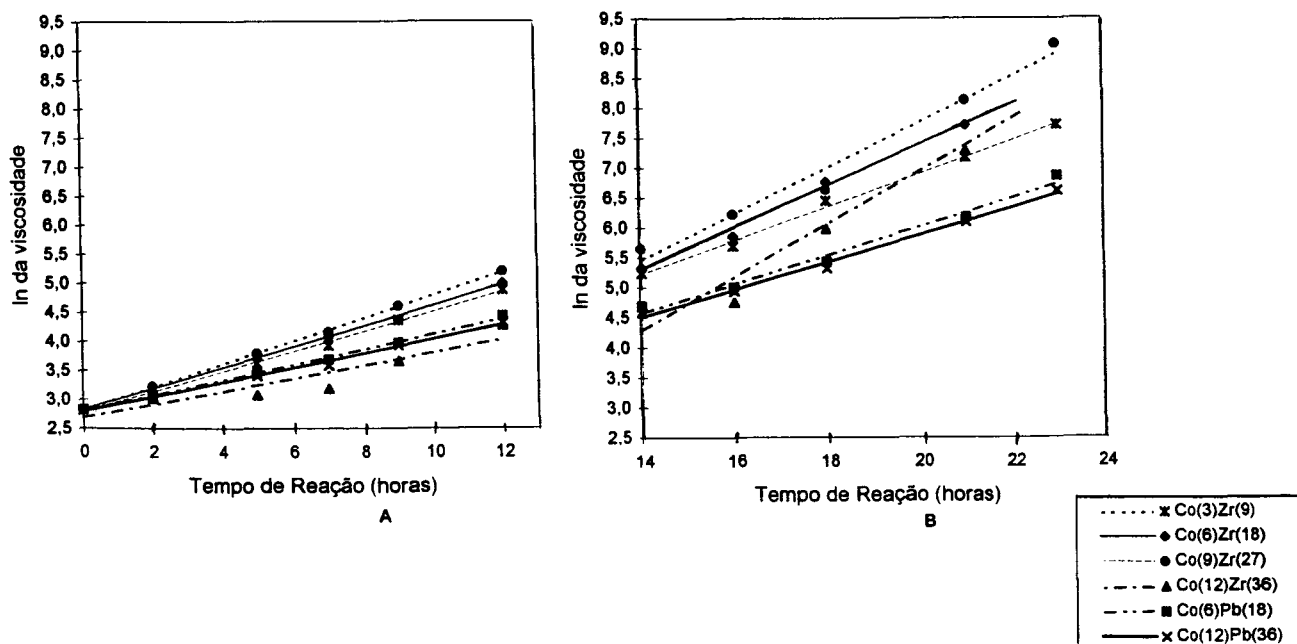


Figura 33 : Gráfico ln da viscosidade versus tempo de reação para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Pb(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36) e Co(12)Pb(36), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Na tabela 22 estão apresentadas as constantes aparentes de velocidade obtidas, a partir dos resultados do logaritmo natural dos valores de viscosidade cinemática, para interpretação do processo de polimerização oxidativa, para os experimentos conduzidos com os catalisadores Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

Tabela 22 : Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^2$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})	$k_{pol}^b \times 10^2$ da Etapa de Polimerização(h^{-1})
Co(3)Zr(9)	17,0±0,5	27,8±1,1
Co(6)Zr(18)	17,5±0,5	35,0±2,0
Co(9)Zr(27)	19,7±0,2	38,2±3,5
Co(12)Zr(36)	11,1±2,2	44,1±4,8
Co(6)Pb(18)	13,1±0,3	23,9±1,7
Co(12)Pb(36)	12,4±0,5	22,7±1,1

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

Comparando os experimentos envolvendo cobalto e zircônio, com o aumento da concentração dos dois catalisadores observa-se um leve aumento nos valores de k_{oxi} na etapa de oxidação, com exceção do experimento Co(12)Zr(36). Para este experimento se observa, da mesma forma que para o experimento conduzido somente com cobalto (Co(12)), o efeito da utilização de excesso de cobalto que inibe o processo, devido ao consumo de radicais peróxi formados no meio reacional. Esta mesma tendência não é observada na etapa de polimerização, onde o efeito da presença de zircônio parece sobrepor-se ao excesso de cobalto, pois os k_{pol} crescem com o aumento das concentrações de cobalto e zircônio. Fica muito claro neste estudo a sinergia entre cobalto e zircônio, evidenciada tanto na etapa de oxidação (até Zr(27)) e em todas as concentrações na etapa de polimerização.

Quando comparamos os experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), que representam iguais concentrações de zircônio e chumbo combinadas com igual concentração de cobalto, observa-se que k_{oxi} diminui levemente para o experimento

conduzido com chumbo e k_{pol} tem uma grande diminuição. Esta constatação nos leva a concluir que o catalisador zircônio é muito mais eficiente que o de chumbo, principalmente na etapa de polimerização.

A mesma comparação, quando realizada com Co(12)Zr(36) e Co(12)Pb(36), evidencia que os valores de k_{oxi} são muito semelhantes, mas o k_{pol} , para o experimento envolvendo o zircônio, tem seu valor praticamente duplicado. Isto confirma a constatação anterior e nos permite evidenciar que o zircônio supera o comprometimento reacional que surge quando da utilização de cobalto em excesso.

2.6.2) Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos a banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a presença de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo, estão apresentados nos gráficos 34A e 34B, para oxidação e polimerização respectivamente.

Os espectros na região do infravermelho do ponto a 23 horas, para o Co(6)Zr(18) e Co(12)Zr(36), não puderam ser obtidos devido a alta viscosidade, que tornou impossível a injeção entre janelas com o espaçador de 0,025mm.

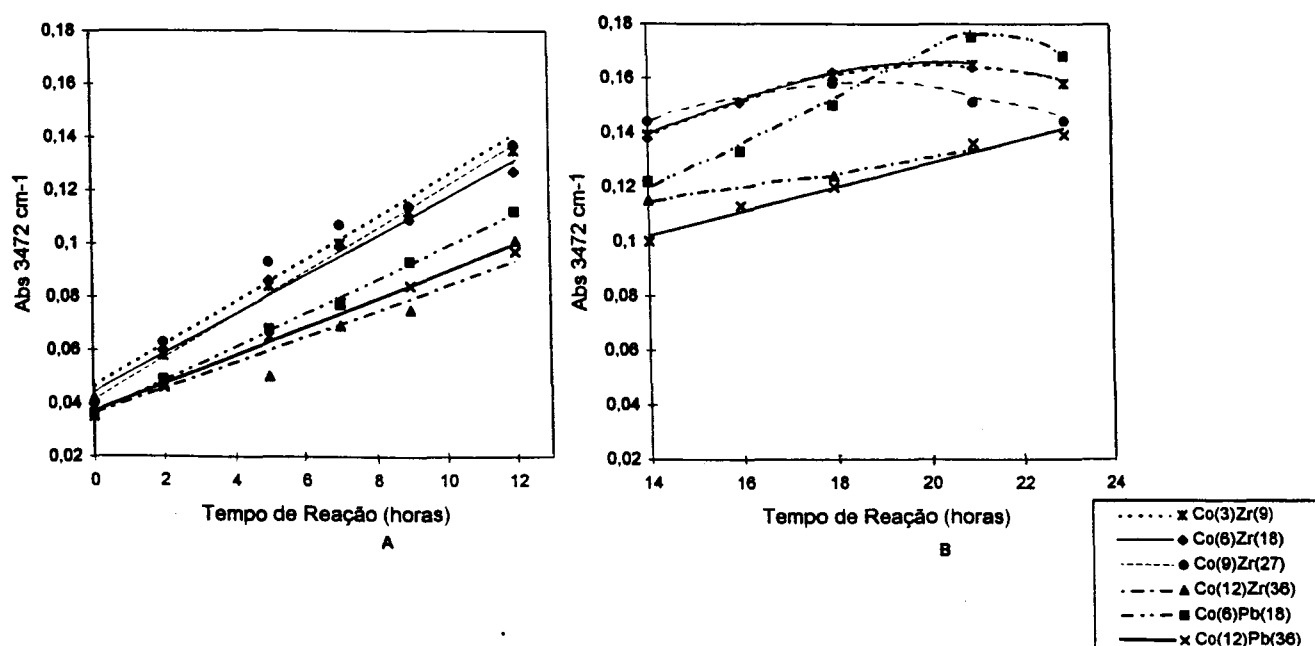


Figura 34 : Gráfico tempo de reação versus abs 3472 cm^{-1} para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(6)Pb(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36) e Co(12)Pb(36), A e B para etapas de oxidação e polimerização respectivamente.

Aqui novamente observa-se que os valores de absorvância aumentam linearmente na etapa de oxidação e na tabela 23 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade para interpretação do processo.

Tabela 23 : Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação da etapa de oxidação para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

Catalisador	$k_{oxi}^a \times 10^3$ da Etapa de Oxidação(h^{-1})
Co(3)Zr(9)	8,0±0,3
Co(6)Zr(18)	7,2±0,5
Co(9)Zr(27)	7,9±0,6
Co(12)Zr(36)	4,8±0,7
-----	-----
Co(6)Pb(18)	6,3±0,1
Co(12)Pb(36)	5,3±0,3

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação.

Para a etapa de oxidação observa-se que com o aumento do teor de cobalto, no meio reacional, as constantes aparentes de velocidade tem valores muito similares, com exceção do experimento envolvendo Co(12), que tem uma diminuição no valor da constante aparente de velocidade. Novamente fica comprovado que o excesso de cobalto tende a diminuir a taxa de grupamentos hidroperóxidos no meio reacional.

Quando se compara Co(6)Zr(18) com Co(6)Pb(18) e Co(12)Zr(18) com Co(12)Pb(18) não se evidenciam diferenças significativas nos valores das constantes aparentes de velocidade, indicando que na etapa de oxidação não existem grandes diferenças provocadas pela utilização de chumbo ou zircônio, ou seja, estes catalisadores não influem significativamente na formação dos hidroperóxidos.

Nas curvas da etapa de polimerização observa-se a formação de máximos, de maneira análoga ao observado anteriormente, com exceção do experimento

Co(12)Pb(36). Nesse caso o valor de $k_{pol}=4,4\pm 0,4$, comparado com o $k_{oxi}=5,3\pm 0,3$, demonstra que ocorreu uma leve diminuição no teor de hidroperóxidos no meio reacional durante esta etapa.

Nesta etapa dois experimentos se destacaram: Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36). Em ambos a taxa de hidroperóxidos no meio reacional tem um aumento brusco entre 14 e 23 horas de reação. Para as combinações com cobalto e zircônio o aumento nestas taxas é menor. Estas diferenças evidenciam que o chumbo é menos eficaz na etapa de polimerização, pois o aumento no teor de peróxidos significa que continuam a predominar reações incrementadas durante a etapa de oxidação, enquanto o zircônio permite um consumo dos hidroperóxidos com consequente polimerização. Esta mesma constatação foi evidenciada quando analisamos o uso combinado de catalisadores no item 2.4.2.

Para o experimento conduzido com Co(6)Pb(18) observa-se formação de um máximo não observado para Co(12)Pb(36) (evolução linear). Quando se utiliza cobalto e chumbo sozinhos (experimentos conduzidos com Co(6) e Pb(18)) observa-se um máximo para o experimento com Co(6) e para o com Pb(18) o máximo não foi tão definido. Isto nos leva a crer que a presença do máximo para o experimento Co(6)Pb(18) decorra da utilização de um teor adequado de cobalto e não pela intervenção do chumbo.

Porém, quando utilizamos Co(12)Pb(36) parece que a evolução linear do teor de grupamentos hidroperóxidos no meio reacional traduz uma série de efeitos que prejudicam a polimerização. Isto significa que é provável que os fenômenos, que justificam a formação de máximo nas curvas de polimerização, ocorrem para este experimento num tempo maior de reação, não avaliado nesse estudo. Esse experimento, em função dos altos teores dos dois catalisadores utilizados, pode sofrer a influência de muitos fatores: (i) um excesso de cobalto que reage com os grupamentos alquilperóxi do meio comprometendo a polimerização, (ii) excesso de chumbo que pode estar incrementando a reação (10) de decomposição de hidroperóxidos com consequente comprometimento da evolução reacional e (iii) excesso de chumbo que pode estar aumentando a formação de material insolúvel no meio reacional, prejudicando a evolução do sistema.

2.6.3) Acompanhamento das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, duplas *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia vibracional

Os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 3011 cm⁻¹ (ligações C-H de C=C-H *cis*), os relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm⁻¹ (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm⁻¹ (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão apresentados na figura 35.

De maneira analóga ao verificado anteriormente, pela análise dos gráficos 35A e 35B, é possível observar que os valores de absorbância, relativos às ligações duplas carbono-carbono *cis*, diminuem linearmente durante a polimerização oxidativa. Na tabela 24 estão apresentados os resultados relativos às etapas de polimerização e oxidação respectivamente, para avaliação do processo.

Os valores das constantes aparentes de velocidade para as absorções a 988 cm⁻¹ e 973 cm⁻¹, que dizem respeito às ligas duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans,trans*, respectivamente, também estão apresentadas na tabela 24, em relação à etapa de oxidação.

Tabela 24 : Constantes aparentes de velocidade, relativas ao acompanhamento das ligações duplas carbono-carbono, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

Catalisador	Abs 3011 cm ⁻¹		Abs 988 cm ⁻¹	Abs 973 cm ⁻¹
	k _{oxi} ^a x10 ³	k _{pol} ^b x10 ³	k _{oxi} ^a x10 ³	k _{oxi} ^a x10 ³
Co(3)Zr(9)	-21,0±1,1	-17,7±0,4	14,4±1,3	13,9±0,7
Co(6)Zr(18)	-20,2±1,9	-12,9±1,5	12,9±1,6	12,3±0,8
Co(9)Zr(27)	-19,5±1,8	-20,4±2,7	14,1±1,6	13,6±0,9
Co(12)Zr(36)	-14,1±2,4	-23,9±4,1	10,1±1,4	8,8±1,5
Co(6)Pb(18)	-17,9±1,0	-16,0±2,6	11,5±1,0	11,6±0,5
Co(12)Pb(36)	-17,0±1,4	-16,8±1,8	11,1±0,7	10,8±0,4

a: constante aparente de velocidade da etapa de oxidação; b: constante aparente de velocidade da etapa de polimerização.

