



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

RAFAEL TURRA ALARCON

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE TRIACILGLICERÓIS VISANDO A
OBTENÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS DA
QUÍMICA VERDE: ROTAS SINTÉTICAS MAIS EFICIENTES COM MENOR
GASTO ENERGÉTICO**

Bauru

2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAFAEL TURRA ALARCON

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE TRIACILGLICERÓIS VISANDO A
OBTENÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS DA
QUÍMICA VERDE: ROTAS SINTÉTICAS MAIS EFICIENTES COM MENOR
GASTO ENERGÉTICO**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais com ênfase em Química, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Bauru sob orientação do Prof. Assoc. Gilbert Bannach.

Bauru

2022

Alarcon, Rafael Turra.

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE TRIACILGLICERÓIS VISANDO A OBTENÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS SEGUINDO OS PRÍNCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE: ROTAS SINTÉTICAS MAIS EFICIENTES COM MENOR GASTO ENERGÉTICO/ Rafael Turra Alarcon, 2022. 234 f. : il.

Orientador: Gilbert Bannach

Tese(Doutorado)-Universidade Estadual Paulista,
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, Bauru, 2022

1.Biopolímeros 2.Química verde 3.Materiais renováveis.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL TURRA ALARCON, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de maio do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de RAFAEL TURRA ALARCON, intitulada **Modificação estrutural de triacilgliceróis visando a obtenção de monômeros e polímeros seguindo os princípios da química verde: rotas sintéticas mais eficientes com menor gasto energético**.

A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.Dr. GILBERT BANNACH (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Depto de Química / Faculdade de Ciências UNESP Campus de BauruSP, Prof. Dr. ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos, Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES (Participação Presencial) do(a) Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Alfenas, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / UNESP/Câmpus de Bauru , Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química e Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta UNESP Guaratingueta. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof.Dr. GILBERT BANNACH

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha mãe Sônia e as minhas irmãs Fernanda e Silvia por sempre terem me incentivado no estudo e por todo o apoio que me deram.

Fico imensamente grato ao meu orientador Prof. Dr. Gilbert Bannach, por todos os ensinamentos desde a minha graduação, pela confiança em mim depositada, e pela amizade. Agradeço também as minhas amigas de laboratório, Aniele e Raquel por terem me ajudado de diversas maneiras durante essa etapa do doutorado. Gostaria de agradecer também ao Dr. Giovanni por toda a sua ajuda nos trabalhos.

Agradeço a minha grande amiga e companheira Caroline Gaglieri por todo apoio, principalmente na pesquisa.

Agradeço aos professores do departamento de química, Dr. Daniel Rinaldo pela ajuda na elaboração de artigos e Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, pelo suporte e sugestões na área de química orgânica. Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro agradeço por ter cedido os equipamentos de seu laboratório para a realização de algumas análises durante esses anos e ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e a sua equipe, pelas medidas de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR) e ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro por ter contribuído com materiais e equipamentos do seu laboratório para a elaboração do projeto.

Ao Professor Michael North do Centro de Excelência em Química Verde (**GCCE** - *Green Chemistry Centre of Excellence*) agradeço por me aceitar e me auxiliar no estágio do exterior; agradeço também a Doutora Katie J. Lamb por todo o auxílio no laboratório.

Agradeço ao órgão de fomento FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo por financiar meu projeto **PROC. 2018/03460-6** e meu estágio no exterior **BEPE PROC. 2019/11493-4**.

“Não abra o jogo com o peão da torre.”

(Princípios do Xadrez).

“He was cold, in agony, and on the point of death when his sacrifice bore dark fruit: in ecstasy of his agony, he looked down, and the runes were revealed to him... Now he understood magic. Now the world was his to control.”

(Neil Gaiman, Norse Mythology).

RESUMO

Pesquisas visando a síntese de polímeros utilizando compostos químicos renováveis são cada vez mais frequentes. O óleo vegetal (triacilgliceróis) é um excelente exemplo de composto químico renovável que pode facilmente ser extraído e então modificado para ser aplicado na área de polímeros. Entretanto, apenas a utilização de compostos renováveis já não se faz mais suficiente para uma pesquisa; desta forma, procura-se a utilização de rotas mais eficientes e limpas bem como, um menor gasto energético nos processos de síntese. Para tanto, os 12 princípios da Química Verde podem auxiliar nas pesquisas. Um dos princípios, descreve que os experimentos devem ser feitos se possível em temperatura ambiente para não gerar um gasto energético desnecessário; entretanto muitas reações não ocorrem em temperatura ambiente mesmo com catalisadores apropriados. Faz-se assim necessário a utilização de sistemas que forneçam energia e sejam melhores que as rotas térmicas convencionais; conseqüentemente, pode-se utilizar sistemas de micro-ondas e reações por luz (fotoquímica). Visando estes aspectos, triacilgliceróis foram quimicamente modificados por irradiação de micro-ondas para a síntese de óleos maleinizados. Estes apresentaram 54% mais incorporação de anidrido na estrutura do que os sintetizados pela rota térmica convencional em apenas 15 minutos de reação. A síntese de monômeros por irradiação de micro-ondas mostrou-se eficiente e limpa quando comparada a rota térmica convencional. Ademais, os óleos maleinizados foram reagidos com dietilenoglicol ou glicerol para obtenção de polímeros que apresentam luminescência sob luz UV, devido ao efeito de emissão induzida por agregação-AIE. A reação foi rápida e não exigiu presença de catalisadores. Triacilgliceróis de baru e macaúba foram epoxidados de maneira eficiente utilizando catalisador heterogêneo (Amberlite IR-120). Estes foram reagidos com CO₂ na presença de um catalisador de alumínio para a obtenção de triacilgliceróis carbonatados com conversão $\geq 99,9$. Os triacilgliceróis carbonatados foram reagidos com diaminas para a síntese de polihidróxiuretanos, estes apresentam propriedades de *self-healing* quando expostas a luz vermelha (660 nm). O triacilglicerol epoxidados de macaúba foram reagidos com ácido acrílico para a síntese de óleos acrilados. O respectivo óleo apresenta autopolimerização sob luz UV sem a necessidade de fotoiniciadores, sendo promissores para a utilização em impressoras 3D. Os materiais poliméricos foram caracterizados por Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para a determinação da estabilidade térmica, etapas de degradação e transições vítrea e topológica. As técnicas de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR) e Ressonância Magnética Nuclear (¹H-RMN e ¹³C-RMN) foram utilizados para estudar as modificações estruturais nos óleos vegetais após as reações.

Palavras-chave: Micro-ondas, Fotopolimerização, Química Verde, Modificação química, Polímeros renováveis.

ABSTRACT

Researches have been improving new polymeric synthetic routes using renewable chemicals. The vegetable oil is an excellent example of a renewable chemical, which can be easily extracted and modified to be applied in the polymer field. However, the use of a renewable chemical is not enough; therefore, researchers have been looking for cleaner and efficient synthetic routes. Thus, the twelve Principles of Green chemistry can assist these researches. One principle describes that experiment should be performed at room temperature not to expend energy; however, some reactions do not occur at room temperature even using correct catalysts. It is therefore necessary to use new efficient energetic systems such as microwave irradiation and light (photochemistry) not to use conventional thermal routes. As consequence, some triacylglycerols were modified by microwave irradiation to synthesize new monomer, which were used in polymers production by photochemistry process. Therefore, triacylglycerols were chemical modified by microwave irradiation to synthesize maleinized oils. These presented 54% more incorporation of anhydride to those synthesized by a conventional thermal route, in only 15 minutes. The synthetic route by microwave irradiation has exhibited a cleaner and more efficient process than the conventional thermal route. Furthermore, maleinized oils were reacted with diethyleneglycol or glycerol to obtain polymers that displays luminescence under UV light, due to the Aggregation-induced Emission-AIE; the reaction was fast without catalyst. Triacylglycerols of baru and macaw were epoxidized in an efficient manner using a heterogeneous catalyst (Amberlite IR-120). Thereafter, these were reacted with CO₂ in the presence of an aluminium catalyst to provide carbonated triacylglycerols with a carbonate conversion of $\geq 99,9$. These carbonated triacylglycerols were further reacted with diamines to obtain polyhydroxyurethanes, which exhibited self-healing properties under a red light (660 nm). Moreover, the epoxidized triacylglycerol of macaw was reacted with acrylic acid to synthesize acrylated oils. This acrylated oil exhibits self-polymerization under UV light without presence of a coinitiator, which is a promising monomer to be used in 3D printers. All polymeric material were characterized by Simultaneous Thermogravimetry- Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry to determine their thermal stabilities, degradation steps and glass transition. The techniques such as Mid-Infrared Spectroscopy (MIR) and Nuclear Magnetic Resonance (¹H-RMN e ¹³C-RMN) were used to understand the chemical and structural changes in these vegetable oils.

Keywords: Microwave, Photopolymerization, Green Chemistry, Chemical modification, Renewable polymers.

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

- AAB** – Ácido abiético
- ABA** – Ácido abiético acrilado
- ACL** – Acrilato de celulose
- AGI**– Ácido graxos insaturados
- AGL**– Ácido graxo livre
- AIE** – efeito de emissão induzida por agregação (*Aggregation-induced Emission*)
- AISC** – Catalisador de Salen com Alumínio
- AM**– Anidrido maleico
- AOCS** – American Oil Chemists’ Society
- AOMW** - Óleo de Macaúba acrilado
- AS** – Ácido succínico
- ASTM** - American Society for Testing & Materials
- Bis-GMA** – Bisfenol A glicerolado
- CLIP** – *Contiunuous Liquid Interface Production*
- COB** – Óleo de Baru carbonatado
- COMW** – Óleo de Macaúba carbonatado
- CQ** – Canforquinona
- CUR** - Curcumina
- DEG** – Dietilenoglicol
- DLP** – *Digital Light Processing*
- DMA** – Análise dinâmico-mecânica
- DSC** - Calorimetria exploratória diferencial
- DTA** - Análise térmica diferencial
- DTG** - Termogravimetria derivada
- EDB** – Etil-*p*-dimetilaminobenzoato
- EO** – Experimento otimizado
- EOB** - Óleo de Baru epoxidado
- EOMW** - Óleo de Macaúba epoxidados
- FI** - Fotoiniciador
- GLI** – Glicerol
- HDI** – Hexametileno di-isocianato
- HEMA** – 2-hidroximetilmetacrilato
- IP** - Índice de peróxido

IV - Índice de Iodo

MIR- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio

NVP – *N*-vinil-2- pirrolidona

OB – Óleo de baru

OM – Óleo de macadâmia

OMM – Óleo de macadâmia maleinizado

OMW – Óleo de macaúba

OMM10GMA90 – Mistura com 10 % de óleo de macadâmia maleinizado e 90% de bisfenol A glicerolado.

OMM50GMA50 – Mistura com 50 % de óleo de macadâmia maleinizado e 50% de bisfenol A glicerolado.

OMM70GMA30 – Mistura com 70 % de óleo de macadâmia maleinizado e 30% de bisfenol A glicerolado.

OMM50HEMA50 – Mistura com 50 % de óleo de macadâmia maleinizado e 50% de 2-hidroximetilmetacrilato

OMM50UDMA50 - Mistura com 50 % de óleo de macadâmia maleinizado e 50% de uretano dimetacrilato.

