

MARIANA FONSECA

Síntese e caracterização do polímero supramolecular à base de óleo de semente de mamão (*Carica papaya* L.) maleinizado-meglumina

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química – campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista – UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

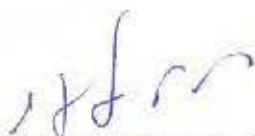
F676s	<p>Fonseca, Mariana</p> <p>Síntese e caracterização do polímero supramolecular à base de óleo de semente de mamão (<i>Carica papaya</i> L.) maleinizado-meglumina / Mariana Fonseca. – Araraquara : [s.n], 2013 82 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro</p> <p>1. Química analítica. 2. Polímero supramolecular. 3. Meglumina. 4. Óleo de mamão. I. Título.</p>
-------	---

MARIANA FONSECA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 26 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof.ª Dr.ª Luciana Camargo de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAr, Sorocaba - SP



Prof. Dr. Daniel Pasquini
Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia - MG

DADOS CURRICULARES

MARIANA FONSECA

1. Dados Pessoais

Nascimento: 02 de dezembro de 1988

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Itumbiara-GO

Filiação: José Divino Fonseca

Aparecida de Jesus Fonseca

Estado Civil: Solteira

Profissão: Farmacêutica

Documento de Identidade: 5015969 DGPC-GO

Cadastro de Pessoa Física: 017.055.911-40

Endereço: Avenida Alberto Tolói, 185 Ap 13 BL 04 – Bairro Quitandinha – Araraquara-SP – CEP: 14800-105

E-mail: mariiub.farma@gmail.com

2. Formação Acadêmica/ Titulação

2.1. Graduação

Bacharel em Farmácia – Universidade de Uberaba, Uberaba, MG, concluído em 20 de janeiro de 2011.

3. Produção Bibliográfica

3.1. Resumos apresentados em congressos

- FERREIRA, L.M.B.; FONSECA, M.; RIBEIRO, C.A. Síntese e caracterização de óleo de soja maleinizado. In: 58ª Jornada Farmacêutica da Unesp, 2011, Araraquara, SP.

- FONSECA, M.; FERREIRA, L.M.B.; CASSIMIRO, D.L.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Caracterização do óleo de semente de mamão (*Carica papaya* L.) extraído por ultrassom. In: V Encontro dos usuários de técnicas termoanalíticas, 2011, São Carlos, SP.
- FERREIRA, L.M.B.; FONSECA, M.; CASSIMIRO, D.L.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Caracterização térmica e espectroscópica de óleo de girassol maleinizado. In: V Encontro dos usuários de técnicas termoanalíticas, 2011, São Carlos, SP.
- FONSECA, M.; FERREIRA, L.M.B.; CASSIMIRO, D.L.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Caracterização e estudo de cinética de decomposição do óleo de mamão (*Carica papaya* L.). In: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.
- FONSECA, M.; FERREIRA, L.M.B.; KOBELNIK, M.; SOARES, R.A.M.; FONTANARI, G.G.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Síntese e caracterização de óleo de graviola (*Annona muricata* L.). In: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.
- FERREIRA, L.M.B.; FONSECA, M.; CASSIMIRO, D.L.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Polímeros supramoleculares óleo de rícino maleinizado-meglumina: caracterização térmica e espectroscópica. In: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.
- CASSIMIRO, D.L.; FERREIRA, L.M.B.; FONSECA, M.; CAPELA, J.M.V.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A. Kinetic parameters for the thermal decomposition of supramolecular polymers derived from octadecanoate-meglumine supramolecular adducts. In: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.

4. Participação em Eventos

- VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.
- Workshop dos Programas de Pós Graduação em Química e Biotecnologia, Araraquara, SP.
- 58ª Jornada Farmacêutica da Unesp, 2011, Araraquara, SP.
- 41ª Semana da Química, 2011, Araraquara, SP.

- Encontro de Pós Graduação em Química do Interior Paulista, 2011, Araraquara, SP.

-40ª Semana da Química, 2010, Araraquara, SP.

5. Organização de Eventos

Membro da comissão organizadora do VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e III Congresso Pan-Americano e Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, SP.

6. Outros

Representante Discente do Conselho de Pós Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela graça da fé e perseverança, pois sem as quais seria impossível chegar até o fim.

“O extraordinário não foi o homem ter ido à Lua, mas sim Deus ter descido à Terra”. Neil Armstrong

Aos meus pais, José e Aparecida e o meu irmão Diego, que sempre me encorajaram a conquistar meus objetivos e me auxiliaram em tantos aspectos que eu nem saberia descrever aqui.

“Você é quem decide o que vai ser eterno em você, no seu coração. Deus nos dá o dom de eternizar em nós o que vale a pena, e esquecer definitivamente aquilo que não vale”. Pe. Fábio de Melo

À toda a minha família, em geral, pelo apoio recebido direta ou indiretamente, pela torcida e pelas orações.

“O que é uma família senão o mais admirável dos governos?” Henri Lacordaire

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, pelos ensinamentos recebidos e por toda paciência que tem em fazer isso. Agradeço também pela confiança e pelo exemplo como pessoa e como profissional.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”. Cora Coralina

À prof. Dra. Marisa Spirandeli Crespi e a todos os meus amigos do laboratório, Léo, Lilian, Denise, Douglas, Daniel, Suzy, Cadu, Nathi, Pedro, Lidya, Débora, Stephane, Sônia, Diógenes, Marcelo, Patrícia, Lucy, Claudinha, Dayana, Zé, Pipoca, Max, Willian e a todos que por ventura eu possa não ter mencionado aqui. Muito obrigada a todos vocês pela convivência, amizade e pela ajuda que muitos de vocês prestaram a mim em tantos momentos.

“Pode ser que um dia nos afastemos...Mas, se formos amigos de verdade, a amizade nos reaproximará”. Albert Einstein

Aos meus amigos de longa data, muitos dos quais também me encorajaram a chegar até aqui, FlaviBia, Fernandinha, Gisa, Gabriel, Tátilla, Bruninha, Bruna (prima), Leréia, Snipes, Flávio, Denaum, Oscar, Barbrinha, Deh, Stê, Mari, Japa, Thiago, Hebert, Marli, Pompom, Dani, República Chão Goiano e República Vegas (made in Uberaba). Que apesar da distância a nossa amizade nunca se enfraqueça.

“Se pela força da distância tu te ausentas, pelo poder que há na saudade voltarás”. Pe. Fábio de Melo

À todos os funcionários do Instituto de Química, em especial às meninas da Pós Graduação, da Biblioteca e da STA. Obrigada pela doação de vocês e pelo exemplo de profissionalismo naquilo que fazem.

*“Um profissional é uma pessoa que consegue dar o melhor de si em um momento no qual ele não se sente particularmente assim”.
Alistair Cooke*

Por fim, agradeço imensamente também àqueles que eu conheci aqui e que pretendo levar de alguma forma por toda a vida, Blossom, Jacira, Vani, Amanda (jacirinha), Tange, Miller, Glauco, Harry, Miguel, Vorpa, Jer, Ju, Chico, Muringa, Aline, Paty Bento e Paty Dametto, Morto, Aru, Elaine, Amauri, Amandinha, Rebeca, Mimi, Doni, Néia, Ju do Ceará, Dani, Margarida, Carolzinha, Fer, Luciano, Gabriel, Paula, Luis Octávio, Maurílio, Rafa e Dê, Lilian e João.

“Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivesse morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos”. Vinícius de Moraes

*"... Mesmo que o mundo acabe ,enfim
Dentro de tudo que cabe em ti....
Mesmo que o mundo acabe, enfim
Dentro de tudo que cabe em ti".
Samuel Rosa e Nando Reis*

RESUMO

A utilização dos polímeros para as mais diversas aplicações está cada vez mais presente na rotina da sociedade atual. Desse modo, materiais obtidos a partir de fontes naturais estão se tornando uma alternativa interessante para essa proposta, em detrimento dos derivados do petróleo. Nesse sentido, esse projeto de mestrado teve como objetivo a síntese de polímeros supramoleculares formados a partir de óleo extraído das sementes de mamão maleinizado e meglumina, um tipo de carboidrato. Para tal, o óleo natural de mamão foi submetido a uma reação de maleinização e logo após, reagiu-se esse substrato com a meglumina, em três razões estequiométricas distintas, formando assim, três polímeros. Cada uma dessas reações foi acompanhada da caracterização estrutural por IV. Tanto o precursor maleinizado quanto os polímeros obtidos foram também caracterizados por análise térmica. O caráter macromolecular dos polímeros foi identificado por transições vítreas observadas nas curvas DSC e o estudo de cinética de decomposição mostrou que apesar da constituição complexa e do caráter heterogêneo das amostras analisadas o mecanismo de decomposição é semelhante entre elas. O estudo dos sistemas polímero-água evidenciou a presença de tipos diferentes de água, conforme a constituição do polímero e conteúdo de água presente. A avaliação qualitativa dos sistemas permitiu observar que estes são responsivos à elevação da temperatura, tornando-se mais fluidos com o aquecimento e voltando à sua característica de gel inicial com o retorno da temperatura, além da capacidade de auto-reparação com o tempo médio variando com a proporção de meglumina no material. Assim, de acordo com a alteração dos parâmetros físico-químicos, obtém-se um material com características diferentes que devem ser levadas em consideração para avaliar a aplicabilidade de cada sistema formado.

Palavras-chave: óleo de mamão. reação de maleinização. meglumina. polímeros supramoleculares.

ABSTRACT

The use of polymers for various applications is increasingly in the present routine of modern society. Accordingly, materials obtained from natural sources are becoming an interesting alternative to this proposal, instead of petroleum. In this sense, our goal in this work was the synthesis of supramolecular polymers formed from modified oil obtained from papaya seeds extraction and meglumine, a type of carbohydrate. For this purpose the natural papaya oil was subjected to reaction and after maleinization, this substrate was reacted with meglumine in three different stoichiometric ratios, thereby forming three polymers. Each of these reactions were accompanied by structural characterization by FTIR technique. Both the precursor as maleinized polymers obtained were also characterized by thermal analysis. The macromolecular nature of the polymers was identified by glass transition observed in the DSC curves and decomposition kinetics study showed that despite the formation of complex and heterogeneous character of the samples analyzed, the mechanism of decomposition is similar between them. The study of polymer-water systems revealed the presence of different types of water, according to the constitution of the polymer and water content. Qualitative evaluation of these systems allowed us to observe that they are responsive to the evaluation of temperature, becoming more fluid by heating and returning to their characteristic initial gel with the return temperature and the ability to self-healing with the average time ranging with the proportion of meglumine in the material. Thus, according to the modification of the physic-chemical parameters, we obtain a material with different characteristics to be taken into account to assess the applicability of each system formed.

Keywords: papaya seed oil. reaction of maleinization. meglumine. supramolecular polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais estruturas encontradas nos ácidos graxos	19
Figura 2. Estrutura do ácido oleico.....	23
Figura 3. Aduto supramolecular estabilizado por três ligações de hidrogênio. O componente (a) contribui com um sítio de interação. O componente (b) contribui com o segundo sítio, formado por dois aceitadores e um doador da ligação de hidrogênio.	33
Figura 4. Estrutura molecular da meglumina.....	35
Figura 5. (a) Estrutura lamelar resultante da auto-montagem de moléculas de (b) Surfactante anfifílico derivado da meglumina.....	36
Figura 6. Obtenção do óleo de mamão maleinizado	46
Figura 7. Espectro no IV de (1) OM e (2) OMAM. a) 3271 cm^{-1} , b) 3004 cm^{-1} , c) 2933 cm^{-1} , d) 2861 cm^{-1} e f) 1744 cm^{-1}	48
Figura 8. Espectros no IV de (1) OMAM-meg 1:1, (2) OMAM-meg 1:2 e (3) OMAM-meg 1:3	49
Figura 9. Espectros no IV de (1) OMAM-meg 1:1, (2) OMAM-meg 1:2, (3) OMAM-meg 1:3. a) após o aquecimento e b) antes do aquecimento	50
Figura 10. Curvas DSC de resfriamento para OM e OMAM. Massa de amostra de ± 6 mg, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}).....	51
Figura 11. Curvas DSC de aquecimento para OM e OMAM. Massa de amostra de $\pm 6,0$ mg, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}).....	52
Figura 12. Curvas DSC de a) OMAM-meg 1:3 (aquecimento) b) OMAM-meg 1:3 (reaquecimento) c) OMAM-meg 1:2 (aquecimento) d) OMAM-meg 1:2 (reaquecimento) e) OMAM-meg 1:1 (aquecimento) e f) OMAM-meg 1:1 (reaquecimento)	53
Figura 13. Curvas TG para a) OM, b) OMAM, c) OMAM-meg1:1, d) OMAM-meg 1:2 e e) OMAM-meg 1:3.....	55
Figura 14. Relação entre energia de ativação e grau de conversão	62
Figura 15. Efeito de compensação cinética para o óleo maleinizado e polímeros	63
Figura 16. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:1- H_2O	65
Figura 17. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:2- H_2O	66

Figura 18. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:3-H ₂ O	67
Figura 19. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:1-H ₂ O	68
Figura 20. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:2-H ₂ O	68
Figura 21. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:3-H ₂ O	69
Figura 22. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:1-H ₂ O	71
Figura 23. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:2-H ₂ O	71
Figura 24. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:3-H ₂ O	72
Figura 25. Polímero OMAM-meg 1:2 a) após aquecimento em chapa a 120 °C e b) após o retorno à temperatura ambiente	73
Figura 26. a) polímero OMAM-meg 1:1 após ruptura b) após repouso por 2 min c) por 5 min d) polímero OMAM-meg 1:2 após ruptura e) após repouso por 5 min f) por 20 min g) polímero OMAM-meg 1:3 após ruptura h) após repouso por 20 min i) por 40 min	74
Figura 27. a) sistema OMAM-meg 1:1-H ₂ O após ruptura b) após repouso por 1 min c) sistema OMAM-meg 1:2-H ₂ O após ruptura d) após repouso por 3 min e) sistema OMAM-meg 1:3-H ₂ O após ruptura f) após repouso por 5 min	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em óleos vegetais.....	21
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de mamão (OM) e azeite extravirgem de oliva (AEO).	44
Tabela 3. Índices analíticos para o óleo de mamão e óleo de mamão maleinizado..	46
Tabela 4. Temperaturas de transição vítrea observadas para os polímeros sintetizados. Temperatura onset de oxidação (OOT).....	53
Tabela 5. Dados TG para óleo de mamão, precursor maleinizado e polímeros de meglumina.....	54
Tabela 7. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 20 e 30°C min ⁻¹	58
Tabela 8. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg 1:1, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 20 e 30°C min ⁻¹	58
Tabela 9. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg 1:2, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 10 e 30°C min ⁻¹	60
Tabela 10. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg1:3, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 10 e 30°C min ⁻¹	61
Tabela 6. Temperaturas de transição vítrea dos sistemas observados (valores <i>onset</i> e <i>midpoint</i>).....	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1. Oleoquímica	19
2.1.1. Ácidos graxos	19
2.1.2. Características de óleos e gorduras	21
2.1.3. A relevância do mamão no Brasil e pelo mundo	22
2.1.4. O óleo de mamão	23
2.1.5. Principais reações químicas para modificação de óleos vegetais	24
2.2. Principais técnicas empregadas na extração de óleos	26
2.2.1. Extração Mecânica.....	26
2.2.2. Extração por solvente orgânico.....	27
2.2.3. Extração por Fluido Pressurizado (PLE)	27
2.2.4. Extração por Fluido Supercrítico (SFE).....	28
2.2.5. Extração assistida por microondas (ME).....	28
2.2.6. Extração assistida por ultrassom (USE).....	29
2.2.7. Comparação entre as técnicas de extração	30
2.3 Polímeros supramoleculares	32
2.3.1. Panorama geral acerca de polímeros supramoleculares.....	32
2.3.2. A meglumina na formação de polímeros supramoleculares	34
3. OBJETIVOS	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Material.....	38
4.2. Extração do óleo das sementes de mamão.....	38
4.2.1. Perfil de ácidos graxos do óleo extraído	38
4.3. Síntese do óleo de mamão maleinizado (OMAM)	39

4.3.1. Índices analíticos para OM e OMAM.....	39
4.4. Preparação dos polímeros óleo de mamão maleinizado-meglumina (OMAM-meg 1:1; OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3).....	40
4.5. Caracterização.....	41
4.5.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	41
4.5.2. Análise Termogravimétrica.....	41
4.5.2.1. Estudo de cinética de decomposição.....	41
4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	42
4.6. Estudo de interação dos polímeros com a água.....	42
4.7. Avaliação qualitativa de estímulo-resposta dos polímeros supramoleculares e hidrogéis formados.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. Extração do óleo da semente de mamão e perfil de ácidos graxos.....	44
5.2. Caracterização estrutural e físico-química do OM e OMAM.....	45
5.3. Caracterização estrutural dos polímeros óleo de mamão maleinizado-meglumina.....	49
5.4. Análise Térmica.....	50
5.5. Estudo de interação dos polímeros com a água.....	64
5.5.1. Modo exotérmico.....	65
5.5.2. Modo endotérmico.....	67
5.5.3. Comparação entre os dados obtidos no modo exotérmico e endotérmico ..	70
5.6. Avaliação qualitativa de estímulo-resposta dos polímeros supramoleculares e hidrogéis formados.....	72
6. CONCLUSÃO.....	76
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

A utilização de recursos renováveis no campo da ciência dos materiais pode contribuir significativamente para um desenvolvimento sustentável. Baseados na necessidade de mesclar inovação e sustentabilidade, vários grupos de pesquisa estão empenhados no estudo de materiais derivados de fontes naturais visando aplicações tecnológicas.

Os polímeros sintéticos, presentes cada dia mais na rotina da sociedade em diversos tipos de materiais, apresentam uma característica em comum, a durabilidade. Esses polímeros são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos e essa propriedade faz com que esses materiais apresentem longo tempo de vida útil, já que após o seu descarte eles demoram em média 100 anos para se decomporem totalmente, aumentando-se assim a cada dia, a quantidade de lixo plástico descartado no ambiente (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

O Brasil é um país com imensa biodiversidade, o que possibilita inúmeras perspectivas para obtenção de novos materiais derivados de fontes naturais ou renováveis. Essa possibilidade constitui, portanto, uma alternativa interessante para se agregar valor a essas matérias primas.

Materiais com menos limitações e melhores propriedades físico-químicas fazem parte dos objetivos da inovação tecnológica nessa área e nesse sentido, surge uma nova classe desses materiais que são os polímeros supramoleculares.

A ideia de polimerização molecular por interações associativas foi proposta por Louis Henry em 1878, praticamente ao mesmo tempo em que van der Waals propôs sua famosa equação de estado, levando em conta interações intermoleculares em líquidos e somente 50 anos depois Berzelius cunhou o termo polímero (HARADA, 2012).

Ao contrário dos polímeros convencionais, nos polímeros supramoleculares a conexão entre os monômeros ocorre por meio de ligações não covalentes. A natureza dinâmica das interações não covalentes possibilita aos polímeros supramoleculares novas propriedades, as quais podem até ser complementares aos polímeros convencionais (LIU; WANG; ZHANG, 2012).

A estrutura dos polímeros supramoleculares é mantida devido às interações mais fracas, como as eletrostáticas, interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, por exemplo. As ligações não covalentes têm a propriedade de ser

reversível e por isso, os polímeros supramoleculares são formados sempre sob condições de equilíbrio termodinâmico, podendo exibir características físico-químicas diferenciadas, adquirindo assim um caráter ainda mais promissor no campo dos polímeros (GREEF; MEIJER, 2008).