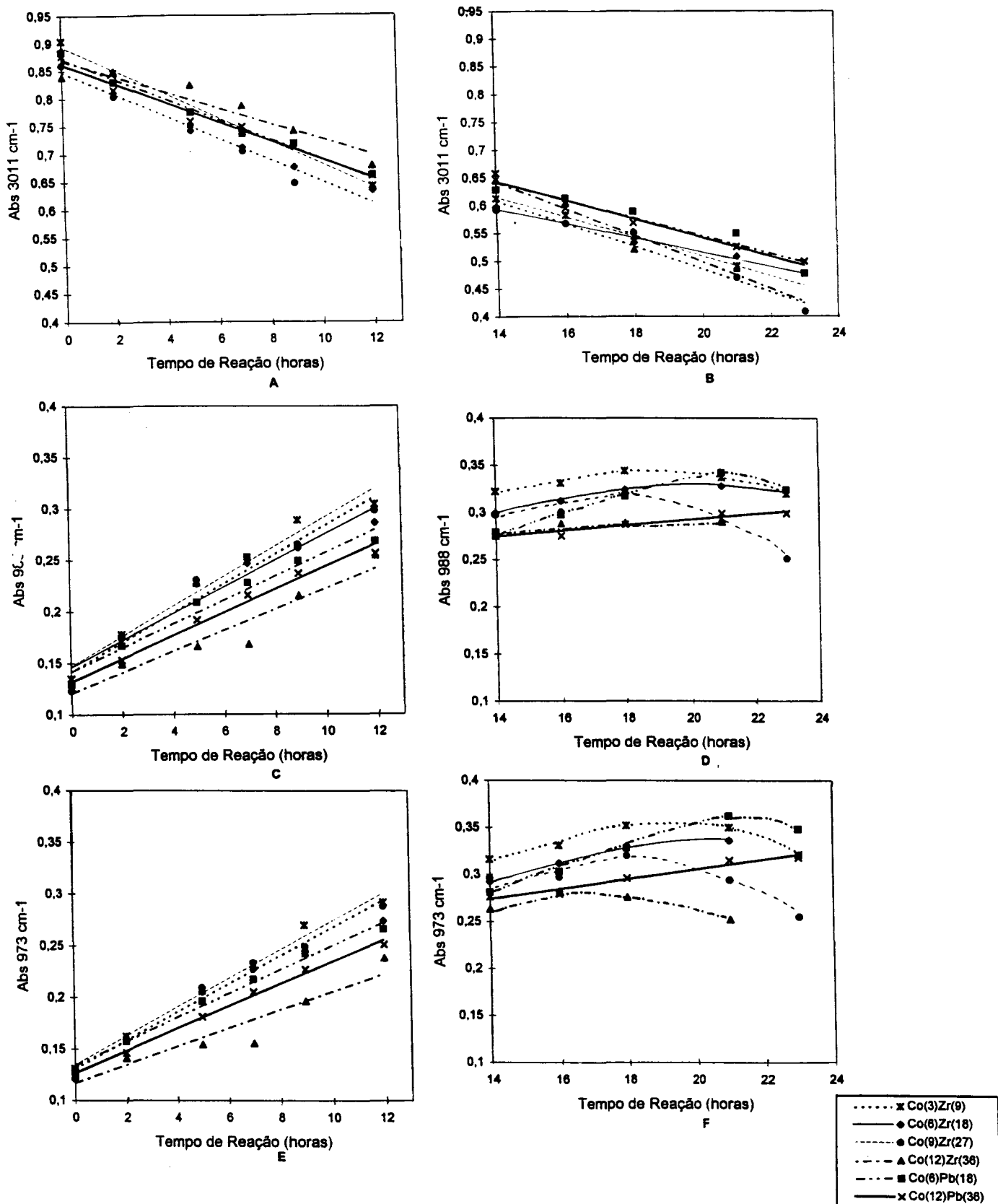


Figura 35 : Gráficos para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18), Co(12)Pb(36):

A e B = Absorbância em 3011 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

C e D = Absorbância em 988 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

E e F = Absorbância em 973 cm⁻¹ versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.

Quanto ao desaparecimento das ligações duplas carbono-carbono *cis* (abs 3011cm^{-1}), na etapa de oxidação, é possível observar que os valores das constantes aparentes de velocidade são muito semelhantes, com exceção do experimento Co(12)Zr(36), para o qual observa-se uma diminuição no valor da constante, indicando uma diminuição no consumo destes grupamentos. Estes mesmos experimentos, na etapa de polimerização, não demonstraram uma tendência definida, apresentando a seguinte ordem decrescente de consumo destes grupamentos: Co(12)Zr(36) > Co(9)Zr(27) > Co(3)Zr(9) > Co(6)Zr(18). Os experimentos envolvendo chumbo tiveram desempenho semelhante tanto na etapa de oxidação quanto na etapa de polimerização.

Quanto à formação de ligações duplas *trans* (abs 973cm^{-1}), e conjugadas *trans,trans* (abs 988cm^{-1}), observa-se, que para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18) e Co(9)Zr(27), os valores das constantes k_{oxi} são muito semelhantes, sugerindo que a formação destas ligações independe da concentração de cobalto, exceto quando este está em excesso, pois para o experimento Co(12)Zr(36) observa-se diminuição no valor da constante aparente de velocidade em relação aos demais experimentos. Como existe uma relação entre a formação destas ligações e a taxa de radicais livres no meio reacional e uma vez que estes são responsáveis pela etapa de propagação, fica evidente que o consumo dos radicais pelo excesso de cobalto compromete a formação das mesmas.

Comparando-se os experimentos Co(6)Zr(18) com Co(6)Pb(18) e Co(12)Zr(18) com Co(12)Pb(18), na etapa de oxidação, não se observa efeito claro do uso de chumbo ou zircônio sobre o consumo das ligações *cis* e nem sobre a etapa de isomerização, sugerindo que estes metais não atuam significativamente sobre estes processos.

Na etapa de polimerização, tanto para a absorção a 973cm^{-1} quanto para a 988cm^{-1} , o efeito de todos os catalisadores apresenta-se bastante semelhante (gráficos 35D e 35F). A análise do experimento conduzido com Co(12)Pb(36) mostra que este não apresenta formação de máximo, como nos demais experimentos, e os valores de $k_{\text{pol } 988\text{cm}^{-1}} = 3,0 \pm 0,6$ e $k_{\text{pol } 973\text{cm}^{-1}} = 5,2 \pm 0,6$ comparados ao $k_{\text{oxi } 988\text{cm}^{-1}} = 11,1 \pm 0,7$ e $k_{\text{oxi } 973\text{cm}^{-1}} = 10,8 \pm 0,4$, indicam que neste caso houve um decréscimo na quantidade destes grupamentos presentes no meio reacional ao longo do processo. Para os experimentos conduzidos com Co(3)Zr(9) e Co(9)Zr(27) observa-se formação de máximo entre 16 e 20 horas de reação. Para os

experimentos conduzidos com Co(6)Zr(18) e Co(12)Zr(36) o último ponto não foi obtido, mas as tendências das curvas permitem inferir que (i) para o experimento conduzido com Co(6)Zr(18) o máximo ocorre entre 20 e 22 horas de reação e (ii) para o experimento conduzido com Co(12)Zr(36) não se observa nitidamente a formação de um máximo.

2.6.4) Determinação da Composição em Ácidos Graxos nas Últimas Aliquotas das Reações.

Na tabela 25 estão apresentados os percentuais de ácidos graxos que não sofreram polimerização oxidativa em função do catalisador testado.

Tabela 25 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(6), Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linoléico	% Olêico	% Palmítico	% Esteárico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(3)Zr(9)	28	15	33	14	10
Co(6)Zr(18)	29	16	33	12	10
Co(9)Zr(27)	30	18	31	11	10
Co(12)Zr(36)	32	16	31	12	9
Co(6)Pb(18)	29	16	33	12	10
Co(12)Pb(36)	32	16	31	11	10

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

Foram determinadas as taxas percentuais de ataque, global e parcial, ao substrato para cada experimento conforme apresentado na figura 36.

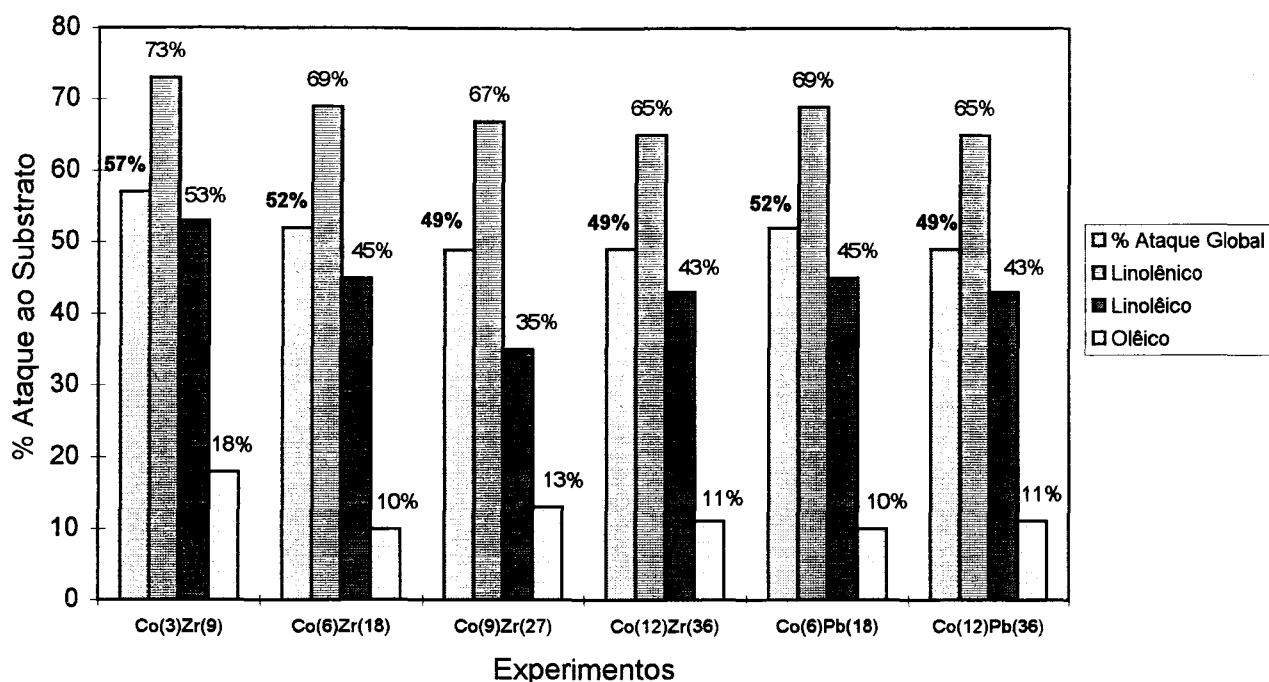


Figura 36 : Gráfico de percentual de ataque estratificado ao substrato para os experimentos Co(3)Zr(9), Co(6)Zr(18), Co(9)Zr(27), Co(12)Zr(36), Co(6)Pb(18) e Co(12)Pb(36).

A análise dos resultados mostra que estes são semelhantes, em termos de taxa de ataque global, uma vez que os valores de conversão global ficam numa ordem de grandeza comparável. Considerando-se o afastamento dos valores de conversão parcial em relação aos de conversão global (anexo 6) é possível afirmar que não existem diferenças significativas quanto ao ataque parcial dos três ácidos graxos insaturados que compõem o substrato.

Em termos de reatividade, o linolêico apresenta grande diferença em relação ao olêico (ambos presentes em quantidades equivalentes no início do processo), o que é explicado pelos diferentes graus de insaturação dos mesmos: o olêico e linolêico contém uma e duas duplas carbono-carbono, respectivamente. O ataque ao ácido linolênico pode ser explicado tanto pelo efeito de concentração, uma vez que este é componente majoritário do óleo de linhaça, quanto pela reatividade desse. Nossos resultados mostram comportamento semelhante ao relatado na literatura, isto é, que o ataque se dá preferencialmente sobre espécies com maior grau de insaturação ou seja, a ordem de reatividade é: linolênico>linolêico>olêico.

Pode-se constatar que o ataque global e a seletividade de ataque aos ácidos graxos não sofrem influência com a utilização de zircônio ou chumbo, quando se compara Co(6)Zr(18) com Co(6)Pb(18) e Co(12)Zr(18) com Co(12)Pb(18). Esse fato

é uma demonstração de que, provavelmente, os catalisadores de chumbo e zircônio não estão envolvidos no ataque primário dos ácidos graxos. Os resultados descritos indicam que estes ácidos graxos são consumidos durante a etapa de oxidação, para a qual estes dois metais não intervêm significativamente, uma vez que em termos de viscosidade/polimerização do sistema contendo zircônio como catalisador mostra de uma maneira geral um efeito superior ao chumbo, nas nossas condições de trabalho.

O ataque aos ácidos graxos não está diretamente relacionado ao aumento de viscosidade do sistema, uma vez que experimentos com iguais taxas global e parciais de ataque comportaram-se de modo diferente no decorrer do processo reacional.

A avaliação dos resultados, considerando-se todos os parâmetros avaliados, demonstra que os experimentos envolvendo combinações entre cobalto e chumbo tiveram um desempenho inferior aos demais, em relação ao aumento de viscosidade, principalmente na etapa de polimerização. O desempenho comparativo entre estes dois experimentos demonstra que Co(6)Pb(18) teve um desempenho global apenas um pouco melhor que Co(12)Pb(36). O excesso de cobalto, pela transformação do efeito catalítico em efeito inibidor, bem como o excesso de chumbo, para promover a reação (10) estequiometricamente, justificam este comportamento, apesar da duplicação do teor de chumbo não ter representado efeito negativo proporcional ao seu incremento. Além disso a tendência do chumbo de formar sais orgânicos insolúveis no meio reacional, conforme evidenciado no decorrer deste estudo, pode justificar, também, sua menor eficiência no processo de polimerização oxidativa.

Em termos de aumento de viscosidade, os experimentos Co(9)Zr(27), Co(6)Zr(18) e Co(12)Zr(36) tiveram os melhores desempenhos, tanto na etapa de oxidação quanto na de polimerização. Porém, como é possível observar, este aumento de viscosidade não foi proporcional à evolução dos demais parâmetros.

O experimento Co(3)Zr(9) teve o maior incremento da viscosidade na etapa de oxidação, porém na etapa de polimerização seu desempenho ficou abaixo dos demais envolvendo zircônio. Neste caso, o teor de 3 mmoles de Co

por 500 g de óleo de linhaça representa a metade do teor recomendado comercialmente para este catalisador. Quando utilizado individualmente apresentou desempenho melhor ou comparável ao Co(6), porém seu uso combinado não foi avaliado como para Co(6) e Co(12), por não ter sido este estipulado como objetivo do presente estudo. É possível que estejamos detectando aqui efeitos sinérgicos não avaliados sistematicamente como para as demais combinações que constituíram este trabalho. Afirmarções mais definitivas a respeito deste teor de catalisador requer, com certeza, um estudo sistematizado análogo ao realizado para Co(6) e Co(12).

Com os resultados obtidos é possível afirmar, que nas concentrações avaliadas com exceção do Co(3)Zr(9), a relação $[Co]/[Zr]=1/3$ trata-se de uma combinação ideal para se ter maior eficiência em termos de aumento de viscosidade/polimerização do sistema. Uma relação maior ou menor não apresenta a melhor eficiência em termos cinéticos.

2.7) Determinação da Composição de Ácidos Graxos durante o Processo Reacional para os Experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18)

Com o objetivo de um acompanhamento da composição de ácidos graxos, por cromatografia gasosa, durante o processo reacional foram selecionados os experimentos conduzidos com Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18), que foram avaliados nos seguintes tempos de reação: 5 e 12 horas (etapa de oxidação) e 18 e 23 horas (etapa de polimerização).

Esta seleção foi realizada em função de que essas combinações de catalisadores envolvem teores recomendados comercialmente dos mesmos e de que seu comportamento, no decorrer dos estudos realizados, demonstra que o experimento conduzido com Co(6)Zr(18) apresenta eficácia superior, principalmente em termos de aumento de viscosidade, ao conduzido com Co(6)Pb(18).

A avaliação da composição dos ácidos graxos envolve a determinação do teor de ácidos graxos insaturados que não sofreram ataque no decorrer do processo reacional e o cálculo das taxas percentuais de ataque global e parcial ao substrato em função do tempo de reação para os experimentos selecionados está descrito anexo 6.