OS – Óleo vegetal de soja

OSM – Óleo vegetal de soja maleinizado

PLA – Polímero de ácido láctico

PDEG - Polímero de óleo maleinizado com dietilenoglicol como agente de intercruzamento

PGLI – Polímero de óleo maleinizado com glicerol como agente de intercruzamento

RIB - Riboflavina

RMN - Ressonância magnética nuclear

RTC – Rota térmica convencional

SLA – *Sterolithgraphy Apparatus*

TBABr – *Tetrabutylammonium bromide* (brometo de tetrabutílamônio)

TEABr – *Tetraethylammonium bromide* (brometo de tetraetilamônio)

TEGDMA – Trietilenoglicol dimetacrilato

TG - Termogravimetria

T_g- Temperatura de transição vítrea

TMD – Taxa máxima de degradação

TMS – tetrametilsilano

T_v- Transição de congelamento topológico

UDMA – Uretano dimetacrilato

UV-Vis - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e luz visível

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1. Infográfico representando a quantidade de publicações por ano sobre o tema “renewable polymer”	2
Figura 2. Fórmula estrutural e fórmulas moleculares dos principais ácidos graxos utilizados na área de polímeros.	3
Figura 3. Reação de carbonatação de triacilglicerol epoxidado.	4
Figura 4. Síntese de polímeros via click chemistry utilizando triacilglicerol modificado.	5
Figura 5. Reação tiol-ene com triacilglicerol e cisteamina.	6
Figura 6. Guia de bolso da Química Verde. ^[48]	7
Figura 7. Infográfico representando a quantidade de publicações por ano sobre o tema “Green Chemistry”	9

CAPÍTULO I

Figura 1. 1. Reação Alder-Ene a partir do anidrido maleico e triacilglicerol.	19
Figura 1. 2. Esquema da reação de maleinização no triacilglicerol. A marcação em azul mostra a reação tipo “ene”, a vermelha indica a adição radicalar e a verde a adição do anidrido maleico por desprotonação.	20
Figura 1. 3. Equipamento utilizado na síntese de maleinização: (a) Copo de teflon, (b) tela de controle em tempo real do sistema e (c) sistema de irradiação de micro-ondas com controladores utilizados nas sínteses.	23
Figura 1. 4. Gráfico de temperatura gerado pelo programa durante o experimento EO.	29
Figura 1. 5. Espectros de MIR para o (a) OS e (b) EO. As bandas marcadas mostram a incorporação do anidrido na estrutura do triacilglicerol.	31
Figura 1. 6. Espectro de ¹ H-RMN para OS.	32
Figura 1. 7. Espectro de ¹ H-RMN para EO	33
Figura 1. 8. Espectros de absorção de UV-Vis para o AM, OS, AS, e EO.	34
Figura 1. 9. Viscosidade e variação de cor x mmol de anidrido por 1 g de OS para algumas rotas sintéticas.	36
Figura 1. 10. Curvas TG/DTG-DTA para o OS.	37
Figura 1. 11. Curvas TG/DTG-DTA para o EO.	38
Figura 1. 12. Curva DSC do OS. Visualiza-se o evento de fusão (marcado em azul) e evento de cristalização (marcado em vermelho).	39
Figura 1. 13. Curva DSC do OS. Visualiza-se o evento de fusão (marcado em azul) e evento de cristalização (marcado em vermelho).	40
Figura 1. 14. Temperatura experimental e programada para o experimento sem pérolas de vidro e agitação (a), para o experimento com pérolas de vidro sem agitação (b) e experimento com agitação sem pérolas de vidro (c).	41

CAPÍTULO II

Figura 2. 1. Polímero formado a partir de anidrido maleico e acetato de vinila.	48
---	----

Figura 2. 2. Polímero formado a partir de anidrido maleico e NVP	49
Figura 2. 3. Polímero formado a partir de anidrido maleico e estireno.....	49
Figura 2. 4. Polímero formado a partir de (a) anidrido maleico e (b) anidrido maleico e estireno 2,4,4-trimetil-1-penteno.	50
Figura 2. 5. Espectros de MIR para o (a) OM, (b) OMM, (c) PDEG e (d) PGLI.	55
Figura 2. 6. Espectro de ¹ H-NMR para o OM.....	56
Figura 2. 7. Espectro de ¹ H-NMR para o OMM.	57
Figura 2. 8. Amplificação do espectro de ¹ H-NMR para o OMM, mostrando os sinais referentes aos anidridos incorporados.	57
Figura 2. 9. Espectros de UV-Vis para o OMM em diferentes concentrações e utilizando etanol como solvente.	58
Figura 2. 10. Proposta de interação dos anidridos em diferentes moléculas de triacilglicerol e suas aglomerações e efeito de AIE.....	59
Figura 2. 11. Espectros de UV-Vis para o OMM em diferentes concentrações e utilizando hexano como solvente.	60
Figura 2. 12. Espectros de UV-Vis de sólido para o PDEG e PGLI.	61
Figura 2. 13. Proposta de polimerização do OMM com glicerol.	61
Figura 2. 14. Polímero PDEG e PGLI sob luz visível (a) e luz UV (b).	62
Figura 2. 15. Curvas TG/DTG/DTA do (a) OM (a), e (b) OMM.....	63
Figura 2. 16. Curvas TG/DTG/DTA do (a) PDEG e (b) PGLI.	65
Figura 2. 17. Curvas DSC do (a) OM e (b) OMM.	66
Figura 2. 18. Curvas DSC do (a) PDEG (b) PGLI.	67
Figura 2. 19. Polímero PDEG e PGLI após absorção de acetato de etila, secagem e maceração sob (a) luz visível e (b) luz UV.	69
CAPÍTULO III	
Figura 3. 1. Fórmula estrutural dos fotoiniciadores do Tipo I: (a) TPO e (b) BAPO. ...	74
Figura 3. 2. Fórmula estrutural dos fotoiniciadores do Tipo II: (a) Canforquinona, (b) curcumina, (c) tioxantona, (d) quinolinas, (e) chalcona e (f) xanteno.....	74
Figura 3. 3. Ditiocarbamatos reportados por Liu et al. ²²	75
Figura 3. 4. Composto AIE reportado por Zeng et al. ²²	75
Figura 3. 5. Fórmula estrutural dos monômeros metacrilatos utilizados: (a) UDMA, (b) Bis-GMA e (c) HEMA	76
Figura 3. 6. Conversão de diferentes misturas monoméricas de OMM e Bis-GMA em diferentes fontes de luz.	79
Figura 3. 7. Conversão das amostras com 50% de OMM e 50% de monômero metacrilato sob luz UV.....	80
Figura 3. 8. Espectros de MIR para a amostra OMM50GMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a 120 °C.	81
Figura 3. 9. Imagem do polímero OMM50GMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, sob (a) luz visível e (b) sob luz UV.	82
Figura 3. 10. Espectros de MIR para a amostra OMM50HEMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a 120 °C.	83

Figura 3. 11. Imagem do polímero OMM50HEMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, (a) sob luz visível e (b) sob luz UV.	84
Figura 3. 12. Espectros de MIR para a amostra OMM50UDMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a 120 °C.	85
Figura 3. 13. Imagem do polímero OMM50UDMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, (a) sob luz visível e (b) sob luz UV.	85
Figura 3. 14. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50GMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.	87
Figura 3. 15. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50HEMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente (b).	89
Figura 3. 16. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50UDMA50 antes da cura térmica (a) e pós-curado termicamente (b).	90
Figura 3. 17. Curvas DSC do OMM50GMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.	91
Figura 3. 18. Curvas DSC do OMM50HEMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.	92
Figura 3. 19. Curvas DSC do OMM50UDMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.	93
CAPÍTULO IV	
Figura 4. 1. Reação de Prilezhaev	99
Figura 4. 2. Imagens dos triacilgliceróis e dos derivados epoxidados: (A) OB, (b) EOB, (c) EOB fundido, (d) OMW e (e) EOMW.....	103
Figura 4. 3. Espectros de MIR: (a) OB e (b) EOB	104
Figura 4. 4. Espectro de ¹ H-NMR: (a) OB e (b) EOB.	105
Figura 4. 5. Espectro de ¹³ C-NMR: (a) OB e (b) EOB.....	108
Figura 4. 6. Curvas TG/DTG-DTA: (a) OB e (b) EOB.....	109
Figura 4. 7. Curvas TG/DTG-DTA (a) OMW e (b) EOMW	110
Figura 4. 8. Curvas DSC: (a) OB e (b) OMW	111
Figura 4. 9. Curvas DSC: (a) EOB e (b) EOMW	113
Figura 4. 10. Imagens de microscopia do EOB nos ciclos de aquecimento e resfriamento na análise de DSC. (a-f) primeiro aquecimento, (g-h) primeiro resfriamento e (m-r) segundo aquecimento. O vídeo pode ser encontrado na publicação do artigo (doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112585).....	114
CAPÍTULO V	
Figura 5. 1. Reação de carbonatação em duas vias: Via do haleto de amônio (direita) e via de carbonatação usando ácidos de Lewis como catalisador e haleto de amônio (esquerda).	120
Figura 5. 2. Esquema de reação completo até a formação do polímero, catalisadores e compostos amínicos utilizados como agentes de intercruzamento.	122
Figura 5. 3. Espectros de MIR para o EBO e o COB com diferentes conversões.	130
Figura 5. 4. Espectros de ¹ H-RMN para o EBO e o COB com diferentes conversões.	131
Figura 5. 5. Espectro de Massas com COB com 100,0 % de conversão.....	132

Figura 5. 6. Espectros de MIR em diferentes tempos para os polímeros (a) COMW-HDA e (b) COB-HDA.	133
Figura 5. 7. (a) curvas de conversão dos carbonatos e (b) curva de conversão do grupo glicérico.	134
Figura 5. 8. Curvas TG/DTG-DTA dos (a) polímeros de COMW e (b) polímeros de COB	136
Figura 5. 9. Curvas DSC para os polímeros de (a) COMW e (b) COB.	137
Figura 5. 10. Curvas de DMA de armazenamento (E') e Tan δ para os polímeros de óleos carbonatados	138
Figura 5. 11. Curvas de Tensão-Deformação para todos os polímeros carbonatados.	139
Figura 5. 12. (a) Reprocessamento do polímero COMW-LIS e (b) esquema de troca de ligações por transcarbomilação.	140
Figura 5. 13. Resultados do teor de gel e densidade de intercrossamentos dos polímeros de óleos carbonatados.	141
CAPÍTULO VI	
Figura 6. 1. Reação de acrilção de triacilglicerol epoxidados	147
Figura 6. 2. Reação de triacilglicerol maleinizado com HEMA	148
Figura 6. 3. Reação de acrilção utilizando eterato de trifluoreto de boro como catalisador.	149
Figura 6. 4. Itaconização do triacilglicerol epoxidado.	149
Figura 6. 5. Monômeros fotopolimerizáveis a base de (a) limoneno e (b) ácido abiético	150
Figura 6. 6. Imagem do AOMW	151
Figura 6. 7. Espectros de MIR: (a) EOMW e (b) AOMW	154
Figura 6. 8. Espectro de ^1H -RMN do AOMW.	155
Figura 6. 9. Absorção na região do UV-Vis para cada fotoiniciador e o AOMW.	156
Figura 6. 10. Absorção do AOMW em diferentes tempos no processo de fotólise. ...	157
Figura 6. 11. UV-Vis no estado sólido do polímero AOMW	158
Figura 6. 12. Espectros de MIR para a mistura monomérica (AOME + CQ e EBD) e do polímero após irradiação de luz UV por 300 segundos.	159
Figura 6. 13. Fotopolimerização do AOMW com diferentes sistemas sob luz azul: (a) curva de conversão e (b) curva de Rp.	161
Figura 6. 14. Fotopolimerização do AOMW com diferentes sistemas sob luz UV: (a) curva de conversão e (b) curva de Rp.	163
Figura 6. 15. Curvas TG/DTG-DTA: (a) AOMW e (b) polímero AOMW com sistema CQ/EDB (Luz UV).	165
Figura 6. 16. Curva DSC do AOMW	166
Figura 6. 17. Imagens retiradas do DSC-Fotovisual: AMWO solidificado (a), começo da fusão (b), AMWO totalmente liquido (c), começo da fluidez do AOMW (d), fluidez total (e), começo da polimerização (f), térmico na polimerização térmica (g), e polímero termicamente formado (h). O vídeo pode ser encontrado na publicação do artigo (doi.org/10.1007/s10965-021-02787-5)	167
Figura 6. 18. Curva DSC para o polímero AOMW fotopolimerizado com o sistema CQ/EDB sob luz UV.	168

