



ISSN: 2447-5580

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE POLIOL VEGETAL A PARTIR DA ESPÉCIE *CRAMBE ABYSSINICA* STUDY OF OBTAINING VEGETABLE POLYOL FROM THE SPECIES *CRAMBE ABYSSINICA*

**Bárbara Zon Nascimento¹; Kárita Fernanda Fontes Lima²; Vivian Chagas da Silveira³;
Christiane Mapheu Nogueira⁴; Ana Paula Oliveira Costa⁵**

- 1 Graduada em Engenharia Química. UFES, 2015. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. barbarazon@hotmail.com
- 2 Mestranda em Energia. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. E-mail. karitafontes@hotmail.com
- 3 Doutora em Química. USP, 2009. Professora Adjunta do Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES/UFES. São Mateus, ES. vivian.silveira@ufes.br
- 4 Doutora em Ciências. UFSCar, 2005. Professora Adjunta do Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES/UFES. São Mateus, ES. christiane.nogueira@ufes.br
- 5 Doutora em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2011. Professora Adjunta no Centro Universitário Norte do Espírito Santo. São Mateus, ES. E-mail.ana.o.costa@ufes.br

Recebido em: 24/05/2017 - Aprovado em: 29/05/2017 - Disponibilizado em: 20/06/2017

RESUMO: Os óleos vegetais são substratos interessantes e atrativos por serem matérias-primas renováveis e baratas. O crescente número de publicações sobre a utilização de óleos vegetais modificados para gerar novos produtos mostra sua importância e justifica o empenho de esforços no desenvolvimento de novas tecnologias. Entre estas pode-se citar a utilização de pólios vegetais usados na síntese de poliuretanas. Neste trabalho o óleo de Crambe (*Crambe abyssinica*) foi hidroxilado utilizando um sistema a base de ácido perfórmico "in situ" e peróxido de hidrogênio, onde foram avaliados os principais parâmetros reacionais, tais como: tempo, temperatura e agitação. A melhor condição reacional foi alcançada com o sistema usando o ácido fórmico, na proporção molar de 1,0: 3,0: 1,5 (o:a:p), por 6 horas, a 85 °C, sob agitação mecânica, obtendo-se assim o maior grau de hidroxilação com o valor do índice de hidroxila de 40,55 mg de KOH/g de óleo. Dessa forma, foi possível obter um polioliol de origem vegetal a partir da modificação química do óleo de Crambe, obtendo-se assim um produto de maior valor agregado.

PALAVRAS-CHAVE: Polioliol vegetal, *Crambe abyssinica*, hidroxilação.

ABSTRACT: Vegetable oils are interesting and attractive substrates for being renewable and cheap raw materials. The growing number of publications about the use of vegetable oils modified to generate new products shows its importance and justifies the commitment of efforts to develop new technologies. Among these could be mentioned the use of vegetable polyols used in the synthesis of polyurethanes. In this work, the oil Crambe (*Crambe abyssinica*) was hydroxylated using a system based performic acid "in situ" and hydrogen peroxide were evaluated in the main reaction parameters, such as time, temperature and agitation. The best reaction condition was achieved with the system using formic acid, with a ratio of 1,0: 3,0: 1,5 (o:a:p), for 6 hours, at 85 °C, under mechanical agitation, obtaining the highest degree of hydroxylation with the hydroxyl value of 40,55 mg KOH/g oil. Thus, it was possible to obtain a source vegetable polyol from chemical modification of Crambe oil, obtaining, in this way, a higher- value product.

KEYWORDS: Vegetable polyol, *Crambe abyssinica*, hydroxylation.

1 INTRODUÇÃO

Existe uma grande tendência mundial ao desenvolvimento sustentável baseado nos pilares: ambiental, social e econômico. A biomassa apresenta-se como uma matéria-prima viável para aplicação desse conceito no aprimoramento de novas tecnologias.

A biomassa tem atraído muita atenção por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. Nesse contexto, a oleoquímica é definida como um segmento da tecnologia industrial que abrange produtos e processos que se utilizam de matérias graxas, como óleos vegetais, graxas animais, ceras etc.