A meglumina (2*R*, 3*R*, 4*R*, 5*S*)-6-metilaminoexano-1,2,3,4,5-pentol, conhecida também como *N*-metilglucamina, é um carboidrato derivado do sorbitol, que possui a capacidade de formar adutos com ácidos carboxílicos aumentando consideravelmente a solubilidade dos mesmos em meio aquoso (THERAPICON SRL, 1988).

Trabalhos experimentais realizados por Cassimiro et al. (2011, 2012) evidenciaram que adutos flunixinina-meglumina e diclofenaco-meglumina passam por um processo de automontagem durante a fusão, resultando em um polímero supramolecular. De acordo com tais resultados pôde-se atribuir também que a reação ácido-base constitui um evento fundamental para a estabilização de tais polímeros.

Com base nos conhecimentos obtidos em nosso grupo de pesquisa ficou perceptível que os adutos de meglumina podem apresentar comportamento diferenciado à medida que se varia o ácido carboxílico que constitui o aduto. Nesse caso, o estudo de novas matérias primas com diferentes características estruturais torna-se justificada, visando à criação de um modelo reacional propício para o processo de polimerização supramolecular desses compostos, para em seguida, adquirir condições de vislumbrar aplicações práticas possíveis para os mesmos.

Sendo assim este trabalho está voltado ao processo de síntese e caracterização de derivados de um óleo vegetal com capacidade de formar polímeros supramoleculares quando em interação com a meglumina.

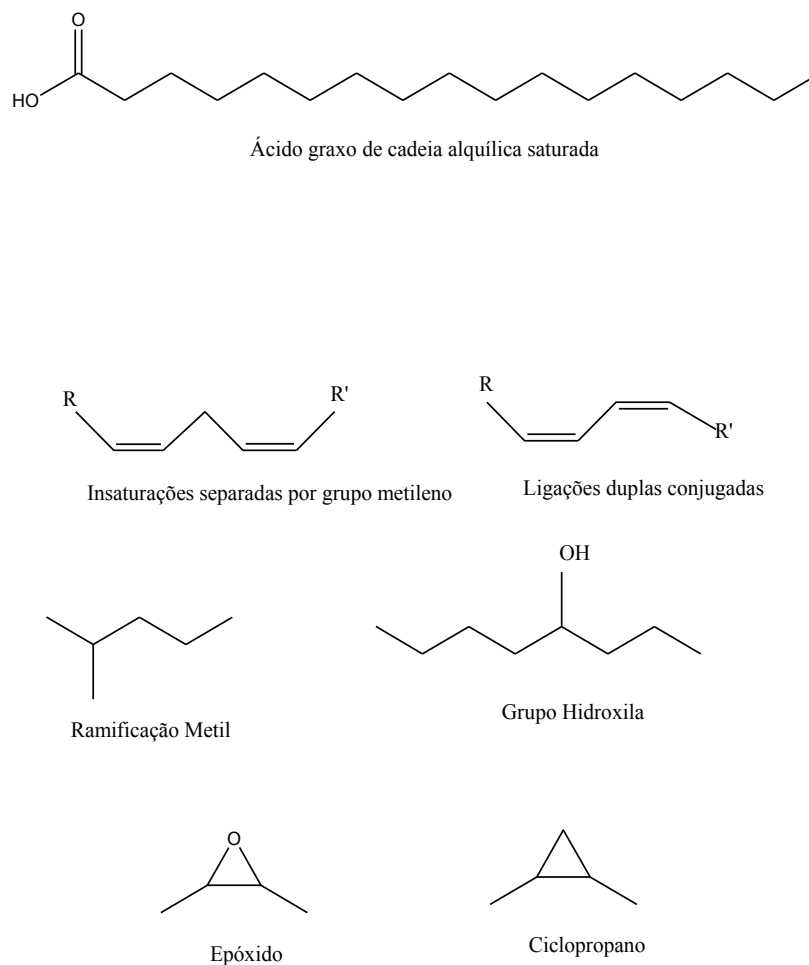
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Oleoquímica

2.1.1. Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, de cadeia alifática e geralmente linear que possuem cadeia carbônica variando de 4 a 22 átomos de carbono, sendo os com 18 átomos de carbono os mais comuns. Os principais tipos de estruturas de ácidos graxos são apresentados na Figura 1.

Figura 1. Principais estruturas encontradas nos ácidos graxos.



Fonte: Gunstone; Harwood; Dijkstra, 2007.

As estruturas dos ácidos graxos naturais são um reflexo da biossíntese comum entre esses ácidos graxos. A cadeia é construída em duas unidades de carbono e vai sendo alongada sempre com a adição de duas unidades de carbono, ligações duplas *cis* também são inseridas em posições específicas em relação ao carbono carboxílico.

Ao todo são conhecidos mais de 100 ácidos graxos, com diferentes comprimentos de cadeia, posições, configurações e tipos de insaturação. No entanto, apenas cerca de 20 ácidos graxos ocorrem amplamente na natureza, destes os ácidos oleico, palmítico e linoleico compõem aproximadamente 80% das *commodities* de óleos e gorduras (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

Os ácidos graxos saturados constituem uma série homóloga de ácidos monocarboxílicos e os que ocorrem naturalmente possuem cadeia carbônica variando entre 4 a 24 átomos de carbono. Os principais representantes dessa classe são o ácido láurico (12:0), palmítico (16:0) e o esteárico (18:0). Essa classe de ácidos graxos está presente principalmente em gorduras sólidas de origem animal (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

Os ácidos graxos insaturados são classificados principalmente em monoinsaturados, sendo o ácido oleico (18:1 Δ 9) o principal representante dessa classe, e polinsaturados, com os ácidos linoleico (18:2 Δ 9,12) e linolênico (18:3 Δ 9,12,15) como os principais representantes (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

As propriedades físicas dos ácidos graxos são determinadas principalmente pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia do hidrocarboneto. A cadeia apolar do hidrocarboneto é responsável pela baixa solubilidade dos ácidos graxos em água e nesse caso, quanto mais longa for a cadeia acila do ácido graxo e menor o número de insaturações, menor será a solubilidade em água (NELSON; COX, 2002).

O ponto de fusão também sofre influência do comprimento e grau de insaturação da cadeia carbônica e as diferenças nesse caso se devem ao empacotamento distinto das moléculas de ácido graxo. Nos compostos saturados, a livre rotação em torno de cada ligação carbono-carbono possibilita uma grande flexibilidade à cadeia de hidrocarboneto e assim podem se agrupar de forma mais compacta, aumentando o ponto de fusão. No caso dos ácidos graxos insaturados, a ligação dupla *cis* provoca uma curvatura na cadeia de hidrocarboneto não permitindo

que eles se agrupem de forma tão compacta e com isso as interações entre eles são mais fracas, fazendo com que o ponto de fusão seja menor nesse caso (NELSON; COX, 2002).

2.1.2. Características de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, de origem vegetal ou animal, formados principalmente por ésteres de triglicerídeos, obtidos através da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos.

Todo óleo tem perfil de ácidos graxos característicos, que são únicos e pode ser utilizado até mesmo na detecção de adulteração. A principal variação na composição de ácidos graxos de óleos e gorduras é o comprimento da cadeia e o grau de insaturação do ácido graxo que o compõe. Essa variação na composição de ácidos graxos é responsável por conferir características físico-químicas e biológicas diversas, bem como afetar a biodisponibilidade e digestibilidade de cada óleo (TAN; CHE-MAN, 2000).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), vislumbrando a necessidade de um maior controle sanitário dos alimentos, fixou as características mínimas para assegurar a qualidade de óleos e gorduras vegetais, que se baseia no teor dos principais constituintes dos óleos, que são os ácidos graxos. A Tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos presentes nos óleos comercializados.

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em óleos vegetais.

Composição de ácido graxo	Óleo Vegetal (% em massa)					
	Soja	Girassol	Milho	Oliva	Canola	Algodão
láurico C12:0	-	-	-	-	-	-
mirístico C14:0	-	-	-	1,3	<1,0	1,5
palmítico C16:0	2,3-11,0	3,6-6,5	7,0	7,0-16,0	4,0	22,0
esteárico C18:0	2,4-6,0	1,3-3,0	3,0	1,4-3,3	2,0	5,0
oleico C18:1 (Δ 9)	23,5-31,0	14,0-43,0	43,0	64,0-4,0	63,0	19,0
linoleico C18:2 (Δ 9,12)	49,0-51,5	44,0-68,0	39,0	4,0-15,0	19,0	50,0
linolênico C18:3 (Δ 9,12,15)	2,0-10,5	-	-	-	9,0	-

Fonte: Autor.

Os óleos vegetais são em sua maioria compostos de lipídeos, além de outros componentes minoritários tais como antioxidantes, corantes, aromatizantes e

emulsificantes, que podem constituir originalmente o óleo ou serem adicionados durante o processo de fabricação.

Apesar da grande maioria dos óleos e gorduras produzidos serem destinados para a alimentação humana, aproximadamente 14% é destinado à indústria oleoquímica, apesar de que esses índices podem variar devido ao uso crescente de óleos e gorduras para fins oleoquímicos, especialmente o biodiesel (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

2.1.3. A relevância do mamão no Brasil e pelo mundo

O mamoeiro (*Carica papaya*) é uma planta muito difundida e há indícios de que se originou na América e teve seu cultivo espalhado pelo mundo, crescendo principalmente nos tipos de solo da zona florestal chuvosa (ROCHA et al, 2007; SILVA; TARSITANO; CORRÊA, 2004; MARFO; OBE; AFOLABI, 1986).

O mamão é considerado uma das frutas mais importantes devido ao fato de ser rico em nutrientes antioxidantes, tais como carotenos, vitamina C e flavonóides, além de vitaminas do complexo B, minerais e fibras. O mamão possui também uma enzima, a papaína, que é empregada na indústria na fabricação de cerveja e também em produtos farmacêuticos e cosméticos (IFAS, 2012).

No período de 2008-2010 a Índia apresentou-se como o maior produtor mundial de mamão (38,61%), seguida pelo Brasil (17,5%) (IFAS, 2012). No território brasileiro em 2009 foi cultivado uma área de 34.379 ha, com um volume da produção de mamão aproximadamente de 1.792.594 ton. (IBRAF, 2012).

Quanto à produção nacional, os principais produtores são os estados da Bahia (902 mil ton.), Espírito Santo (603 mil ton.), Rio Grande do Norte (106 mil ton) e Ceará (100 mil ton.). Com relação à exportação, o Espírito Santo é responsável por 50% do total (SERRANO; CATTANEO, 2010).

As espécies mais cultivadas no Brasil classificam-se em dois grupos: Solo e Formosa. As cultivares do grupo Solo possuem frutos com tamanho menor (0,35 a 0,70 Kg) e são destinadas ao mercado interno mas principalmente à exportação. Já as principais cultivares do grupo Formosa são híbridas importadas que produzem frutos de maior tamanho (> 1,0 Kg) e são destinadas ao mercado interno (SERRANO; CATTANEO, 2010).

O mamão é cultivado principalmente para o consumo *in natura* e para a produção de papaína, no entanto, pode ser transformado também em geléia, compota, doces e conservas e as sementes da fruta são geralmente descartadas (MALACRIDA; KIMURA; JORGE, 2011).

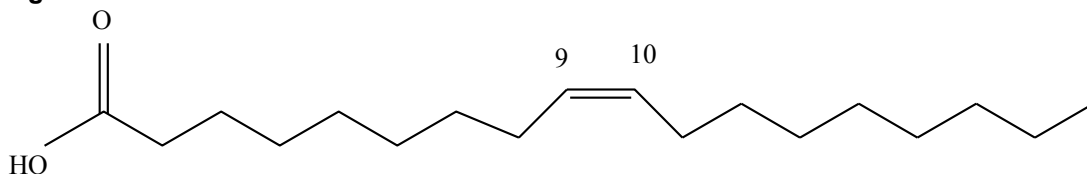
A proposta de um destino para essa matéria prima descartada praticamente em toda sua totalidade torna-se interessante do ponto de vista da sustentabilidade, pois permite assim, agregar valor ao produto.

2.1.4. O óleo de mamão

Tendo em vista a tendência mundial no que se refere à utilização de resíduos sólidos e agroindustriais para a obtenção de produtos, a extração de óleos pode contribuir para agregar valor econômico a uma grande quantidade de sementes que são geralmente descartadas. A extração e a utilização de óleos vegetais desempenha, há tempos, um importante papel na produção de materiais com finalidade industrial (MALACRIDA; KIMURA; JORGE, 2011).

O óleo de mamão apresenta o ácido oleico (Figura 2) como constituinte majoritário e o seu perfil de ácidos graxos é semelhante ao azeite de oliva, com a ressalva de que seu conteúdo em ácido linoleico, quando obtido por extração enzimática apresentou-se menor, indicando portanto uma maior estabilidade oxidativa do que o azeite de oliva. Assim, o óleo proveniente das sementes de mamão pode ser considerado semelhante a outros óleos vegetais que contém grandes quantidades de ácidos graxos insaturados com 18 átomos de carbono. O alto teor de ácido oleico presente no óleo das sementes de mamão é também comparável com óleos vegetais disponíveis comercialmente, tais como girassol e canola (PUANGSRI; ABDULKARIM; GHAZALI, 2005).

Figura 2. Estrutura do ácido oleico.



O ácido oleico, por ser o ácido graxo majoritário do óleo de mamão, é o responsável pela maior parte das propriedades físico-químicas deste óleo. Esse ácido graxo é amplamente utilizado como emulsificante na indústria de cosméticos, como aditivo nas indústrias alimentícias ou ainda como lubrificante na indústria química (SALIMON; SALIH, 2009; KAMOGAWA et al, 2004).

2.1.5. Principais reações químicas para modificação de óleos vegetais

Diversos tipos de modificações químicas nas cadeias dos triglicerídeos tem sido desenvolvidas a fim de otimizar as propriedades dos mesmos e torná-los mais funcionais de acordo com o novo material que se deseja obter. Nesse contexto, várias reações são relatadas na literatura, dentre elas a hidrogenação, a interesterificação, bem como reações de epoxidação e maleinização, sendo estas relacionadas à reatividade das olefinas ou de grupos hidroxila presentes na estrutura dos ácidos graxos (CASTRO et al, 2004).

A reação de hidrogenação, que ocorre por meio da adição de hidrogênios nas ligações duplas é muito útil para a indústria alimentícia, por exemplo, uma vez que permite a transformação do óleo líquido em gordura para a produção de margarina e outros produtos semi-sólidos (LIPÍDIOS, 2008).

A reação de interesterificação acontece por meio da reorganização dos ácidos graxos no triglicerídeo, proporcionando assim, novas propriedades físicas, químicas e organolépticas. Esse processo é utilizado na indústria como um meio alternativo à hidrogenação, na produção de margarinas e gorduras com teor reduzido de ácidos graxos *trans* (LIPÍDIOS, 2008).

Uma das reações mais empregadas quando se utiliza ácidos graxos é a epoxidação. Esta consiste de uma reação onde a insaturação é convertida em um epóxido, produzindo um intermediário sintético importante. Dentre outras aplicações, os epóxidos gerados a partir de óleos vegetais podem ser usados diretamente como estabilizantes de PVC, ou então, em aplicações mais promissoras, como materiais de partida para a produção de poliuretanas (NUNES; MARTINELLI; PEDROSO, 2008).

O interesse na reação de maleinização, por sua vez, tornou-se crescente com o decorrer do tempo, principalmente por causa da possibilidade de se utilizar o

material modificado em diferentes ramos da indústria, como por exemplo na preparação de vernizes, como agente de compatibilização em blendas, e etc (ROCHA, 2003). Esta, envolve a reação de ácidos graxos insaturados com o anidrido maléico, podendo ocorrer a altas temperaturas ou em temperaturas moderadas, necessitando nesse caso, um agente iniciador de reação. O mecanismo pelo qual a reação irá ocorrer depende portanto, das condições reacionais bem como da estrutura do ácido graxo em questão.

Dos mecanismos reportados na literatura, três deles ocorrem nas insaturações dos ácidos graxos, que são adição alílica, mecanismo *ene* e Diels-Alder, além da esterificação para as reações que se processam em hidroxilas. É importante salientar que para todos os mecanismos que ocorrem nas insaturações, o anidrido é adicionado à cadeia sem ocorrer a abertura do anel, gerando assim, um produto funcional que poderá sofrer outras reações (STEFANOIU et al, 2008).

O processo a altas temperaturas é o mais utilizado industrialmente e a reação ocorre pelo mecanismo *ene*. No entanto, durante esse processo a altas temperaturas, muitos radicais livres podem ser formados, favorecendo a formação de gel. O uso de diferentes iniciadores de reação, que se decompõem em temperaturas mais brandas tem sido utilizados para minimizar a formação de ligações cruzadas e o processo de gelificação decorrente do mesmo (ROCHA, 2003).

A adição alílica é semelhante ao mecanismo *ene*, uma vez que a adição do anidrido é pendente na posição alílica à ligação dupla, a diferença é que para uma adição alílica a ligação dupla é mantida em sua posição enquanto que no mecanismo *ene* ocorre uma isomerização.

A estratégia de maleinização de óleos é bastante interessante, visto que estes podem ser usados como precursores para uma série de reações, devido à funcionalidade do anidrido inserido na molécula do triglicerídeo. Em geral, os óleos maleinizados possuem elevado grau de acidez, podendo interagir com bases inorgânicas ou orgânicas por meio de reações ácido-base.

2.2. Principais técnicas empregadas na extração de óleos

Os métodos tradicionais empregados na extração de óleos a partir de sementes são a prensagem e a extração com solvente (Soxhlet) ou ainda a combinação de ambas. Apesar destas serem técnicas operacionalmente fáceis e de aparelhagem de baixo custo, existem atualmente outras técnicas mais utilizadas que operam com uma menor quantidade de solvente principalmente, colaborando assim com os princípios da Química Verde e são ainda mais rápidas e menos dispendiosas. Nesse contexto podem ser citadas a extração por fluido pressurizado (PLE), a extração com fluido supercrítico (SFE), a extração por microondas (ME) e a extração por sonicação (USE).

2.2.1. Extração Mecânica

A prensagem mecânica é geralmente realizada em prensas contínuas, onde ocorre a remoção parcial do óleo, podendo ser complementada pela extração com o solvente orgânico, constituindo o chamado “processo misto” (EMBRAPA, 2001).

A prensagem é uma técnica bastante utilizada quando se deseja que o óleo extraído esteja isento de solventes e por isso é muito empregada na indústria alimentícia.

No caso dessa técnica, a amostra entra na prensa ou “expeller” por meio de um eixo alimentador. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangulares distanciadas por lâminas. O espaçamento entre as barras é regulado para permitir a saída do óleo e, ao mesmo tempo, atuar como filtro para as partículas do resíduo da prensagem (torta). No centro do cesto gira uma rosca que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone na saída e pode alcançar centenas de atmosferas por cm^2 (EMBRAPA, 2001).

2.2.2. *Extração por solvente orgânico*

A extração de óleos usando solvente (Soxhlet) é realizada utilizando-se solventes apolares, geralmente hexano, por um tempo de 20 horas em média, em um equipamento que utiliza refluxo de solvente em um processo intermitente (MOLERO GOMEZ; PEREYRA LOPÉZ; MARTINEZ DE LA OSSA, 1996).

A taxa de reciclagem do solvente utilizado desempenha um importante papel na extensão da extração. Essa taxa de reciclagem pode ser modificada indiretamente pela alteração na taxa de geração de vapor de modo a garantir o resfriamento suficiente para a completa condensação. O aumento na temperatura do banho é capaz de aumentar a taxa de recirculação do solvente e com isso o grau de extração (JADHAV et al, 2009).