Figura 6. 19. Análise de DMA apresentando as curvas de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ para ambos os polímeros de melhor conversão na luz UV..... 169

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO

Tabela 1. Penetração das micro-ondas em diferentes materiais. 10

Tabela 2. Dados de constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e $\text{Tan}\delta$ de alguns solventes 10

CAPÍTULO I

Tabela 1. 1. Experimentos de maleinização considerando três variáveis..... 24

Tabela 1. 2. Incorporação de anidrido a cada 1 g de óleo de soja para cada rota sintética 27

Tabela 1. 3. Valores de viscosidade e parâmetros de cor obtidos para algumas amostras..... 35

CAPÍTULO II

Tabela 2. 1. Absorção para o PDEG e PGLI utilizando diferentes solventes. 67

CAPÍTULO III

Tabela 3. 1. Concentração de OMM e monômeros metacrilatos em cada amostra..... 77

CAPÍTULO IV

Tabela 4. 1. Quantidade de ácidos graxos em cada amostra. 107

CAPÍTULO IV

Tabela 5. 1. Conversão do EOB para COB..... 126

Tabela 5. 2. Conversão do EOMW para COMW..... 128

Tabela 5. 3 Perdas de massa ($\Delta m/\%$), intervalos de ($\theta^\circ\text{C}$), e temperatura de pico ($T_p/^\circ\text{C}$) para cada polímero. 136

Tabela 5. 4 Eventos térmicos do DSC e DMA, propriedades mecânicas, densidade de inter cruzamento e teor de gel. 139

CAPÍTULO IV

Tabela 6. 1. Valores de Conversão (%) para cada amostra durante a polimerização utilizando luz Azul e UV..... 164

SUMÁRIO

ORGANIZAÇÃO DA TESE	xxiii
PRODUÇÃO CIENTÍFICA– ARTIGOS E PATENTES	xxiv
CONTRIBUIÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO	xxiv
ARTIGOS CIENTÍFICOS E PATENTES RELACIONADOS A ÁREA DE POLÍMEROS E DIRETAMENTE A ESSA TESE	xxiv
PATENTES	xxiv
ARTIGOS CIENTÍFICOS EM PARCERIAS	xxv
CONTRIBUIÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO E INICIAÇÃO CIENTÍFICA	xxi
ARTIGOS CIENTÍFICOS E PATENTES RELACIONADOS A ÁREA DE POLÍMEROS (MESTRADO)	xxi
PATENTES	xxii
ARTIGOS CIENTÍFICOS EM PARCERIAS (MESTRADO E IC)	xxii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Óleo vegetais e suas modificações químicas	2
1.2. Química Verde	6
1.3. Micro-ondas	9
1.4. Fotopolimerização	11
2. OBJETIVOS	12
3. REFERÊNCIAS	13
CAPÍTULO I- OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MALEINIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	19
CI-1. INTRODUÇÃO	19
CI-2. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
CI-2.1. Reagentes	22
CI-2.2. Índice de Iodo (IV), índice de peróxido (IP), e quantificação de ácido graxo livre (AGL)	22
CI-2.3. Síntese do óleo de soja maleinizado (OSM) por irradiação de micro-ondas	22
CI-2.4. Síntese de maleinização pela rota térmica convencional (RTC)	24
CI-2.5. Caracterização	25
CI-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
CI-3.1. Determinação do AGL, IP e IV	26

CI-3.2.	Determinações de AM incorporado na estrutura do óleo vegetal por titulação.	27
CI-3.3.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)	30
CI-3.4.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN).....	31
CI-3.5.	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	33
CI-3.6.	Viscosidade e Análise de cor	35
CI-3.7.	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	36
CI-3.8.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
CI-3.9.	Avaliação da reação de maleinização utilizando pérolas de vidro e agitação	40
CI-4.	CONCLUSÃO	42
CI-5.	REFERÊNCIAS.....	42
CAPÍTULO II - ÓLEO DE MACADÂMIA MALEINIZADO E SUA UTILIZAÇÃO PARA SÍNTESE DE BIOPOLÍMEROS COM PROPRIEDADES DE AIE.....		
CII-1.	INTRODUÇÃO	46
CII-2.	MATERIAL E MÉTODOS	51
CII-2.1.	Reagentes	51
CII-2.2.	Síntese do óleo de macadâmia maleinizado (OMM) por irradiação de micro-ondas	51
CII-2.3.	Síntese dos polímeros	52
CII-2.4.	Caracterização.....	52
CII-3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
CII-3.1.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)	54
CII-3.2.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN).....	55
CII-3.3.	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) em solução e em estado sólido	58
CII-3.4.	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	62
CII-3.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	65
CII-3.6.	Porcentagem de absorção de solvente	67
CII-4.	CONCLUSÃO	69
CII-5.	REFERÊNCIAS.....	70
CAPÍTULO III - UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE MACADÂMIA MALEINIZADO COMO MONÔMERO FOTOATIVADO NA POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS METACRILATOS		
		73

CIII-1.	INTRODUÇÃO	73
CIII-2.	MATERIAL E MÉTODOS	76
CIII-2.1.	Reagentes	76
CIII-2.2.	Síntese do óleo de macadâmia maleinizado (OMM).....	76
CIII-2.3.	Síntese dos polímeros	77
CIII-2.4.	Caracterização.....	77
CIII-3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
CIII-3.1.	Conversão dos polímeros por luz UV e azul e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR).....	78
CIII-3.2.	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	86
CIII-3.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	90
CIII-4.	CONCLUSÃO	93
CIII-5.	REFERÊNCIAS	94
CAPÍTULO IV - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO NOS TRIACILGLICERÓIS DE BARU E MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO		98
CIV-1.	INTRODUÇÃO	98
CIV-1.1.	Reação de epoxidação de Prilezhaev	99
CIV-2.	MATERIAL E MÉTODOS	100
CIV-2.1.	Reagentes	100
CIV-2.2.	Síntese dos óleos epoxidados óleo de macaúba (EOMW) e baru (EOB) 100	
CIV-2.3.	Caracterização.....	100
CIV-3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
CIV-3.1.	Determinação do índice de iodo e porcentagem de oxirano	101
CIV-3.2.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio 103	
CIV-3.3.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN) e de Carbono (¹³ C-RMN) 104	
CIV-3.4.	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	108
CIV-3.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	111
CIV-4.	CONCLUSÃO	115
CIV-5.	REFERÊNCIAS	115
CAPÍTULO V- OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO UTILIZANDO CO ₂ EM TRIACILGLICERÓIS EPOXIDADOS DE BARU E MACAÚBA E SUAS APLICAÇÕES PARA POLIHIDRÓURETANOS		119

CV-1.	INTRODUÇÃO	119
CV-2.	MATERIAL E MÉTODOS	121
CV-2.1.	Síntese dos triacilgliceróis carbonatados de baru (OB) e macaúba (OMW) 121	
CV-2.2.	Reação de polimerização	122
CV-2.3.	Caracterização.....	123
CV-3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	125
CV-3.1.	Síntese dos triacilgliceróis carbonatados	125
CV-3.2.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR) 129	
CV-3.3.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN e ¹³ C-RMN) 130	
CV-3.4.	ESI-Espectrometria de Massas	131
CV-3.5	Síntese e conversão por MIR dos polímeros de COB e COMW.....	132
CV-3.6	Propriedades térmicas, mecânicas, remoldagem (<i>self-healing</i>), densidade de intercruzamento e teor de gel.....	135
CV-4.	CONCLUSÃO	142
CV-5.	REFERÊNCIAS	142
CAPÍTULO VI – SÍNTESE DO TRIACILGLICEROL ACRILADO DE MACAÚBA E SEU USO COMO MONÔMERO FOTOPOLIMERIZÁVEL		
CVI-1.	INTRODUÇÃO	147
CVI-2.	MATERIAL E MÉTODOS	151
CVI-2.1.	Síntese do óleo acrilado de macaúba (AOMW) e dos polímeros	151
CVI-2.2.	Caracterização.....	152
CVI-3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	153
CVI-3.1.	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio.....	153
CVI-3.2.	Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN) 154	
CVI-3.3.	Espectroscopia de absorção na região da luz Ultravioleta e Visível (UV- Vis) em solução, fotólise e no estado sólido	155
CVI-3.4.	Grau de polimerização	158
CVI-3.5.	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	164
CVI-4.	CONCLUSÃO	169
CVI-5.	REFERÊNCIAS.....	170

ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada em capítulos para facilitar a compreensão de diferentes trabalhos.

Primeiramente, são mostrados os trabalhos publicados no período do doutorado, bem como os trabalhos publicados no mestrado e iniciação científica, desta forma, mostrando a carreira acadêmica do doutorando até o presente momento. Após a parte de publicações, é mostrado uma introdução seguida pelo objetivo do trabalho.

O **Capítulo I** versa sobre a utilização de irradiação de micro-ondas na reação de maleinização de triacilgliceróis, mostrando que tal rota sintética é menos energética e mais rápida que a rota térmica utilizada em inúmeros trabalhos.

O **Capítulo II** e **Capítulo III** estão relacionados ao triacilglicerol de macadâmia maleinizado. O primeiro descreve o efeito de emissão por indução de agregados de oxigênio no triacilglicerol maleinizado e nos polímeros formados sem catalisadores, resultando assim, em polímeros fluorescentes. O **Capítulo III** mostra a utilização desse triacilglicerol maleinizado como fotoiniciador em polimerizações radiculares para monômeros metacrilatos.

O **Capítulo IV** aborda a reação de epoxidação de triacilgliceróis de macaúba e de baru, utilizando catalisador heterogêneo. Os resultados mostram uma excelente conversão dos alcenos para anéis epóxido em ambas as amostras; ademais, o catalisador facilita na etapa de purificação.

A reação de carbonatação dos triacilgliceróis epoxidados com CO₂ é descrita no **Capítulo V**. A conversão de epóxido para carbonato foi de 100% para ambas as amostras; além disso, as reações ocorreram com menor gasto energético e em menores pressões do que as reportadas na literatura. Ademais, novos biopolímeros foram sintetizados com os óleos carbonatados e diaminas.

A síntese de um monômero fotopolimerizável a partir do triacilglicerol epoxidado de macaúba e ácido acrílico é descrito no **Capítulo VI**. O monômero sintetizado pode ser polimerizado com ou sem fotoiniciadores sob a luz azul ou UV, mostrando seu potencial uso em impressoras 3D.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA– ARTIGOS E PATENTES

CONTRIBUIÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO

Estão colocados todos os artigos publicados no período do doutorado, sendo estes vinculados ou não (parcerias) a este trabalho.

ARTIGOS CIENTÍFICOS E PATENTES RELACIONADOS A ÁREA DE POLÍMEROS E DIRETAMENTE A ESSA TESE

1. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; LAMB, K. J.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NORTH, M.; BANNACH, G. A new acrylated monomer from macaw vegetable oil that polymerizes without external photoinitiators. *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH*. v. 28, p. 425, 2021.

2. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; SANTOS, G. C.; MORALLES, A. C.; MORGON, N. H.; SOUZA, A. R.; BANNACH, G. AIE Effect by Oxygen Clustering in Vegetable Oil-Based Polymers. *CHEMISTRYSELECT*. v. 6, p. 7838-7844, 2021.

3. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; SANTOS, G. C.; ROLDAO, L. C.; MAGDALENA, A. G.; SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. A deep investigation into the thermal degradation of Urethane Dimethacrylate polymer. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v. 147, p. 3083-3097, 2021.

4. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; DE SOUZA, O. A.; RINALDO, D.; BANNACH, G. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. *JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT*. v.28, p.1265 - 1278, 2020.

5. **ALARCON, R. T.**; LAMB, K. J.; BANNACH, G.; NORTH, M. Opportunities for the Use of Brazilian Biomass to Produce Renewable Chemicals and Materials. *CHEMSUSCHEM*. v.14, p.169 - 188, 2020.

6. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; LAMB, K. J.; NORTH, M.; BANNACH, G. Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*. v.154, p.112585, 2020.

7. **ALARCON, R. T.**; DOS SANTOS, G. C.; DE OLIVEIRA, A. R.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. v.136, p.47461, 2019.

PATENTES

1. BANNACH, G.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R.T.** Método de obtenção de um hidrogel a partir do extrato do tabaco, hidrogel e uso do hidrogel, 2019. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade

Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020190249056. Data de depósito: 26/11/2019. Depositante/Titular: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

2. BANNACH, G.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R.T.** Método de obtenção de polímero fotocuráveis caracterizado por conter acetato de celulose, polímero fotocuráveis caracterizados por conter acetato de celulose assim obtidos e uso dos mesmos, 2019. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020190249099. Data de depósito: 26/11/2019. Depositante/Titular: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

3. BANNACH, G.; MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R.T.** biopolímero luminescente e processo de síntese do biopolímero, 2021. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020210199237. Data de depósito: 05/10/2021. Depositante/Titular: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

ARTIGOS CIENTÍFICOS EM PARCERIAS

1. GAGLIERI, C.; DE MOURA, A.; **ALARCON, R. T.**; MAGRI, R.; BANNACH, G. Thermal behavior of some cyclic anhydrides: an important characterization for synthesis in the polymer field. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v. online, p. online, 2022.

2. GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; DE MOURA, A.; MAGRI, R.; SILVA-FILHO, L.; BANNACH, G. Green and Efficient Modification of Grape Seed Oil to Synthesize Renewable Monomers. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*. v.32, p.2120-2131, 2021.

3. MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; BANNACH, G. Epoxidation reaction in promising Brazilian biomass: decreased time and catalyst loading to produce renewable monomers. *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH*. v.28, p.343, 2021.

4. MOURA, A.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; FERREIRA, L. T.; VECCHI, R.; SANCHES, M. L. R.; OLIVEIRA, R. C.; VENTURINI, J.; SILVA-FILHO, L. C.; CAIRES, F. J. A New Curcuminoids-Coumarin Derivative: Mechanochemical Synthesis, Characterization and Evaluation of Its In Vitro Cytotoxicity and Antimicrobial Properties. *CHEMISTRYSELECT*. v.6, p.11352-11361, 2021.

5. MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; SOUZA, A. R.; BANNACH, G. Microlearning as a tool for scientific dissemination: thermal analysis of the portuguese good luck rooster. *QUÍMICA NOVA*. v.45, p. 245-248, 2022.

6. TANAKA, A. C. S.; SANTOS, G. C.; **ALARCON, R. T.**; SILVA-FILHO, L.; REZENDE, M. C. R. A. Effect of the incorporation of EDB co-initiator in the resin in halogen and LED light. *MATERIALS RESEARCH*. v.24, p.e20210297, 2021.

7. MACHADO, R. G.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; DE MOURA, A.; DE ALMEIDA, A. C.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. Cobalt selenate pentahydrate: Thermal decomposition intermediates and their properties dependence on temperature changes. *THERMOCHIMICA ACTA*. v.689, p.178615, 2020.
8. GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; DE MOURA, A.; CAIRES, F. J. Nickel selenate: a deep and efficient characterization. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.139, p.1707 - 1715, 2020.
9. BENITES, A. B.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; LAMB, K. J.; BANNACH, G. Effect of metal oxide fillers in urethane dimethacrylate polymer with glycerol obtained by photopolymerization synthesis. *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH*. v.27, p.311, 2020.
10. GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; DE MOURA, A.; MENDES, R. A.; CAIRES, F. J. Is Thermogravimetry an efficient alternative to gas chromatography in degree of biodiesel conversion?. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.135, p.2591 - 2597, 2019.
11. DA SILVA, I. M. B.; COSTA, M. L. D.; TESSAROLLI, B. O; **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; BANNACH, G; MAGDALENA, A. G. Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de Fe₃O₄@Quitosana e Fe₃O₄-EDTA. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.8, p.1, 2019.
12. PIRES, O. A. B.; **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; DA SILVA-FILHO, L.C.; BANNACH, G. Synthesis and characterization of a biopolymer of glycerol and macadamia oil. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.137, p.161 - 170, 2019.
13. SILVA, J. E. E.; **ALARCON, R.T.**; GAGLIERI, C.; BANNACH, G. Thermal analysis screening used to improve the MDF mechanical resistance with urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.8, p.1, 2019.

CONTRIBUIÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO E INICIAÇÃO CIENTÍFICA

São mostradas todas as publicações no período da iniciação científica e mestrado.

ARTIGOS CIENTÍFICOS E PATENTES RELACIONADOS A ÁREA DE POLÍMEROS (MESTRADO)

1. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; BANNACH, G. Dimethacrylate polymers with different glycerol content. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.132, p.1579 - 1591, 2018.
2. DA SILVA, J. E. E.; **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; MAGDALENA, A. G.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.133, p.1455 - 1462, 2018.
3. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; DE OLIVEIRA, A. R.; BANNACH, G. Use of DSC in degree of conversion of dimethacrylate polymers: easier and faster than MIR technique. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.132, p.1423 - 1427, 2018.
4. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; DA SILVA, B. H. S. T.; SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED. *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY*. v.343, p.112 - 118, 2017.
5. **ALARCON, R. T.**; B. HOLANDA, B. B. C.; DE OLIVEIRA, A. R.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Production and Characterization of the New Thermoplastic Polymer by Linseed Oil and Glycerol Following Green Chemistry Principles. *REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA*. v.9, p.163 - 175, 2017.
6. **ALARCON, R. T.**; DE ALMEIDA, M. V.; RINALDO, D.; BANNACH, G. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil. *EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY*. v.119, p.1600515, 2017.
7. **ALARCON, R. T.**; HOLANDA, B. B. C.; RINALDO, D.; CAIRES, F. J.; DE ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. *QUIMICA NOVA*. v.40, p.363 - 370, 2017.
8. **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; CAIRES, F. J.; MAGDALENA, AROLD G. M.; DE CASTRO, R. A. E.; BANNACH, G. Thermoanalytical study of sweetener myo-inositol: a and b polymorphs. *FOOD CHEMISTRY*. v.237, p.1149 - 1154, 2017.
9. DE OLIVEIRA, D. S. B. L.; DE OLIVEIRA, L. S. B. L.; **ALARCON, R. T.**; DA CUNHA H., B. B.; BANNACH, G. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *JOURNAL OF*

THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. v.128, p.1671 - 1682, 2017.

10. **ALARCON, R.T.**; HOLANDA, B.B.C.; GAGLIERI, C.; DE ALMEIDA, M.V.; BANNACH, G. Recristalização do inositol pelo método por saturação de vapor com diferentes solventes: Estudo térmico, cristalográfico e morfológico. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.6, p.1 - 7, 2017.

11. ALMEIDA, M. V.; **ALARCON, R. T.**; BANNACH, G. Synthesis and thermal studies of new soybean and grape seed oil-based polymers: Clean and efficient pathway using green Chemistry principles. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.5, p.16 - 20, 2016.

PATENTES

1. BANNACH, G.; **ALARCON, R.T.**; OLIVEIRA, A. R. Impermeabilizante com polímero vinil-benzênico de alto brilho, antifúngico e de baixa toxicidade, 2018. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020180081063. Data de depósito: 20/04/2018.

2. BANNACH, G.; **ALARCON, R.T.**; OLIVEIRA, A. R. Síntese de um novo adesivo acrílico a partir de éster glicerolado por fotopolimerização, 2018. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020180080601. Data de depósito: 20/04/2018.

ARTIGOS CIENTÍFICOS EM PARCERIAS (MESTRADO E IC)

1. FERREIRA, L. T.; **ALARCON, R. T.**; PERPÉTUO, G. L.; BANNACH, G. Investigation and characterization by TG/DTG-DTA and DSC of the fusion of Riboflavin, and its interaction with the antibiotic norfloxacin in the screening of cocrystal. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.136, p.581 - 588, 2018.

2. HOLANDA, B.B.C.; **ALARCON, R. T.**; GUERRA, R. B.; RINALDO, D.; SPAZZINI, F.; C.R; CASTRO, R.A.E.; BANNACH, G. Investigation of thermal degradation products of mebendazole by thermal and spectroscopic analysis. *JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS*. v.135, p.76 - 84, 2018.

3. HOLANDA, B. B. C.; **ALARCON, R. T.**; GAGLIERI, C.; DE SOUZA, A. R.; CASTRO, R. A. E.; ROSA, P. C. P.; TANGERINO, D. J. A.; BANNACH, G. Thermal studies, degradation kinetic, equilibrium solubility, DFT, MIR, and XRPD analyses of a new cocrystal of gemfibrozil and isonicotinamide. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. v.136, p.2049 - 2062, 2018.

4. GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; DE GODOI R. M.; PADOVINI, D. S.S.; PONTES, F. M.L.; CAIRES, F. J. Thermal study of ZrO₂ nanoparticles: Effect of heating and cooling cycles on solid-solid transition. *THERMOCHIMICA ACTA*. v.653, p.59 - 61, 2017.

5. FERREIRA, L. T.; HOLANDA, B. B. C.; **ALARCON, R. T.**; BANNACH, G. Estudo Térmico, Caracterização Espectroscópica e Difração de Raio X do Cocrystal de Ácido Salicílico com Ácido Nicotínico Obtido por Síntese Mecanoquímica. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.6, p.1, 2017.
6. MOURA, A.; GAGLIERI, C.; **ALARCON, R. T.**; FERREIRA, P. O.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Non-isothermal kinetic study of andiroba and babassu oils. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.6, 2017.
7. WEISER, V. L.; CAVASSAN, O.; SOUZA, A. R.; ALMEIDA, M. V.; **ALARCON, R. T.**; BANNACH, G. caracterização térmica do súber de espécies do cerrado. *BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS*. v.4, p.47 - 49, 2015.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros podem ser aplicados atualmente em utensílios domésticos e industriais, em tinta e vernizes/materiais de revestimento,¹⁻³ bem como em materiais tecnológicos para a área hospitalar (peles sintéticas, poliuretanos para órgãos internos e politetrafluoroetileno-Teflon®),⁴⁻⁶ em displays eletrônicos como no caso dos PLEDS (*Polymer Light Emitting Diodes*) e LCP (*Liquid Crystalline Polymers*).⁷⁻¹⁰ Ademais, polímeros são utilizados na arquitetura de objetos por impressora 3D que pode ser no sistema FDM (*Fused Deposition Modeling*) que utiliza polímeros termoplásticos como PE (polietileno) ou ABS (copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno) ou pelo sistema SLA (*Stereolithography Apparatus*) que utiliza monômeros fotopolimerizáveis.^{11,12}

Apesar da grande utilidade e versatilidade dos polímeros, alguns problemas estão sendo apontadas ao longo dos anos. O primeiro ponto é que a maioria dos polímeros são de origem fóssil (petróleo - não renovável), que está se esgotando devido ao elevado consumo;¹³ o segundo ponto é a questão do descarte ou reciclagem destes materiais pós-consumo, estes muitas vezes são descartados sem a conscientização ambiental e permanecem na natureza por muitos anos por não serem biodegradáveis.^{14,15}

Desta forma, grupos de pesquisas de todo o mundo desenvolvem novos materiais poliméricos utilizando compostos extraídos de plantas e que podem assim ser renováveis como eugenol,¹⁶ vanilina,¹⁷ quercitina,¹⁸ limoneno^{19,20} e óleos vegetais.²¹⁻²³ Este são considerados os mais promissores, sendo composto químico mais renovável e versátil dentre os citados, pois pode ser extraído de forma rápida e limpa da semente, cascas e polpa de inúmeras plantas e é abundante. Entretanto, apresentam baixa reatividade e deve ser modificado quimicamente para produção de monômeros.^{24,25} A Figura 1 representa a quantidade de publicações referente a palavra-chave “*Renewable Polymer*” quando pesquisada na plataforma digital *SciFinder*®.