A oleoquímica quando direcionada para fins que não sejam alimentícios é uma das principais bases da química verde. A aplicação industrial da oleoquímica traz consigo a proposta de sustentabilidade, onde a busca por produtos que venham substituir os derivados de petróleo na produção de lubrificantes, materiais poliméricos, resinas, ceras, é a principal vertente desta linha de pesquisa.

Dessa forma, os óleos vegetais têm sido objeto de estudo de pesquisadores no mundo todo. Tal matéria-prima é constituída predominantemente por triglicerídeos, que são produtos da condensação entre o glicerol e ácidos graxos insaturados (CLEMENTE *et al.*, 2014).

O Brasil apresenta uma grande diversidade de matérias-primas de origem vegetal devido a sua vasta extensão territorial, sendo que a principal matéria-prima para produção de óleo é a soja, com teor de óleo em torno de 20% (VENCATO *et al.*, 2010).

Os maiores produtores mundiais de óleo de soja são os Estados Unidos, o Brasil e a Argentina. Dentre estes, o Brasil apresenta a maior capacidade de multiplicar a atual produção, tanto pelo aumento da produtividade, quanto pelo potencial de expansão da área cultivada. Até 2020, a produção brasileira deverá ultrapassar a barreira dos 100 milhões de toneladas de soja, podendo assumir a liderança mundial na produção do grão (VENCATO *et al.*, 2010).

O óleo de soja tem sido estudado para aplicação no campo de materiais poliméricos, dentre eles podemos citar as poliuretanas (PU's) que são uma classe de polímeros obtidos a partir da reação entre um isocianato e um polioliol.

A aplicação de poliuretanas nas indústrias não é algo novo, sua contribuição no mercado global é de aproximadamente 53% entre os materiais poliméricos. Estes materiais apresentam grande versatilidade de propriedades e aplicações, devido à dependência do tipo de polioliol e do isocianato, das proporções estequiométricas, dos aditivos e do procedimento de preparação (MOSIEWICKI *et al.*, 2013).

Podendo ser utilizadas na indústria automotiva, calçadista, construção civil, entre outros. (PAUZI *et al.*, 2014).

CHEN *et al.* (2014) estudaram o efeito do número de hidroxilas dos polióis nas propriedades térmicas e mecânicas das poliuretanas sintetizadas a partir da reação de epoxidação do óleo de soja com um método livre de solvente e utilizando o DBU como catalisador. Verificou-se que o aumento do número de hidroxilas dos polióis, acarretou aumento na densidade de reticulação, na temperatura vítrea de transição, na resistência a tração e no módulo de

Young, e um decréscimo no alongamento e na tenacidade.

Os polióis utilizados para a síntese das poliuretanas são tradicionalmente obtidos de derivados petroquímicos. Porém, uma nova classe de polióis obtidos a partir da modificação química de óleos vegetais tem sido extensamente estudada como substituinte aos derivados petroquímicos.

Os métodos mais estudados para a síntese de polióis à base de óleo são a hidroxilação das ligações duplas carbono-carbono (presentes nos segmentos de ácidos graxos dos óleos), a alcoólise para se obter mono e diglicéridos (MOSIEWICKI *et al.*, 2013) e a reação de epoxidação, seguida da abertura do anel epóxi de óleos vegetais (CHEN *et al.*, 2014).

Nesse sentido, há uma busca por novas oleaginosas que produzam óleos não comestíveis. Culturas pouco conhecidas no Brasil, como o Crambe (*Crambe abyssinica*) e o pinhão-manso (*Jatropha* para a produção de óleo, como o nabo-forageiro (*Raphanus sativus*), despontam como alternativas interessantes (JASPER *et al.*, 2010).

O *Crambe Abyssinica* é uma planta originária da Etiópia, pouco explorada no Brasil, com ciclo anual da família *Brassicaceae*. Apresenta como principal característica a elevada concentração de óleo que fica em torno de 36 a 38% e proteína, além do grande potencial de cultivo na região Centro-Oeste. Considerada uma espécie altamente tolerante à seca, necessitando de um solo eutrófico, com alta concentração de nutrientes (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

O crambe é uma cultura com grande potencial para produção de óleo. As pesquisas realizadas pela Fundação do Mato Grosso do Sul (2007), em Maracajú/MS, apontaram para uma produção do crambe entre 1000 e 1500 quilos por hectare. Pode-

se citar como características vantajosas da cultura: Possibilidade de rotação de cultura com outras oleaginosas já cultivadas no país, elevada precocidade, além do tempo de cultivo da planta, que floresce aos 35 dias e pode ser colhida entre 85 - 90 dias, dependendo da maturação (JASPER *et al.*, 2010).