Os resultados obtidos no decorrer deste estudo demonstram que o percentual de substrato que sofreu ataque não está diretamente relacionada à evolução reacional. Experimentos que apresentaram, a 23 horas de reação, percentuais de ataque global e parcial semelhantes tiveram desempenhos bastante diferentes, considerando os demais parâmetros avaliados.

Na tabela 26 estão apresentados os resultados de percentual de ácidos graxos obtidos para os experimentos e na figura 37 as taxas percentuais de ataque global e parcial ao substrato em função do tempo de reação para os experimentos conduzidos com Co(6)Pb(18) e Co(6)Zr(18).

Tabela 26 : Resultados de percentual de ácidos graxos presentes em alíquotas dos experimentos conduzidos sem catalisador e com Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18).

Catalisador	Tempo de Reação (horas)	Composição em Ácidos Graxos				
		% Linolênico	% Linoléico	% Oléico	% Palmítico	% Esteárico
Sem*	-	52	16	20	7	5
Co(6)Zr(18)	5	46	16	23	8	7
	12	38	17	27	10	8
	18	33	16	31	11	9
	23	29	16	33	12	10
Co(6)Pb(18)	5	46	16	22	9	7
	12	36	18	27	11	8
	18	34	16	29	12	9
	23	30	17	31	12	10

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

A partir desses dados foram calculadas as taxas percentuais de ataque global e parcial ao substrato em função do tempo de reação para os experimentos selecionados, calculados conforme descrição no anexo 6. Esses resultados estão apresentados na figura 37.

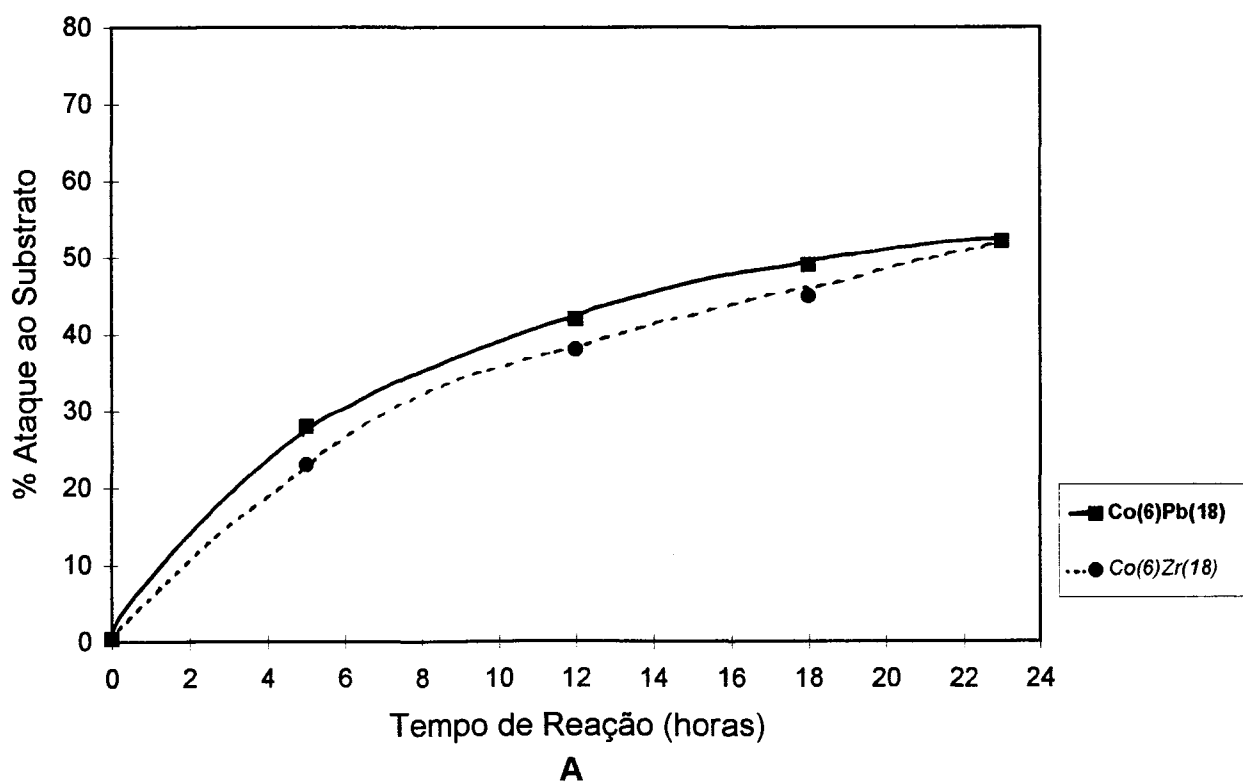


Figura 37

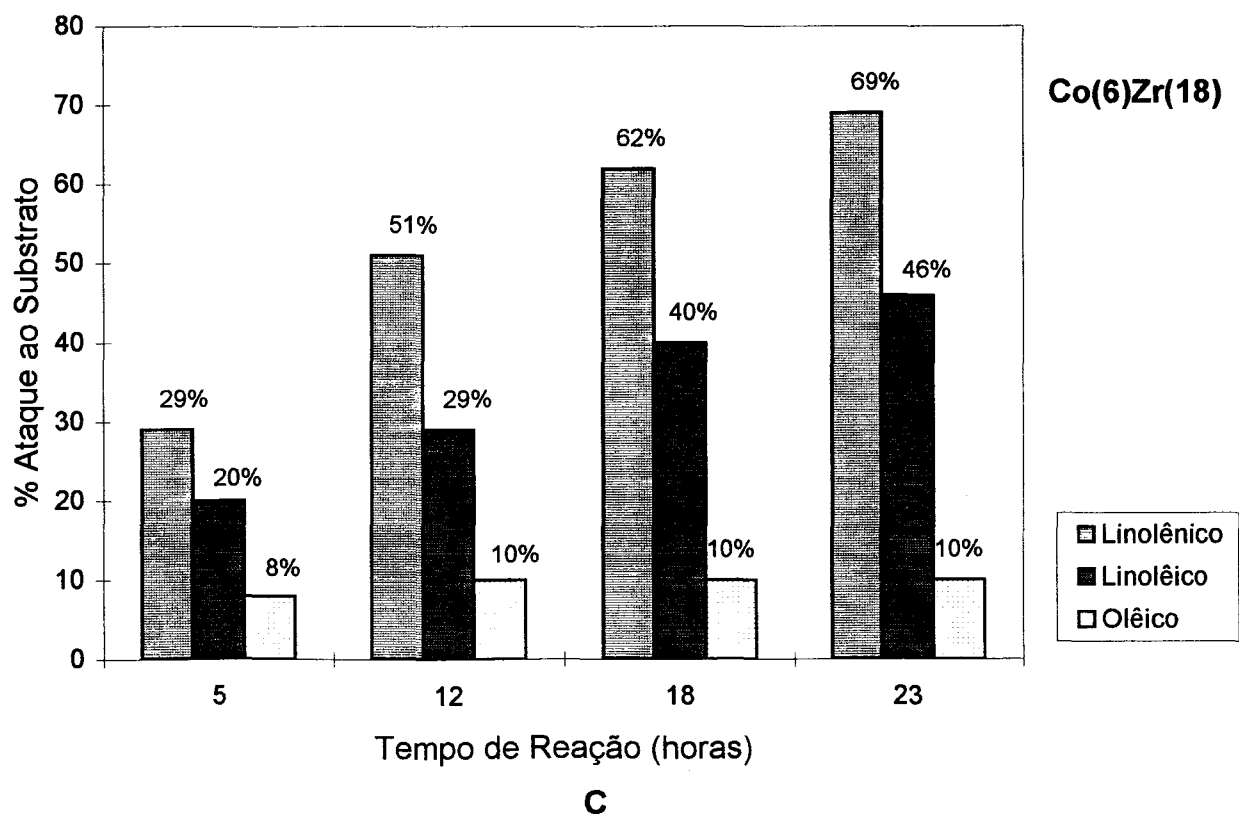
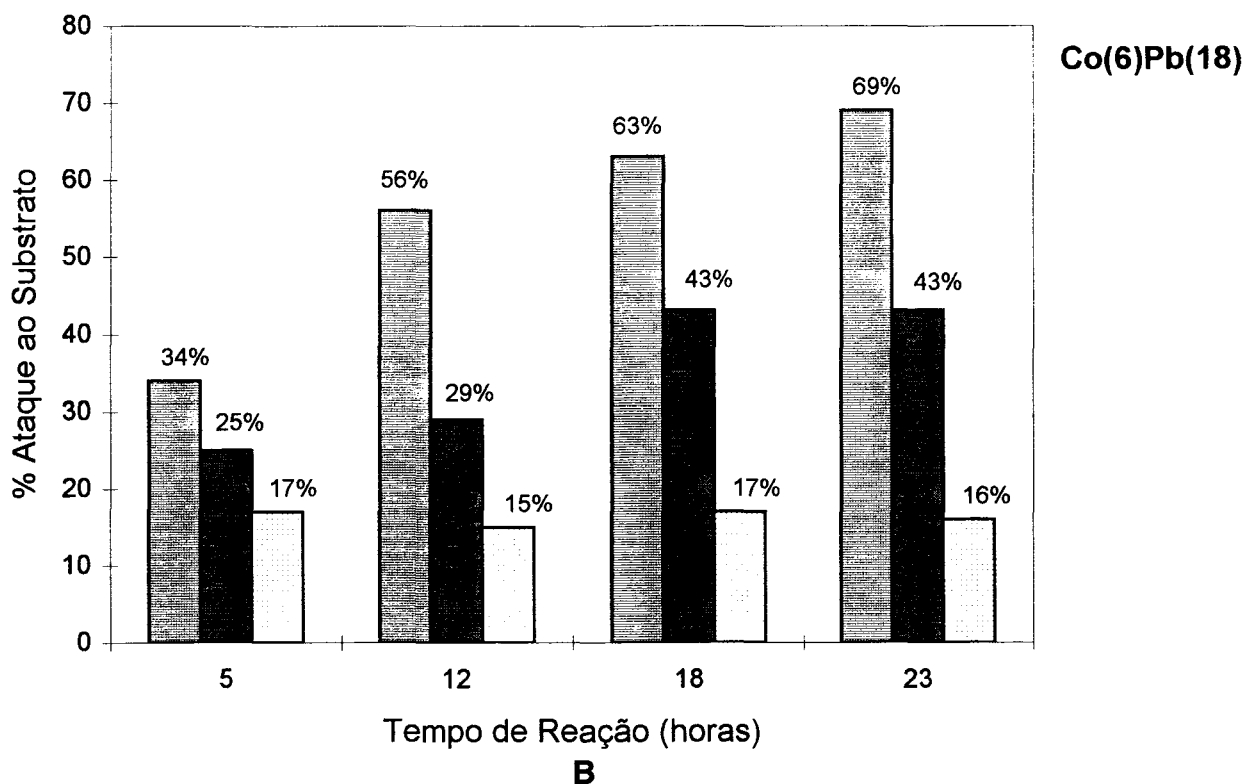


Figura 37 : Gráficos de percentual de ataque ao substrato, nos diversos tempos de reação selecionados, para os experimentos conduzidos com Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18). Gráfico **A**: relativo ao percentual de ataque global; **B**: relativo ao ataque aos ácidos graxos insaturados para o experimento conduzido com Co(6)Pb(18); **C**: relativo ao ataque aos ácidos graxos insaturados para o experimento conduzido com Co(6)Zr(18).

Em termos de ataque global ao substrato ao longo do tempo é possível visualizar, a partir da figura 37A, que para os dois experimentos não se observam diferenças significativas.

Constata-se, através destes resultados, que independente da utilização de zircônio ou chumbo em combinação com cobalto, o maior ataque aos ácidos graxos se dá na etapa de oxidação. A 12 horas de reação verifica-se, para o experimento conduzido com Co(6)Pb(18), uma taxa de ataque global média de 42%, que corresponde a 81% do total de ataque global verificado para este experimento. Para o experimento conduzido com Co(6)Zr(18), a 12 horas de reação, a taxa de ataque global é de 38% correspondendo a 73% do total de ataque global. A presença de zircônio ou chumbo intervêm pouco neste comportamento.

A análise da seletividade demonstra que em termos de percentual de ataque ao ácido linolênico e ao ácido linoléico (figura 37B e 37C) os resultados são semelhantes, considerando-se o afastamento dos valores de conversão parcial em relação aos valores de conversão global para os dois experimentos (anexo 6).

Em termos de seletividade de ataque ao ácido oléico (figura 37B e 37C), é possível observar para o experimento conduzido com Co(6)Zr(18) uma tendência a um menor ataque a este ácido graxo insaturado, durante todo o processo de polimerização oxidativa no tempo de reação avaliado, quando comparado ao experimento conduzido com Co(6)Pb(18), pois os valores de conversão parcial apresentam os maiores afastamentos em relação aos valores de conversão global (anexo 6).

Estes resultados confirmam que o ataque ao substrato não está diretamente relacionado à evolução do processo de polimerização oxidativa, uma vez que observa-se apenas uma leve tendência ao menor ataque do ácido oléico pelo experimento de cobalto combinado com zircônio quando comparado ao conduzido com cobalto e chumbo. Porém este experimento exibiu uma grande evolução em termos de viscosidade (figura 38) e o maior teor de grupamentos hidroperóxidos no meio reacional, não justificado completamente pela observação das taxas de ataque ao substrato.

A figura 38 apresenta a evolução nos valores de viscosidade para os dois experimentos em questão.

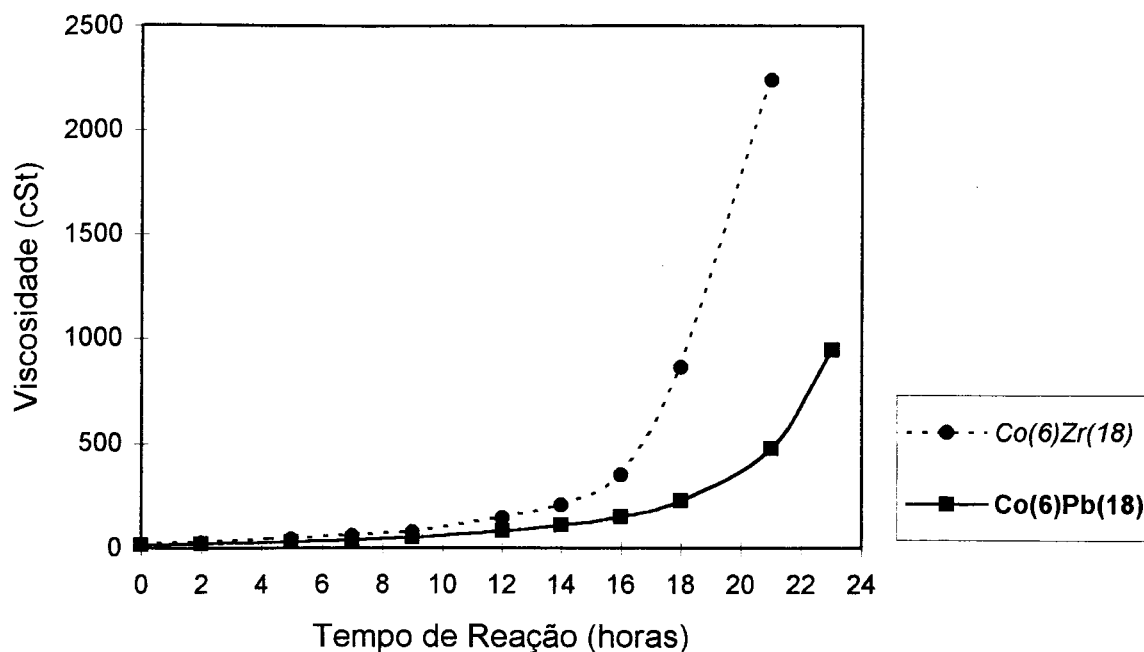


Figura 38 : Gráfico dos resultados de viscosidade cinemática(cSt) versus tempo de reação, para os experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18).