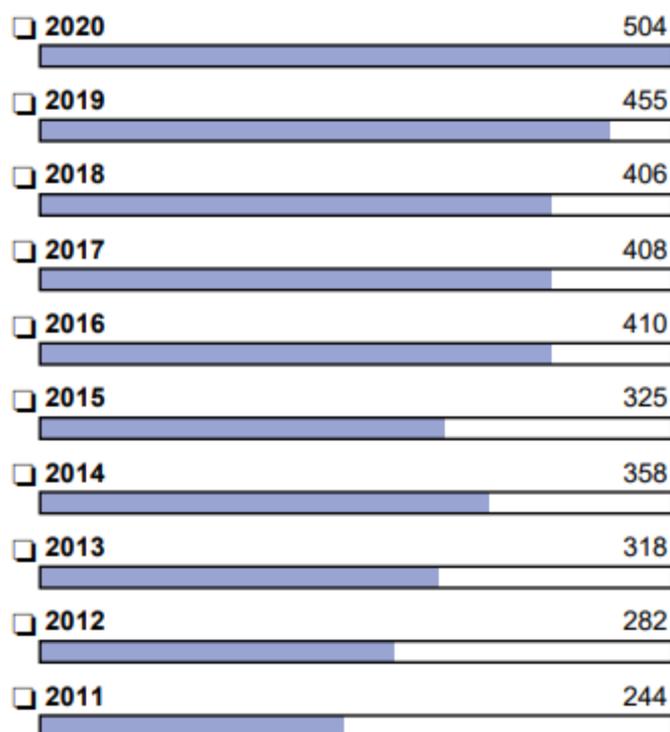


Figura 1. Infográfico representando a quantidade de publicações por ano sobre o tema “renewable polymer”

1.1. Óleo vegetais e suas modificações químicas

O óleo vegetal é uma mistura de substâncias chamadas triglicerídeos ou triacilgliceróis, estes são ésteres de glicerol ligados a três cadeias de ácidos graxos (cadeias longas de um ácido orgânico que é insolúvel em água); estas misturas contêm diferentes ácidos graxos que podem ser saturados ou insaturados (contém duplas ligações C=C/alcenos) em sua estrutura. Ademais, diferentes fontes vegetais fornecem diferentes quantidades de um ou outro ácido graxo. Por exemplo, o óleo de soja tem uma grande quantidade do insaturado ácido linoleico (C18:2); enquanto que o óleo de linhaça contém uma maior quantidade de ácido α -linolênico (C18:3).²⁵ A estrutura dos principais ácidos graxos utilizados na área de polímeros pode ser vista na Figura 2.

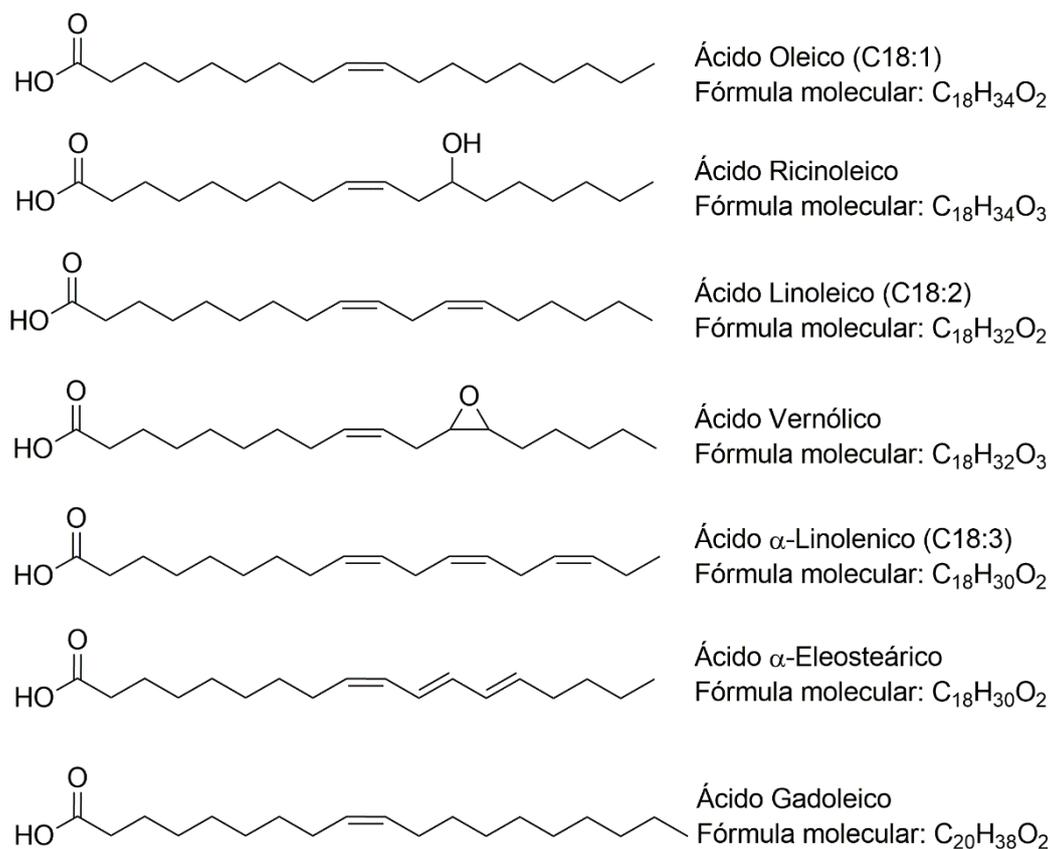


Figura 2. Fórmula estrutural e fórmulas moleculares dos principais ácidos graxos utilizados na área de polímeros.

Na área de polímeros, os óleos vegetais com maior quantidade de ácido graxos insaturados são preferíveis. Apesar de as duplas ligações C=C na estrutura possam ajudar nas reações radiculares de intercruzamento entre o gás oxigênio e o hidrogênio vicinal à dupla ligação, os triacilgliceróis não são comumente utilizados em sua forma natural devido à baixa reatividade química. Apenas alguns óleos vegetais são utilizados para a síntese de polímeros em sua forma natural sem modificação química; um exemplo é o óleo de mamona que contém uma grande quantidade de ácido ricinoleico (um ácido graxo insaturado com um grupo álcool), este pode reagir com isocianatos e com anidridos para formar poliuretanos e poliésteres, respectivamente.²⁵⁻²⁷ Outro exemplo é óleo de vernonia que contém ácido vernólico, este apresenta em sua um anel epóxido que é muito reativo com álcoois, ácidos/anidridos e aminas.²⁸⁻³⁰ Por fim, o óleo de tungue pode ser utilizado como um verniz natural para madeiras devido a presença do ácido α-eleosteárico que reage facilmente com o gás oxigênio da atmosfera na presença de catalisadores metálicos, assim formando um filme polimérico na superfície do material. Diferente do ácido α-

linolênico que contem três alcenos na configuração *cis* o ácido α -eleostearico contém dois alcenos em configuração *trans* e um em configuração *cis*.²⁴

Os diferentes ácidos graxos insaturados (AGI) presentes nos óleos vegetais podem ser modificados por diferentes rotas sintéticas como reações de epoxidação que proporcionam monômeros altamente reativos que podem ser posteriormente reagidos com ácido acrílico ou metacrílico para produção de monômeros utilizados em reações radicalares,³¹⁻³³ com CO₂ para produção de carbonatos cíclicos orgânicos que podem reagir com aminas para formação de poliuretanos sem a presença de grupos isocianatos (Figura 3).³⁴⁻³⁶

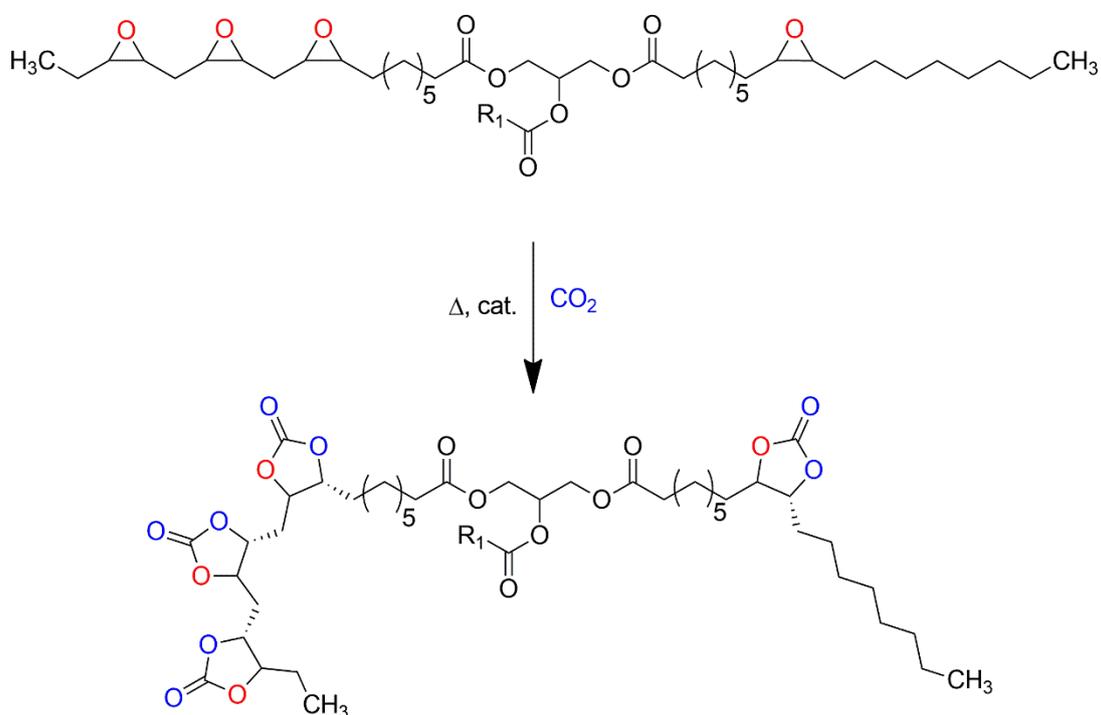


Figura 3. Reação de carbonatação de triacilglicerol epoxidado.