O óleo extraído da semente do crambe possui 60%, de ácido erúico o que faz com que não seja usado no setor alimentício. Nos estudos realizados por NIESCHLAG e WOLFF (1971) verificou-se que óleos vegetais ricos em ácido erúico, como o óleo de crambe, têm propriedades desejáveis para uma variedade de aplicações. O óleo de crambe pode ser utilizado como lubrificante em fundição de aço contínua, em lubrificantes formulados e na fabricação de aditivos de borracha.

Tanto o óleo hidrogenado, como os ésteres de cera derivados do óleo de crambe, têm propriedades comparáveis às ceras comerciais. Derivados de nitrogênio podem ser preparados por ácido erúico ou por uma mistura de ácidos graxos do óleo. Esses derivados possuem aplicabilidade, como por exemplo, amidas dissustituídas são plastificantes eficazes e a erucamida é um excelente agente de deslizamento e antibloqueio para filmes plásticos (NIESCHLAG; WOLFF, 1971).

DUMONT e NARINE (2010) estudaram o desenvolvimento de poliuretanas de alta densidade utilizando um poliol benzênico obtido a partir do isômero triol do ácido erúico. Os monômeros de triol foram reticulados com diisocianato de 4,4-difenilmetano formando as espumas de poliuretano. O efeito do anel benzeno na estrutura do poliol foi comparado com espumas de alta densidade obtidas com polióis alifáticos originários de óleo de canola. Verificou-se que a adição de uma estrutura aromática no poliol não melhorou as propriedades

mecânicas quando comparadas as matrizes de espuma de polióis lineares.

No trabalho realizado por BRUUN e MATCHETT (1963) sobre a utilização do óleo de crambe, verificou-se que o ácido erúcido presente, pode ser utilizado na reação de ozonólise para síntese dos ácidos brassídico e pergalônico. Ambos são intermediários reativos utilizados na área de plastificantes, resinas alquídicas, estabilizadores vinílicos, lubrificantes (BRUUN MATCHETT, 1963).

RAGHAVACHAR *et al.* (1999) estudaram a epoxidação do óleo de crambe para ser usado em formulações de borrachas, na reação com o ácido *m*-cloroperoxibenzóico. Foram medidas a temperatura de transição vítrea, as propriedades mecânicas e a tenacidade à fratura da amostra termofixa com óleo de crambe epoxidado. Os valores de tenacidade à fratura aumentaram aproximadamente 100 % por ambos percentuais de 5 e 10 % de óleo de crambe epoxidado e a temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas não foram afetadas significativamente.

DE MORAIS *et al.* (2012) estudaram a caracterização das propriedades físico-químicas do óleo de crambe para a produção de biodiesel utilizando métodos oficiais da *American Oil Chemists Society*. Foi observado que o valor determinado para o índice de acidez foi de 2,70 mg KOH/g, o índice de peróxido de 9,53 meq/kg, o de saponificação de 141,0 mg KOH/g e o índice de iodo de 81,0 g I₂/100g. Tais valores apresentados permitiram a conclusão de que essa matéria-prima se encontrava dentro dos limites estabelecidos para produção do biocombustível de acordo com os parâmetros estipulados pela legislação vigente (ANVISA, 2009).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar um poliol a partir do óleo de crambe, utilizando a reação de

hidroxilação de um óleo vegetal com o sistema perácido (ácido fórmico e peróxido de hidrogênio), em condições reacionais previamente estabelecidas na literatura. (MONTEAVARO *et al.*, 2005).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO

O óleo de Crambe doado pela Fundação MS foi caracterizado pelos índices de acidez (IA) (AOCS Cd 3d-63), iodo (II) (AOCS Cd 1-25), peróxido (IP) (AOCS Cd 8-53) e saponificação (IS) (AOCS Cd-91).