A evolução da viscosidade apresentada pelo experimento Co(6)Zr(18) em relação ao Co(6)Pb(18) é muito grande, não sendo completamente justificada pelos demais parâmetros avaliados até o presente momento. Este mesmo comportamento foi observado nos experimentos Co(9)Zr(27) e Co(12)Zr(36).

É possível que neste caso o zircônio esteja participando do processo reacional a nível de coordenar as cadeias do sistema, conforme discutido na revisão bibliográfica (item 1.3.4.5 B). Sua grande capacidade de coordenação permite interação com grupos polares da cadeia do polímero, com consequente aumento de viscosidade/peso molecular (\bar{M}_w) do sistema.

Cabe ressaltar que para as relações $[Co]/[Zr]=1/1,5$ e $1/4,5$ os efeitos exibidos pelo relação $[Co]/[Zr]=1/3$ não foram observados, levando a crer que nessa proporção cobalto e zircônio formem uma espécie com características adequadas para permitir o melhor desempenho em termos de polimerização oxidativa, traduzido pelo aumento de viscosidade/peso molecular (\bar{M}_w).

Capítulo 3) Procedimento Experimental

3.1) Reagentes/Solventes e Equipamentos Utilizados

3.1.1) Na tabela 27 estão apresentados os reagentes utilizados nos experimentos; os reagentes assinalados com C foram caracterizados (descrição no item 3.2) para que tivessem sua composição completamente conhecida e os demais utilizados como fornecidos.

Tabela 27 : Reagentes e solventes utilizados nos experimentos.

PRODUTO	FORNECEDOR	PUREZA/CONCENTRAÇÃO
Ar Sintético	White Martins	Ultrapuro com 20±0,5% O ₂
Acetato de n-butila	Merck	100%
Ácido Perclórico	Merck	P.A.
Ácido Nítrico	Merck	P.A.
Ácido Acético	Merck	P.A.
Ácido Sulfúrico	Merck	>98%
Acetona Destilada	-	100%
Ácido Clorídrico	Merck	36%
Clorofórmio	Merck	P.A.
Cloreto de Amônio	Merck	P.A.
Éter de Petróleo	Merck	>99%
EDTA	-	>99%
Hidrogênio	White Martins	Ultrapuro
Hidróxido de Amônio	Merck	P.A.
Isopropanol	Merck	>98%
Metanol	Merck	>98%
Negro de Eriocromo	Merck	100%
Nitrogênio	White Martins	Ultrapuro
Óleo de linhaça(C)	Pindorama	100%
Octoato de Cobalto(C)	Miracema	Comercial com 12% Co
Octoato de Chumbo(C)	Miracema	Comercial com 36% Pb
Octoato de Zircônio(C)	Miracema	Comercial com 18% Zr
Reagente de Rosenmund-Kunhenn	-	-
Solução de Hidróxido de Potássio em metanol	-	0,1N
Solução de Tiosulfato de Sódio	-	0,1N
Solução de Hidróxido de Sódio	-	0,5N
Solução de Cloreto de Sódio	-	Saturada
Solução de Acetato de Mercúrio em Ácido Acético	-	25g/L
Solução de Tiosulfato de Sódio	-	0,1N
Solução de Amido	-	-
Solução de Cloreto de Zinco	-	0,01M
Tetracloroeto de Carbono	Merck	P.A.
Tetrahidrofurano	Merck	Grau cromatográfico
Tolueno	Merck	>98%

3.1.2) Equipamentos Utilizados

-Cromatógrafo Gasoso HP 5890 Série II equipado com coluna capilar selecionada de acordo com a necessidade analítica e detector FID.

-Espectrofotômetro FTIR modelo 1750 Perkin Elmer operando na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} .

-Cromatógrafo Líquido: Bomba Constametric 3200 LDC Analytical e detector índice de refração.

-Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer Modelo 3110

3.2) Caracterizações

3.2.1) Caracterização do óleo de linhaça

O óleo de linhaça utilizado nos experimentos foi caracterizado através da obtenção de seu espectro no infravermelho, determinação de sua composição percentual de ácidos graxos e determinação de seu Índice de Iodo. Para sua conservação o óleo foi estocado em geladeira durante a realização dos trabalhos.

3.2.1.1) Obtenção do Espectro no Infravermelho.

O espectro de infravermelho (figura 39), foi obtido através da injeção da amostra de óleo entre janelas de KBr com espaçador de 0,015mm, 3 scans e comparado com espectro padrão de literatura [56].

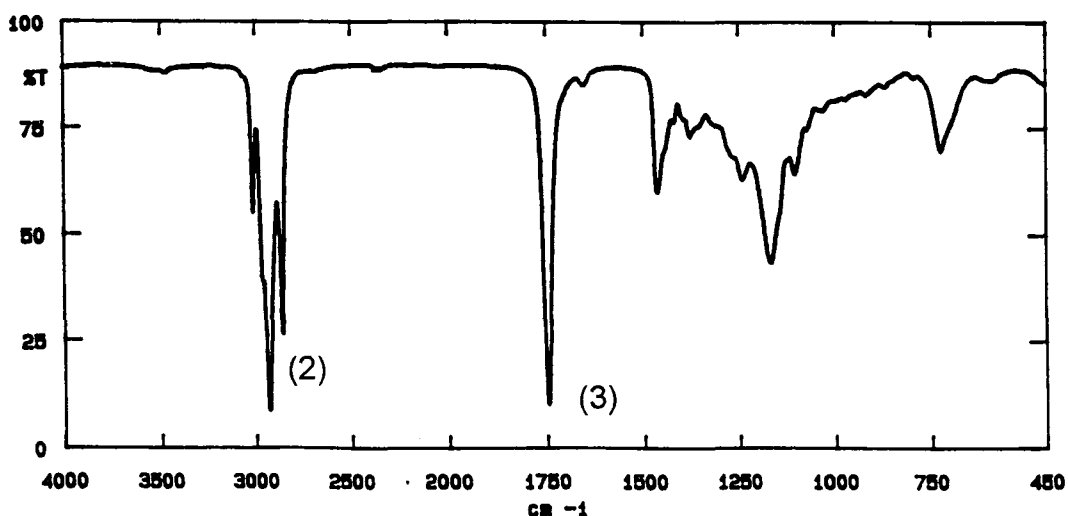


Figura 39 : Espectro, na região do infravermelho, do óleo de linhaça utilizado nos experimentos (no anexo 8 estão apresentadas as atribuições das principais bandas de absorção assinaladas com (1), (2) e (3)).

3.2.1.2) Composição Percentual de Ácidos Graxos

A composição percentual de ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa após utilização da técnica de derivação.

TÉCNICA DE DERIVAÇÃO / MÉTODO CROMATOGRÁFICO: Na etapa de derivação o óleo foi saponificado para obtenção de seus ácidos graxos, e posteriormente estes foram submetidos a uma transesterificação (transformados nos seus respectivos ésteres metílicos [57]) para, numa segunda etapa, possibilitar sua detecção por cromatografia gasosa.

OBTENÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS: Foram pesadas cerca de 0,3 g de óleo de linhaça para um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 6 mL de NaOH 0,5N em metanol. A mistura foi agitada e submetida a um refluxo por 30 minutos a 60°C em banho-maria.

Após esta etapa foram adicionados 10 mL de metanol e 1mL de H₂SO₄ concentrado e seguido de refluxo por 2 horas.

Após resfriamento foram adicionados 15 mL de éter de petróleo e 15 mL de solução saturada de NaCl. Este procedimento foi repetido e as frações etéreas foram separadas e evaporadas até aproximadamente 5 mL para análise por cromatografia gasosa.

CROMATOGRAFIA GASOSA: As condições cromatográficas, para análise do material derivatizado, estão apresentadas na tabela 28.

Tabela 28 : Condições de análise para determinação do % de ácidos graxos após derivação da amostra.

AMOSTRA: ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos do óleo de linhaça obtidos por derivação da amostra (descrita no item anterior).			
COLUNA: SUPELCOWAX 10 DI=0,25 mm E.F.=0,25µm Comp=30m (coluna polar com fase de polietileno glicol imobilizado).			
Detector FID com pressão de H ₂ =20 psi e pressão de ar sintético =40 psi/ Make-up N ₂ (2ml/min).			
Gás de arraste=H ₂	Pressão H ₂ =9 psi	Fluxo≈ 0,7 ml/min	Split=1/100
Programação		Temperatura injetor = 240°C	
T ₁ = 150°C		Temperatura detector = 260°C	
t ₁ = 1 min		Volume de amostra injetado = 1,0 µL	
Rampa = 12°C/min		Atenuação = 2'	
T ₂ = 246°C		Range = 10	
t ₂ = 15 min		Padrão Interno: nenhum	

T₁=temperatura inicial; t₁=tempo de permanência em T₁

T₂=temperatura final; t₂=tempo de permanência em T₂

Análise Qualitativa e Quantitativa dos Ácidos Graxos

A identificação dos ácidos graxos presentes no óleo de linhaça se deu por adição à amostra de padrões de ácidos graxos metilados de forma análoga a descrita na etapa de metilação.

Após a análise qualitativa, as áreas dos picos referentes aos ácidos graxos presentes foram somadas (valores fornecidos pelo integrador acoplado ao cromatógrafo) e cada ácido graxo teve sua área dividida pela área total (procedimento de normalização interna).

Abaixo, na figura 40 e na tabela 29, estão apresentados resultados típicos obtidos.

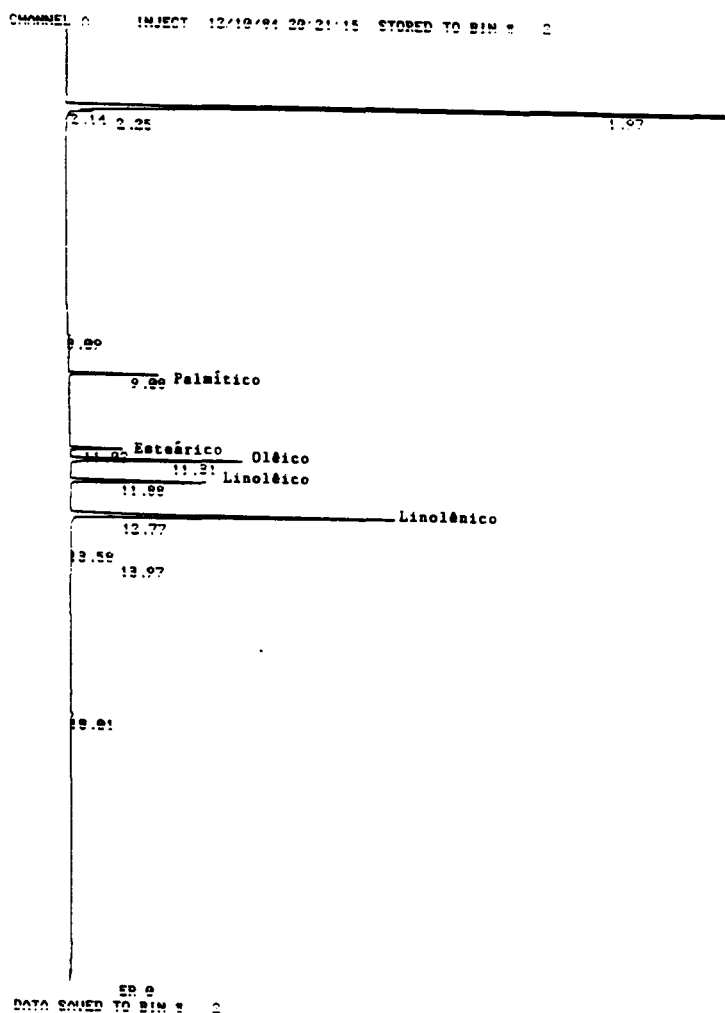


Figura 40 : Cromatograma obtido para os ésteres metílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo de linhaça.

Tabela 29 : Tempos de retenção e áreas, determinados po cromatografia gasosa, dos ésteres metílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo de linhaça, bem como % determinado e teórico destes ácidos graxos.

TEMPO DE RETENÇÃO	ÁREAS	ATRIBUIÇÃO(éster metílico do:)	DETERMINADO	TEÓRICO
9,08	0,791	Ácido Palmítico	7%	6%
11,02	0,631	Ácido Esteárico	5%	4%
11,31	2,305	Ácido Olêico	20%	22%
11,88	1,815	Ácido Linolêico	16%	16%
12,77	5,991	Ácido Linolênico	52%	52%

Os resultados obtidos por essa metodologia são expressos conforme apresentados na tabela 29 e para tanto são arredondados. O erro introduzido por essa operação de arredondamento é maior do que diferenças obtidas entre vias analisadas⁴.

Com a simplificação operacionalizada em função dos arredondamentos feitos, temos a projeção do erro relativo experimental conforme apresentado na tabela 30.

Tabela 30 : Projeção do erro relativo máximo devido a simplificação operacionalizada com os arredondamentos.

TEOR DO ÉSTER METÍLICO	ERRO RELATIVO MÁXIMO
5 - 10%	11%
11 - 20%	5%
21 - 50%	2%
51 - 100%	1%

Em suma, destacamos que as medidas apresentaram um erro absoluto máximo de 0,5%. Assim, os erros relativos foram calculados partindo-se da premissa que o erro absoluto resultante do arredondamento das determinações é de 0,5%. Por exemplo, quando se encontra na determinação um teor de éster metílico igual a 10,5% expressamos este resultado como 11%, então:

$$\text{Erro relativo máximo} = \frac{11 - 10,5}{10,5} \times 100 = 4,8\%$$

⁴ No anexo 9 é apresentado exemplo de resultado de determinação do percentual de ácidos graxos em 3 vias de óleo de linhaça.

3.2.1.3) Determinação do Índice de Iodo

Foram pesadas $0,10 \pm 0,01$ g de amostra e dissolvida em 5mL de tetracloreto de carbono P.A. em frasco erlenmeyer, forrado com papel alumínio, com tampa esmerilhada. Após foram adicionados 10mL de solução de acetato de mercúrio (25g de $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ diluído para 1L com ácido acético glacial).

A mistura foi homogeneizada e foram adicionados, então, 50mL de reagente de Rosenmund-Kuhnenn⁵. A mistura foi novamente agitada e o frasco guardado no escuro.

Exatamente após 1 hora da adição do último reagente foram adicionados 20mL de solução de iodeto de potássio (150g KI diluído para 1L com água deionizada) e 20mL de água deionizada. A mistura foi homogeneizada e após cerca de 1 minuto o iodo livre foi titulado com solução de tiosulfato de potássio 0,1N utilizando amido como indicador.

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B - V) \times N \times 12,69}{A}$$

onde: V = volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra
B = volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na prova em branco
A = massa de amostra em gramas
N = normalidade da solução titulante

O erro relativo deste método é de 0,5% e o resultado obtido foi de Índice de Iodo = 167 g I_2 /100 g de amostra, coerente com o valor teórico que compreende de 155 a 205 g I_2 /100 g de amostra.

3.2.2) Caracterização dos Secantes

Os secantes foram caracterizados através da determinação do seu teor de solventes, teor de não-voláteis e teor de metal presente.