O óleo vegetal epoxidado pode também reagir com azida de sódio para síntese de monômeros com grupos azida, estes podem reagir com alcinos para formação de anéis de triazol (click chemistry, Figura 4).³⁷

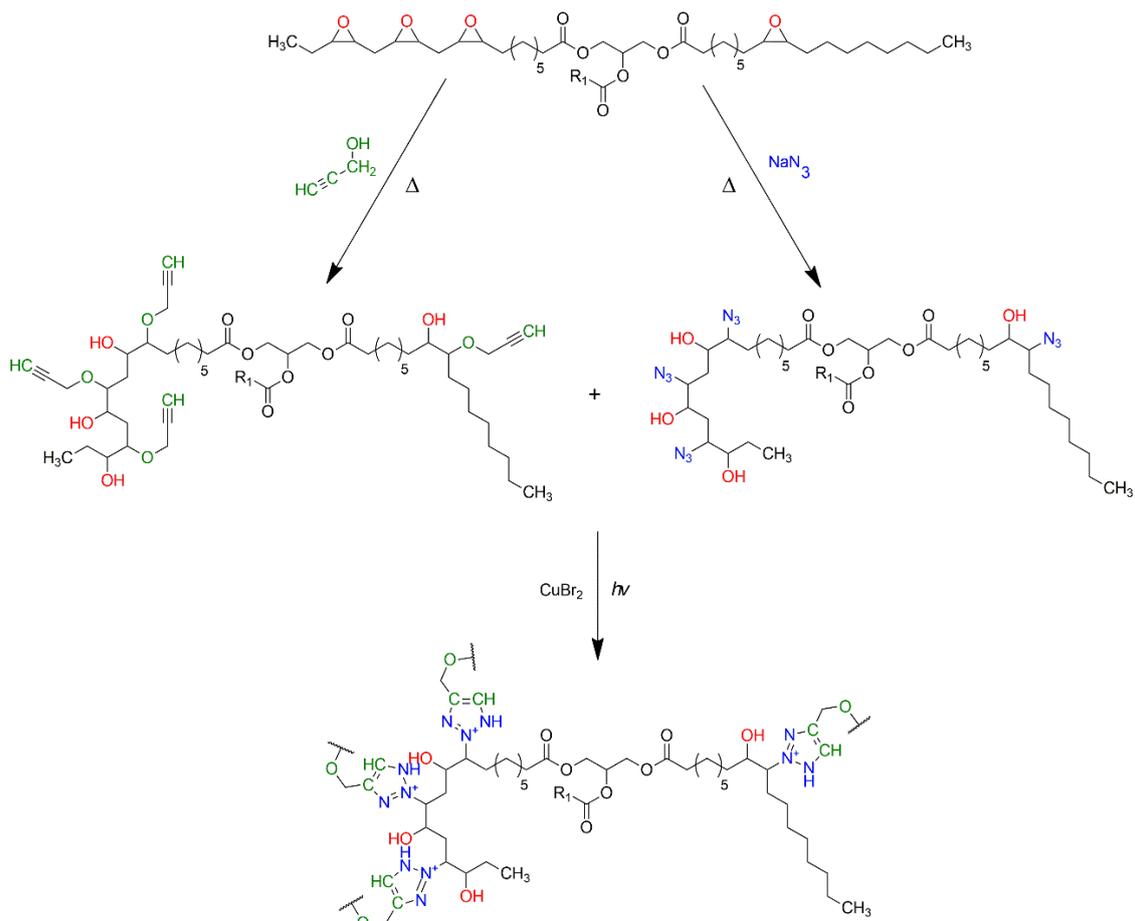


Figura 4. Síntese de polímeros via click chemistry utilizando triacilglicerol modificado.

Além disto, o anidrido maleico pode ser incorporado aos AGI e posteriormente podem reagir com álcoois e amins para formação de ésteres e maleimidas, respectivamente.³⁸⁻⁴¹ Os AGI podem ser reagidos com enxofre elementar (S₈) por aquecimento para ocorrer o processo de vulcanização e o inter cruzamento das cadeias;⁴² mercapto (tióis) podem reagir com as duplas ligações na presença de luz UV, desta forma é possível reagir compostos dimercaptos para inter cruzamento ou moléculas bifuncionais (mercapto/amina primária) para posterior polimerização (Figura 5).⁴³

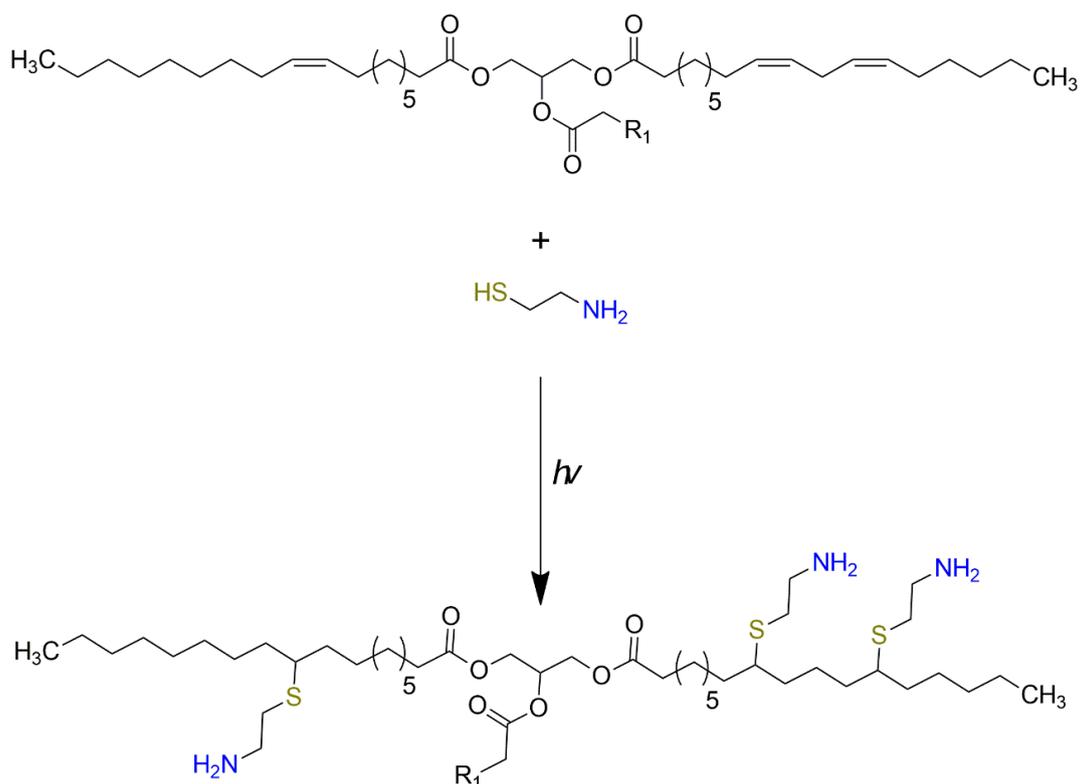


Figura 5. Reação tiol-ene com triacilglicerol e cisteamina.

Salienta-se que mesmo os óleos vegetais sendo compostos renováveis e de grande aplicação na síntese de novos monômeros e polímeros, as pesquisas devem ser planejadas e executadas seguindo os princípios da Química Verde como por exemplo não utilização de solventes, não utilização de reagentes tóxicos, síntese limpa (rápida e eficiente) e baixo gasto energético.

1.2. Química Verde

Apesar de encontrar o termo Química Verde (Green Chemistry) em artigos datados desde 1940, tal termo/ramo da química teve seu inicial desenvolvimento e aplicação com maior evidência no começo da década de 1990, isto graças ao Reino Unido e Itália. Em 1993 os Estados Unidos da América utilizaram em sua Agência de Proteção Ambiental (*US Environmental Protection Agency*). A Química verde foi primeiramente definida como “a utilização e aplicação de princípios que reduzem e eliminam o uso e/ou geração de substâncias tóxicas e perigosas no desenvolvimento, produção e aplicação de produtos químicos”.⁴⁴⁻⁴⁷ Entretanto, atualmente outras frases podem ser associadas à Química Verde, estas podem ser lidas no guia de bolso (*pocket guide*) da *American Chemical Society* (Figura 6).⁴⁸

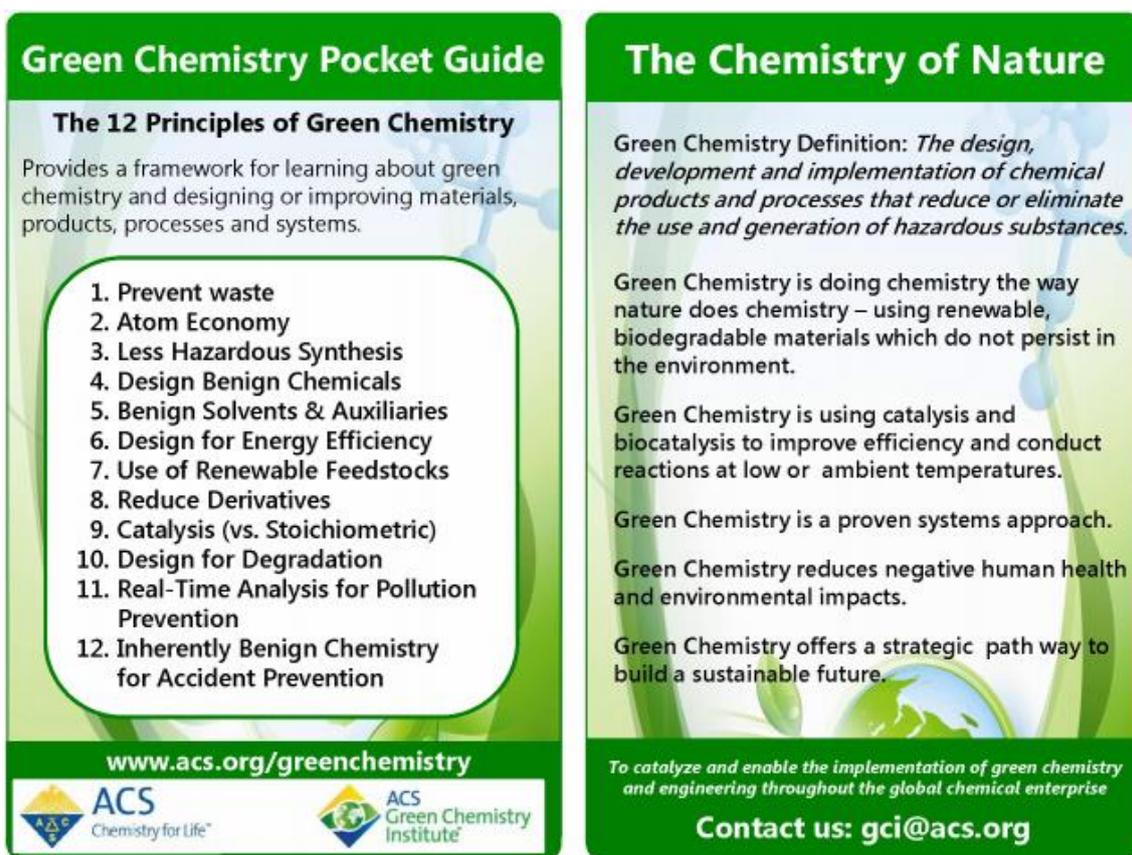


Figura 6. Guia de bolso da Química Verde.^[48]

Os 12 princípios que foram pensados para uma melhor execução da Química Verde estão mais detalhados a seguir:⁴⁸

1. **Prevenção:** É melhor prevenir a formação de resíduos do que os tratar após sua produção
2. **Economia de Átomos:** Métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação de todos os materiais usados no processo em seu produto final.
3. **Síntese de produtos Químicos menos perigosos:** Sempre que aplicável, os métodos deverão ser desenvolvidos para se utilizar e/ou gerar substâncias que são de baixa ou com zero toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.
4. **Desenvolvimento de produtos químicos seguros:** Produtos químicos devem ser desenvolvidos para preservar sua eficiência com a redução de sua toxicidade.
5. **Solventes seguros e auxiliares:** O uso de substâncias auxiliares (Ex: solventes, agentes de separação e etc.) devem ser evitados enquanto possível, e devem ser inócuos quando usados.