O poliol foi caracterizado pelo índice de hidroxila (IOH) (AOCS Cd 13 a 60). O óleo e o poliol foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram feitos filmes usando KBr. No equipamento modelo AgilentCary 630 FTIR Spectrometer, com 200 scan.

2.2 REAÇÃO DE HIDROXILAÇÃO E TRATAMENTO

Foram testados sistemas contendo óleo/ácido/peróxido em diferentes temperaturas, proporção molar, tempo de reação e agitação.

O óleo foi pesado em seguida o ácido foi adicionado lentamente ao sistema sob forte agitação, em seguida foi adicionado peróxido de hidrogênio a 30 % (H₂O₂) e o sistema foi aquecido em banho termostaticado.

Ao final da reação o poliol foi neutralizado onde foram feitas lavagens alternadas com soluções de Na₂CO₃ 10% e de NaCl 30 % (p/p). Foram adicionados agentes secantes por 24 horas, após a filtração o solvente foi evaporado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados referentes à caracterização do óleo de Crambe determinados experimentalmente são mostrados na Tabela 1.

Pode-se observar na Tabela 1 que o óleo de crambe utilizado apresentou propriedades físico-químicas próximas aos valores encontrados na literatura. Sendo que foi observado um maior índice de acidez, refletindo os ácidos graxos livres no óleo, sendo importante na avaliação do estado de conservação do óleo; o índice de iodo estava dentro da média da literatura refletindo o grau de insaturação; um menor índice de peróxido refletindo estado de conservação do óleo em relação a oxidação; e um menor índice de saponificação refletindo a massa molecular do ácido graxo.

Tabela 1- Resultados das análises titulométricas experimentais e valores referenciados na literatura.

Análises titulométricas	Experimental	Literatura
IA (mg de KOH / g de óleo)	3,81	3,64
II (g de I ₂ / 100g de óleo)	91,68	90,79 – 93,67
IP (meq de O ₂ / kg de óleo)	1,96	2,13
IS (mg de KOH / g de óleo)	138,95	141,0

Fonte: Adaptado de JASPER *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2010; DE MORAIS *et al.*, 2012.

3.1 SISTEMAS REACIONAIS UTILIZADOS NA REAÇÃO DE HIDROXILAÇÃO DO ÓLEO DE CRAMBE

A Tabela 2 apresenta os sistemas reacionais testados para obtenção do polioliol, fazendo referência aos reagentes, proporção molar, temperatura, tempo de reação e a agitação.

Tabela 2- Sistemas reacionais estudados.

Tempo (h)
3
3
3
3
3
4
6
6

Reações	Reagentes	Proporção molar	Agitação	Temperatura (°C)
R1	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 1,5: 1,5	Mecânica	65
R2	Óleo:CH ₃ COOH:H ₂ O ₂	1,0: 1,5: 3,0	Magnética	65
R3	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 1,5: 3,0	Mecânica	85
R4	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 1,5: 3,0	Mecânica	85
R5	Óleo:CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄	1,0: 3,0: 1,5	Mecânica	85
R6	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 3,0: 1,5	Mecânica	85
R7	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 3,0: 1,5	Mecânica	85
R8	Óleo:CH ₂ O ₂ :H ₂ O ₂	1,0: 3,0: 1,5	Magnética	85

Para a quantificação dos grupos hidroxilas foram feitas análises do IOH. As reações que apresentaram banda dos grupos hidroxila no FTIR são apresentadas na Figura 1.

Na Figura 1 é mostrado o espectro de FTIR do óleo e dos produtos, verificou-se a presença de grupos hidroxilas nas reações R₆, R₇ e R₈, onde foi possível visualizar uma banda alargada na região de 3500 cm⁻¹ característica de grupos hidroxilas. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de CHEN *et al.*, (2014) em que foram estudados polióis e poliuretanas preparados a partir de óleo de soja epoxidado, e no espectro de FTIR foi observada uma

banda larga na região de 3600 a 3200 cm^{-1} e esta foi atribuída à característica de estiramento do grupo hidroxila presente nos polióis.