⁵ O reagente de Rosenmund-Kuhnenn é preparado com 3,08 L de ácido acético, 25 g de piridina P.A., 17 mL de ácido sulfúrico concentrado e 10 mL de Br_2 .

3.2.2.1) Determinação do Teor de Solventes

O teor de solventes foi determinado por Cromatografia Gasosa, conforme condições analíticas descritas na tabela 31.

Tabela 31 : Condições analíticas para determinação do teor de solventes nas amostras de secantes.

AMOSTRA: octoato de cobalto 12%, chumbo 36% e zircônio 18%.			
COLUNA: HP5 DI=0,25 mm E.F.=0,25 μ m Comp=30m (coluna apolar com fase de 95% dimetil silicene e 5% fenil silicone).			
Detector FID com pressão de H ₂ =20 psi e pressão de ar sintético=40 psi/Make-up N ₂ (2ml/min).			
Gás de arraste: H ₂	Pressão H ₂ : 5 psi	Fluxo<0,5 ml/min	Split=1/100
Programação		Temperatura injetor = 230°C	
T ₁ = 50°C		Temperatura detector = 240°C	
t ₁ = 2 min		Volume de amostra injetado = 0,5 μ L	
Rampa = 10°C/min		Atenuação = 2'	
T ₂ = 240°C		Range = 10	
t ₂ = 5 min		Padrão Interno: acetato n-butila	

T₁=temperatura inicial; t₁=tempo de permanência em T₁
T₂=temperatura final; t₂=tempo de permanência em T₂

As amostras foram injetadas nas condições cromatográficas indicadas acima e os solventes presentes identificados pela injeção de padrões conhecidos .

A quantificação dos solventes presentes nos secantes foi realizada através da técnica de padronização interna (o padrão interno utilizado foi o acetato de n-butila). Como exemplo, para o octoato de Pb 36%, nas figuras 41 a 44 estão apresentados, respectivamente, cromatogramas da amostra com adição de padrão interno, amostra sintética e folhas do registro do procedimento de quantificação.

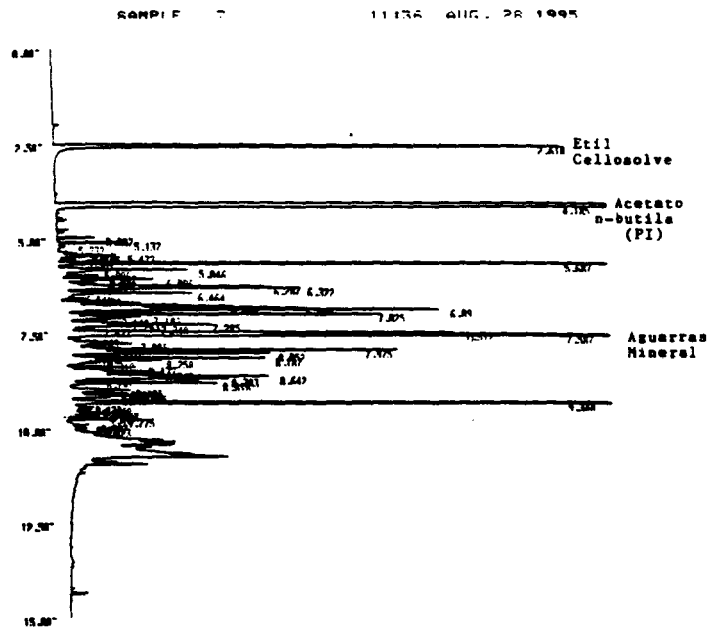


Figura 41 : Cromatograma da amostra com adiçao de padrão interno.

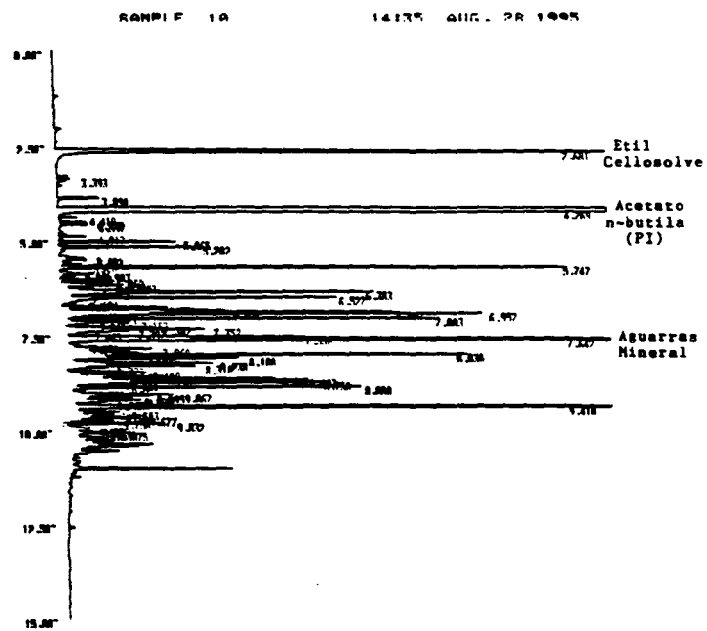


Figura 42 : Cromatograma da amostra sintetica

TINTAS KIMBER S.A. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA POR PADRONIZAÇÃO INTERNA

$$CONC. = 100 \times \frac{m \text{ Padrão (2)}}{m \text{ Amostra (4)}} \times \frac{A \text{ Componente I (3)}}{A \text{ Padrão (1)}} \times KFI(10)$$

AMOSTRA	OCTOATO DE CHUMBO 36%			
CATEGORIA	PROCEDÊNCIA	TESE	DATA 28/08/95	
m Amostra (4)	m Padrão (2)	0,1867		
A Padrão (1)	27,182	27,929	27,644	
COMPONENTE	T	KFI (10)	A COMPONENTE I (3)	CONCENTRAÇÃO
Etil Cellosol.	1,563		6,137	3,251
Aguarras min.	0,866		66,681	19,571
			6,348	3,272
			65,723	18,774
			6,352	3,308
			66,004	19,048
MÉDIA				
Etil Cellosol.	3,277		14,6%	
Aguarras min.	19,131		85,4%	
	22,408		100,0%	

Figura 43 : Folha de registro da amostra com adição de padrão interno.

TINTAS KIMBER S.A. DETERMINAÇÃO DO KP PARA QUANTIFICAÇÃO POR PADRONIZAÇÃO INTERNA

$$KP = \frac{\text{ÁREA DO PADRÃO (2)}}{\text{CONC. DO PADRÃO (4)}} \times \frac{\text{CONC. COMPONENTE I (3)}}{\text{ÁREA DO COMPONENTE I (1)}} \times \text{DATA } 28/08/95$$

AMOSTRA: SINTÉTICA

NOME DO COMPONENTE	ÁREA DO PADRÃO (2)	CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO (4)	CONC. DO COMP I (3)	ÁREA DO COMP I (1)	KPI
Etil Cellosol			0,1710	6,028	1,603
Acetato n-butila	31,615	0,5539			
Aguarras mineral			0,2391	62,287	0,860
				6,332	1,533
	31,678			61,484	0,873
				6,023	1,553
	30,261			63,608	0,807
MÉDIA					
Etil Cellosol	1,563				
Aguarras mineral	0,866				

Figura 44 : Folha de registro da amostra sintética.

Os resultados obtidos para os secantes estão apresentados na tabela 32, e para esta metodologia admite-se um erro relativo de 5%.

Tabela 32 : Resultados da análise quantitativa dos solventes presentes nas amostras de secantes.

SECANTE	SOLVENTE	%/FRAÇÃO ORGÂNICA VOLÁTIL
Octoato de Cobalto	Tolueno	2,5
	Aguarraz mineral	97,5
Octoato de Chumbo	Etil Cellosolve	18,4
	Aguarraz mineral	81,6
Octoato de Zircônio	Aguarraz mineral	100

3.2.2.2) Determinação dos Não-Voláteis

Foram $0,50 \pm 0,01$ g de amostra em cápsulas metálicas previamente taradas.

As cápsulas com amostras foram colocadas 3 h em estufa a 60°C a vácuo. Após foram colocadas em dessecador por 30 minutos e então pesadas e novamente submetidas à estufa a 60°C a vácuo. Este procedimento foi repetido até estabilização do valor das pesagens.

Cálculo:

$$\%NV = \frac{(P2 - P1) \times 100}{A}$$

onde:
P2 = tara da cápsula em gramas
P1 = peso da cápsula + amostra em gramas após estufa e estabilização
A = massa de amostra em gramas

Os resultados estão apresentados na tabela 33, e para esta metodologia admite-se um erro relativo de 0,5%.

Tabela 33 : Resultados da análise de teor de não-voláteis presentes nas amostras de secantes.

SECANTE	TEOR DE NÃO-VOLÁTEIS(%)
Octoato de Cobalto	77,1
Octoato de Chumbo	78,5
Octoato de Zircônio	68,6

3.2.2.3) Determinação do Teor de Metal

PARA SECANTES DE COBALTO E CHUMBO:

Foram pesadas $0,25 \pm 0,01$ g de amostra para um erlenmeyer de 250 mL e adicionados 5 mL de tolueno para dissolução.

Foram adicionados 50 mL de álcool isopropílico e então a mistura foi homogeneizada.

Após foram adicionados volumetricamente 30 mL de solução padrão de EDTA 0,01M, 15 mL de solução-tampão (54 g de cloreto de amônio e 350 mL de hidróxido e amônio avolumados para 1000 mL com água desmineralizada) e 0,2 g do indicador negro de eriocromo T (0,2 g de negro de eriocromo T diluídos em 100 g de cloreto de sódio).

Titulou-se com solução padrão de cloreto de zinco 0,01M (0,8 g de óxido de zinco e 2mL de ácido clorídrico P.A. avolumados para 1000 mL com água desmineralizada) até cor vermelho púrpura.

Admite-se um erro relativo de 1,8% para essa metodologia.

Cálculo:

$$\%Metal = \frac{[(V_{Edta} \times M_{Edta}) - (V_{Zn} \times M_{Zn})] \times F \times 100}{A}$$

onde:

V_{Edta} = volume EDTA adicionado à amostra

M_{Edta} = molaridade da solução de EDTA

V_{Zn} = volume da solução de $ZnCl_2$ gasto na titulação da amostra

M_{zn} = molaridade da solução de $ZnCl_2$

F = peso milimolecular do metal (0,05894 para o Co e 0,2072 para o Pb).

A = massa de amostra em gramas

PARA SECANTE DE ZIRCÔNIO:

Foram pesados $5,0 \pm 0,1$ g de amostra para cadinho previamente tarado a $200^\circ C$ por 30 minutos.

O cadinho com amostra foi então levado à chama de Bico de Bunsen para evaporação de solventes tomando-se o cuidado para a amostra não ferver.

Após evaporação completa dos solventes o cadinho com amostra foi levado para mufla a $1000^\circ C$ por 30 minutos e então resfriado e pesado.

Admite-se um erro relativo de 1,6% para essa metodologia.

Cálculo

$$\%Metal = \frac{(C - A) \times 100}{B} \times \frac{P1}{P2}$$

onde:

C = massa em gramas amostra calcinada + cadinho

A = massa em gramas do cadinho

B = massa de amostra em gramas

P1 = mol do Zr (91,02)

P2 = mol do ZrO₂ (123,02)

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 34.

Tabela 34 : Resultados da análise do teor de metais presentes nas amostras de secantes.

SECANTE	TEOR DE METAL(%)
Octoato de Cobalto	12,3
Octoato de Chumbo	37,7
Octoato de Zircônio	19,4

3.3) Sistema de Reação

3.3.1) Descrição da Aparelhagem e Condições Reacionais:

A aparelhagem utilizada, conforme apresentado na figura 45, foi constituída por um balão de 4 bocas, de volume total de 1L, com adaptação para entrada de ar sintético ou nitrogênio(A), agitação mecânica externa(B), local para coleta de alíquotas(C) e saída de ar sintético ou nitrogênio(D). O sistema reacional foi mantido a 60°C através da utilização de um banho termostatizado abastecido com etilenoglicol.

Foram pesadas 500±1 g de óleo de linhaça para o balão de reação e, quando previsto, as massas de catalisadores utilizadas (de 1,4 até 11,20 g). O tempo de reação dos experimentos foi de 23 horas.

Após pesagem do óleo de linhaça e catalisador(es) o sistema foi colocado em banho a 60°C e imediatamente foi adaptada agitação mecânica (1100 rpm) e entrada de ar sintético com fluxo constante de 200 mL/min para borbulhamento na massa reacional. A saída C foi aberta somente no momento de retirada das alíquotas e esta coleta foi feita com a utilização de seringa com agulha adequada para o procedimento.

Quando necessário interromper uma reação e reiniciá-la num dia subsequente o procedimento adotado foi o de inertização e resfriamento do sistema reacional: realizou-se um borbulhamento de nitrogênio na massa em reação a 60°C por 30 minutos e então levou-se o balão para geladeira numa temperatura de 4°C. Este procedimento mostrou-se bastante eficaz para suspender a reação, pois através das análises verificou-se que os diversos parâmetros avaliados mantinham-se inalterados quando da utilização dos mesmos. No dia subsequente o sistema era levado novamente a 60°C e reiniciado o borbulhamento de ar sintético para prosseguimento dos estudos.

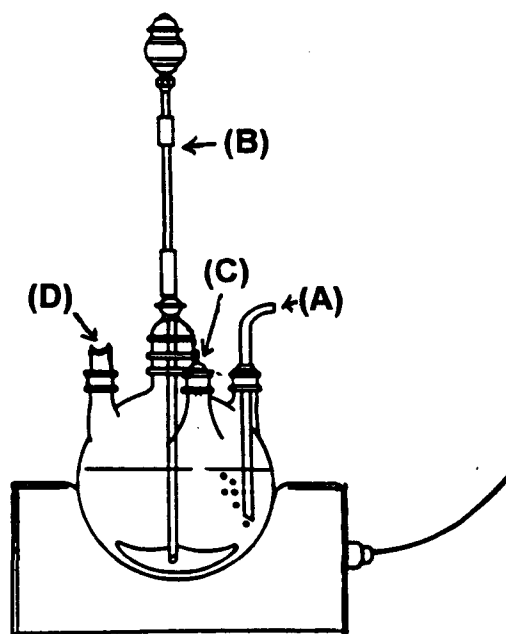


Figura 45 : Sistema reacional constituído por (A)=entrada de ar sintético ou nitrogênio, (B)=agitação mecânica externa, (C)=local para coleta de alíquotas e (D)=saída de ar sintético ou nitrogênio.

3.3.2) Metodologia para Estudo Cinético

Com o objetivo de realizar o estudo do sistema reacional em função do tempo, da reação acima descrita, foram coletadas alíquotas de 10 mL durante o tempo de reação num total de 11 alíquotas para uma reação de 23 horas.

Nas alíquotas da reação foram obtidos resultados de:

- Viscosidade Cinemática para todas as alíquotas.
- Espectroscopia no Infravermelho para todas as alíquotas.
- GPC da última alíquota de alguns experimentos.
- Determinação da composição percentual de ácidos graxos por derivação/cromatografia gasosa de alguns experimentos.
- Determinação do teor de chumbo presente no material insolúvel formado no experimento conduzido com Pb(18).

Com a evolução da reação houveram casos onde a alta viscosidade/alto peso molecular atingido pelos experimentos não permitiram obtenção de alguns dados, como o espectro na região do infravermelho, ou geraram um aumento do erro padrão obtido da correlação de dados.

A seguir será descrita a utilização da metodologia citada.