6. **Desenvolvimento de energia eficiente:** A Energia utilizada em sínteses deve ser considerada em seu impacto ambiental e econômico e estas devem ser minimizadas. Métodos sintéticos devem ser conduzidos em temperatura e pressão ambiente.
7. **Utilização de produtos Químicos Renováveis:** A matéria-prima deve ser renovável, quando tecnicamente e economicamente praticável.
8. **Redução de derivados:** Derivação desnecessária (uso de grupos de proteção, e modificações físicas ou químicas) devem ser minimizadas e evitadas se possível, pois estas etapas necessitam de reagentes adicionais e podem gerar mais resíduos.
9. **Catalisador:** Reagentes catalíticos (seletivos) devem ser utilizados quando possível e são preferíveis que reagentes estequiométricos.
10. **Desenvolvimento para degradação:** Produtos químicos devem ser desenvolvidos para que ao final de sua utilização eles degradem em produtos inócuos e que não permanecem no meio ambiente.
11. **Análises de monitoramento para a prevenção da poluição:** Metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitir o monitoramento em tempo-real no processo, assim permitindo controlar o processo químico, para que não haja formação de substâncias tóxicas
12. **Segurança Química para a prevenção de acidentes:** As substâncias devem ser selecionadas para que minimizem potenciais acidentes químicos como vazamento, explosões e incêndios.

Toda a metodologia sintética para os monômeros e polímeros devem seguir os princípios citados, se não todos, ao menos aos que são cabíveis. Os óleos vegetais por sua vez, entram no princípio 7 e todas as sínteses poliméricas deste respectivo trabalho não devem produzir resíduos ou produzir resíduos atóxicos, não serão utilizados solventes orgânicos na rota sintética e a rota sintética dos monômeros e polímeros será com baixo gasto energético utilizando-se micro-ondas e o óleo maleinizado de diferentes fontes vegetais será utilizado como iniciador de polímeros por fotopolimerização. A Figura 7 representa a quantidade de publicações referente a palavra-chave “*Green Chemistry*” quando pesquisada na plataforma digital *SciFinder*®

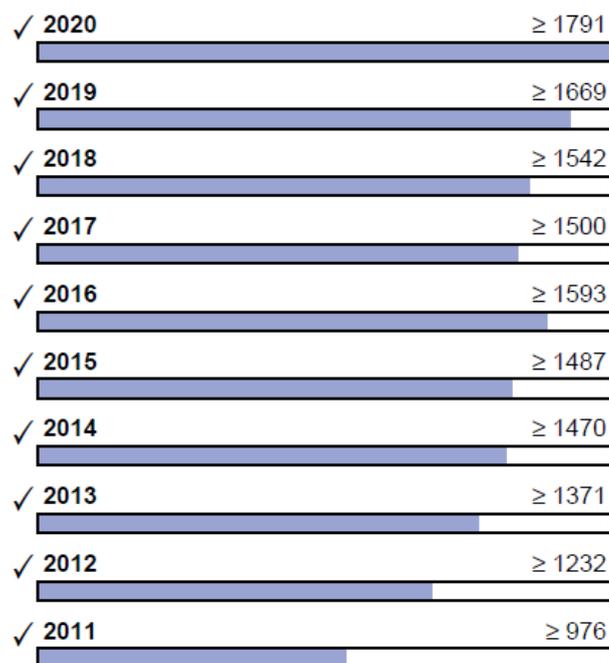


Figura 7. Infográfico representando a quantidade de publicações por ano sobre o tema “Green Chemistry”

1.3. Micro-ondas

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética com comprimento de onda que pode variar de 1 mm até 1 m. Tal energia é constituída de campo elétrico e magnético, entretanto apenas o campo elétrico é responsável pelo aquecimento da substância. O aquecimento por micro-ondas é mais eficiente quanto comparado com o método térmico convencional, pois o aquecimento ocorre do núcleo para a superfície; enquanto que no convencional o aquecimento ocorre da superfície para o núcleo por condução.^{44,49}

Entretanto, para ocorrer um aquecimento adequado da amostra, o reator deve ser produzido com um material que seja “transparente” ao micro-ondas. A penetração das micro-ondas está relacionada com a absorção do material, sendo assim, materiais com alta absorção tem baixa penetração, o que pode prejudicar o método de aquecimento.⁵⁰ A Tabela 1 mostra a penetração das micro-ondas em alguns materiais, onde conclui-se que os melhores materiais para reatores são Quartzo e Teflon®.

Tabela 1. Penetração das micro-ondas em diferentes materiais.

Material	penetração (mm) da MO
Água (em 45 °C)	14
Água (em 90 °C)	57
Gelo (em -12 °C)	11.000
Papel	200-600
Madeira	80-3500
Teflon®	92.000
Quartzo	160.000

A amostra pode se aquecer por irradiação de micro-ondas pelo efeito térmico relacionada ao aquecimento dielétrico. As moléculas se alinham ao campo de MO criando atritos e colisões entre as moléculas, gerando assim calor, este relacionado a perda dielétrica. A Tabela 2 mostra a constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e $\text{Tan}\delta$ de alguns solventes, quando maior o $\text{Tan}\delta$ mais ativo é o composto a irradiação de micro-ondas, e conseqüentemente, maior é o seu aquecimento e um tempo menor.⁵⁰ O $\text{Tan}\delta$ é calculado dividindo a perda dielétrica pela constante dielétrica.

Tabela 2. Dados de constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e $\text{Tan}\delta$ de alguns solventes

Solvente	Constante dielétrica (ϵ')	Perda dielétrica (ϵ'')	$\text{Tan}\delta$
Etilenoglicol	37,0	49,950	1,350
Etanol	24,3	22,866	0,941
DMSO	45,0	37,125	0,825
Metanol	32,6	21,148	0,659
Glicerol	32,2	20,953	0,651
Água	80,4	9,889	0,123
Acetato de etila	6,0	0,354	0,054
Tolueno	2,4	0,096	0,040

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas com a utilização das micro-ondas na formação de monômeros e polímeros, como por exemplo, a utilização desse processo para acetilação do amido de batata, para a formação de polidextrose, e reticulação da quitosana com vanilina.⁵¹⁻⁵³ Outros pesquisadores mostraram resultados satisfatórios com a utilização de micro-ondas, na formação de poly(ϵ -caprolactone) com um grau de conversão maior quanto comparado ao método térmico convencional,⁵⁴ este mesmo resultado de superior grau de conversão também foi obtido na preparação de copolímeros de acrilonitrila-*co*-estireno/pirrol.⁵⁵ Esse método também mostrou-se útil para formação de polímeros de estireno com ácido acrílico dopados com magnetita, a reação foi rápida resultando em polímeros com propriedades magnéticas.⁵⁶

Os óleos vegetais também estão sendo utilizados para reação de esterificação juntamente com anidrido maleico, a reação assistida por micro-ondas é rápida e proporciona alto rendimento.^{27,57} Ademais, a irradiação de micro-ondas mostra-se eficiente na pirólise de polímeros de origem fóssil para a produção de compostos originários do petróleo.⁵⁸

1.4. Fotopolimerização

O processo de fotopolimerização é rápido (de segundos a poucos minutos) e demanda baixa energia para formação do produto desejado. Os compostos são obtidos à temperatura ambiente, sendo que esta rota apresenta vantagens superiores às sínteses poliméricas que usam o método puramente térmico.⁵⁹⁻⁶¹ A fotoquímica tem sido atualmente empregada para produção de vários materiais como revestimentos, lentes de contato, materiais para impressão, tintas, dispositivos holográficos, biomateriais, compósitos e objetos óticos.⁶²⁻⁶⁵ Os monômeros mais utilizados para esse tipo de síntese são os ácidos acrílico e metacrílico, bem como seus derivados (monômeros dimetacrilatos, tri-acrilados, tetra-acrilados e etc.). Os monômeros com uma única função acrílica ou metacrílica formam polímeros lineares que são facilmente solúveis em água e podem ser utilizados em adesivos acrílicos, no entanto monômeros com mais de uma função acrílica/metacrílica são os mais utilizados em resinas adesivas, pois são mais resistentes, tem melhores propriedades mecânicas isso tudo devido a formação de reticulação das mesmas.⁶⁶ Novos monômeros acrílicos, a partir de óleos vegetais vem sendo desenvolvidos, estes podem ser fotopolimerizados ou polimerizados por micro-ondas. Antes da acrilização/metacrilização, a estrutura do óleo vegetal é modificada por epoxidação ou maleinização.^{31-33,67,68}

Para ocorrer a fotopolimerização é necessário a utilização de fotoiniciadores, que podem ser excitados por luz UV ou luz visível, produzindo assim, espécies reativas que iniciarão a reação. Um dos sistemas mais utilizados na fotopolimerização é o de dois componentes (Tipo II, o sistema depende de duas moléculas distintas), onde o composto cromóforo (fotoiniciador) é excitado pela luz, atingindo um estado tripleto, formando-se um radical em sua estrutura, que por sua vez interage com os co-iniciadores, abstraindo um hidrogênio de um carbono ligado a função amina ou álcool, formando-se os radicais que iniciam a reação de polimerização.⁶⁶⁻⁷²

2. OBJETIVOS

- Modificar quimicamente as estruturas dos triacilgliceróis, por exemplo aqueles contidos nos óleos de soja e macadâmia, a partir da reação de maleinização tornando-os mais reativos para formação de polímeros, utilizando a radiação de micro-ondas.
- Reagir os triacilgliceróis do óleo macadâmia maleinizado, com agentes inter cruzantes para obter polímeros fluorescentes e termicamente estáveis.
- Utilizar o triacilglicerol de macadâmia maleinizado como fotoiniciador de monômeros metacrilatos.
- Epoxidar os triacilgliceróis de óleo de macaúba e baru de forma eficiente com catalisador heterogêneo
- Reagir os triacilgliceróis epoxidados com CO₂ para de formar triacilgliceróis carbonatados. Sintetizar novos polihidróxiuretanos com aminas e os óleos carbonatados.
- Reagir o triacilglicerol de óleo de macaúba epoxidado com ácido acrílico para a síntese de monômeros fotopolimerizáveis.

3. REFERÊNCIAS

1. MARCOS, H. Poliamidas, Poliésteres e termoplásticos elastómeros: uma perspectiva sustentável na indústria moderna. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 22, p. 107-110, 2012.
2. HAGE, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da Ciência e Tecnologia de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 8, p. 6-9, 1998.
3. KVASNIKOV, M.Y. et al. Self-Healing paint and varnish polymer coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*. v. 92, p. 689-700, 2019.
4. SELVAN, N.K.; SHANMUGARAJAN, T.S.; UPPULURI, V.N.V.A. Hydrogel based scaffolding polymeric biomaterials: Approaches towards skin tissue regeneration. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. v. 55, p. 101456, 2020.
5. IRAVANI, S.; VARMA, R.S. Plants and plant-based polymers as scaffolds for tissue engineering. *Green Chemistry*. v. 21, p. 4839-4867, 2019.
6. MCKEEN, L.W. Plastics used in medical devices. In: MODJARRAD, K.; EBNEAJJAD, S. **Handbook of polymer application in medicine and medical devices**. Oxford:Elsevier, 2014. cap.3, p. 21-53.
7. LIU, Y. et al. Halogenated p-conjugated polymeric emitters with thermally activated delayed fluorescence for highly efficient polymer light emitting diodes. *Nano Energy*. v. 73, p. 104800, 2020.
8. MINOTTO, A. et al. Visible light communication with efficient far-red/near-infrared polymer light-emitting diodes. *Light: Science and Applications*. v. 70, p. 2-11, 2020.
9. LIN, J. et al. Electrically Tunable Liquid-Crystal–Polymer Composite Laser with Symmetric Sandwich Structure. *Macromolecules*. v. 53, p.913-921, 2020.
10. GE, F.; ZHAO, Y. Microstructured Actuation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Advanced Functional Materials*. v. 10, p. 1901890, 2020.
11. RAHIM, T.N.A.T, ABDULLAH, A.M.; AKIL, H.M. Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites. *Polymer Reviews*. v. 59, p. 589-624, 2019.
12. BAGHERI, A.; JIN, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymers Materials*. v. 1, p. 593-611, 2019.
13. RYU, H.W. et al. Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. *Bioresource Technology*. v. 310, p. 123473, 2020.
14. ALMROTH, B.C.; EGGERT, H. Marine Plastic Pollution: Sources, Impacts, and Policy Issues. *Review Environmental Economics and Policy*. v. 13, p. 317-326, 2019.
15. HAIDER, T.P. et al. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. *Angewandte Chemie International Edition*. v. 58, p. 50-62, 2019.