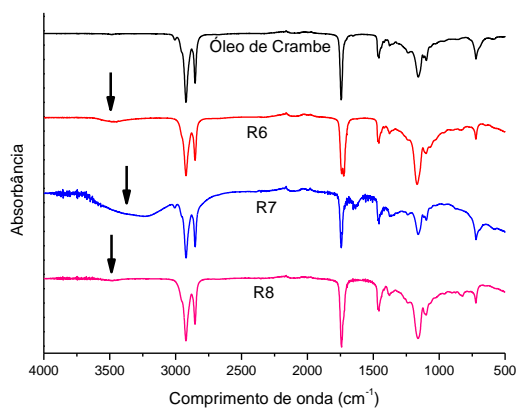


Figura 1 - Comparação entre espectro de FTIR do óleo e dos produtos das reações R6, R7 e R8.

A seguir é mostrado na Tabela 3 os valores determinados experimentalmente referentes ao IOH.

Tabela 3- Índice de hidroxila experimental.

Reação	IOH (mg de KOH / g de óleo)
R ₆	26,39
R ₇	40,55
R ₈	21,64

Foi possível observar que o sistema reacional que proporcionou o maior grau de hidroxilação foi o R₇, em que foi utilizada a proporção molar 1,0:3,0:1,5 (óleo:ácido:peróxido), no tempo de 6 horas, na temperatura de 85 °C e agitação mecânica, porém deve-se salientar que os valores são inferiores quando comparados com outras espécies oleaginosas, provavelmente devido ao baixo teor de ligações duplas presentes no óleo de crambe.

Foi necessário utilizar excesso de ácido para que ocorresse a abertura do anel oxirânico, presente no mecanismo da reação, e consequentemente a formação do poliol. Pela análise dos ácidos usados nas reações, tem-se que a constante de ionização (K_a) do ácido acético é $1,7 \times 10^{-5}$ e a do ácido fórmico

é $1,8 \times 10^{-4}$. Portanto, a reação é mais favorecida com o ácido fórmico que é mais forte, para mesmas proporções molares de ácido.

O sistema perácido fornece um poliol sem ligações duplas remanescentes, o que leva a uma maior estabilidade do produto. Tais ligações C=C remanescentes se apresentam na região entre 1667-1640 cm^{-1} no espectro do infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Porém, pode-se verificar nos espectros mostrados na Figura 1, que foi possível sintetizar polióis sem ligações duplas remanescentes, sendo esse um resultado positivo em relação à estabilidade.

A seguir são mostradas as imagens das análises titulométricas referentes ao índice de iodo (Figura 2), e índice de peróxido (Figura 3).

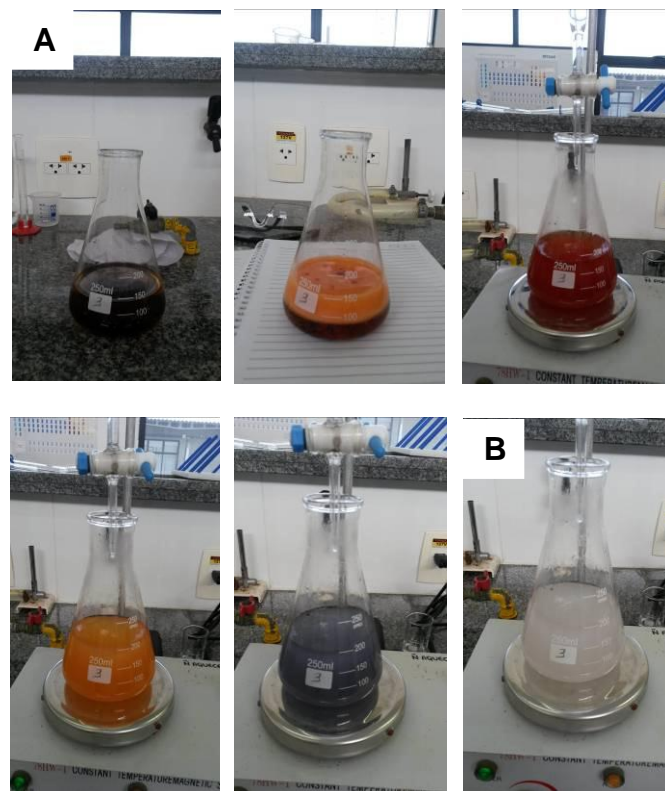


Figura 2- Acompanhamento da reação de titulação do índice de iodo (A: Início e B: Ponto final).