A eficiência do método de extração por Soxhlet depende da natureza do material a ser extraído, da polaridade e quantidade de solvente, tamanho das partículas da amostra e da circulação de solvente entre elas (TORRES, 2010).

2.2.3. *Extração por Fluido Pressurizado (PLE)*

Esta técnica utiliza temperatura e pressão para auxiliar no processo de extração. A temperatura utilizada pode estar acima da temperatura de ebulição do solvente, no entanto, a pressão dentro da célula deve ser suficientemente elevada, a fim de manter o solvente no estado líquido (FREITAS, 2007).

A técnica de extração por fluido pressurizado pode ser empregada na extração de compostos orgânicos a uma variedade de amostras sólidas e semi-sólidas e desde que foi introduzida na prática analítica, em 1995, a maior parte de suas aplicações refere-se à amostras ambientais (SANAGI et al, 2005).

Na extração por PLE podem ser usados todos os solventes, exceto quando eles atingem seu ponto de auto-ignição (FREITAS, 2007). Estudos obtidos com a PLE mostram que variáveis aplicadas ao processo de extração como temperatura e pressão podem afetar o rendimento e as características do óleo extraído (SANAGI et al, 2005).

2.2.4. *Extração por Fluido Supercrítico (SFE)*

Nessa técnica de extração, aproveitam-se as propriedades físicas do solvente no estado supercrítico. Como a densidade de um fluido supercrítico é de 100 a 1000 vezes maior que a de um gás, comparável, portanto à de um líquido, as interações moleculares nele podem ser fortes, permitindo assim diminuir suas distâncias intermoleculares e adquirindo maior capacidade de solvatação para várias substâncias químicas. Devido à semelhança de viscosidade entre os fluidos supercríticos e os gases e por seu coeficiente de difusão ser maior que o dos líquidos, a extração das substâncias por meio desse processo é bastante facilitada e o desenvolvimento de equipamentos comerciais e de pesquisa, envolvendo a extração com fluido supercrítico tem crescido continuamente (TORRES, 2010).

Uma das principais vantagens dessa técnica é devido ao uso do dióxido de carbono como fluido extrator. Essa substância possui propriedades bastante superiores à maioria dos solventes orgânicos, como o fato de ser atóxico, não inflamável e de custo inferior. Além disso, é uma técnica que envolve poucas etapas e de rendimento maior comparada às técnicas clássicas com tempo inferior de extração (LANÇAS, 2002).

2.2.5. *Extração assistida por microondas (ME)*

Ao contrário dos métodos de extração convencionais, a extração assistida por microondas promove um aquecimento das misturas da amostra em sistemas de extração fechados e pressurizados. Nestas condições, a temperatura pode ser aumentada rapidamente, acima do ponto de ebulição do solvente, aumentando com isso a taxa de dessorção dos analitos da amostra. A energia de microondas é gerada e propagada pela guia de microondas introduzida na cavidade do equipamento. O agitador distribui então a energia em várias direções e a cavidade vai contendo a energia até que a mesma seja absorvida pela amostra que está em seu interior (QUINETE, 2005).

Além disso, os movimentos dos íons dissolvidos aumentam a penetração do solvente no interior da matriz, facilitando assim a solvatação do analito. Esse efeito é

fortemente dependente da natureza tanto do solvente quanto da matriz (CRAVOTTO et al, 2008).

A taxa de aquecimento do microondas é influenciada por muitos fatores tais como o nível da potência do microondas, frequência, temperatura inicial, propriedades dielétricas do material, entre outras. Com exceção das propriedades dielétricas, esses outros fatores podem ser selecionados para um processo de aplicação em particular (TERIGAR et al, 2011).

2.2.6. Extração assistida por ultrassom (USE)

Atualmente, um grande número de analitos das mais variadas amostras, pode ser extraído por meio da energia gerada pelo ultrassom. Em química analítica o uso do ultrassom vem se popularizando em diversas aplicabilidades, seja na limpeza de materiais ou mesmo no pré-tratamento de amostras, por meio da extração de componentes pela energia ultrassônica gerada (QUINETE, 2005). Um passo crítico na USE é a escolha do solvente apropriado. Para isso, além da solubilidade dos solventes com os elementos que se deseja extrair é necessário observar características como viscosidade e polaridade dos solventes (SUN; LIU; WANG, 2011).

O rendimento da extração de óleos realizado por ultrassom é superior quando comparado às técnicas convencionais de extração por solventes. Isso ocorre através da alta amplitude gerada pelas ondas ultrassônicas. A diminuição da viscosidade do solvente tem um efeito pequeno nesse processo e não é a principal causa do aumento de rendimento na extração, mas sim a alta amplitude que resulta num efeito aumentado do fenômeno de cavitação (LI et al, 2012).

Há relatos na literatura em que foram estudados fatores que influenciam na adsorção e dessorção durante o processo de cavitação na extração por ultrassom, cujos autores concluíram que os principais fatores que interferem na cavitação são a intensidade e a frequência produzidas pelo ultrassom. Dependendo desses fatores a produção de bolhas pode ocorrer sob diferentes tamanhos, causando uma maior erosão na superfície dos sólidos, bem como acelerar o transporte de massas, fazendo com que o método seja mais ou menos eficiente (BREITBACH; BARTHEN; SCHMIDT-TRAUB, 2003).

Além do rendimento, diversos parâmetros físico-químicos podem ser otimizados através da extração com ultrassom. Trabalhos de Long et al (2011), evidenciaram que no caso do óleo de linhaça, por exemplo, o valor do índice de peróxido foi bem menor quando comparado à extração com solvente orgânico, indicando portanto que a rancificação ocorre em menor intensidade sob condições de armazenamento desse óleo quando extraído por ultrassom. O teor de ácidos graxos insaturados também teve um valor maior no óleo extraído por ultrassom quando comparado ao extraído por solvente orgânico, já que o índice de iodo foi maior na primeira técnica. O índice de iodo é um parâmetro bastante importante na caracterização de óleos comestíveis. Essa consiste de uma reação de halogenação, em que utiliza-se o amido como indicador da presença de iodo livre em solução, já que o iodo ligado ao ácido graxo é incapaz de reagir com o amido.

2.2.7. Comparação entre as técnicas de extração

Na escolha de uma técnica para extração de óleos alguns fatores devem ser considerados, tais como a disponibilidade dos equipamentos envolvidos, o custo, o rendimento do óleo obtido, bem como se os princípios da mesma levam em conta o impacto ambiental.

Os métodos clássicos de extração que são representados principalmente pela técnica de prensagem e extração por solventes vêm sendo menos utilizados devido a técnicas mais valorizadas atualmente principalmente pelo custo inferior e pelo uso menor de solventes durante o processo.

Para fins alimentícios, a extração por prensagem mecânica ainda é bastante utilizada pelo fato de o produto final ser isento de solventes. No entanto, muitas vezes essa técnica é realizada em associação à técnica de extração por solvente orgânico, devido a prensagem realizar apenas a extração parcial do óleo. Com o uso dessas técnicas em conjunto, consegue-se um maior rendimento de óleo extraído. Em contrapartida, o óleo extraído por essas técnicas acopladas necessita passar ainda por uma etapa adicional que é a dessolventização, para garantir que todo o solvente empregado durante a extração seja removido da amostra (EMBRAPA, 2001).

Entre essas duas técnicas clássicas de extração há evidências na literatura de que o rendimento do óleo obtido por prensagem foi menor do que o obtido por solvente orgânico, bem como a composição de constituintes minoritários foi influenciada pela técnica de extração empregada. No entanto, a composição em ácidos graxos não foi alterada pela técnica de extração utilizada (IXTAINA et al, 2011).

Com relação às técnicas mais empregadas atualmente, cada uma possui uma particularidade que deve ser considerada para cada tipo de amostra que se deseja realizar uma extração.

As técnicas de PLE e SFE podem aumentar o rendimento do produto obtido, bem como modificar as características do mesmo, devido à otimização de parâmetros como temperatura e pressão. Além disso, são técnicas que envolvem poucas etapas e, portanto, menor tempo quando comparadas às técnicas clássicas. No entanto, possuem limitações, particularmente no Brasil, no que diz respeito ao custo elevado dos equipamentos disponíveis comercialmente (LANÇAS, 2002).

A técnica de extração por microondas emprega uma aparelhagem bastante simples e de baixo custo, além de utilizar pouca quantidade de solvente e um menor tempo necessário para o processo de extração. Ainda assim, apesar da radiação por microondas não alterar a estrutura molecular dos compostos, a alta temperatura que a extração pode atingir pode causar a sua degradação, devido ao efeito de aquecimentos localizados (MOLINS et al, 2000).

A sonicação através de banho de ultrassom pode apresentar algumas desvantagens referentes à reprodutibilidade e repetibilidade, principalmente pela falta de homogeneidade na distribuição da energia gerada.

Entretanto, comparada às técnicas de extração por solvente orgânico e por microondas, a técnica de USE apresentou ser mais eficiente, já que obteve-se um maior rendimento em um tempo menor de extração. Além disso, é uma técnica que requer menor quantidade de solvente comparada às anteriores e essa talvez seja sua principal vantagem (SUN; LIU; WANG, 2011; BENEDITO et al, 2002).

2.3 Polímeros supramoleculares

2.3.1. Panorama geral acerca de polímeros supramoleculares

A definição de química supramolecular foi expressa por Lehn como sendo um campo interdisciplinar da ciência que abrange física, química e funções biológicas de espécies químicas de maior complexidade, que se organizam através de interações intermoleculares.

A introdução dos conceitos da química supramolecular na ciência dos polímeros deu origem a uma nova classe de materiais, que são os Polímeros Supramoleculares. Estas matrizes poliméricas são constituídas por monômeros que se mantêm unidos através de interações secundárias, reversíveis e altamente direcionais, ou seja, ligações não covalentes, principalmente as ligações de hidrogênio, além de interações eletrostáticas e de van der Waals (BRUNSVELD et al., 2001).

O conceito de polímero supramolecular foi introduzido em 1990 por Jean-Marie Lehn pela criação de um polímero em que as unidades se automontam a partir de monômeros complementares unidos por ligações de hidrogênio, resultando em um polímero supramolecular líquido cristalino (LEHN, 2002).

Meijer e colaboradores estabeleceram uma classificação para a polimerização supramolecular baseada em três princípios diferentes: (1) a natureza física da força não covalente que está na origem da interação reversível (origem física); (2) o tipo de monômero usado (monômero estrutural); (3) a evolução da energia livre de Gibbs do polímero como uma função de conversão (termodinâmica). Ainda sugerem também que uma quarta classificação com base na dimensionalidade do agregado também é possível (GREEF et al, 2009).

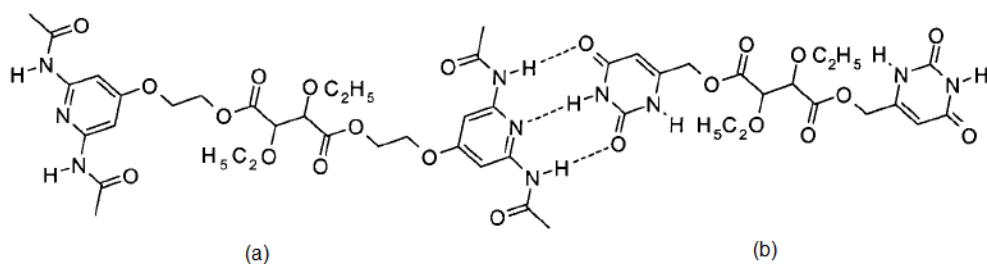
Os polímeros supramoleculares, diferentemente dos polímeros convencionais, fazem uso de interações reversíveis na cadeia principal. Assim, a alta reversibilidade das ligações não covalentes assegura que esses polímeros podem sempre ser formados sob condições de equilíbrio termodinâmico, e conseqüentemente, os comprimentos das cadeias estão diretamente relacionados com a força da ligação não covalente, a concentração do monômero e a temperatura, podendo portanto,

apresentar características peculiares não observadas nos polímeros convencionais (GREEF et al, 2009).

Os polímeros mantidos por ligações de hidrogênio podem ser divididos em dois grupos principais: polímeros unidos por ligação de hidrogênio na cadeia principal e polímeros unidos por ligação de hidrogênio na cadeia lateral. O primeiro grupo trata de polímeros que são formados por monômeros que se unem por ligações de hidrogênio. Nesse caso, a estrutura principal da cadeia polimérica se mantém por meio desse tipo de interação. O segundo grupo está relacionado a uma estrutura polimérica convencional, já que a cadeia principal é mantida por ligações covalentes entre os monômeros, mas entre as cadeias poliméricas podem existir ligações de hidrogênio, podendo então gerar uma estrutura supramolecular (BINDER, 2007).

As ligações de hidrogênio possuem um papel de destaque na associação molecular, pois combinam características como especificidade, direcionalidade e cooperatividade, o que não é observado para outros tipos de interações (CIFERRI, 2005). A Figura 3 mostra um aduto supramolecular no qual os componentes (moléculas a e b) são unidas por três ligações de hidrogênio.

Figura 3. Aduto supramolecular estabilizado por três ligações de hidrogênio. O componente (a) contribui com um sítio de interação. O componente (b) contribui com o segundo sítio, formado por dois aceptores e um doador da ligação de hidrogênio.



Fonte: CIFERRI, 2005.

O valor adicionado a estes polímeros supramoleculares são baseados na melhora do processamento quando fundidos ou em solução, mantendo excelentes propriedades materiais no estado sólido, na utilização de temperaturas mais baixas para obter materiais tratáveis, na facilidade de síntese e ainda na reversibilidade

intrínseca dos sistemas supramoleculares, que resulta em propriedades como a capacidade de auto-regeneração (GREEF; MEIJER, 2008).

Uma década após a descoberta de Lehn, Sijbesma e co-autores (1997) introduziram a unidade complementar ureidopirimidinona (Upy), abrindo caminho para o surgimento de polímeros supramoleculares com elevado grau de polimerização devido à cooperatividade de quatro ligações de hidrogênio.

Aplicações tecnológicas de materiais desenvolvidos a partir da unidade Upy podem ser vistas em patentes que vão desde adesivos e tintas até cosméticos (ELING; LINDSAY, 2002; GOODBRAND et al 2003; MOUGIN; LIVOREL; MONDET, 2011). Muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo de modificação de polímeros supramoleculares para viabilizar seu uso em diversas aplicações. Para isso, copolímeros, blendas e compósitos são obtidos no intuito de alterar propriedades como resistência térmica, processabilidade, propriedades mecânicas e reológicas.

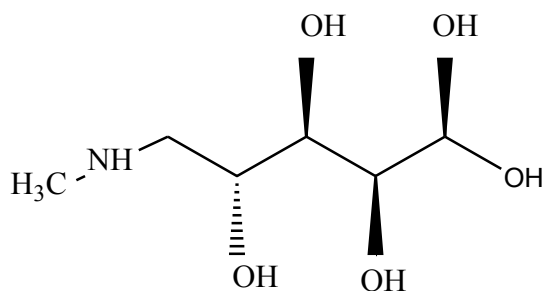
Um exemplo da abordagem supracitada foi a síntese de borrachas termorreversíveis e autorrecuperáveis obtidas a partir de copolímeros derivados de ácidos graxos de óleos vegetais (CORDIER et al, 2008). A facilidade na síntese, reprodutibilidade e o uso de fonte renovável permitiram a produção em larga escala destes elastômeros supramoleculares conhecidos comercialmente como Reverlink SC™.

As características físico-químicas do material produzido determinam a finalidade a que o polímero supramolecular em questão será destinado. Atualmente observa-se uma tendência no destino desses polímeros para as áreas biológicas e de eletrônicos, mas acredita-se que num futuro próximo esses sistemas tenham funções de interesse em sustentabilidade e em saúde (AIDA; MEIJER; STUPP, 2012).

2.3.2. A meglumina na formação de polímeros supramoleculares

A meglumina, (2R,3R,4R,5S)-6-metil-aminoexano-1,2,3,4,5-pentol, (Figura 4), conhecida também por *N-metilglucamina*, é obtida através da reação entre glicose e metilamina na presença de um catalisador de níquel.

Figura 4. Estrutura molecular da meglumina.



Fonte: Autor.

Trabalhos experimentais realizados em nosso grupo de pesquisa por Cassimiro et al. (2011, 2012) evidenciaram que a polimerização de adutos de flunixinina e meglumina e diclofenaco meglumina resultam na formação de um polímero supramolecular. De acordo com os resultados das análises espectroscópicas de RMN e IV foi possível observar que a meglumina é quem está diretamente envolvida na região da polimerização.

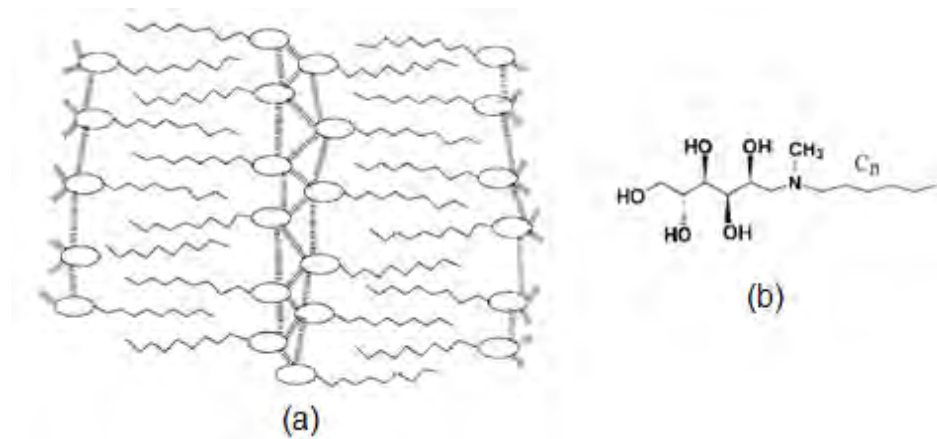
Estudos prévios em nosso grupo nos permitiram também perceber que hidroxiácidos como os ácidos glicólico, tartárico e málico, bem como ácidos graxos oleico e esteárico reagem com a meglumina em meio aquoso produzindo polímeros que podem incorporar água formando géis.

A formação desse material compreende provavelmente duas etapas. Primeiramente ocorre a transferência do hidrogênio ácido entre o grupo carboxila e o grupo amino da meglumina (TELANG; MUJUMDAR; MATHEW, 2009). Os íons são então unidos por ligação de hidrogênio envolvendo um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato e a hidroxila ligada ao carbono C₂ do aminocarboidrato (CAO; SUN; PAN, 2003). A polimerização ocorre numa segunda etapa envolvendo somente os grupos hidroxila da meglumina, agindo simultaneamente como doadores e aceptores de ligação de hidrogênio.

O reconhecimento molecular entre os grupos hidroxila também são responsáveis pela formação de polímeros supramoleculares que apresentam comportamento líquido cristalino. Surfactantes que se organizam espontaneamente em um arranjo lamelar podem ser produzidos por alquilação da meglumina e longas cadeias alifáticas. As hidroxilas disponibilizam as ligações de hidrogênio que unem

os fragmentos de meglumina enquanto que as cadeias alifáticas localizam-se no seu centro (Figura 5) (PALEOS; TSIOURVAS, 2000).

Figura 5. (a) Estrutura lamelar resultante da auto-montagem de moléculas de (b) Surfactante anfifílico derivado da meglumina.



Fonte: (PALEOS; TSIOURVAS, 2000).