3.4) Instrumentação e metodologia analítica utilizadas no acompanhamento cinético da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça.

3.4.1) Determinação da Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada com viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske nº 400 (figura 46) a 60°C. Foram colocados cerca de 7 mL de amostra no viscosímetro e determinou-se o tempo de escoamento desta amostra (em segundos) entre as marcas A e B [58]. Admite-se um erro relativo de 2% para essa metodologia.

O aumento da viscosidade cinemática traduziu a evolução reacional do processo de polimerização oxidativa [47,59].

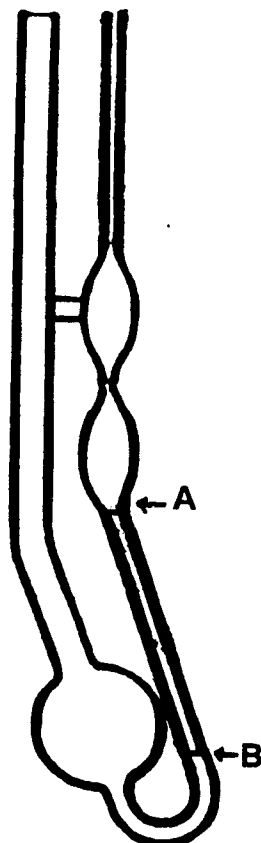


Figura 46 : Viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske

Cálculo

$$\text{Viscosidade (cSt)} = T \times C$$

onde:

T = tempo de escoamento entre marcas A e B (segundos)

C = constante do viscosímetro (n° 400 = 1,2) [60].

3.4.2) Espectroscopia no Infravermelho

Para obtenção dos espectros, na região do infravermelho médio, as amostras foram injetadas entre janelas de KBr com espaçador de 0,025mm, após prévia diluição em Tetracloreto de Carbono P.A. na proporção de 1g amostra e 0,5 g de CCl₄. Admite-se um erro relativo de 5% entre vias.

Por espectroscopia no infravermelho foram acompanhadas as bandas de absorção relativas a hidroperóxidos e bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, *trans* e conjugadas *trans,trans*.

A banda de absorção que traduz a formação de peróxidos ocorre, na região do infravermelho, a aproximadamente 3472 cm^{-1} e se deve à vibração de estiramento da ligação O-H de O-O-H ($\nu(\text{O-H}) (\text{O-O-H})$)⁶ [48-50].

A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *cis* ocorre, em torno de 3011 cm^{-1} e se deve à vibração de estiramento da ligação C-H de C=C-H *cis* ($\nu(\text{C-H}) (\text{C=C-H } cis)$). A presença das ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* é traduzida pela banda de absorção em torno de 988 cm^{-1} e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H conjugada *trans,trans* ($\delta(\text{C-H}) (\text{C=C-H } conjugada\ trans,trans)$). A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *trans* ocorre, na região do infravermelho, em torno de 973 cm^{-1} e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H *trans* ($\delta(\text{C-H}) (\text{C=C-H } trans)$) [48-55].

Nas figuras 47 e 48 é demonstrado como são calculadas as absorbâncias das bandas de interesse⁷.

⁶ É conhecido que a região no infravermelho, compreendida entre 3000 e 3500 cm^{-1} , é onde ocorrem as absorções das vibrações de estiramento de vários tipos de grupamentos OH. No sistema estudado tem-se a possibilidade de formação de grupamentos OH não somente devido à formação de hidroperóxidos no meio reacional. A avaliação da formação ou consumo dos grupamentos hidroperóxido pela banda de absorção a 3472 cm^{-1} , foi possível devido a informações disponíveis na bibliografia pertinente e por que, no início de nossos estudos, tomou-se a precaução de validar nossos dados espectroscópicos através de metodologia iodométrica.

⁷ Para estudos espectroscópicos de uma reação química, na região do infravermelho, é usual a correlação das áreas das bandas de absorção de grupamentos funcionais, que aumentam ou diminuem em função do tempo, com a concentração, devido ao fato de que as áreas das bandas são, geralmente, proporcionais à concentração dos grupamentos que se deseja avaliar. No presente estudo realizamos a avaliação dos grupamentos funcionais de interesse utilizando valores de absorbância devido: (i) à natureza das bandas estudadas, as quais sofriam alargamento devido a presença de outros grupamentos funcionais não avaliados e (ii) no presente trabalho queríamos observar tendências sem a necessidade de obtenção de correlações matemáticas.

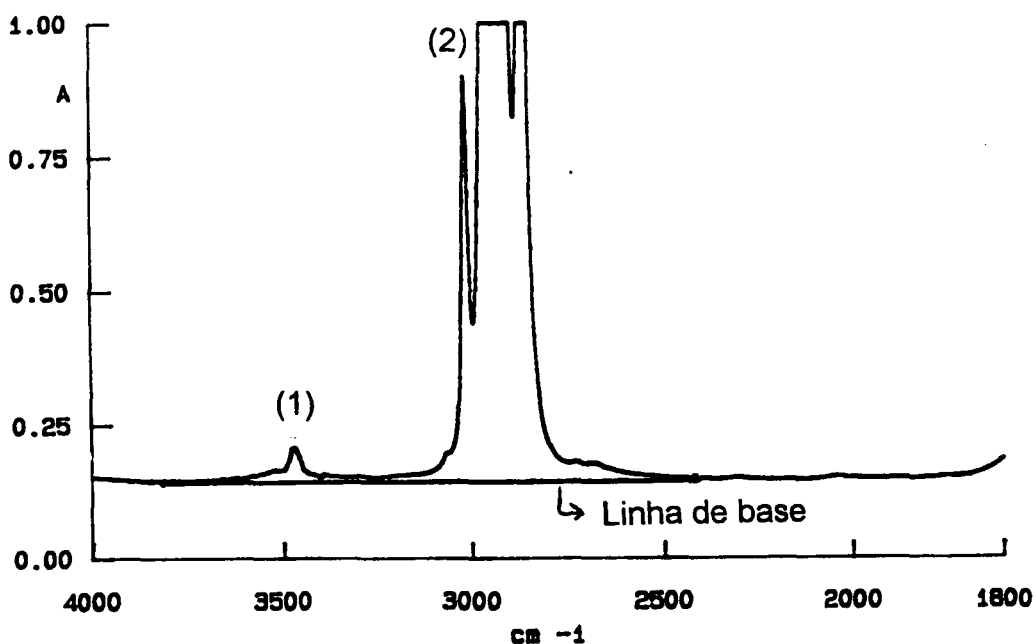


Figura 47 : Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. A absorvância da banda (1) a $\approx 3472 \text{ cm}^{-1}$ e da banda (2) a $\approx 3011 \text{ cm}^{-1}$ foi calculada com a utilização de uma linha de base entre $\approx 3820 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 2420 \text{ cm}^{-1}$

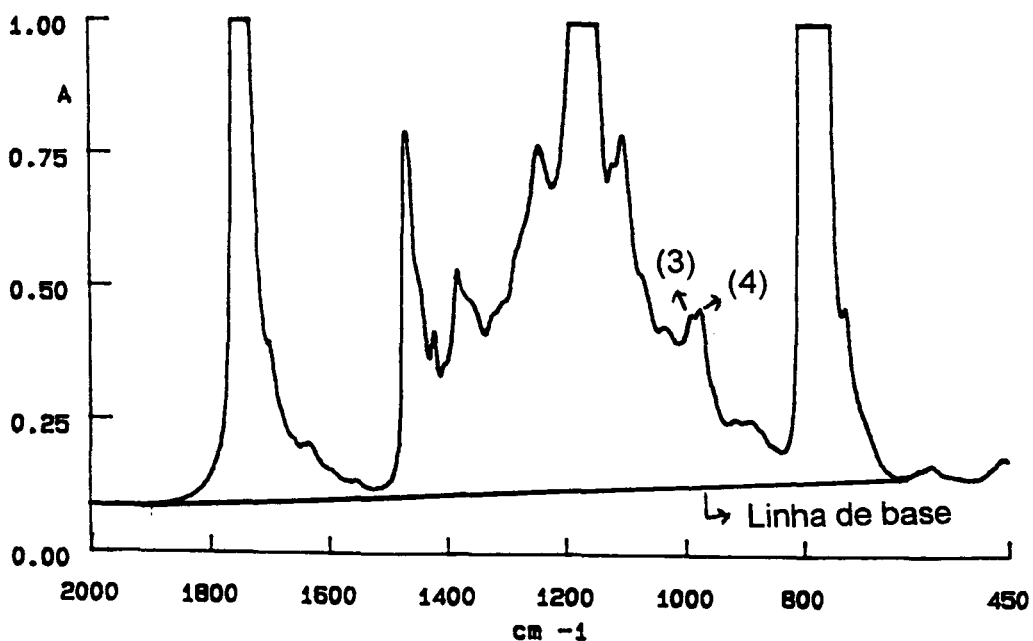


Figura 48 : Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. As absorvâncias das bandas (3) e (4), respectivamente a $\approx 973 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 988 \text{ cm}^{-1}$, foram calculadas com a utilização de uma linha de base entre $\approx 1933 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 631 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.3) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A determinação do peso molecular médio da última alíquota dos experimentos foi realizada através da técnica de cromatografia de permeação em gel [61].

A amostra foi diluída, na concentração de 0,15g/15mL de Tetrahidrofurano grau cromatográfico previamente filtrado e desgaseificado. Desta solução foram injetadas no cromatógrafo 100 μ L. As condições analíticas estão descritas na tabela 35.

Tabela 35 : Condições analíticas empregadas para análise das amostras por GPC.

Colunas	10 ⁴ , 10 ³ , 100 e 50 Å
Detector	Índice de refração
Eluente	THF
Temperatura	25 \pm 1°C

A figura 49 apresenta exemplos de cromatogramas típicos de GPC para alguns experimentos avaliados por esta técnica. O cálculo do peso molecular médio (\bar{M}_w) foi realizado através de programa de cálculo específico do equipamento utilizado, contra padrões de poliestireno com pesos moleculares na faixa de 300.000 a 500 u.m.a. em solução de 0,01g/30 mL THF. Admite-se, como erro experimental, diferenças de 5% entre vias.

3.4.4) Determinação da composição percentual de ácidos graxos por derivação/cromatografia gasosa

Com o objetivo de determinar a taxa de substrato que não sofreu reação, no processo de polimerização oxidativa, foi determinado o percentual de ácidos graxos presentes nas últimas alíquotas dos experimentos e em quatro pontos dos experimentos Co(6)Zr(18) e Co(6)Pb(18).

Esta metodologia está detalhadamente descrita no item 3.2.1.2.

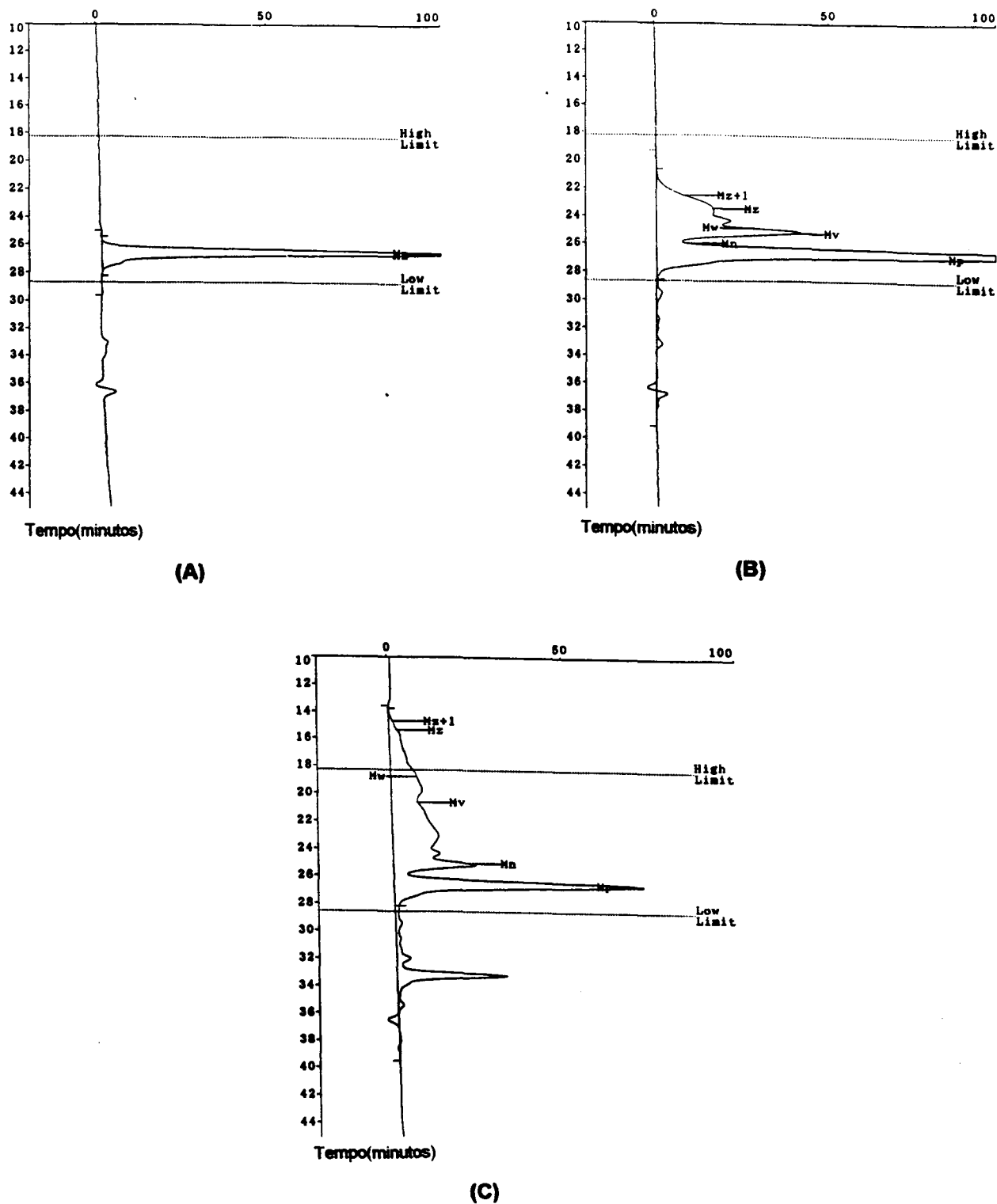


Figura 49 : Cromatogramas de GPC típicos para os experimentos avaliados por esta técnica. (A): cromatograma do óleo de linhaça após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=1300$); (B): cromatograma do experimento conduzido com Pb(18) após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=3200$) e (C): cromatograma do experimento conduzido com Co(3) após 23 horas de reação ($\bar{M}_w=197700$).

3.4.5) Determinação do Teor de Chumbo Presente no Precipitado Observado no Experimento Conduzido com Pb(18) por Espectroscopia de Absorção Atômica

Com o objetivo de avaliar o percentual de perda total de catalisador de chumbo, por precipitação, durante o processo de polimerização oxidativa foi determinado o teor deste metal no precipitado formado e por estequiometria calculado o percentual de perda em termos de Pb metálico.

O precipitado foi solubilizado através de ataque ácido : 0,08 g do resíduo mais duas alíquotas de 30 mL de HNO₃ P.A. foram levados até secura em chapa elétrica, após foram adicionados 20 mL de HClO₄ P.A. e novamente levado a secura. Este resíduo foi então avolumado, com H₂O desmineralizada, a 100 mL em balão volumétrico.