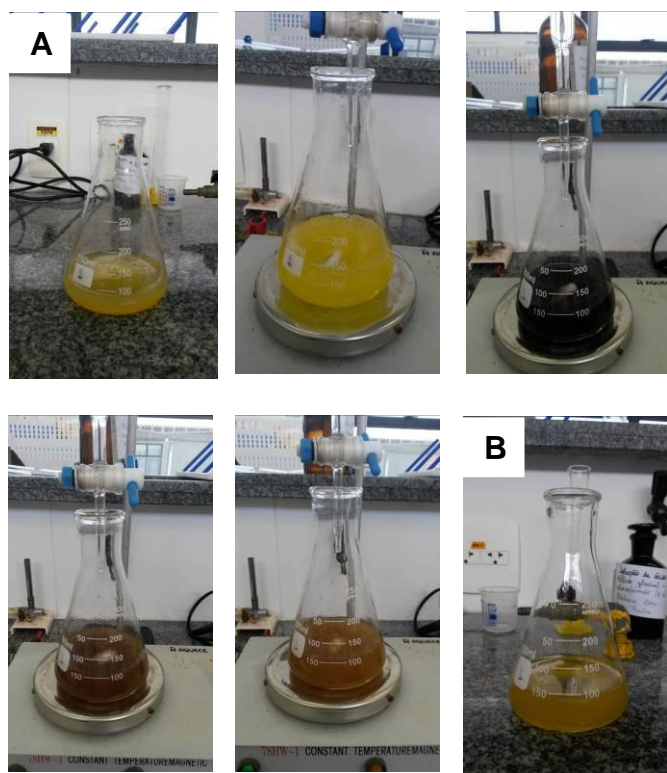


Figura 3- Acompanhamento da titulação do índice de peróxido (A: Início e B: Ponto final).

Na Figura 4 são mostradas as imagens do acompanhamento da titulação do índice de saponificação.

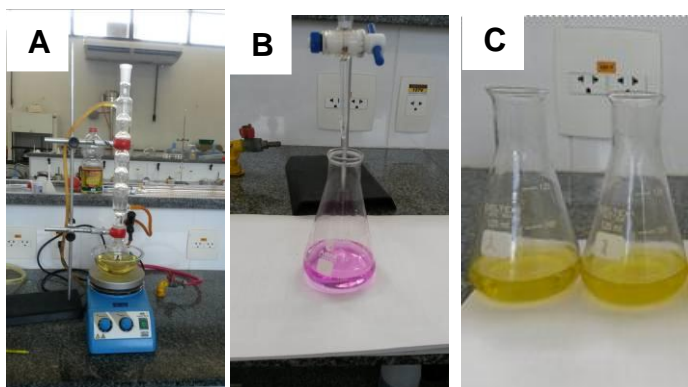


Figura 4- Acompanhamento da titulação do índice de saponificação (A preparo da amostra: B Início titulação e C: Ponto final).

Na Figura 5 são mostradas as imagens da reação de hidroxilação do óleo de Crambe utilizando sistemas de agitação mecânica e magnética.

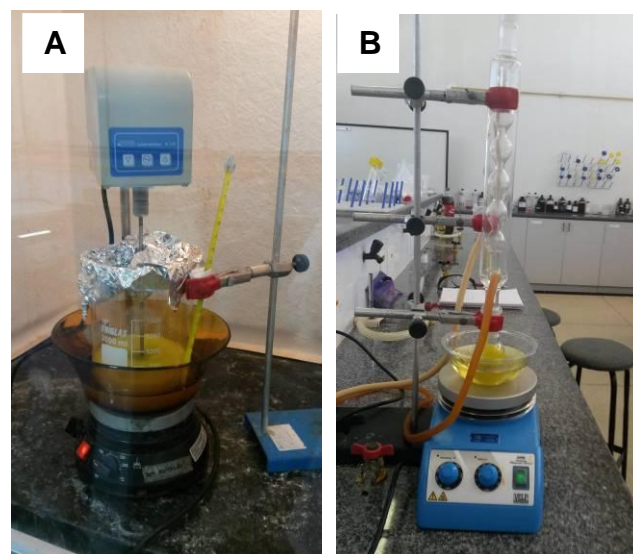


Figura 5- Reação de hidroxilação do óleo de Crambe (A: Agitação mecânica e B: Agitação magnética).