A investigação desses sistemas é influenciada não só pela necessidade do entendimento de questões fundamentais como interações intermoleculares, tamanho e forma, mas também pelas potenciais aplicações tecnológicas, como por exemplo, seu uso em indústrias de cosméticos e alimentos e ainda no desenvolvimento de formulações farmacêuticas, uma vez que podem formar tipos variados de agregados supramoleculares em meio aquoso, entre outras.

3. OBJETIVOS

- a) Extrair o óleo das sementes de mamão por técnica de *USE*;
- b) Realizar modificações químicas no óleo de mamão com anidrido maléico a fim de torná-lo mais funcional;
- c) Caracterizar estrutural e termicamente o óleo extraído e os precursores maleinizados;
- d) Sintetizar adutos óleo de mamão maleinizado-meglumina, bem como avaliar sua capacidade de formação de polímeros supramoleculares estabilizados por ligação de hidrogênio;
- e) Caracterizar esses sistemas formados estruturalmente e por técnicas termoanalíticas;
- f) Realizar estudos da interação desses polímeros com água através de calorimetria exploratória diferencial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

As sementes de mamão utilizadas nesse trabalho foram oriundas do uso doméstico do mamão da classe Formosa. O anidrido maléico e a meglumina foram obtidos da Sigma Aldrich. Todos os outros reagentes possuíam grau cromatográfico. Água deionizada (Milli-Q Millipore Simplicity 185, Bedford, MA, USA) foi utilizada nos procedimentos.

4.2. Extração do óleo das sementes de mamão

Inicialmente as sementes foram retiradas do fruto manualmente, em seguida lavadas e cozidas em água fervente por quatro horas, trocando-se a água de cozimento a cada hora, com o intuito de eliminar qualquer resíduo que pudesse interferir no aspecto ou nas características do produto final.

Logo após o cozimento, as sementes foram levadas à estufa (modelo Tecnal TE 394/1) para secagem por oito horas a 70 °C e em seguida trituradas em moinho de facas, a fim de garantir uma maior superfície de contato entre o solvente extrator e as partículas, otimizando-se assim o processo de extração.

As sementes trituradas foram então colocadas em frasco tipo Schott, adicionado hexano (reagente analítico) e procedido à sonicação (modelo Microsonic SX-50) por seis horas. Após a extração o solvente foi removido através de um evaporador rotativo e seco sob fluxo de nitrogênio.

4.2.1. Perfil de ácidos graxos do óleo extraído

O perfil de ácidos graxos do óleo obtido foi realizado de acordo com o método de Folch et al (1957) e a esterificação ocorreu de acordo com Hartman e Lago (1973), para a determinação do perfil de ésteres metílicos formados a partir dos ácidos graxos, por meio de cromatografia gasosa. Para a análise foram utilizados padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos e os resultados foram dados como

uma média da porcentagem da área de cada pico sobre o perfil total de ácidos graxos. Para fins de comparação essa análise foi realizada também para o azeite de oliva extravirgem.

As condições cromatográficas utilizadas nessa análise foram as seguintes: cromatógrafo de fase gasosa (Shimadzu GC-2010) equipado com uma coluna capilar (Supelco SP-2560 100 m x 0,25 mm x 0,20 μm), numa temperatura de 140 °C por cinco minutos, com uma rampa de 4 °Cmin⁻¹ até 230 °C e em seguida 5 °Cmin⁻¹ até a temperatura de 240 °C. Essa temperatura foi mantida por 11 minutos. A temperatura de trabalho do injetor foi de 250 °C e do detector de 260 °C. O gás de arraste foi o hidrogênio, num fluxo de 1,0 mLmin⁻¹ e taxa de *split* de 1:30. O volume de amostra e de padrão injetados foram de 1 mL.

4.3. Síntese do óleo de mamão maleinizado (OMAM)

O óleo de mamão maleinizado foi preparado utilizando-se procedimentos descrito na literatura com alteração na temperatura de reação (Bertz et al., 2001). A proporção molar entre óleo de mamão (OM) e anidrido maleico (AM) foi de 1:2 OM/AM, já que foi determinada anteriormente pelo nosso grupo como sendo uma proporção ótima para um nível elevado de acidez.

Para essa síntese, 1 mol de OM foi adicionado a 2 mols de AM em um balão tribuladado. Esse balão foi acoplado a um condensador e à manguueiras de entrada e saída de nitrogênio e a reação foi mantida sob aquecimento (230 ± 5 °C), agitação e fluxo contínuo de nitrogênio durante 6 horas. Após esse período a temperatura foi reduzida à ambiente e a reação foi mantida *overnight*. Em seguida foi realizada a lavagem do óleo, a fim de remover qualquer excesso de anidrido que não reagiu.

4.3.1. Índices analíticos para OM e OMAM

Tanto o óleo de mamão natural quanto o maleinizado foram caracterizados de acordo com índices analíticos para óleos e gorduras. O índice de acidez, que refere-se à quantidade de KOH (em mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de óleo foi determinado de acordo com a norma ASTM 1980-87 (1998).

O índice de iodo, que representa a medida da insaturação de óleos e gorduras foi determinado de acordo com a norma ASTM D5554-95 (2011a). Por fim, foi determinado também o índice de saponificação, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D5558-95 (2011b). Com os dados relativos ao índice de saponificação foi possível calcular a massa molecular média do óleo, de acordo com a equação 1. Todas as titulações foram realizadas em triplicata e o resultado é apresentado como uma média dos valores obtidos.

$$M_{woil} = \frac{3 \times 56,11 \times 1000}{SV} \quad (1)$$

4.4. Preparação dos polímeros óleo de mamão maleinizado-meglumina (OMAM-meg 1:1; OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3)

Foram preparados três polímeros diferentes, de acordo com a proporção de meglumina utilizada em cada um. O procedimento é uma reação ácido-base entre precursor (OMAM) e meglumina (MEG). A quantidade de MEG ($195,2 \text{ g mol}^{-1}$) utilizada foi calculada de acordo com o índice de acidez do precursor maleinizado. Para esse procedimento foi pesada quantidade pré-determinada de OMAM e solubilizado em acetato de etila. Para a síntese de OMAM-meg 1:1 a massa de meglumina foi pesada de forma a garantir a neutralização total da acidez do óleo maleinizado, de acordo com o índice de acidez calculado para o óleo em questão. Para o preparo dos outros polímeros (OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3) foi utilizada o dobro e o triplo, respectivamente, da quantidade de MEG necessária para a neutralização do óleo.

A meglumina foi solubilizada na menor quantidade de água possível e gotejada à solução de óleo sob constante agitação. Essa reação foi mantida por 12 horas em temperatura ambiente e após isso o produto foi seco em estufa com renovação e circulação de ar a $90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

4.5. Caracterização

Foi realizada caracterização estrutural (IV) e térmica (TG e DSC) tanto para o óleo natural quanto para o precursor maleinizado e polímeros sintetizados.

4.5.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos por meio de um espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 2000, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} e 32 varreduras, por técnica de ATR.

4.5.2. Análise Termogravimétrica

A decomposição térmica foi acompanhada por análise termogravimétrica em um termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 30-700 °C. As medidas foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}) em uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Foi pesada uma massa de aproximadamente 20,00 mg de todas as amostras, utilizando-se cadinho de α -alumina para amostra e referência.

4.5.2.1. Estudo de cinética de decomposição

O estudo de cinética de decomposição do precursor maleinizado e dos polímeros sintetizados foi realizado a partir das curvas TG das amostras. Para isso pesou-se sempre massas bem próximas à 20 mg em cadinhos de α -alumina (amostra e referência), numa atmosfera de 100 mL min^{-1} , em três razões de aquecimento distintas para cada amostra, observando-se sempre três razões em que as curvas TG não se sobrepusessem, sendo: 5, 20 e 30 °C min^{-1} para as amostras OMAM e OMAM-meg 1:1 e 5, 10 e 30 °C para as amostras OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3. O estudo de cinética foi realizado de acordo com o método isoconversional proposto por Capela e Ribeiro (CAPELA; CAPELA; RIBEIRO, 2009).

4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

Para a obtenção das curvas DSC do óleo natural, precursor maleinizado e polímeros sintetizados foi utilizada uma massa de 10-12 mg de amostra em cadinhos de alumínio aberto, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para análise de OM e OMAM, o método consistiu de um resfriamento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido por um aquecimento até $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Para análise dos polímeros OMAM-meg 1:1, OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3 o método aplicado consistiu de um primeiro aquecimento de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido por um resfriamento até $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ e um reaquecimento até $160 \text{ }^\circ\text{C}$. O instrumento utilizado foi um DSC *Star_e System* (Mettler Toledo).

A estabilidade termoxidativa OOT (*Oxidation Onset Temperature*) de todos os compostos foi determinada de acordo com o método descrito pela norma ASTM E2009-08 (2009). Para esta análise foi pesado cerca de 3,0 a 3,3 mg de amostra em cadinho de alumínio sem tampa e submetida à razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de oxigênio (50 mL min^{-1}). Manteve-se o aquecimento até o aparecimento de uma inflexão exotérmica referente ao processo de oxidação e nesse ponto foi interrompido o aquecimento, retornando-se à temperatura ambiente. O valor OOT foi então obtido a partir da extrapolação da temperatura *onset* do processo exotérmico.

4.6. Estudo de interação dos polímeros com a água

Uma série de sistemas consistindo de polímero e água em diferentes proporções foram preparados. As proporções (m/m) de água dentro dos sistemas, calculados conforme a equação 1 foram os seguintes:

Sistemas OMAM-meg 1:1-H₂O: 50,07%, 60,13%, 70,47%, 80,28%, 90,08%

Sistemas OMAM-meg 1:2-H₂O: 50,09%, 60,11%, 70,15%, 79,93%, 90,18%

Sistemas OMAM-meg 1:3-H₂O: 50,42%, 60,09%, 70,05%, 80,14%, 90,29%

O comportamento das transições de fase água (fusão e cristalização), bem como as transições vítreas dos polímeros dentro dos sistemas foi avaliado através

de calorimetria exploratória diferencial. As amostras foram pesadas em massas próximas a 6 mg em cadinho de alumínio selado. O método aplicado consistiu de um resfriamento de 25 °C a -80 °C, seguido de um aquecimento até 50 °C. As razões de aquecimento e resfriamento foram de 5 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 50 mL min⁻¹.

Foi determinada então, para essas amostras as temperaturas *onset* de cristalização e de fusão. A transição vítrea (T_g) foi determinada a partir da intersecção da linha base com a linha de contato da região de transição e foram utilizados nesse caso valores *onset* e/ou *midpoint*.

As entalpias dos eventos de fusão e cristalização foram obtidas por meio da integração dos respectivos picos utilizando-se linhas bases apropriadas.

Os resultados foram analisados com base no conteúdo de água, calculado pela equação 1.

$$W_c = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa da amostra seca}} \quad (2)$$

4.7. Avaliação qualitativa de estímulo-resposta dos polímeros supramoleculares e hidrogéis formados

Foram avaliadas visivelmente as propriedades de estímulo-resposta dos polímeros supramoleculares nas três proporções sintetizadas. Nesse caso, os mesmos foram colocados em chapa aquecedora com aquecimento em 120 ± 10 °C por tempo suficiente para que alguma alteração no material fosse observada (até 5 min, em média).

Tanto para os polímeros secos quanto para os sistemas obtidos após adição de água (hidrogéis), foram avaliados também visualmente, sua capacidade de auto-reparação. Para essa análise foi feita uma ruptura vertical em cada amostra avaliada, com o auxílio de uma espátula e em seguida o material foi deixado em repouso até tempo suficiente para que alguma alteração fosse observada (de 2 a 30 min, em média).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Extração do óleo da semente de mamão e perfil de ácidos graxos

O solvente escolhido para a extração do óleo proveniente das sementes de mamão foi o hexano. Essa escolha baseou-se na facilidade desse solvente em solubilizar a substância de interesse e ainda pela facilidade de removê-lo do produto final, já que possui um baixo ponto de ebulição (69 °C).

A fração de óleo extraído por ultrassom foi de aproximadamente 24%. Esse valor apresentou-se bastante comparável com trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa em que obteve-se um rendimento de 25% para a extração de óleo de mamão por Soxhlet. As vantagens do ultrassom consistem na simplicidade do equipamento, diminuição do tempo necessário para realizar a extração e ainda numa economia de solventes, sendo por isso menos ambientalmente impactante (BENEDITO et al, 2002).

Os resultados da análise cromatográfica do perfil dos ácidos graxos para o óleo de mamão e azeite de oliva estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de mamão (OM) e azeite extravirgem de oliva (AEO).

Ácido graxo	Porcentagem	
	OM	AEO
butírico/ C4:0	0,34	-
ácido capríco/ C6:0	-	0,15
palmítico/ C16:0	14,74	10,60
esteárico/ C18:0	4,87	3,40
araquídico C20:0	0,37	0,41
behênico/ C22:0	0,24	0,10
tricosanóico/ C23:0	-	0,25
lignocérico/ C24:0	-	0,05
palmitoléico/ C16:1	-	0,70
<i>cis</i> -10-heptadecanóico/ C17:1	-	0,10
oleico/ C18:1	74,17	78,0
<i>cis</i> -11-eicosenóico/ C20:1	0,34	0,23
linoleico/ C18:2	4,88	5,33
linolênico/ C18:3	-	0,65

Fonte: Autor.

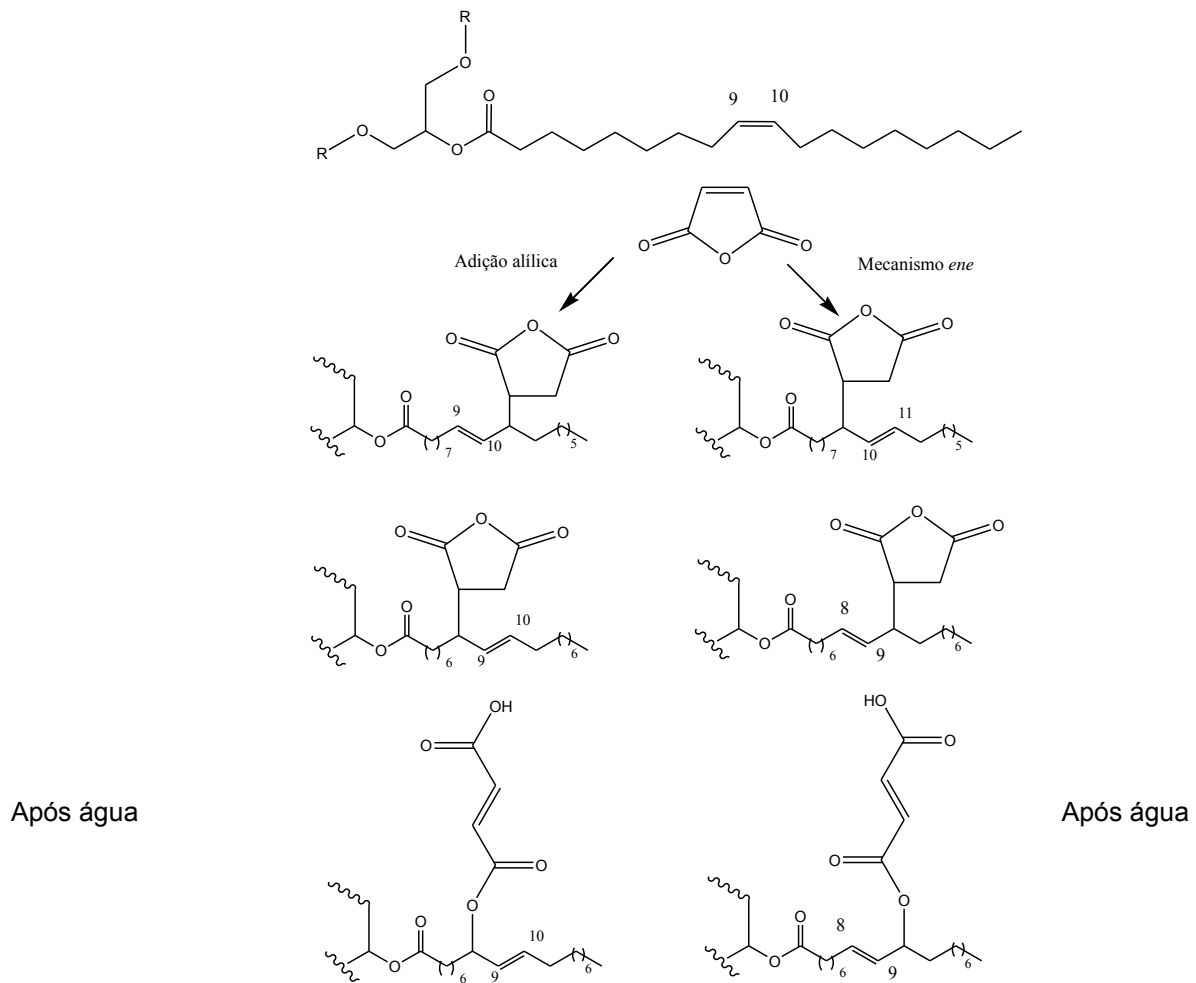
A composição de ácidos graxos mostrou que o óleo de mamão, assim como a maioria dos óleos vegetais, é constituído majoritariamente por ácidos graxos insaturados (79,39%). Desse total, aproximadamente 74% é ácido oleico e pode-se perceber que sua composição assemelha-se bastante ao azeite de oliva, sugerindo que o óleo de mamão pode trazer grandes benefícios à saúde e possuir propriedades antioxidantes. Esses óleos, ricos em ácidos graxos ômega nove, parecem apresentar efeitos benéficos à saúde do consumidor em relação à presença de doenças cardiovasculares (TANGO; CARVALHO; SOARES, 2004).

Esse perfil de ácidos graxos indica também que pode-se vislumbrar aplicações desse óleo na indústria cosmética, uma vez que a presença desses ácidos graxos na pele é fundamental para a manutenção da hidratação cutânea e do manto hidrolipídico (PIANOVSKI et al, 2008).

5.2. Caracterização estrutural e físico-química do OM e OMAM

O anidrido maléico, que já é usado comercialmente em modificação de resinas foi escolhido para fazer a modificação do lipídeo, embora outros tipos de anidridos possam ser utilizados. A Figura 6 apresenta possíveis mecanismos para obtenção do óleo de mamão maleinizado a partir do óleo de mamão, constituído majoritariamente pelo ácido oleico. A reação de maleinização foi feita na proporção molar estequiométrica 1:2 óleo-anidrido

Figura 6. Obtenção do óleo de mamão maleinizado.



Fonte: Autor.

Experimentos de maleinização de óleos vegetais realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa avaliaram que essa proporção óleo-anidrido foi uma proporção ótima para se conseguir uma acidez satisfatória do óleo, desejada para as próximas etapas. Os dados referentes aos índices analíticos calculados para OM e OMAM estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Índices analíticos para o óleo de mamão e óleo de mamão maleinizado.

Matéria prima	Índice de acidez mg NaOH/g óleo	Índice de iodo g iodo absorvido/ 100g óleo	Índice de saponificação mg KOH/100g amostra
OM	2,13	71,71	170,00
OMAM 1:2	45,59	57,20	154,00

Fonte: Autor.

Avaliando-se os dados obtidos com relação aos índices analíticos, observou-se que esses valores apresentaram algumas diferenças, não tão significativas, com os valores obtidos por Torres (2009) para a caracterização do óleo de mamão extraído por Soxhlet. Nesse caso, a mudança do método de extração e ainda a sazonalidade diferente do mamão cujas sementes foram retiradas, pode ser o motivo para as alterações observadas nesses índices.