A determinação do percentual de chumbo presente no precipitado foi feita pela técnica de absorção atômica, com a utilização de lâmpada de cátodo oco de chumbo, chama ar/acetileno e curva de calibração de 0,5 , 1,0 e 2,0 ppm de Pb. Admite-se um erro relativo de 1% entre vias.

Capítulo 4) Conclusões

1) Os resultados obtidos nos permitem afirmar que há necessidade da utilização de catalisadores que viabilizem o processo de polimerização oxidativa, no tipo de sistema avaliado, com o objetivo torná-lo com aplicabilidade industrial.

2) Com base nas informações de literaturas pertinentes, constatou-se existir teores recomendados para a utilização dos catalisadores aqui estudados (octoatos de cobalto, de chumbo e de zircônio), que foram avaliados para o caso do uso individualmente ou em combinação entre eles.

Quando se analisa a evolução do processo de polimerização oxidativa utilizando o catalisador de cobalto individualmente conclui-se que:

(i) o excesso da espécie metálica cobalto compromete a evolução reacional, como constatado para o experimento conduzido com Co(12). Encontra-se na bibliografia a justificativa, para este comportamento, ligada a um efeito de inibição de catálise, conhecido por conversão do efeito catalítico em efeito inibidor, causado por metais de transição, em seu baixo estado de oxidação, quando estes estão presentes em altas concentrações. A explicação é baseada no fato de que os grupamentos alquilperóxi são fortes oxidantes e podem reagir com a forma reduzida dos catalisadores metálicos conforme a reação (17) [17,18].



(ii) O catalisador de cobalto atua, principalmente, sobre a etapa de oxidação, pois nos experimentos onde esta espécie não esteve presente a sequência reacional ficou comprometida. Isto pode ser verificado pelos resultados de viscosidade e teor de hidroperóxidos no meio reacional.

(iii) O registro dos tempos necessários para avaliar a etapa de polimerização demonstram que parece existir uma quantidade mínima de hidroperóxidos no meio reacional para que estes comecem a ser consumidos ou tenham sua velocidade de formação diminuída. Esta afirmação pode ser avaliada através dos tempos de formação de máximos nas curvas de teor de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo (figura 11B) para as três concentrações de octoato de cobalto avaliadas.

3) Quando se analisa a evolução do processo de polimerização oxidativa utilizando o catalisador de chumbo, individualmente ou combinado com o catalisador a base de cobalto, conclui-se que:

(i) A formação de material insolúvel no meio reacional pode comprometer o desempenho deste catalisador, o que pode justificar em parte a sua baixa eficiência verificada pelos resultados obtidos ao longo deste estudo.

(ii) Seu excesso, avaliado através de combinações com cobalto, é prejudicial ao processo, pois este catalisador tende a realizar a reação (10) estequiometricamente e não cataliticamente, não mantendo o equilíbrio entre os processos de oxidação e redução, durante a decomposição dos hidroperóxidos (reações (9) e (10)).



4) Quando se analisa a evolução do processo de polimerização oxidativa utilizando o catalisador de zircônio, individualmente ou combinado com o catalisador de cobalto, conclui-se que:

(i) Este catalisador não atua no processo de polimerização oxidativa a nível das reações de oxi-redução, pois quando utilizado individualmente não apresentou eficácia alguma, exibindo resultados de valores comparáveis ao óleo de linhaça sem catalisador.

(ii) O melhor desempenho, em termos de aumento de viscosidade/peso molecular (\bar{M}_w) do sistema, considerando-se todos os experimentos avaliados, foi exibido pela combinação $[\text{Co}]/[\text{Zr}]=1/3$. Neste caso pode estar sendo formado uma espécie ativa, entre cobalto e zircônio, que favoreça o desempenho catalítico da combinação.

(iii) Na hipótese da formação dessa espécie ativa entre cobalto e zircônio na proporção $[Co]/[Zr]=1/3$, o zircônio pode estar atuando de duas maneiras:

1ª) No sentido de deixar a espécie cobalto em sua forma mais ativa para realizar a etapa de decomposição de hidroperóxidos, conforme informação obtida de bibliografia pertinente. Obviamente uma maior decomposição de hidroperóxidos proporcionaria uma maior evolução reacional.

2ª) Atuando como agente coordenante entre cadeias poliméricas, uma vez que a grande evolução apresentada pelos valores de viscosidade/peso molecular (\bar{M}_w) do sistema, na etapa de polimerização, não é proporcional à evolução dos demais parâmetros avaliados. A bibliografia contempla também esta hipótese.

5) Pelos resultados preliminares, apresentados neste trabalho, sugere-se a condução de maiores estudos envolvendo o catalisador a base de zircônio, uma vez que este apresenta, nas condições de reação avaliadas, eficiência bastante superior ao catalisador de chumbo. O catalisador de zircônio parece oferecer uma grande oportunidade de substituição ao chumbo, nas aplicações industriais de sistemas que curam por polimerização oxidativa, uma vez que este último apresenta uma tendência à substituição devido a problemas toxicológicos.

Capítulo 5) Referências Bibliográficas

- [1] Fax datado de 8 de março de 1996 com informações gerenciais da ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas).
- [2] Catálogo da Borschers AG; *Paint Addtives: Paint Driers*, Düsseldorf, 1986.
- [3] Patton, T.C.; *Alkyd Resin Technology*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [4] Payne, H.F.; *Organic Coatings Technology*; 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [5] Fazenda, J.M.R.; *Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia*, 1^a ed., Abrafati, São Paulo, 1993.
- [6] Vesper, E.D.; Hedden, K.; *European Coatings Journal*, **1990**, 1, 34.
- [7] Solomons, D.H.; *The Chemistry of Organic Film Formers*; 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Florida, 1982.
- [8] Brady, R.F.; *Journal of Protective Coatings & Linings*, **1987**, 4, 42.
- [9] Swern, D.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1; 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [10] Hare, C.H.; *J. Protect. Coatings & Linings*, **1989**, 6, 55.
- [11] Brégeault, J.M.; *Catalyse Homogène par les Complexes des Métaux de Transition*; 1st ed., Masson, Paris, 1992.
- [12] Cowan, J.C.; In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8; 3th ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, 130.
- [13] Frankel, E.N; *Prog. Lipid. Res.*, **1980**, 22, 1.
- [14] Falla, N.A.R.; *Journal of Coatings Technology.*, **1992**, 64, 55.
- [15] Hancock, R.A.; Leeves, N.J.; *Prog. Org. Coat.*, **1989**, 17, 321.
- [16] Muizebelt, W.J.; Hubert, J.C.; Venderbosch, R.A.M.; *Prog. Org. Coat.*, **1994**, 24, 263.
- [17] Sheldon, R.A.; Kochi, J.K.; *Adv. Catal.*, **1976**, 50, 272.
- [18] Sheldon, R.A.; Kochi, J.K.; *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; 1st ed, Academic Press, New York, 1981.
- [19] Tuman, J.S.; Soucek, M.D.; *Journal of Coatings Technology.*, **1996**, 68, 73.

- [20] Frankel, E.N.; In *Fatty Acids*; Pryde E.H., Ed.; 1st ed, The American Oil Chemists' Society, Illinois, 1979, 353.
- [21] Catálogo da Akzo Chemie; *Secantes*, Brasil, 1985.
- [22] Narkhede, S.; Narkhede, N.K.; *Paintindia*, **1992**, 13.
- [23] Skalsky, J.; *Prog. Org. Coat.*, **1976**, 4, 137.
- [24] Buono, F.J.; Feldman, M.L.; In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, 3th ed.; John Wiley & Sons, New York, 1981, 35.
- [25] Middlemiss, R.G.; Olszanski, D.J.; *American Paint & Coating Journal*; **1993**, 78, 35.
- [26] Bieleman, J.H.; *Pitture e Vernice*, **1989**, 9, 8.
- [27] Turner, J.H.W.; Lakin, W. K.H.; *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, **1979**, 62, 419.
- [28] Paul S.; In *Comprehensive Polymer Science: The Syntheses, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*; Allen G., Ed.; Pergamon Press; Oxford, 1989; 149.
- [29] Catálogo da Miracema-Nuodex Ind. Químicas; *Um Breve Relato sobre Secantes*, São Paulo, 1987
- [30] Catálogo da Servo Nuodex; *Coatings, Additives & Colorants*, Holland, 1993.
- [31] Catálogo da Borschers AG; *Driers: Applications*, Düsseldorf, 1986
- [32] Catálogo da Hüls América INC.; *Drier Recommendations*, New York, 1988
- [33] Mower, K.; *Polymers Paint Colour J.*, **1991**, 86.
- [34] Chester, A.W.; Landis, P.S.; Scott, E.J.Y.; *Chemtech*, **1978**, 366.
- [35] Lande, S.S.; Falk, C.D.; Kochi, J.K.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, 33, 4101.
- [36] Benson, D.; Proll, P.J.; Sutcliffe, L.H.; Walkley, J.; *Disc. Faraday. Soc.*, **1960**, 29, 60.
- [37] Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2nd ed, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [38] Love, D.J.; *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, **1977**, 60, 214.
- [39] Love, D.J.; *Journal of Coatings Technology*, **1981**, 53, 55.
- [40] Love, D.J.; *Paint & Resin*, **1989**, 59, 19

- [41] Moles, R.J.; *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, **1989**, 72, 301.
- [42] Archer R. D. ; In *Inorganic and Organometallic Polymers*; Zeldin M., Ed.; American Chemical Society; Washington, 1988, 463
- [43] McAlpine, I.; Moles, P.J.; *Polymers Paint Colour J.*, **1982**, 419.
- [44] Simendinger, W.H.; Balik, C.M.; *Journal of Coatings Technology*, **1994**, 66, 39.
- [45] Delahaye, N.; Saiter, J.M.; Liziard, M.; Podgorski, L.; *Journal of Coatings Technology*, **1995**, 67, 67.
- [46] Brimberg, U.I.; *J. Am.Oil Chem. Soc.*, **1993**, 70, 249.
- [47] Erhan, S.Z.; Bagby, M.O.; *J. Am.Oil Chem. Soc.*, **1994**, 71, 1223.
- [48] Hartshorn, J.H.; *Appl. Spectroscopy*, **1979**, 33, 111.
- [49] Sócrates, G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies.*; Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York,1980.
- [50] van de Voort, F.R.; Ismail, A.A.; Sedman, J.; Emo, G.; *J. Am.Oil Chem. Soc.*, **1994**, 71, 243
- [51] Dolphin, D.; Wick, A.; *Tabulation of Infrared Spectral Data*; Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York,1977,27.
- [52] van de Voort, F.R.; Ismail, A.A.; Sedman, J.; *J. Am.Oil Chem. Soc.*,**1995**, 72, 873.
- [53] Pión, B.G.; *Cidepint Anales*, **1989**, 177.
- [54] Hummel, D.O.; Scholl, F.; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*; 2nd ed, Verlag Chemie; Florida,1884.
- [55] Smith, C. R.; In *Polyunsaturated Fatty Acids*; Kunau, W.,Ed.; American Oil Chemists' Society; Champaign, 1977.
- [56] Federation of Societies for Coatings Technology; *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*; 4nd ed, 1991.
- [57] International Standart ISO - *Animal and Vegetable Fats and Oils: Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids*, ISO 5509-78, Switzerland, E1-E7, 1981.
- [58] American Society for Testing and Materials - *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*, ASTM D445-88, Philadelphia, 168-173, 1988.
- [59] Indictor, N.; Salotto, A.W.; Baer, N. S.; *Journal of Paint Technology* , **1975**, 47, 36.

[60] Catálogo da Biosystems, *Viscosidade*, Curitiba, 1995.

[61] American Society for Testing and Materials - *Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC)*, ASTM D3536-76, Philadelphia, 168-173, 1976.

[62] Microsoft, *Guia do Usuário Microsoft EXCEL Versão 5.0*, 1994.

[63] Montgomery, D.C.; *Design and Analysis of Experiments*, 3st ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.

ANEXO 1

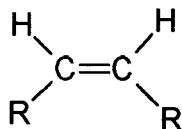
Tabela 36 : Ácidos carboxílicos naturais e sintéticos empregados na fabricação de secantes metálicos.

ÁCIDO CARBOXÍLICO UTILIZADO	DENOMINAÇÃO DO SECANTE
Ácidos Naturais	
Ácido Oléico	Oleato
Ácido Linoléico	Linoleato
Ácido Linolênico	Linolenato
Ácido de Tall Oil	Talato
Ácido Naftênico	Naftenato
Ácidos Sintéticos	
Ácido 2-etil hexanóico	Octoato ⁸
Ácido neodecanóico	Neodecanoato
Ácido isononanóico	Isononanoato

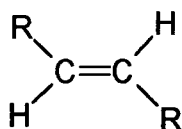
⁸ Costuma-se chamar o fragmento 2-etil-hexanoato de octoato.

ANEXO 2

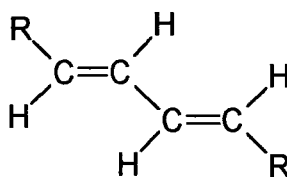
Exemplos de estruturas que esclarecem a respeito na nomenclatura adotada para indicação dos estereoisômeros envolvidos no processo de polimerização oxidativa:



Ligação dupla *cis*



Ligação dupla *trans*



Ligações duplas *trans,trans*

ANEXO 3

Tabela 37 : Experimentos realizados e suas respectivas massas (em g) e nº de mmoles.

CATALISADOR	MASSA CATALISADOR (g)/ 500 g ÓLEO LINHAÇA	Nº MMOLES CATALISADOR/ 500 g ÓLEO LINHAÇA
Sem catalisador	0	0
Co(3)	1,39	3
Co(6)	2,79	6
Co(12)	5,58	12
Pb(18)	10,10	18
Zr(18)	8,92	18
Co(3)Zr(9)	1,39	3
	4,46	9
Co(6)Zr(9)	2,79	6
	4,46	9
Co(6)Zr(18)	2,79	6
	8,92	18
Co(6)Zr(27)	2,79	6
	13,4	27
Co(9)Zr(27)	4,19	9
	13,4	27
Co(12)Zr(9)	5,58	12
	4,46	9
Co(12)Zr(18)	5,58	12
	8,92	18
Co(12)Zr(36)	5,58	12
	17,8	36
Co(12)Zr(54)	5,58	12
	26,7	54
Co(6)Pb(18)	2,79	6
	10,10	18
Co(12)Pb(18)	5,58	12
	10,10	18
Co(12)Pb(36)	5,58	12
	20,20	36

ANEXO 4

Determinação do Erro Padrão (ep) e do R-quadrado (r^2)

O programa utilizado para o tratamento matemático dos dados e para os cálculos estatísticos foi o EXCEL 5.0 da Microsoft [62].

A inclinação das retas foi determinada pelo cálculo de regressão linear que calcula o ajuste dos mínimos quadrados para uma reta representada pela equação: $y = mx + b$, onde, m é a inclinação e b o ponto de intersecção. No presente trabalho m representou a constante de velocidade k .

Na tabela 38 abaixo pode-se verificar os resultados fornecidos pelo programa para os valores de logaritmo natural da viscosidade para o experimento Co(6), na etapa de oxidação.

Tabela 38 : Resultados obtidos pela análise estatística de regressão linear para o experimento conduzido com Co(6).

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,99954924
R-Quadrado	0,99909867
Erro padrão	0,02180567
Observações	6

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>
Intersecção	2,79474547	
Variável X 1	0,14605315	0,0021934

O erro padrão nos dá uma idéia do erro inserido na avaliação de dados por termos utilizado a inclinação da reta obtida por regressão linear e o valor de R-quadrado nos fornece o percentual dos nossos pontos que foram contemplados por este cálculo de regressão [63].