4 CONCLUSÃO

As análises físico-químicas realizadas nos permitiram concluir que o óleo de Crambe estava em condições para o uso, pois os valores determinados experimentalmente estavam dentro dos limites aceitáveis e nenhum valor discrepante foi determinado.

Os sistemas reacionais testados, utilizando os ácidos acético e ácido fórmico, permitiram concluir que o ácido fórmico forneceu um sistema reacional melhor quando comparado aos sistemas com ácido acético, pois houve um maior grau de hidroxilação.

A melhor condição reacional foi alcançada com a proporção molar 1,0: 3,0: 1,5, por 6 horas, a 85 °C e sob agitação mecânica (R₇) com valor de OH de 40,55 mg de KOH/g de óleo.

Os espectros de FTIR dos produtos das reações de hidroxilação permitiram a identificação de bandas características de grupos hidroxilas.

Sendo assim, pode-se concluir que foi possível sintetizar um poliál vegetal obtido a partir da reação

de hidroxilação do óleo de crambe. O produto apresentou teor de grupos hidroxilas de 40,55 mg de KOH/g de óleo e este material poderia ser testado para a síntese de polímeros, tais como as poliuretanas flexíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação MS pelo óleo de Crambe gentilmente doado e pelo auxílio financeiro do CNPQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, R.; ZHANG, C.; KESSLER, Mi. R. Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring-opened by polyhydroxy fatty acids with varying OH numbers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 1, p.41213-41223, 2015.
- CLEMENTE, M. *et al.* Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. *Química Nova*, v. 37, n. 6, p. 982-988, 2014.
- DE MORAIS, A. L. *et al.* Caracterização da identidade e controle da qualidade de óleo vegetal, matéria-prima para produção de biodiesel. In: VI Workshop Agroenergia, VI, 2012, Ribeirão Preto.
- DUMOND, M. K.; NARINE, S. S. Physical properties of new polyurethanes foams from benzene polyols synthesized from erucic acid. *Journal of applied polymer science*, v. 118, n. 6, p. 3211-3217, 2010.
- JASPER, S. P. *et al.* Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de *Crambe abyssinica* Hochst. *Nucleus*, v.10, n.2, p.183-190, 2013. ISSN 1982-2278.
- JASPER, S. P. *et al.* Comparação do custo de produção do Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto. *Revista Energia na Agricultura*, v. 25, n. 4, p.141-153, 2010. ISSN 1808-8759.
- MELO, M. A. M. F. *Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel*. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- MONTEAVARO, L. L. Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja. 2015. 90f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- MONTEAVARO, L. L. *et al.* Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 82, n. 5, p. 365-371, 2005.
- MOSIEWICKI, M. A.; ARANGUREN, M. I. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 6, p. 1243-1256, 2013.
- NIESCHLAG, H. J.; WOLFF, I. A. Industrial uses of high erucic oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 48, n. 11, p. 723-727, 1971.
- OLIVEIRA, R. C., *et al.* Boletim técnico: Cultura do Crambe. 1ª ed. Paraná: Editora Ltda: 2013.
- PAUZI, N. N. P. N. *et al.* Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay. *Composites Engineering*, v. 67, n.1, p. 521-526, 2014.
- RAGHAVACHAR, R. *et al.* Rubber-toughening epoxy thermosets with epoxidized crambe oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 4, p. 511-516, 1999.
- SILVA, M. A. P. D. *et al.* Qualidade do óleo bruto de grãos de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) sob diferentes métodos de secagem. *Energia na Agricultura*, v.1, p. 193-199,n.1, 2013. ISSN 1808-8759.
- SILVERSTEIN, R. M. *et al.* Spectrometric identification of organic compounds. 7ª ed. New York: Wiley. 502 p. ISBN: 0-471-42913-9.
- VENCATO, A. Z. *et al.* Anuário Brasileiro da Soja 2010, Santa Cruz do Sul: Ed. Gazeta Santa Cruz, p. 144, 2010.