O baixo índice de acidez observado (Tabela 3) para o óleo de mamão deve-se ao fato de que a maior parte dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais não são encontrados na forma livre, mas ligados ao glicerol na forma de ésteres, formando principalmente di e triglicerídeos. Após a reação de maleinização pode-se notar um aumento significativo no índice de acidez. Esse dado é sugestivo da inserção das moléculas de anidrido nas cadeias dos ácidos graxos, conforme pode ser observado na estrutura proposta pela Figura 6.

Com relação ao índice de iodo, é possível observar que este valor foi menor no óleo maleinizado. Isso pode ocorrer devido à alta temperatura em que a reação de maleinização é submetida, o que contribui para o rompimento das insaturações ou mesmo processos oxidativos que ocorrem no óleo e que estejam contribuindo para a redução no índice de iodo.

O índice de saponificação, por sua vez, não se aplica para a identificação do óleo, mas é útil na determinação do peso molecular médio e na verificação da adulteração com outros óleos de índice de saponificação bem diferentes.

Comparando-se o índice de saponificação do óleo natural e do obtido após a maleinização, nota-se um decréscimo neste valor. Isto pode ocorrer devido à inserção da molécula de anidrido nas cadeias do ácido graxo, tornando-o assim uma molécula maior e é sabido que o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos. Sendo assim, quanto maior o peso molecular dos ácidos graxos, menor o índice de saponificação e o contrário também é válido.

O índice de saponificação, nesse caso, foi útil na determinação da massa molecular média do óleo extraído. Para proceder à reação de maleinização do óleo de mamão, necessitava-se da massa molecular da amostra, para com isso realizar os cálculos estequiométricos pertinentes à reação. No entanto, pela falta desse dado na literatura, a determinação do índice de saponificação foi um item indispensável nessa etapa.

A massa molecular média de ácidos graxos pode ser calculada pela massa molecular de óleo relativa (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA,2007), conforme a Equação 2.

$$M_{woil} = \frac{3 \times 56,11 \times 1000}{SV} \quad (1)$$

Onde:

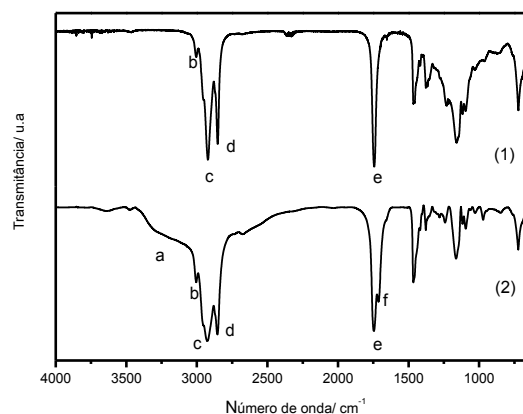
Mw oil = massa molecular relativa de óleo

SV = índice de saponificação

A massa molecular média obtida para o óleo de mamão foi de $990,17 \text{ g.mol}^{-1}$ e esse valor para o óleo maleinizado corresponde a $1093,05 \text{ g.mol}^{-1}$.

Por meio do espectro de IV do óleo natural (Figura 7) pode-se observar bandas características em 3004 cm^{-1} (b), referente a um estiramento C–H sp^2 ; 2933 cm^{-1} e 2861 cm^{-1} (c e d), relativos ao estiramento assimétrico e simétrico C–H sp^3 , respectivamente e em 1744 cm^{-1} (e), referente ao estiramento C=O de éster. Ao comparar o espectro de OMAM com OM, pode-se perceber uma banda de absorção O–H por volta de 3271 cm^{-1} (a), coalescendo com a região de absorção C–H, indicando assim, a formação de grupos carboxílicos. Além disso, a banda em 1704 cm^{-1} (f) pode ser atribuída ao grupo carbonila adicional.

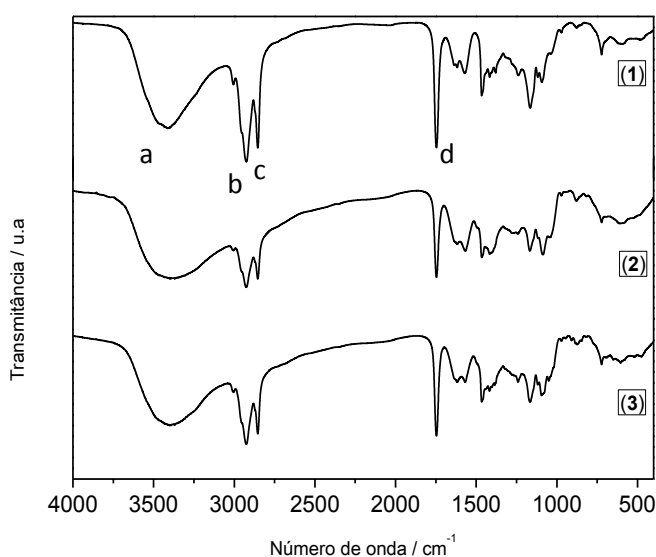
Figura 7. Espectro no IV de (1) OM e (2) OMAM. a) 3271 cm^{-1} , b) 3004 cm^{-1} , c) 2933 cm^{-1} , d) 2861 cm^{-1} e f) 1744 cm^{-1} .



5.3. Caracterização estrutural dos polímeros óleo de mamão maleinizado-meglumina

O precursor maleinizado, de caráter ácido, foi então submetido à reação com a meglumina, um polioli com uma amina secundária em sua estrutura e, portanto, de caráter básico. Os espectros no IV dos polímeros formados, nas três proporções sintetizadas são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Espectros no IV de (1) OMAM-meg 1:1, (2) OMAM-meg 1:2 e (3) OMAM-meg 1:3.



Fonte: Autor.

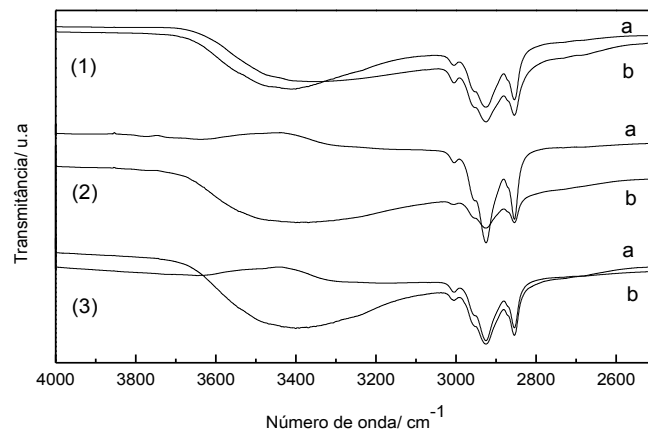
Pode-se observar, nesse caso, em 3149 cm^{-1} (a) uma banda de deformação axial de O–H envolvido em ligação de hidrogênio, o qual pode ser atribuído às hidroxilas da meglumina. As vibrações de deformação axial para os grupos metila e metileno aparecem em 2925 cm^{-1} (b) e 2855 cm^{-1} (c), respectivamente. A vibração de deformação axial do grupo carbonila aparece em 1741 cm^{-1} (d) e essa banda é encontrada na mesma posição em todas as amostras.

As absorções observadas na região de 1400 a 1000 cm^{-1} são ligeiramente diferentes entre as amostras analisadas. Uma vez que essas amostras possuem estrutura molecular complexa e caráter heterogêneo, torna-se difícil a atribuição precisa dessas bandas. Assim, nessa região ocorre provavelmente, uma sobreposição de bandas devido à uma deformação angular assimétrica e simétrica

dos grupos metila e metileno, além de deformação axial assimétrica e simétrica para o ânion carboxilato que foi gerado após a reação com a meglumina.

A fim de verificar se um tratamento térmico seria capaz de mudar estruturalmente os polímeros em questão, espectros de IV foram obtidos dessas amostras antes e após o aquecimento dos mesmos em chapa aquecedora a 120 °C. Na região entre 3079 – 3036 cm^{-1} observou-se algumas diferenças e estão demonstradas na Figura 9. Pode-se observar que após o aquecimento, os polímeros sintetizados nas proporções 1:2 e 1:3 apresentaram um enfraquecimento do arranjo das ligações de hidrogênio e com isso, deslocaram a banda de absorção de O–H para frequências de ondas menores. No caso da amostra OMAM-meg 1:1 foi observado um comportamento diferente, já que após o aquecimento houve um pequeno deslocamento também da banda de absorção de O–H, só que para números maiores de onda, indicando maior força das ligações de hidrogênio nesse polímero.

Figura 9. Espectros no IV de (1) OMAM-meg 1:1, (2) OMAM-meg 1:2, (3) OMAM-meg 1:3. a) após o aquecimento e b) antes do aquecimento



Fonte: Autor.

5.4. Análise Térmica

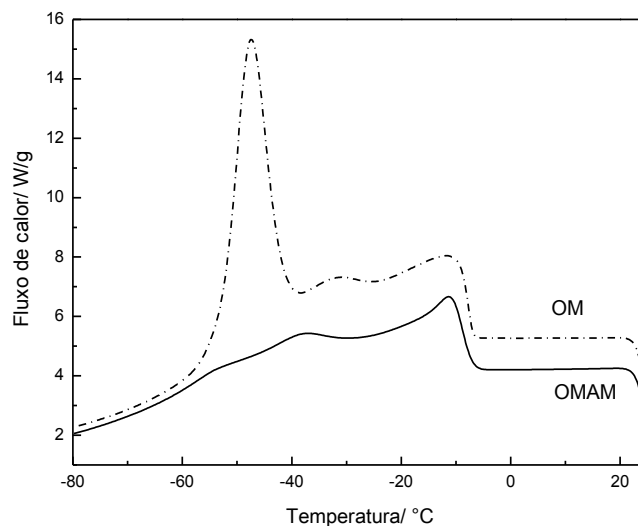
Os eventos de cristalização e fusão de óleos vegetais e seus derivados apresentam a necessidade de serem avaliados antes do uso desses materiais em produtos e/ou processos. Sabe-se que os óleos são constituídos principalmente por

uma mistura de triglicerídeos e nesse caso, estes podem cristalizar em estados polimórficos variados, o que corresponde ao empacotamento distinto entre as cadeias dos ácidos graxos, gerando comportamento diferente (SATO, 2001).

Pode-se observar que quando o óleo natural é submetido ao resfriamento até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre um evento principal exotérmico próximo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 10). Esse evento é atribuído na literatura à cristalização completa dos triglicerídeos insaturados e o outro evento exotérmico próximo a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ refere-se à cristalização de compostos saturados (CHIAVARO et al, 2008; KOTTI et al, 2009).

Entretanto, em trabalhos anteriores do nosso grupo, de Torres (2010), realizando análises em DSC modulado, pelo método TOPEM (ajuste matemático do equipamento de DSC utilizado), verificou-se que o menor evento térmico observado durante o resfriamento do óleo de mamão tem uma contribuição de fluxo de calor total influenciado fortemente por uma transição reversível, sendo este evento então mais próximo de uma transição vítrea do que de uma cristalização (transição irreversível). Foi observado também nesse trabalho, que nesse mesmo intervalo de temperatura houve uma pequena transição irreversível indicando a ocorrência de uma pré-cristalização dos constituintes do óleo.

Figura 10. Curvas DSC de resfriamento para OM e OMAM. Massa de amostra de $\pm 6\text{ mg}$, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}).



Fonte: Autor.

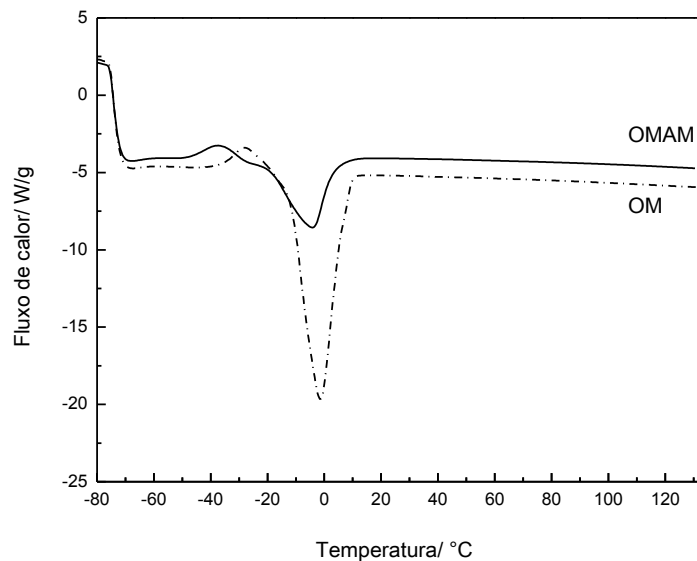
O perfil de resfriamento do óleo maleinizado apresenta bastante semelhança com o óleo natural, exceto no caso de que praticamente não mais se observa o evento exotérmico próximo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso ocorre provavelmente porque os

constituintes insaturados dos triglicerídeos do óleo natural tiveram sua estrutura modificada, já que a reação com o anidrido maleico ocorre nas ligações duplas dos ácidos graxos, gerando assim um comportamento diferente no óleo maleinizado.

O comportamento do óleo natural e maleinizado durante o aquecimento são apresentados na Figura 11. Nessa figura, observa-se um pico pouco intenso entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um pico endotérmico atribuído à fusão dos componentes do óleo de mamão, próximo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O comportamento térmico do óleo natural no aquecimento é bem mais complexo do que no resfriamento. Assim, os eventos térmicos localizados no intervalo de temperatura de $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ podem estar relacionados com a fusão do óleo cristalizado, transição vítrea, pico de relaxação, dentre outras possibilidades (TORRES, 2010).

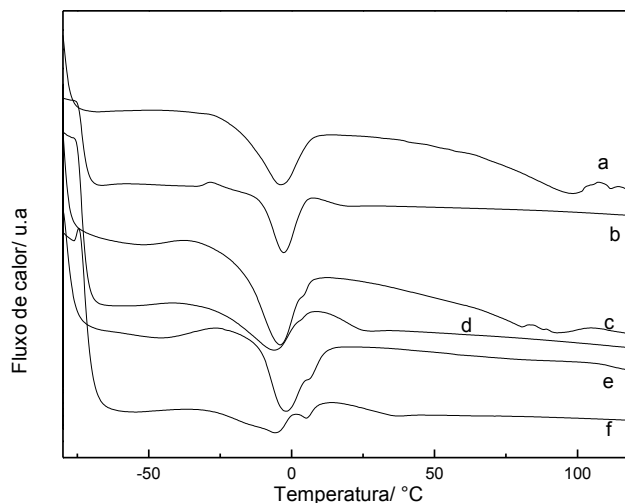
Figura 11. Curvas DSC de aquecimento para OM e OMAM. Massa de amostra de $\pm 6,0\text{ mg}$, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}).



Fonte: Autor.

A partir das curvas DSC dos polímeros foi possível verificar um perfil característico de macromolécula, visto a partir dos eventos de transição vítrea observados. A Figura 12 apresenta as curvas DSC de aquecimento e reaquecimento para os polímeros OMAM-meg 1:1, OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3.

Figura 12. Curvas DSC de a) OMAM-meg 1:3 (aquecimento) b) OMAM-meg 1:3 (reaquecimento) c) OMAM-meg 1:2 (aquecimento) d) OMAM-meg 1:2 (reaquecimento) e) OMAM-meg 1:1 (aquecimento) e f) OMAM-meg 1:1 (reaquecimento).



Fonte: Autor.

Todos os adutos apresentaram transições vítreas apenas nas curvas de reaquecimento e os dados extraídos a partir dessas curvas estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Temperaturas de transição vítrea observadas para os polímeros sintetizados. Temperatura onset de oxidação (OOT).

Amostra	Perfil de DSC		
	1º Aquecimento T _g (°C)	2º Aquecimento T _g (°C)	OOT (°C)
OM	-	-	183,65
OMAM	-	-	175,64
OMAM-meg 1:1	-	21,82/32,09	284,97
OMAM-meg 1:2	-	14,83/18,50	298,89
OMAM-meg 1:3	-	11,32/19,21	302,97

Fonte: Autor.

A estabilidade termoxidativa de OM diminuiu com o processo de maleinização (Tabela 4). Isso pode ter ocorrido devido à formação da nova ligação dupla inserida nas moléculas do triglicerídeo, sendo nesse caso mais um ponto para ocorrer oxidação. Com relação aos polímeros, observou-se um aumento na estabilidade termoxidativa e a proporção de meglumina utilizada parece contribuir para o aumento da estabilidade, visto que o maior valor OOT foi observado para o polímero

OMAM-meg1:3. A meglumina assume um papel na estrutura que se configura pela blindagem dos ácidos graxos e isso tende portanto, a protegê-los mais da oxidação.

A reação de maleinização e a formação dos polímeros a partir do óleo maleinizado promovem um comportamento térmico diferente entre as amostras avaliadas, com relação à termodecomposição.

A reação de maleinização promove uma mudança na estrutura do triglicerídeo e por isso causa um comportamento diferente do óleo quando analisado por TG. Os dados referentes às curvas termogravimétricas estão na Tabela 5.

Tabela 5. Dados TG para óleo de mamão, precursor maleinizado e polímeros de meglumina.

Amostra	Decomposição $T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	Perda de massa (%) / Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
OM	376,13	99,36/484,4	-	-	-
OMAM	359,2	92,85/456,2	2,89/497,7	2,34/594,9	-
OMAM-meg 1:1	323,07	3,22/256,7	85,60/444,8	4,47/497,0	-
OMAM-meg 1:2	260,98	5,02/251,7	78,38/439,0	4,16/482,7	-
OMAM-meg 1:3	245,17	7,82/258,8	71,52/430,5	4,09/469,1	1,07-500,5

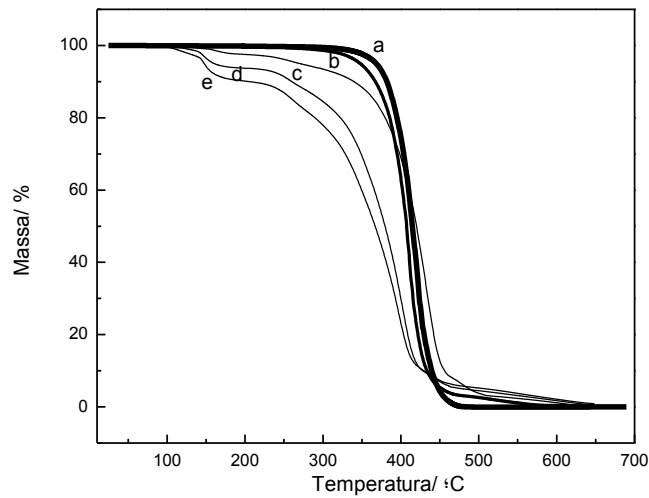
Fonte: Autor.

A partir da Tabela 5, pôde-se verificar que a decomposição térmica do óleo natural ocorre em apenas uma etapa, sendo que depois do processo de maleinização, este passou a apresentar três eventos de decomposição. Os polímeros, assim como o óleo maleinizado, apresentaram também três eventos de decomposição térmica, com exceção para OMAM-meg 1:3 em que visualizou-se quatro eventos. Para os óleos natural e maleinizado, o principal evento de decomposição térmica ocorreu entre 350 $^{\circ}\text{C}$ a próximo de 450 $^{\circ}\text{C}$. No caso dos polímeros, as temperaturas do principal evento observado estão entre 250 a 450 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 13).