Através dos valores de erro padrão e R-quadrado podemos realizar a comparação entre duas sequências, desde que se conheça a origem dos dados para aliar a ferramenta estatística ao significado dos mesmos e garantir uma confiabilidade adequada à interpretação dos fenômenos estudados.

Na tabela 39 estão apresentados os valores de r^2 para os experimentos estudados.

Tabela 39 : Valores de R-quadrado para os experimentos que exibiram evolução reacional nos diversos parâmetros avaliados.

	VISCOSIDADE CINEMÁTICA		HIDROPERÓXIDOS	LIGAÇÕES C=C <i>cis</i>		LIGAÇÕES C=C <i>trans</i>	LIGAÇÕES C=C CONJUGADAS <i>trans,trans</i>
	OXI	POL	OXI	OXI	POL	OXI	OXI
Co(3)	0,999	0,995	0,987	0,968	0,962	0,968	0,992
Co(6)	0,999	0,999	0,998	0,987	0,960	0,980	0,996
Co(12)	0,996	0,995	0,989	0,986	0,982	0,986	0,997
Pb(18)	0,988	0,981	0,996	0,963	0,940	0,985	0,993
Co(3)Zr(9)	0,995	0,997	0,995	0,988	0,999	0,968	0,989
Co(6)Zr(9)	0,997	0,983	0,982	0,950	0,975	0,947	0,973
Co(6)Zr(18)	0,997	0,993	0,984	0,964	0,971	0,943	0,981
Co(6)Zr(27)	0,988	0,996	0,986	0,969	0,948	0,956	0,983
Co(9)Zr(27)	0,999	0,911	0,976	0,966	0,951	0,949	0,983
Co(12)Zr(9)	0,996	0,969	0,994	0,958	0,967	0,985	0,995
Co(12)Zr(18)	0,958	0,953	0,921	0,964	0,940	0,990	0,969
Co(12)Zr(36)	0,859	0,965	0,915	0,892	0,943	0,924	0,890
Co(12)Zr(54)	0,942	0,934	0,852	0,894	0,865	0,921	0,864
Co(6)Pb(18)	0,997	0,984	0,997	0,988	0,922	0,968	0,992
Co(12)Pb(18)	0,997	0,983	0,995	0,990	0,867	0,988	0,980
Co(12)Pb(36)	0,994	0,983	0,987	0,975	0,966	0,983	0,996

ANEXO 5

Resultados de Cromatografia de Permeação em Gel

Como citado no item 2.2.2 do Capítulo 2, os resultados de peso molecular médio (\bar{M}_w), obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel, para os experimentos confirmam a validade da determinação de viscosidade cinemática para acompanhamento da evolução reacional através do controle do aumento do peso molecular do sistema [47].

Na tabela 40 são apresentados os valores de \bar{M}_w determinados para as últimas alíquotas de alguns experimentos e no gráfico da figura 50 a tendência dos pontos quando se compara as duas técnicas.

Tabela 40 : Resultados de viscosidade (cSt) e \bar{M}_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) para alguns dos experimentos realizados.

CATALISADOR	VISCOSIDADE (cSt)	\bar{M}_w
Sem catalisador	18	1300
Co(3)	1884	197700
Co(6)	2226	271700
Co(12)	1200	76400
Pb(18)	89	3200
Zr(18)	17	1300
Co(6)Zr(18)	>>3500	insolúvel
Co(6)Zr(27)	-	440700
Co(12)Zr(9)	1188	115300
Co(12)Zr(18)	562	56600
Co(12)Zr(36)	4710	672400
Co(6)Pb(18)	946	35700

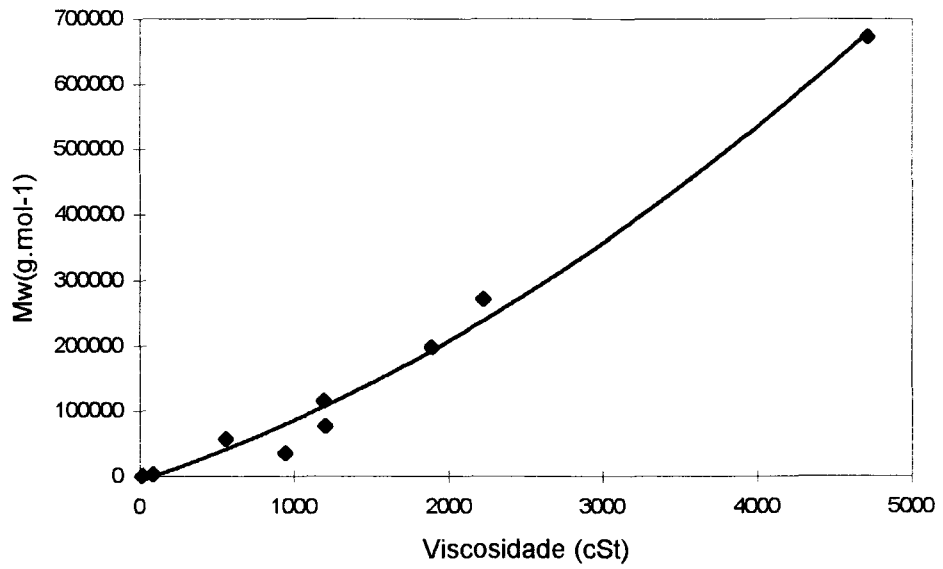


Figura 50 : Gráfico Viscosidade (cSt) versus \bar{M}_w (g.mol^{-1}) para os experimentos relacionados na tabela 40.

ANEXO 6

Cálculo do Percentual de Ataque ao Substrato de Forma Global e Parcial

Para o cálculo do percentual de ataque global e parcial foi levado em consideração que os ácidos graxos saturados não sofrem o processo de polimerização oxidativa e portanto permanecem numa quantidade fixa no substrato.

Todos os cálculos foram realizados comparativamente ao experimento sem catalisador a na sequência está apresentado um exemplo de cálculo para o experimento Co(3) da tabela 41 abaixo.

Tabela 41: Resultados de % de ácidos graxos presentes na última alíquota dos experimentos sem catalisador e os conduzidos com Co(3), Co(6) e Co(12).

Composição em Ácidos Graxos					
Catalisador	% Linolênico	% Linoléico	% Oléico	% Palmítico	% Esteárico
Sem*	52	16	20	7	5
Co(3)	29	15	31	15	10
Co(6)	28	15	32	15	10
Co(12)	30	16	32	12	10

*Valores iguais aos encontrados para o óleo de linhaça de partida, cuja caracterização está descrita no procedimento experimental.

São somados os valores percentuais dos ácidos graxos insaturados, que sofrem polimerização oxidativa, e dos saturados, que não sofrem este processo:

	% INSATURADOS	% SATURADOS
Sem catalisador	88	12
Co(3)	75	25

Então é calculada a relação % INSATURADOS / % SATURADOS para os experimentos em questão:

	% INSATURADOS / % SATURADOS
Sem catalisador	7,3
Co(3)	3,0

Obviamente, devido ao consumo dos ácidos graxos insaturados, os valores destas relações são diferentes e pela comparação matemática das mesmas é possível determinar o percentual de ataque global ao substrato(%AG):

$$\%AG = \frac{7,3 - 3,0}{7,3} \times 100 = 58,9\% \cong 59\%$$

2º) Cálculo do Percentual de Ataque Parcial para Co(3):

O percentual de ataque parcial, para cada ácido graxo insaturado, foi calculado de maneira semelhante, matematicamente, ao global.

Exemplificando para o ácido linolênico inicialmente é calculada a relação % LINOLÊNICO / % SATURADOS:

	% LINOLÊNICO / % SATURADOS
Sem catalisador	4,3
Co(3)	1,2

A seguir é calculado o percentual de ataque parcial (% AP), para o linolênico:

$$\%AP = \frac{4,3 - 1,2}{4,3} \times 100 = 72,1\% \cong 72\%$$

Da mesma forma foram calculados %AP para linolêico e olêico e os resultados são:

$$\%AP \text{ linolêico} = 54\%$$

$$\%AP \text{ olêico} = 26\%$$

Os resultados, para fins de simplificação foram arredondados.

Considerando-se os erros relativos máximos introduzidos nos resultados da determinação de percentual de éster metílico por derivação/cromatografia gasosa (conforme descrito no item 3.2.1.2) admite-se, nos valores de percentual de ataque global e percentual de ataque parcial ao substrato, a seguinte precisão para expressão desses resultados: para valores de ataque global é de $\pm 20\%$ e para valores de ataque parcial é de $\pm 15\%$.

Para fins de observação de tendências exibidas pelos experimentos utilizamos comparações do afastamento da conversão parcial em relação à conversão global com uma relação simples do tipo:

$$\text{Afastamento da conversão parcial em relação à conversão global} = \frac{\%AG - \%AP}{\%AG}$$

Esses resultados não foram expressos numericamente no decorrer da discussão uma vez que o nosso objetivo é de avaliar tendências e não atribuir valores quantitativos, pois em muitos casos a precisão na expressão desses percentuais de ataque invalidariam a quantificação.

ANEXO 7

Espectro na Região do Infravermelho do Material Insolúvel Formado nos Experimentos Envolvendo o Catalisador de Chumbo.

O espectro, na região do infravermelho médio, da figura 51 foi obtido através de análise de amostra do material insolúvel formado no experimento conduzido com Pb(18). Cabe ressaltar que em todos os experimentos envolvendo o catalisador a base de chumbo houve formação de material insolúvel.

A análise desse espectro nos permite concluir que houve formação de um sal orgânico do tipo carboxilato metálico, uma vez que a banda de absorção mais intensa do espectro ($\nu \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuída à vibração de estiramento assimétrico de C=O de CO_2^- , grupamento característico de carboxilatos metálicos [49]. Nos detivemos na análise dessa banda mais intensa, uma vez que não descartamos a hipótese desse material insolúvel estar impregnado de outros compostos que fazem parte do sistema reacional, e estes estarem absorvendo, na região do infravermelho, juntamente com o mesmo.

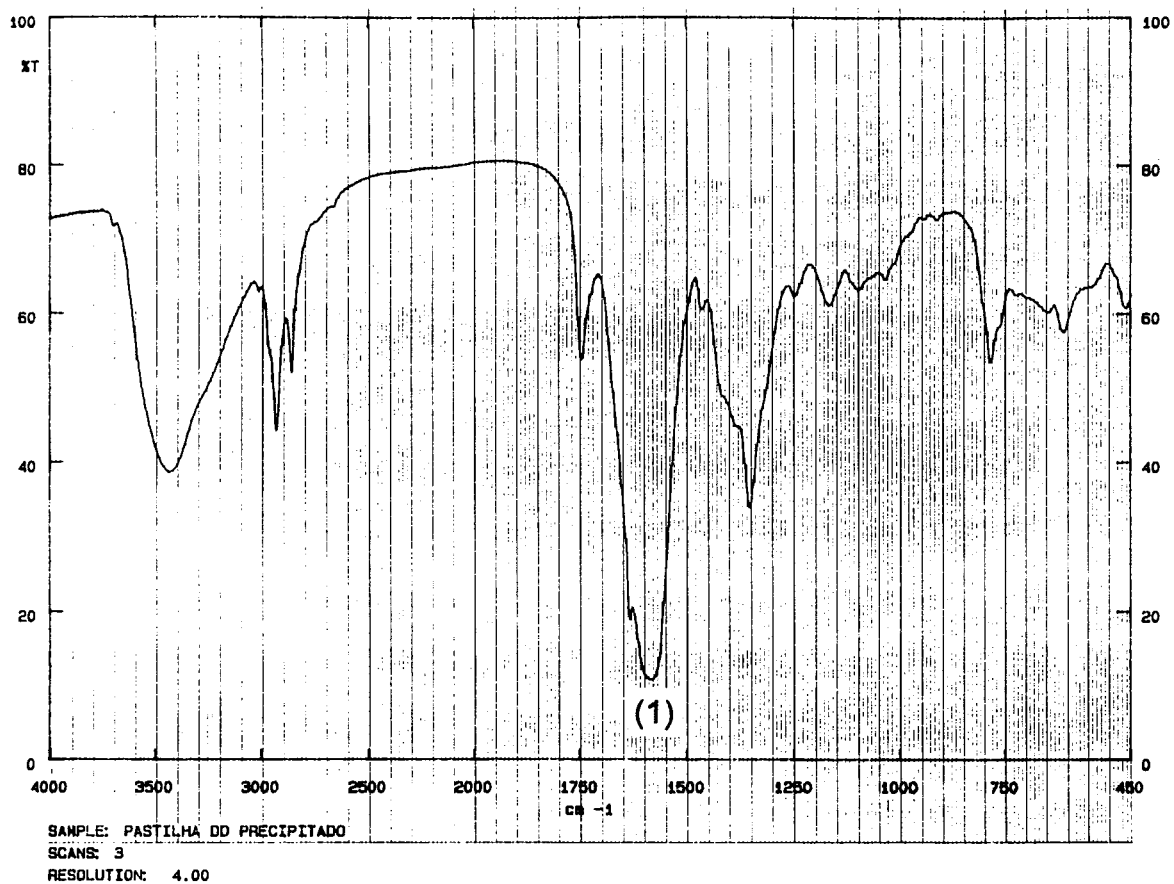


Figura 51 : Espectro de amostra do material insolúvel formado no experimento conduzido com Pb(18), na região do infravermelho médio. A banda de absorção (1) $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ (1) pode ser atribuída à vibração de estiramento assimétrico de C=O de CO_2^- ($\nu(\text{C}=\text{O}) (\text{CO}_2^-)$), quando ligado a espécies metálicas.

ANEXO 8

Atribuições das Principais Bandas de Absorção Observadas no Espectro, na Região do Infravermelho, do Óleo de Linhaça

(O espectro encontra-se na figura 39 do item 3.2.1 no Capítulo 3 "Procedimento Experimental")

- (1) $\approx 3011 \text{ cm}^{-1}$ = vibração de estiramento da ligação C-H de C=C-H *cis* ($\nu(\text{C-H})$ (C=C-H *cis*)).
- (2) Entre 2800 e 3000 cm^{-1} = vibração de estiramento da ligação C-H de C-C-H ($\nu(\text{C-H})$ (C-C-H)).
- (3) $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$ = vibração de estiramento da ligação C=O ($\nu(\text{C=O})$).

ANEXO 9

Resultados Obtidos na Determinação do Percentual de Ácidos Graxos para o Óleo de Linhaça (em 3 vias) pela Técnica de Derivação/Cromatografia Gasosa

Na tabela 42 são apresentados os resultados obtidos, na determinação do percentual de ácidos graxos, para 3 vias do óleo de linhaça pela técnica de derivação/cromatografia gasosa.

Tabela 42 : Resultados de percentual de ácidos graxos, calculados e após arredondamento (para expressão dos mesmos), obtidos pela técnica de derivação/cromatografia gasosa através da análise de 3 vias de óleo de linhaça.

		% de Ácidos Graxos (éster metílico do ácido graxo)				
		% Linolênico	% Linoléico	% Olêico	% Palmítico	% Esteárico
1ª via	Calculado	52,0	15,7	20,0	6,9	5,4
	Após arredondamento	52	16	20	7	5
2ª via	Calculado	51,9	16,0	20,3	7,2	4,6
	Após arredondamento	52	16	20	7	5
3ª via	Calculado	52,4	15,5	20,0	7,5	4,6
	Após arredondamento	52	16	20	7	5