Avaliando-se as temperaturas *onset* pode-se observar que o processo de maleinização leva à formação de um produto menos estável termicamente do que o óleo natural. Os polímeros em todas as proporções apresentaram também estabilidade térmica menor que o seu precursor maleinizado e, além disso, a razão de meglumina utilizada contribuiu para a diminuição da estabilidade térmica dos adutos, visto que a temperatura *onset* diminuiu de óleo maleinizado para polímero OMAM-meg 1:1, deste para a proporção 1:2 e a menor temperatura *onset* é observada para a proporção 1:3. Nas curvas TG dos polímeros, ao contrário das

amostras OM e OMAM, pode-se visualizar dois eventos. Nesse caso, o menor evento que ocorre em temperatura mais baixa, somente nos polímeros, foi atribuído à vaporização de solventes, visto que uma curva de reaquecimento foi realizada e estes picos não mais apareceram.

Figura 13. Curvas TG para a) OM, b) OMAM, c) OMAM-meg1:1, d) OMAM-meg 1:2 e e) OMAM-meg 1:3.



Fonte: Autor.

O estudo de cinética do óleo maleinizado bem como dos polímeros de meglumina, foi realizado a fim de verificar a estabilidade dos mesmos quanto ao processo de decomposição.

Na análise da cinética não isotérmica considera-se a seguinte Equação 3.

$$\beta = \frac{AE}{Rg(\alpha)} \int_{E/RT}^{\alpha} \frac{\exp(-z)}{z^2} dz \quad (3)$$

Onde $\beta = dT/dt$ é a razão de aquecimento (sendo T, temperatura e t, tempo), $g(\alpha)$ representa a forma integral do modelo de reação como uma função da extensão da reação de α , A é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação e R representa a constante dos gases.

Os parâmetros cinéticos são obtidos por meio do ajuste da Equação 3 aos dados experimentais. Como consequência, requer a avaliação da parte direita da

referida equação, conhecida como integral da temperatura. A dificuldade está relacionada ao fato desta integral não ter uma solução analítica exata. Nesse caso, torna-se conveniente a aproximação da integral da temperatura para algumas funções que fornecem estimativas adequadas a estes parâmetros cinéticos.

De acordo com o trabalho realizado por Capela e Ribeiro (CAPELA; CAPELA; RIBEIRO, 2009), os parâmetros cinéticos podem ser obtidos por meio do método isoconversional utilizando-se uma aproximação da integral da temperatura com base na convergência da fração de Jacobi. Essa aproximação é definida através da função representada na Equação 4.

$$\int_x^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z^2} dz = \frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^3 + 14(x^2) + 46x + 24}{x^4 + 16x^3 + 72x^2 + 96x + 24} \quad (4)$$

Nesta equação as curvas experimentais apresentam uma fração conversional, α , como função da temperatura pela razão de aquecimento, β . Para cada valor fixo de α há um valor correspondente de temperatura $T\alpha$, valores de energia de ativação, $E\alpha$ e valores de fator pré-exponencial $A\alpha$.

Substituindo a integral na Equação 3 pela aproximação dada na Equação 4, obtém-se a expressão a seguir para a razão de aquecimento β em função de $z_\alpha = 10^3 / RT_\alpha$.

$$\beta = \frac{\exp(B_\alpha - E_\alpha z_\alpha)}{z_\alpha} \frac{E_\alpha^3 z_\alpha^3 + 14E_\alpha^2 z_\alpha^2 + 46E_\alpha z_\alpha + 24}{E_\alpha^4 z_\alpha^4 + 16E_\alpha^3 z_\alpha^3 + 72E_\alpha^2 z_\alpha^2 + 96E_\alpha z_\alpha + 24} \quad (5)$$

Onde a energia de ativação, dada em Kj mol^{-1} é o parâmetro definido como:

$$B\alpha = \ln\left(\frac{10^3 A_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) \quad (6)$$

A estimativa de $E\alpha$ e $B\alpha$ podem ser obtida através do ajuste não linear da Equação 5 para valores de β em função de x_α .

Assim que é determinada a função $g(\alpha)$ para cada fração isoconversional α , a estimativa para o fator pré-exponencial de Arrhenius pode ser obtida pela Equação 6 e dada pela seguinte equação:

$$\hat{A}\alpha = \frac{R}{10^3} \exp(B_\alpha) g(\alpha) \quad (7)$$

Os valores de Ea e $\ln A$ obtidos para a decomposição das amostras OMAM, no intervalo de 350 a 450 °C e para os polímeros no intervalo de 250 °C a 450 °C, ambos no grau de conversão de 5 a 95%, são apresentadas nas Tabelas 7 a 10. Pode-se visualizar também os valores médios desses parâmetros obtidos para cada amostra, além das razões de aquecimento reais empregadas para o cálculo integral do método. Pode-se observar que para o OM foi obtida a maior energia de ativação, dentre as amostras analisadas e a menor foi encontrada para o polímero com o maior conteúdo de meglumina (OMAM-meg1:3).

Tabela 6. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 20 e 30°C min⁻¹.

Amostra OMAM	β real (°C min ⁻¹)			E_a (Kj mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,02	19,96	30,32		
α (%)	T (°C)	T(°C)	T(°C)		
5,0	292,46	322,31	327,59	130,0	17,7
10,0	302,09	330,95	336,97	137,0	18,7
15,0	309,57	337,61	344,24	142,7	19,5
20,0	315,93	343,29	350,41	147,6	20,3
25,0	321,59	348,35	355,89	152,0	20,9
30,0	326,76	352,96	360,89	156,2	21,5
35,0	331,59	357,24	365,52	160,3	22,1
40,0	336,13	361,24	369,87	164,3	22,7
45,0	340,47	365,06	374	168,3	23,3
50,0	344,63	368,7	377,95	172,1	23,8
55,0	348,67	372,22	381,76	176,1	24,4
60,0	352,61	375,65	385,44	180,2	25,0
65,0	356,49	378,99	389,05	184,3	25,6
70,0	360,33	382,28	392,6	188,6	26,2
75,0	364,15	385,52	396,13	193,0	26,8
80,0	367,97	388,75	399,66	197,4	27,4
85,0	371,85	392,01	403,24	201,9	28,1
90,0	375,84	395,34	406,92	206,6	28,8
95,0	379,99	398,76	410,76	211,4	29,4
			Média	172,1	23,8
			DP	24,2	3,5

Fonte: Autor.

Tabela 7. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg 1:1, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 20 e 30°C min⁻¹.

Amostra OMAM-meg 1:1	β real (°C min ⁻¹)			E_a (Kj mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,01	20,08	30,15		
α (%)	T (°C)	T(°C)	T(°C)	114,0	18,3
5,0	204,23	226,00	234,21	115,1	17,7
10,0	221,22	244,45	253,01	116,4	17,4
15,0	234,30	258,52	267,43	117,7	17,2
20,0	245,33	270,27	279,54	119,2	17,1
25,0	255,10	280,61	290,17	120,6	17,0
30,0	263,95	290,02	299,79	122,0	16,9
35,0	272,15	298,73	308,67	123,3	16,9
40,0	279,84	306,93	316,99	124,4	16,8
45,0	287,13	314,72	324,90	125,4	16,7
50,0	294,07	322,19	332,46	126,3	16,7
55,0	300,78	329,40	339,78	127,2	16,6
60,0	307,30	336,40	346,91	128,0	16,5
65,0	313,69	343,23	353,92	128,8	16,4
70,0	319,99	349,96	360,83	129,4	16,3
75,0	326,21	356,66	367,72	130,0	16,2
80,0	332,45	363,35	374,65	130,4	16,0
85,0	338,74	370,16	381,70	130,6	15,8
90,0	345,20	377,16	389,05	130,0	15,5
95,0	351,90	384,52	396,95		
			Média	124,2	16,7
			DP	5,6	0,7

Fonte: Autor.

Tabela 8. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg 1:2, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 10 e 30°C min⁻¹.

Amostra OMAM-meg 1:2	β real (°C min ⁻¹)			E_a (Kj mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,01	10,04	29,98		
α (%)	T (°C)	T(°C)	T(°C)		
5,0	202,90	213,42	231,52	117,1	19,0
10,0	218,73	228,71	247,27	124,9	20,1
15,0	231,36	241,04	259,99	130,6	20,8
20,0	242,17	251,68	271,02	134,9	21,2
25,0	251,79	261,08	280,83	138,7	21,6
30,0	260,56	269,61	289,74	142,2	21,9
35,0	268,70	277,56	297,96	145,8	22,3
40,0	276,34	285,08	305,66	149,4	22,6
45,0	283,58	292,25	312,96	152,9	23,0
50,0	290,50	299,13	319,94	156,3	23,4
55,0	297,15	305,77	326,70	159,3	23,6
60,0	303,59	312,24	333,27	162,2	23,9
65,0	309,90	318,60	339,72	165,0	24,1
70,0	316,11	324,89	346,12	167,5	24,3
75,0	322,31	331,19	352,51	170,1	24,5
80,0	328,58	337,58	358,98	172,7	24,7
85,0	334,96	344,16	365,61	175,2	24,8
90,0	341,59	351,06	372,52	177,8	25,0
95,0	348,60	358,41	379,84	180,5	25,2
			Média	153,8	22,9
			DP	18,7	1,8

Fonte: Autor.

Tabela 9. Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra OMAM-meg1:3, com α variando entre 5 a 95% e razões de aquecimento de 5, 10 e 30°C min⁻¹.

Amostra OMAM-meg 1:3	β real (°C min ⁻¹)			E_a (Kj mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,01	10,05	30,05		
α (%)	T (°C)	T(°C)	T(°C)		
5,0	206,45	220,35	238,63	106,4	16,1
10,0	219,25	233,76	257,31	94,5	12,7
15,0	229,70	244,65	271,60	89,2	11,0
20,0	238,90	254,11	283,60	86,5	10,0
25,0	247,11	262,47	294,13	84,6	9,4
30,0	254,58	270,04	303,66	83,1	8,8
35,0	261,52	277,07	312,50	81,9	8,3
40,0	268,08	283,74	320,78	81,0	7,9
45,0	274,32	290,13	328,65	80,2	7,6
50,0	280,34	296,26	336,21	79,5	7,3
55,0	286,16	302,20	343,52	79,0	7,0
60,0	291,82	308,01	350,67	78,4	6,8
65,0	297,42	313,74	357,69	77,9	6,6
70,0	302,96	319,48	364,65	77,6	6,3
75,0	308,56	325,25	371,58	77,3	6,2
80,0	314,25	331,16	378,59	77,2	6,0
85,0	320,14	337,28	385,51	77,5	5,9
90,0	326,29	343,70	393,40	76,9	5,7
95,0	332,82	350,57	401,74	76,5	5,5
			Média	82,4	8,2
			DP	7,5	2,7

Fonte: Autor.

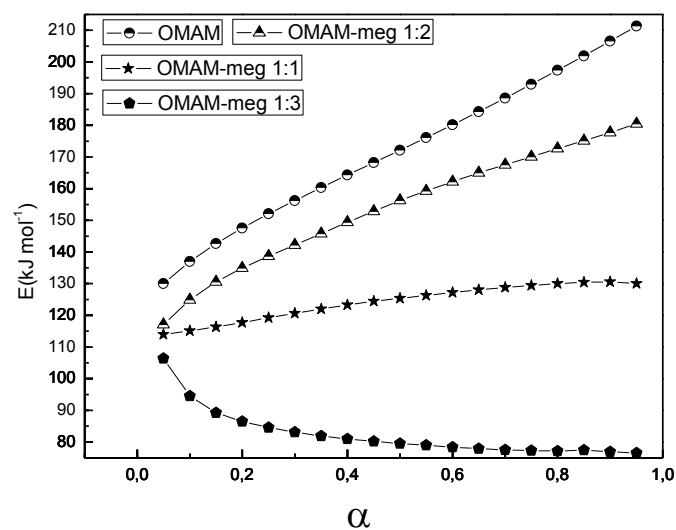
A variação da E_a em função do grau de conversão (α) para o precursor maleinizado e polímeros de meglumina pode ser visualizada na Figura 14. Para as amostras OMAM e OMAM-meg 1:2 pode-se verificar que a energia de ativação aumenta na medida em que a fração de conversão vai aumentando, em todo o intervalo compreendido, apesar desse aumento ser mais expressivo em OMAM. Para a amostra OMAM-meg 1:1 observa-se que a energia aumenta de maneira acentuada até uma fração de conversão de 65%. Em seguida, essa energia continua aumentando, porém a uma taxa bem menor que no início.

Esse comportamento é característico de processo complexo envolvendo reações competitivas paralelas (VYAZOVKIN; LESNIKOVICH, 1990; VYAZOVKIN, 1996).

Para a amostra OMAM-meg 1:3 verificou-se o comportamento mais distinto comparado às outras amostras, visto que a energia de ativação diminui ao passo em que a fração de conversão vai aumentando. Essa diminuição é mais acentuada até 50% de conversão, sendo que após isso a energia continua diminuindo, mas a variação é bem pequena.

Esse é também comportamento de processo complexo característico de reação reversível endotérmica seguido por outra irreversível. A energia de ativação é limitada pela soma da E_a da reação reversível e a entalpia da reação irreversível a baixos graus de conversão e pela E_a da reação irreversível a altos graus de conversão (VYAZOVKIN, 1996).

Figura 14. Relação entre energia de ativação e grau de conversão.



Fonte: Autor.

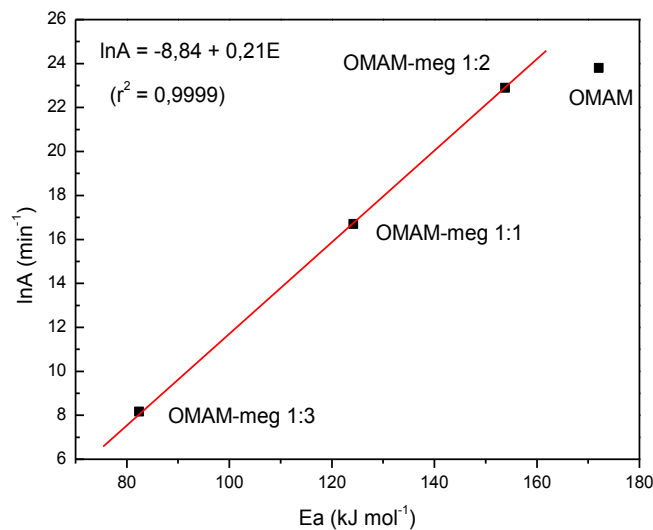
A relação linear entre os parâmetros E_a e A é conhecida como Efeito de Compensação Cinética (KCE), sendo que para cada variação da energia de ativação experimental há também uma variação em A e nesse caso, a mudança de um parâmetro é então compensada pela variação do outro. Essa relação pode ser expressa matematicamente pela Equação 7 (GALWEY; BROWN, 1997), onde a

constante a está relacionada à interpretação da reta no eixo y e b relaciona-se à inclinação da reta traçada para a reação de decomposição.

$$\ln A = A + bE \quad (7)$$

A relação do valor médio de $\ln A$ versus E_a para as reações de decomposição térmica das amostras OMAM, OMAM-meg 1:1, OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3 são apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Efeito de compensação cinética para o óleo maleinizado e polímeros.



Fonte: Autor.

Mesmo se tratando de amostras de composição complexa e dos valores de energia de ativação serem distintos entre si, pode-se observar que pela média dos valores de $\ln A$ e E_a , os polímeros de melgumina em todas as proporções sintetizadas apresentaram efeito de compensação cinética, uma vez que é visível a linearidade entre os parâmetros $\ln A$ e E_a , cujo coeficiente de correlação foi de 0,9999. Nesse caso então, pôde-se verificar que a cinética de decomposição é similar entre essas amostras no intervalo de temperatura e de fração conversional estudados.

5.5. Estudo de interação dos polímeros com a água

No caso de moléculas anfifílicas, caracterizadas pela coexistência de porções apolares e polares, ambas as partes concorrem para conduzir uma agregação intermolecular dando origem a agregados supramoleculares de dimensionalidade limitada. A classificação do estado da água em relação a qualquer superfície pode ser definida como: água livre, que funde a 0 °C; água ligada congelável (ou água intersticial) que funde por volta de -10 °C e água não congelável, que não apresenta pico no DSC mas pode ser detectada de forma indireta (GARTI, 2001).

Diversos autores vêm estudando o estado da água quando em interação com os sistemas como surfactantes/polímeros/lipídeos a fim de adquirir conhecimento a respeito da organização microestrutural dos sistemas, avaliar biocompatibilidade, entre outros (NAKAMUR, 2004; GARTI, 2001; HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 1998; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

O DSC é uma técnica particularmente importante para avaliação das transições da fase água. Em ambos os modos de varredura (endotérmico e exotérmico), o calorímetro mede e registra a taxa de fluxo de calor das amostras em função da temperatura, enquanto as amostras se submetem aos referidos eventos térmicos. As mudanças de entalpia associadas com as transições térmicas observadas são avaliadas pela integração da área pertinente a cada pico (GARTI, 2001).

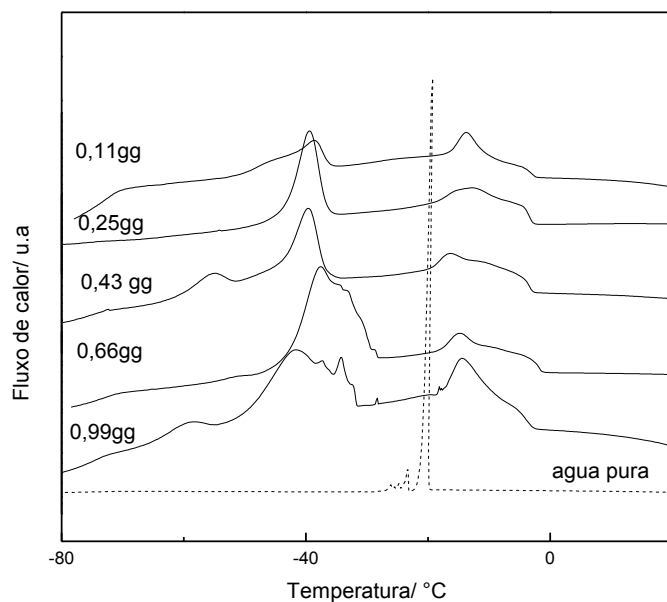
Análise de eventos térmicos em baixas temperaturas é importante para o entendimento do comportamento da água em materiais microporosos, géis, tecidos biológicos, alimentos e outros fluidos microestruturados (GARTI, 2001).

Para uma melhor compreensão dos resultados, o estudo de interação dos polímeros com a água foi dividido em três etapas. A primeira refere-se aos estudos no modo exotérmico, isto é, com base nas curvas de resfriamento; a segunda etapa está relacionada ao modo endotérmico, cujos dados foram obtidos a partir das curvas de aquecimento e por último, foi realizada uma comparação entre esses dois modos de varredura. Os conteúdos de água, expressos nas curvas DSC em gg^{-1} , foram calculados conforme a equação 1, citada anteriormente.

5.5.1. Modo exotérmico

As curvas de resfriamento são úteis na análise da cristalização da substância a ser avaliada. A cristalização a partir do estado fundido ocorre primeiramente com a nucleação e logo em seguida com o crescimento rápido dos cristais. Uma característica do modo exotérmico é o fenômeno de supercongelamento. Sob condições de equilíbrio, a água congela a 0 °C e a fase gelo é estável a temperaturas abaixo de zero. Normalmente, na ausência de cristais de gelo, a água permanece líquida abaixo de 0 °C. O grau de supercongelamento depende de fatores tais como a espessura do filme de água, sua pureza e a taxa de resfriamento (GARTI, 2001). A Figura 16 apresenta as curvas acopladas de DSC de resfriamento para o polímero OMAM-meg 1:1 com vários conteúdos de água.

Figura 16. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:1-H₂O.



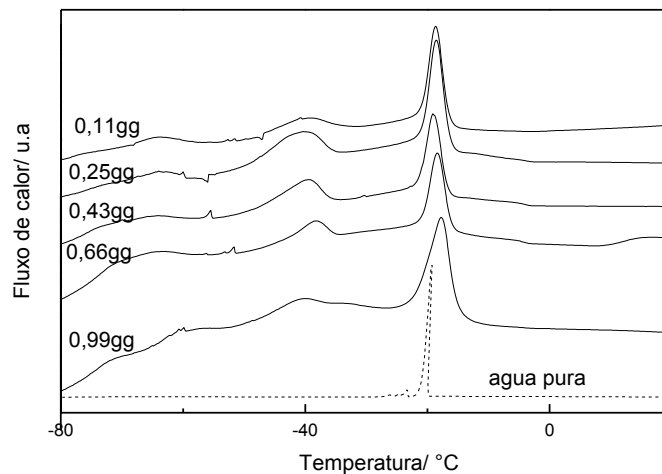
Fonte: Autor.

É possível perceber que os polímeros em todas as proporções de água avaliadas apresentaram sinal no DSC, portanto, não se observa o tipo de água definido anteriormente como não congelável. Foi observado também um pico de cristalização por volta de -20 °C, que apresenta um comportamento mais próximo da água livre em todos os polímeros, sendo mais pronunciado para $W_c = 0,99\text{gg}^{-1}$. Um pico de cristalização próximo a -40 °C também foi observado nos polímeros em todas as proporções de água, que torna-se mais largo à medida em que aumenta-se

o conteúdo de água. Essa água é caracterizada como água congelável ligada. Para $W_c = 0,43\text{gg}^{-1}$ e $0,99\text{gg}^{-1}$ observa-se um pico de cristalização largo próximo de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e um pico menor localizado por volta de $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse caso é provável que para essas composições o arranjo microestrutural dos sistemas se dividem em dois domínios aquosos localizados em ambientes diferentes. O primeiro pico, em temperatura mais baixa indica uma maior interação com as porções hidrofílicas do polímero. Essa maior interação dificulta a difusão das moléculas de água para a formação de um núcleo e portanto, esse domínio aquoso demora mais para sofrer o processo de congelamento.

No polímero OMAM-meg 1:2 (Figura 17) os sistemas em todas as proporções de água avaliadas apresentaram um pico por volta de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, bastante semelhantes à da água pura, que apresentam comportamento mais próximo de água livre. Foi possível observar também um pico largo de cristalização iniciando-se por volta de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ que é caracterizada como água congelável ligada interfacial.

Figura 17. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:2-H₂O.

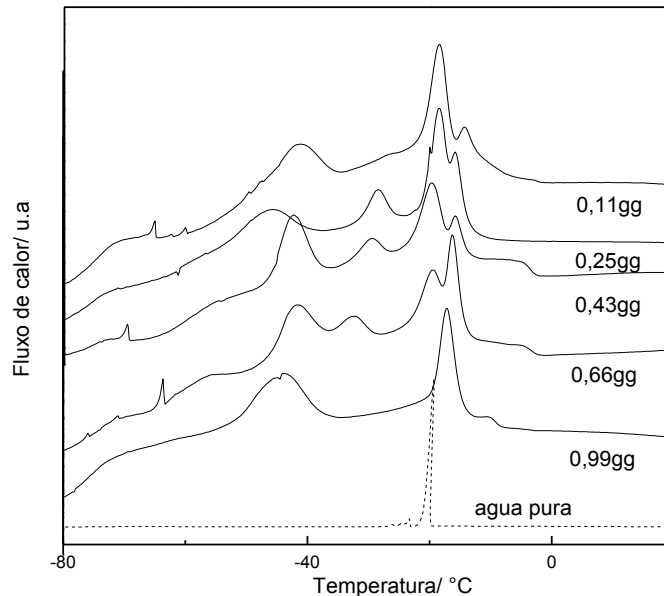


Fonte: Autor.

No caso do polímero OMAM-meg 1:3 (Figura 18) a água caracterizada como livre também apresentou sinal em todas as proporções avaliadas, se tornando mais evidente à medida em que aumentou-se o conteúdo de água dos sistemas. Esses picos apresentaram-se também coalescidos com outro pico em temperatura próxima a $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Para $W_c = 0,25\text{gg}^{-1}$, $0,43\text{gg}^{-1}$ e $0,66\text{gg}^{-1}$ foi possível observar dois picos

com característica de água ligada interfacial em temperaturas entre -55 °C e -25 °C . Para $W_c = 0,11\text{gg}^{-1}$ e $0,99\text{gg}^{-1}$ somente um pico com essa característica pode ser visualizado.

Figura 18. Curvas DSC de resfriamento para o sistema OMAM-meg 1:3- H_2O .



Fonte: Autor.

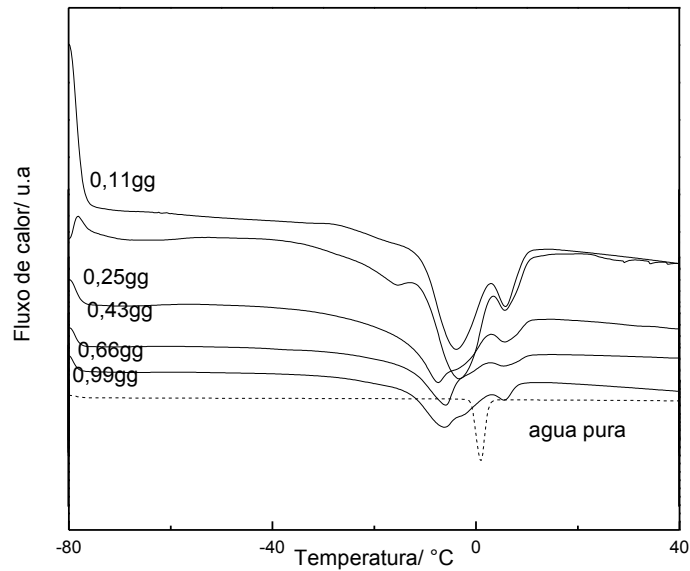
O fato da água ligada interfacial aparecer em temperaturas diferentes de acordo com o polímero em questão sugere que tipos diferentes de estruturas supramoleculares são formadas. Além disso, como o comportamento também varia com a composição, pode-se supor que dependendo do material e do conteúdo de água em questão, pode-se obter estruturas que se auto-montam de maneira particular, dependendo de como as porções hidrofóbicas e hidrofílicas se organizam.

5.5.2. Modo endotérmico

A Figura 19 apresenta as curvas acopladas de DSC para o polímero OMAM-meg 1:1. Pode-se visualizar que para todos os conteúdos de água avaliados houve sinais no DSC, evidenciando assim a inexistência de água não congelável. Em todos os sistemas avaliados observou-se um pico próximo de 0 °C , mais pronunciado em $W_c = 0,11$ e $0,25\text{gg}^{-1}$ de comportamento muito próximo de água livre. Foram

observados também picos de fusão por volta de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que parte da água presente nesses sistemas é água interfacial.

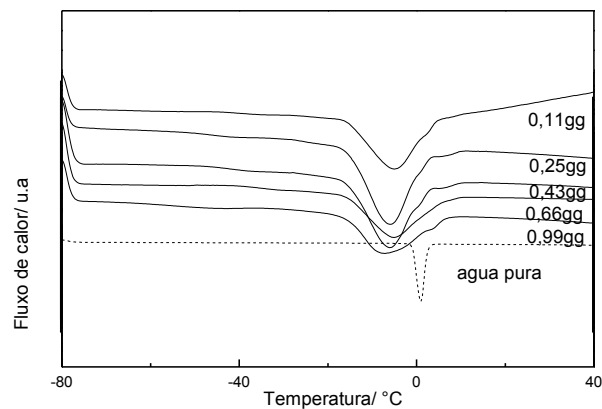
Figura 19. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:1-H₂O.



Fonte: Autor.

No caso de OMAM-meg 1:2(Figura 20) não foi observado pico de fusão relacionado à água livre em nenhuma proporção avaliada. Em todos os sistemas, observa-se somente um pico de fusão próximo a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionado à presença de água interfacial nesses sistemas.

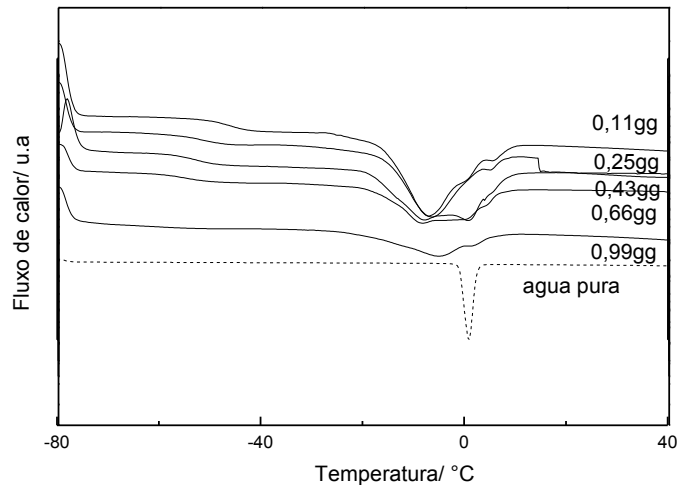
Figura 20. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:2-H₂O.



Fonte: Autor.

Para OMAM-meg 1:3 (Figura 21) foram visualizados picos de fusão pouco evidentes em todos os sistemas. No caso de $W_c = 0,16$ e $0,25 \text{ gg}^{-1}$ um pico bem mais evidente, por volta de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ foi observado, característico portanto de água interfacial. À medida que o conteúdo de água aumentou esse pico tornou-se mais alargado, estando praticamente coalescido com o pico característico de água livre.

Figura 21. Curvas DSC de aquecimento para o sistema OMAM-meg 1:3-H₂O.



Fonte: Autor.

Foram evidenciadas também as transições vítreas dos sistemas, cujos valores *onset* e *midpoint* estão relacionados na Tabela 6. Nos sistemas derivados de OMAM-meg 1:2 e OMAM-meg 1:3 foram observadas T_g em todos os sistemas abaixo de $W_c = 0,66 \text{ gg}^{-1}$. Pode ser que acima dessa proporção de água os polímeros estejam solubilizados e as interações entre suas cadeias deixem de existir. No caso de OMAM-meg 1:1 somente em $W_c = 0,11$ e $0,66 \text{ gg}^{-1}$ foram observadas essas transições de segunda ordem.

Tabela 10. Temperaturas de transição vítrea dos sistemas observados (valores *onset* e *midpoint*).

Sistema	T_g (<i>onset</i>)	T_g (<i>midpoint</i>)
OMAM-meg 1:1-H ₂ O 0,66gg ⁻¹	-42,31	-39,99
OMAM-meg 1:1-H ₂ O 0,11gg ⁻¹	-26,15	-26,15
OMAM-meg 1:2-H ₂ O 0,11gg ⁻¹	-41,00	-40,30
OMAM-meg 1:2-H ₂ O 0,25gg ⁻¹	-48,6	-44,53
OMAM-meg 1:2-H ₂ O 0,43gg ⁻¹	-43,57	-40,96
OMAM-meg 1:2-H ₂ O 0,66gg ⁻¹	-40,34	-36,62
OMAM-meg 1:3-H ₂ O 0,11gg ⁻¹	-50,76	-46,73
OMAM-meg 1:3-H ₂ O 0,25gg ⁻¹	-54,76	-49,44
OMAM-meg 1:3-H ₂ O 0,43gg ⁻¹	-55,86	-53,71
OMAM-meg 1:3-H ₂ O 0,66gg ⁻¹	-59,35	-55,4

Fonte: Autor.

A água pode atuar como plastificante em sistemas poliméricos, aumentando a mobilidade entre as cadeias e diminuindo assim a transição vítrea. Desse modo, espera-se que seja observada uma redução nas temperaturas de transição vítrea, à medida que o conteúdo de água aumenta nos sistemas, como pôde ser observado nos derivados de OMAM-meg 1:3.

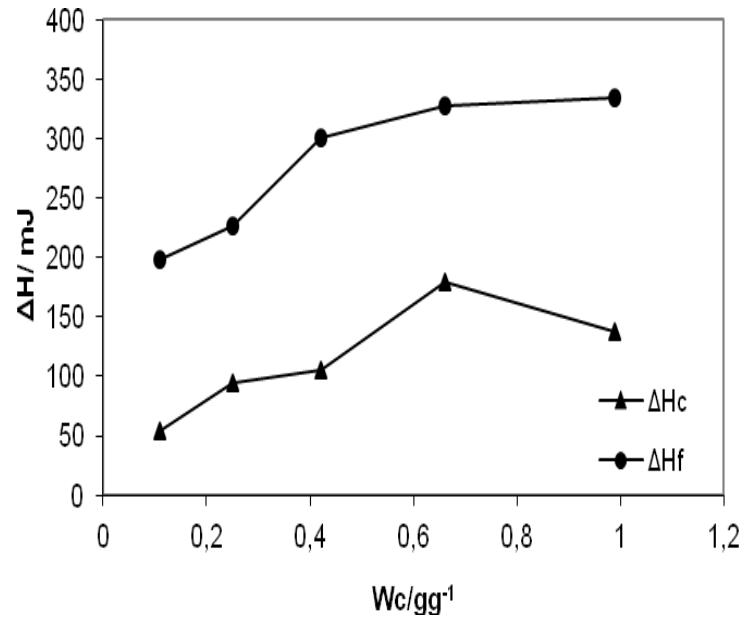
Para os outros sistemas não foi observado comportamento semelhante. Analisando-se os sistemas polímero-água entre si observa-se que não há uma tendência seguida pelas temperaturas de transição vítrea dos mesmos. Nesse caso é bastante provável que a água nesses sistemas não esteja agindo como plastificante. Ou seja, provavelmente esta faz parte do arranjo microestrutural dos polímeros.

5.5.3. Comparação entre os dados obtidos no modo exotérmico e endotérmico

Com base nos dados obtidos pelas curvas de resfriamento e aquecimento dos sistemas (Figuras 22, 23 e 24), verifica-se diferenças com relação às entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) dos eventos relacionados à água. Houve discrepância entre esses valores para cada sistema avaliado, no entanto a entalpia de fusão foi maior que a de cristalização para todos os conteúdos de água

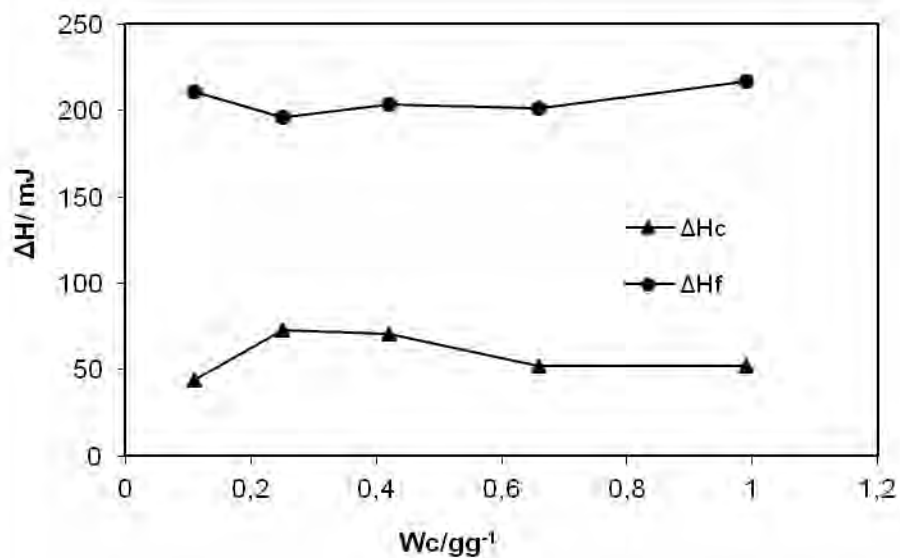
avaliados. Esse comportamento já foi verificado também por Nakamur (2004) ao avaliar sistemas polissacarídeos-água com diferentes conteúdos de água.

Figura 22. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:1-H₂O.



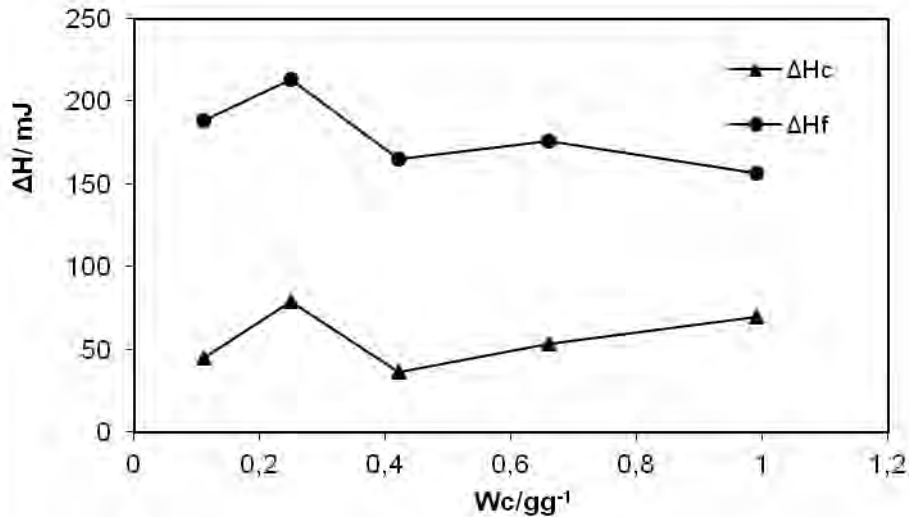
Fonte: Autor.

Figura 23. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:2-H₂O.



Fonte: Autor.

Figura 24. Relação entre entalpias de transição de fase (ΔH_c) e (ΔH_f) para vários conteúdos de água no sistema OMAM-meg 1:3- H_2O .



Fonte: Autor.

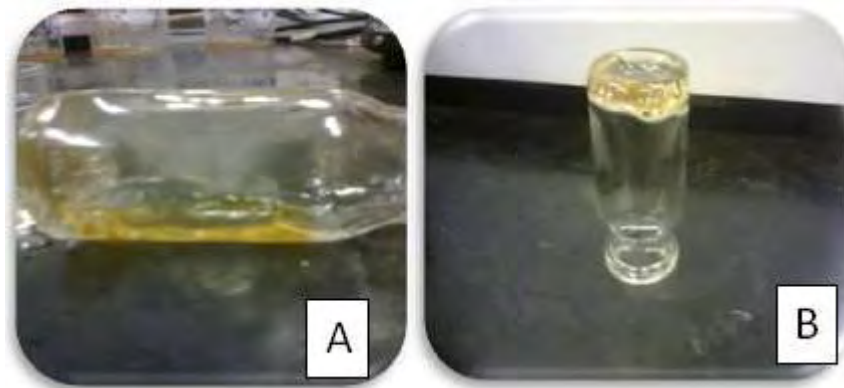
5.6. Avaliação qualitativa de estímulo-resposta dos polímeros supramoleculares e hidrogéis formados.

Foram avaliados qualitativamente a reação dos polímeros nas três proporções sintetizadas, quanto ao aquecimento. Nesse caso verificou-se que ambos os materiais que antes apresentavam uma característica de um gel, após aquecimento em chapa aquecedora adquiriram comportamento fluido, retornando ao seu aspecto inicial após resfriamento em temperatura ambiente.

Os polímeros supramoleculares, ao contrário dos convencionais combinam boas propriedades com baixas viscosidades quando fundidos e, portanto, são facilmente manipuláveis.

A Figura 25 apresenta o polímero OMAM-meg 1:2 após o aquecimento em chapa e em seguida após retornar a temperatura ambiente.

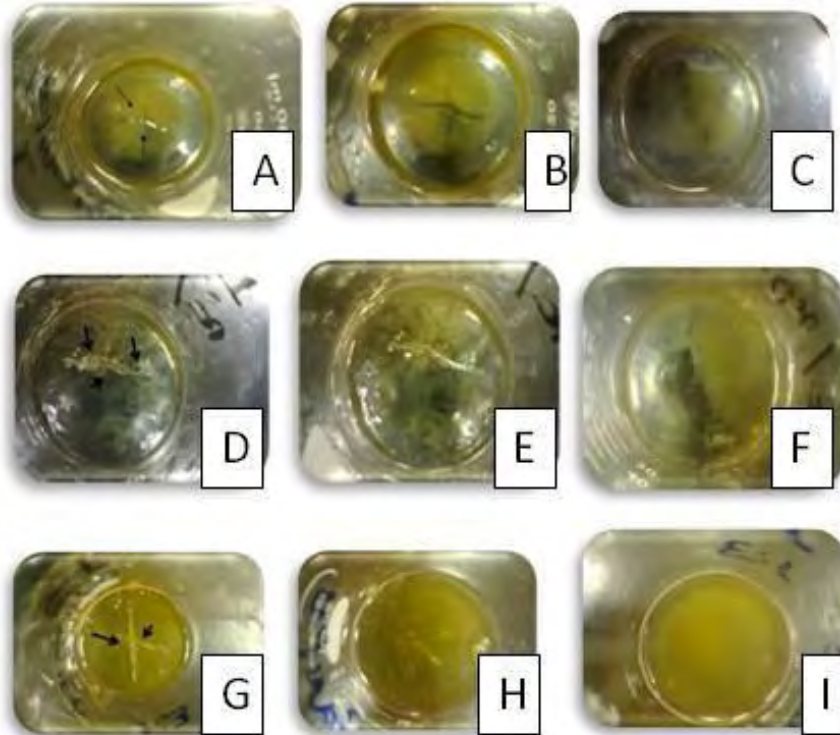
Figura 25. Polímero OMAM-meg 1:2 a) após aquecimento em chapa a 120 °C e b) após o retorno à temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Tanto os polímeros secos quanto nos sistemas polímero-água foi verificada a capacidade de autorreparação. Nesse caso, quando foi feita uma ruptura no material, estes voltaram ao seu estado original sem a necessidade de calor ou pressão, com tempo variando de acordo com a concentração de meglumina adicionada (Figura26). Comportamento semelhante foi relatado por Zhang et al (2012) quando avaliou visualmente a capacidade de reparação de um gel polimérico após dano e verificou que eles se autorrecuperavam em curto período de tempo, tempo este que variou de acordo com o tamanho da ruptura, concentração e estrutura interna dos sistemas.

Figura 26. a) polímero OMAM-meg 1:1 após ruptura b) após repouso por 2 min c) por 5 min d) polímero OMAM-meg 1:2 após ruptura e) após repouso por 5 min f) por 20 min g) polímero OMAM-meg 1:3 após ruptura h) após repouso por 20 min i) por 40 min.

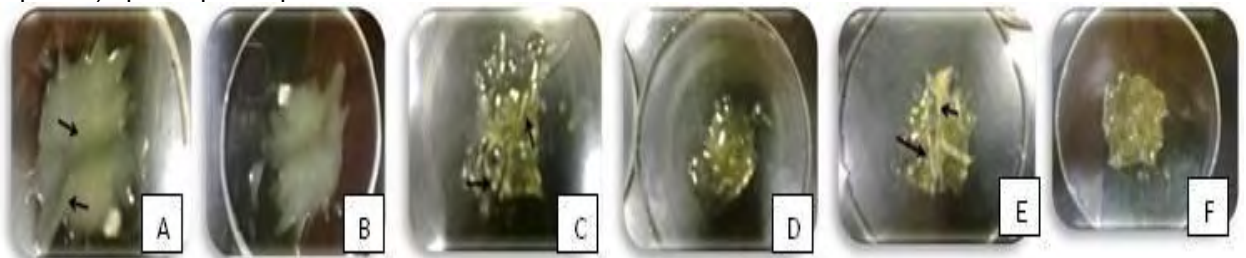


Fonte: Autor.

Pode-se observar que todos os polímeros secos possuem a propriedade de se auto-recuperar após dano em tempo crescente de acordo com a proporção de meglumina em cada sistema, sendo o maior tempo observado para OMAM-meg 1:3.

No caso dos sistemas polímero-água, foi observada característica semelhante, sendo evidenciado na Figura 27, o comportamento do sistemas OMAM-meg 1:1- H₂O, OMAM-meg 1:2- H₂O e OMAM-meg 1:3- H₂O, ambos contendo 20% de água.

Figura 27. a) sistema OMAM-meg 1:1-H₂O após ruptura b) após repouso por 1 min c) sistema OMAM-meg 1:2-H₂O após ruptura d) após repouso por 3 min e) sistema OMAM-meg 1:3-H₂O após ruptura f) após repouso por 5 min.



Fonte: Autor.

As condições de formação dos polímeros supramoleculares, bem como a concentração e o arranjo interno dos mesmos são características que modificam a estrutura final do material sintetizado e as propriedades macroscópicas do material dependerão, portanto, da finalidade a qual ele será destinado.

6. CONCLUSÃO

A técnica de sonicação para extração do óleo a partir das sementes de mamão mostrou ser uma técnica rápida, de baixo custo, comparada a tantos outros métodos de extração, além do rendimento semelhante à extração desse mesmo óleo por técnicas clássicas. A reação de maleinização mostrou ser uma maneira eficaz para obter um índice de acidez mais elevado para o óleo de mamão, mediante inserção de grupos carboxílicos, confirmados através das análises por IV. Mediante o novo índice de acidez do OM, foi calculada a quantidade de meglumina necessária para a formação de três polímeros supramoleculares diferentes, de acordo com a proporção de meglumina utilizada (quantidade estequiométrica ou em excesso), denominados OMAM-meg 1:1, OMAM-meg1:2 e OMAM-meg 1:3. A quantidade de meglumina utilizada parece exercer um importante papel no que refere à estruturação desses polímeros, já que diferentes características são observados comparando-se os três polímeros entre si.

O caráter macromolecular dos polímeros sintetizados foi evidenciado por curvas DSC, por meio das transições vítreas identificadas nessas curvas. O óleo de mamão natural apresentou estabilidade térmica maior que seu derivado maleinizado e este maior que os polímeros, sendo que o decréscimo nessa estabilidade foi maior à medida que aumentava-se a quantidade de meglumina no sistema. O óleo maleinizado também apresentou estabilidade oxidativa menor que OM, no entanto, para os polímeros essa estabilidade foi maior, sendo a maior temperatura observada para OMAM-meg 1:3. Os estudos por DSC de interação dos sistemas polímero-água sugeriram diferenças na microestrutura dos sistemas avaliados, de acordo com a composição e quantidade de água adicionada. A avaliação qualitativa do comportamento dos polímeros secos e quando em interação com a água mostraram que todos apresentaram-se responsivos à temperatura e com capacidade de auto-reparação.

As características observadas para os materiais sintetizados apresentaram comportamento característico à medida que se variava os parâmetros de concentração de meglumina e/ou conteúdo de água. Sendo assim, cada material pode ser sintetizado vislumbrando a aplicabilidade ao qual cada um pode ser destinado.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

O conhecimento do papel da meglumina na formação de polímeros supramoleculares ainda é pouco relatado na literatura. A elaboração de sistemas poliméricos envolvendo adutos de ácidos carboxílicos e meglumina iniciou com trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa. Apesar disso ainda necessita-se explorar mais o processo de formação, as condições de síntese e a potencialidade desse material, a partir de ácidos orgânicos diferentes. A utilização de óleos vegetais, principalmente como o óleo de mamão que é originado de uma matéria prima descartada é interessante do ponto de vista da sustentabilidade e permite a formação de sistemas anfifílicos de características diferenciadas conforme a estequiometria dos constituintes. Ainda assim, é interessante também avaliar a formação desses materiais com substratos de complexidade diferentes, tais como os ácidos graxos, constituintes principais dos óleos. Esses materiais com características de gel podem ser utilizados para fins tecnológicos em diferentes áreas que podem ser delineadas de acordo com as características físico-químicas do material em questão. Além disso, pode-se explorar as características desses polímeros em soluções aquosas mais diluídas, onde eles provavelmente se ordenam formando agregados micelares.

REFERÊNCIAS

- AIDA, T.; MEIJER, E. W.; STUPP, S. I. Functional supramolecular polymers. **Science**, v. 335, n. 6070, p. 813-817, Feb. 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1980-87**: standard test method for acid value of fatty acids and polymerizes fatty acids. West Conshohocken 1998. 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 2009-08**: standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, 2009. 5 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5554-95**: standard method for determination of the iodine value of fats and oils. West Conshohocken, 2011a. 3 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5558-95**: standard test method for determination of the saponification value of fats and oils. West Conshohocken, 2011b. 2 p.
- BELLICH, B. et al. Thermal behavior of water in microparticles based on alginate gel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 3, p. 871-878, Sept. 2009.
- BENEDITO, J. et al. Ultrasonic assessment oil quality during frying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4531-4536, July 2002.
- BINDER, W. H. **Hydrogen bonded polymers**. Berlin: Springer, 2007. 206 p.
- BOSTON SCIENTIFIC SCIMED INC (United States). B. Eling; C. I. Lindsay. **Supramolecular polymer forming polymer**. US 0087755, 23 May 2003, 6 May 2004.
- BREITBACH, M.; BARTHEN, D.; SCHIMIDT-TRAUB, H. Effect of ultrasound on adsorption and desorption process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 22, p. 5635-5646, Oct. 2003.
- BRUNSVELD, L. et al. Supramolecular polymers. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 12, p. 4071-4099, Dec. 2001.
- CAO, X. J.; SUN, C. R.; PAN, Y. J. The complex of flunixin and meglumine. **Acta Crystallographica**, v. 59, n. 10, p. 1471-1473, Oct. 2003.
- CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; RIBEIRO, C. A. Rational approximations of the Arrhenius integral using Jacobi fractions and gaussian quadrature. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 769-775, Mar. 2009.

CASSIMIRO, D. L. et al. Kinetic parameters for thermal decomposition of supramolecular polymers derived from flunixin-meglumine adducts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 2, p. 405-410, Aug. 2011.

CASSIMIRO, D. L. et al. Structural aspects, thermal behavior, and stability of self-assembled supramolecular polymer derived from flunixin meglumine supramolecular adducts. **Thermochimica Acta**, v. 529, p. 59-67, Feb. 2012.

CASTRO, H. F. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, jan./fev. 2004.

CHIAVARO, E. et al. A differential scanning calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil. **Food Chemistry**, v. 110, n. 1, p. 248-256, Sept. 2008.

CIFERRI, A. (Ed.). **Supramolecular polymers**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 762 p.

CORDIER, P. et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. **Nature**, v. 451, n. 7181, p. 977-980, Feb. 2008.

CRAVOTTO, G. et al. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 2, p. 898-902, July 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Documentos 171**: tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina, 2001. 40 p.

FAROONGSARNG, D.; SUKONRAT, P. Thermal behavior of water in the selected starch- and cellulose-based polymeric hydrogels. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 352, n. 1/2, p. 152-158, Mar. 2008.

FOLCH, J. et al. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 226, n. 1, p. 497-509, May 1957.

FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos**. 2007. 227 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Arrhenius parameters and compensation behavior in solid-state decompositions. **Thermochimica Acta**, v. 300, n. 1/2, p. 107-115, 1997.

GARTI, N. (Ed.). **Thermal behavior of dispersed systems**. New York: Marcel Dekker, 2001. 520 p.

GHOURI, S. et al. Use of maleated castor oil as a biomodifier in unsaturated polyester resin/ fly ash composites. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 893-899, July 2011.

GREEF, T. F. A.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymers. **Nature**, v. 453, p. 171-173, May 2008.

GREEF, T. F. A. et al. Supramolecular polymerization. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5687-5754, Nov. 2009.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. New York: CRC Press, 2007. 808 p.

HARADA, A. (Ed.). **Supramolecular polymer chemistry**. Berlin: Wiley-VCH, 2012. 372 p.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475-476, July 1973.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica Acta**, v. 308, n. 1/2, p. 3-22, Jan. 1998.

INSTITUTE OF FOOD AND AGRICULTURAL SCIENCES. **FE913**: an overview of global papaya production, trade and consumption. Gainesville, 2012. 7 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS. **Frutas frescas**: produção. Disponível em: < http://www.ibraf.org.br/estatisticas/est_frutas.asp>. Acesso em: 18 dez. 2012.

ISP Investments Inc. (United States). Bertz, S. H. et al. **High putiry adduct of castor oil and maleic anhydride**. US 006225485B1, 29 June 2009, 01 May 2001.

IXTAINA, V. Y. et al. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. 2, p. 166-174, Mar. 2011.

JADHAV, D. et al. Extraction of vanillin from vanilla pods: a comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 4, p. 421-426, Aug. 2009.

KAMOGAWA, K. et al. Preparation of oleic acid/water emulsions in surfactant-free condition by sequential processing using midsonic-megasonic waves. **Langmuir**, v. 20, n. 6, p. 2043-2047, Feb. 2004.

KOTTI, F. et al. Chemical and thermal characterization of Tunisian extra virgin olive oil from Chetoui and Chemlali cultivars and different geographical origin. **European Food Research and Technology**, v. 228, n. 3, p. 735-742, Mar. 2009.

LANÇAS, F. M. Extração com fluido supercrítico: quo vadis? **Revista Analytica**, v. 2, n. 1, p. 30-37, nov. 2002.

LEHN, J. Toward self-organization and complex matter. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2400-2403, Mar. 2002.

LI, T. et al. Ultrasound-assisted extraction and profile characteristics of seed oil from *Isatis indigotica* Fort. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 98-104, Jan. 2012.

LIPÍDIOS: hidrogenação, interesterificação e fracionamento. **Aditivos e Ingredientes**, n. 56, p. 41-50, maio/jun. 2008.

LIU, Y.; WANG, Z.; ZHANG, X. Characterization of supramolecular polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 18, p. 5922-5932, June 2012.

L'OREAL S. A (United States). N. Mougín; A. Livoreil; J. Mondet. **Cosmetic composition forming after a supramolecular polymer**. US 0161394, 05 Dec. 2003, 19 Aug. 2004.

LONG, J. et al. Ultrasound-assisted extraction of flaxseed oil using immobilized enzymes. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 9991-9926, Nov. 2011.

MALACRIDA, C. R.; KIMURA, M.; JORGE, N. Characterization of a high oleic oil extracted from papaya (*Carica papaya* L.) seeds. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 4, p. 929-934, out./dez. 2011.

MARFO, E. K.; OKE, O. L.; AFOLABI, O. A. Chemical composition of papaya (*Carica papaya*) seeds. **Food Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 259-266, Apr. 1986.

MOLERO GOMEZ, A.; PEREYRA LÓPEZ, C.; MARTINEZ DE LA OSSA, E. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. **The Chemical Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 227-231, Mar. 1996.

MOLINS, C. et al. Determination of linuron and related compounds in soil by microwave-assisted solvent extraction and reverse-phase liquid chromatography with UV detection. **Journal of Chromatography A**, v. 869, p. 487-496, Feb. 2000.

NAKAMUR, K. DSC studies on bound water in carboxymethylcellulose-polylysine complexes. **Thermochimica Acta**, v. 146, n. 1/2, p. 135-140, June 2004.

NELSON, D. L.; COX, M. **Lehninger: princípios de bioquímica**. 3.ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 1009 p.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/ TBHP. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 818-821, jul./ago. 2008.

PALEOS, C. M.; TSIOURVAS, D. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 28, n. 8, p. 1127-1161, Nov. 2000.

PIANOVSKI, A. R. et al. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 249-259, abr./jun. 2008.

PUANGSRI, T.; ABDULKARIM, S. M.; GHAZALI, H. M. Properties of Carica papaya L. (papaya) seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods. **Journal of Food Lipids**, v. 12, n. 1, p. 62-76, Mar. 2005.

QUINETE, S. N. **Extração de poluentes organoclorados persistentes em fragmentos da mata Atlântica**. 2005. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

ROCHA, R. H. C. et al. Qualidade do mamão “Formosa” submetido a diferentes temperaturas de refrigeração. **Revista Caatinga**, v. 20, n. 1, p. 75-80, jan./mar. 2007.

ROCHA, T. L. A. C. **Influência da modificação química de polidienos sobre suas propriedades finais**. 2003. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, abr./jun. 2001.

SALIMON, J.; SALIH, N. Oleic acid diesters: synthesis, characterization and low temperature properties. **European Journal of Scientific Research**, v. 32, n. 2, p. 216-222, June 2009.

SANAGI, M. M. et al. A determination of carotene, tocopherols, tocotrienols in residue oil from palm pressed fiber using pressurized liquid extraction normal phase liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1/2, p. 71-76, May 2005.

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 7, p. 2255-2265, Apr. 2001.

SERRANO, L. A. L.; CATTANEO, L. F. O cultivo do mamoeiro no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 3, p. 657-659, set. 2010.

SHARMIN, E.; ASHRAF, S. M.; AHMAD, S. Epoxidation, hydroxylation, acrylation and urethanation of Linum usitatissimum seed oil and its derivatives. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 2, p. 134-146, Feb. 2007.

SIJBESMA, R. P. et al. Reversible polymers formed self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. **Science**, v. 278, n. 5343, p. 1601-1604, Nov. 1997.

- SILVA, M. C. A.; TARSITANO, M. A. A.; CORRÊA, L. S. Análise do custo de produção e lucratividade do mamão formosa cultivado no município de Santa Fé do Sul (SP). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 40-43, abr. 2004.
- STEFANOIU, F. et al. Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products. **European Journal of Lipid Science**, v. 110, n. 5, p. 441-447, May 2008.
- SUN, Y.; LIU, Z.; WANG, J. Ultrasound-assisted extraction of five isoflavones from *Iris tectorum Maxim.* **Separation and Purification Technology**, v. 78, n. 1, p. 49-51, Mar. 2011.
- TAN, C. P.; CHE MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 2, p. 143-155, Feb. 2000.
- TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 17-23, abr. 2004.
- TELANG, C.; MUJUMDAR, S.; MATHEW, M. Improved physical stability of amorphous state through acid base interactions. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 98, n. 6, p. 2149-2159, June 2009.
- TERIGAR, B. G. et al. Soybean and Rice bran oil extraction in a continuous microwave system: from laboratory – to pilot – scale. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 2, p. 208-217, May 2011.
- THERAPICON SRL (Italy). P. A. Veronesi. **Water soluble salts of an NSAID with meglumine/glucamin.** US 4748174, 5 Jan. 1987, 31 May 1988.
- TORRES, M. G. **Caracterização e estudo do comportamento térmico do óleo extraído da semente de mamão formosa (*Carica papaya L.*)**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- VYAZOVKIN, S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, n. 2, p. 95-101, Feb. 1996.
- VYAZOVKIN, S. V.; LESNIKOVICH, A. I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves. **Thermochimica Acta**, v. 165, n. 2, p. 273-280, Aug. 1990.
- XEROX CORPORATION (United States). H. B. Goodbrand. et al. **Phase change ink composition.** US 0105185, 07 Sept. 2001, 5 June 2003.
- ZHANG, M. Self-healing supramolecular gels formed by crown ether based host-guest interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 28 p. 7011-7015, 2012.