16. SANTIAGO, D. et al. New Epoxy Thermosets Derived from Clove Oil Prepared by Epoxy-Amine Curing. *Polymers*. v. 12, p. 44, 2020.
17. FACHE, M. et al. New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets. *European Polymer Journal*. v. 67, p. 527-538, 2015.
18. KRISTUFEK, S.L. et al. Synthesis, Characterization, and Cross-Linking Strategy of a Quercetin-Based Epoxidized Monomer as a Naturally-Derived Replacement for BPA in Epoxy Resins. *ChemSusChem*. v. 23, p. 2135-2142, 2016.
19. BÄHR, M.; BITTO, A.; MÜLHAUPT, R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes. *Green Chemistry*. v. 14, p. 1447-1454, 2012.
20. CIRIMINNA, R. et al. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*. v. 50, p. 15273-15466, 2014.
21. KUMAR, S. et al. Epoxidized Soybean Oil-Based Epoxy Blend Cured with Anhydride-Based Cross-Linker: Thermal and Mechanical Characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 56, p.687-698, 2017.
22. ANBINDER, S. et al. Structural properties of vegetable oil thermosets: Effect of crosslinkers, modifiers and oxidative aging. *European Polymer Journal*. v. 124, p. 109470, 2020.
23. FRIDRIHSONE, A. et al. Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production. *Journal of Cleaner Production*. v. 266, p. 121403, 2020.
24. XIA, Y.; LAROCK, R.C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*. v. 12, p.1893-1909, 2010.
25. ISLAM, M.R.; BEG, M.D.H.; JAMARI, S.S. Development of vegetable oil-based polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. v.131, p.40787, 2014.
26. CASSALES, A.; RAMOS, L.A.; FROLLINI, E. Synthesis of bio-based polyurethanes from Kraft lignin and castor oil with simultaneous film formation. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 145, p. 28-41, 2020.
27. MAZO, P. et al. Self-esterification of partially maleated castor oil using conventional and microwave heating. *Chemical Engineering Journal*. v. 186, p. 347-351, 2012.
28. PERDUE, R.E.; CARLSON, K.D., GILBERT, M.G. Vernonia galamensis, Potential New Crop Source of Epoxy Acid. *Economic Botany*. v.40, p.54-68 1986.
29. SAMUELSSON, J.; SUNDELL, P.; JOHANSSON, M. Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids. *Progress in Organic Coatings*. v.50, p.193-198. 2004.
30. THOMPSON, A.E., DIERIG, D.A., KLEIMAN, R. Variation in Vernonia galamensis flowering characteristics, seed oil and vernolic acid contents. *Industrial Crops and Products*. v.3, p. 175-183, 1994.

31. MAN, L. et al. Facile synthesis of a novel bio-based methacrylate monomer derived from tung oil and its application for solvent-free thermosetting coatings. *Industrial Crops and Products*. v.133, p. 348-356, 2019.
32. GUIT, J. et al. Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography. *ACS Applied Polymer Materials*. v.2, p. 949-957, 2019.
33. LI, P. et al. Itaconic Acid as a Green Alternative to Acrylic Acid for Producing a Soybean Oil-Based Thermoset: Synthesis and Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.5, p. 1228-1236, 2017.
34. BÄHR, M.; MÜLHAUPT, R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*. v. 14, p. 483-489, 2012.
35. DOLL, K.; ERHAN, S. The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chemistry*. v. 7, p. 849-854, 2005.
36. POUSSARD, L. et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules*. v.49, p.2162-2171, 2016.
37. TASDELEN, M.A. et al. Photoinduced Free Radical Promoted Copper(I)-Catalyzed Click Chemistry for Macromolecular Syntheses. *Macromolecules*. v.45, p.56-61, 2012.
38. ALARCON, R.T. et al. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. v.119, p.1600515, 2017.
39. SAMPER, M. et al. Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil. *Express Polymer Letters*. v.13, p.407-418, 2019.
40. BOGA, K. et al. Development of biobased polyurethane-imides from maleinized cottonseed oil and castor oil. *Polymers for Advanced Technologies*. v.30, p.2742-2749, 2019.
41. STEWARD, S.G.; POLOMSKA, M.E.; LIM, R.W.; A concise synthesis of maleic anhydride and maleimide natural products found in *Antrodia camphorate*. *Tetrahedron Letters*. v.48, p.2241-2244, 2007.
42. ABBASI, A.; NASEF, M.M.; YAHYA, W.Z.N. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur: A new promising route for bio-based polymers. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. v.13, p.100158, 2019.

43. STEMMELEN, M. et al. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of Polymer Science – Part A: Polymer Chemistry*. v.49, p.2434-2444, 2011.
44. CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*. V. 77, p. 287-297, 2003
45. ANASTAS, P.T.; KIRCHHOFF, M.M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*. v. 35, p. 686-694, 2002.
46. CORRÊA, A.G.; ZUIN, V.G. Química verde: fundamentos e aplicações. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012.
47. ANASTAS, P. T.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*. v. 39, p. 301-312, 2010.
48. 12 Principles of Green Chemistry – ACS Green Chemistry Institute. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>>. Acesso em: 10 setembro 2020.
49. TSUKUI, A.; REZENDE, C.M. Extração assistida por micro-ondas e Química Verde. *Revista Virtual de Química*. v. 6, p. 1713-1725, 2014
50. PRIECEL, P.; LOPEZ-SANCHEZ, J.A. Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.7, p. 3-21, 2019.
51. WANG, H.; ZAINABU, M.; ZHENG, R. Characterization of microwave-synthesized polydextrose and its radical-scavenging activity. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. v. 0, p. 1-13, 2017.
52. ZHAO, K. et al. Microwave pretreated esterification improved the substitution degree, structural and physicochemical properties of potato starch esters. *Food Science and Technology*. v. 90, p. 116-123, 2018
53. ABRAHAM, S.; RAJAMANICKAM, D.; SRINIVASAN, B. Preparation, characterization and cross-linking of chitosan by microwave assisted synthesis. *Science International*. v. 6, p. 18-30, 2018
54. YU, Z. J.; LIU, L. J. Effect of microwave energy on chain propagation of poly(ϵ -caprolactone) in benzoic acid-initiated ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. *European Polymer Journal*. v. 40, p. 2213-2220, 2004.
55. EL-AASSAR, M. R.; FAKHRY, H. Polymerization and characterization of novel poly(acrylonitrile-co-styrene/pyrrole) nanoparticles: A comparison between microwave and conventional method. *Polymers Advanced Technologies*. p. 1-10, 2017.

56. JAISWAL, K.K. et al. Microwave-assisted rapid synthesis of Fe₃O₄/poly(styrene-divinylbenzeneacrylic acid) polymeric magnetic composites and investigation of their structural and magnetic properties. *European Polymer Journal*. v. 98, p. 177-190, 2018.
57. MAZO, P. et al. Kinetics of the Transesterification of Castor Oil with Maleic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating. *Journal of American Oil Chemical Society*. v. 89, p. 1355-1361, 2012.
58. REVANTH, J.A.; et al. Recovery of Petroleum Products through Pyrolysis of Plastics- Review. *International Journal of Research in Advance Technology*. v. 5, p.7-10, 2020.
59. SPRICK, E. et al. Design of New Amines of Low Toxicity for Efficient Free Radical Polymerization under Air. *Macromolecular Chemistry and Physics*. v. 221, p.2000211, 2020.
60. ABDALLAH, M. et al. High performance dyes based on triphenylamine, cinnamaldehyde and indane-1,3-dione derivatives for blue light induced polymerization for 3D printing and photocomposites. *Dyes and Pigments*. v. 182, p.10880, 2020.
61. ABDALLAH, M. et al. Coumarin Derivatives as Photoinitiators in Photo-Oxidation and Photo-Reduction Processes and a Kinetic Model for Simulations of the Associated Polymerization Profiles. *ACS Applied Polymer Materials*. v. 7, p.2769-2780, 2020.
62. WORTHINGTON, K.S. et al. Photopolymerization kinetics in and of self-assembling lyotropic liquid crystal templates. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*. v.55, p. 471-489, 2017.
63. CHANG, P. Y.; YANG, C. H. Photopolymerization of electroactive film applied to full polymer electrochromic device. *Polymer Express*. V. 11, p. 176-186, 2017.
64. BAROLI, B. Photopolymerization of biomaterials: issues and potentialities in drug delivery, tissue, engineering and cell encapsulation applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 81, p. 491-499, 2006.
65. LEE J.; AN, J.; CHUA, C. K.; Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*. V. 7, p. 120-133, 2017.
66. LANDUYT, K.L.M. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. v.28, p.3757-3785, 2007.
67. ZHANG, Y. et al. Soybean-Oil-Based Thermosetting Resins with Methacrylated Vanillyl Alcohol as Bio-Based, Low-Viscosity Comonomer. *Macromolecular Materials and Engineering*. p. 1-10, 2017.
68. ZOVI, O. et al. A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. *Green Chemistry*. p. 1014-1022, 2011.

69. LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J.P. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*. Weinheim:Wiley-John Wiley & Sons; 2015.
70. ALARCON, R.T. et al. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.343, p.112-118, 2017.
71. ALARCON, R.T. GAGLIERI, C.; BANNACH, G. Dimethacrylate polymers with different glycerol content: Thermal study, degree of conversion, and morphological features. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.132, p.1579-1591, 2018.
72. SPRICK, E. et al. New bio-sourced hydrogen donors as high performance coiniciators and additives for CQ-based systems: Toward aromatic amine-free photoinitiating systems. *European Polymer Journal*. v.134, p.109794, 2020.

CAPÍTULO I- OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MALEINIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

CI-1. INTRODUÇÃO

Como previamente descrito, os triacilgliceróis devem ser modificados quimicamente para assim aumentar suas reatividades; para tanto, este pode ser reagido como anidrido maleico.

O anidrido maleico (AM) é uma molécula amplamente utilizada na área de polímeros. Este é utilizado na síntese de resinas poliéster,^{1,2} polimaleimidas,³ cristais líquidos,⁴ polímeros luminescentes e em materiais de revestimento.⁵⁻⁷ No passado, o AM era sintetizado via oxidação do benzeno (composto químico aromático de alta toxicidade e carcinogenicidade);⁸⁻¹⁰ Atualmente o AM é considerado um composto verde, isto devido a sua nova rota sintética verde que utiliza n-butano (reagente principal), gás oxigênio e óxidos de vanádio-fósforo como catalisadores. A nova rota ocorre em uma única etapa e sem utilização de solventes e com economia de átomos.^{8,10}

A reação entre o triacilglicerol e o anidrido maleico pode ocorrer em três diferentes processos sendo que todos fazem parte da reação de maleinização. A primeira é uma reação pericíclica conhecida como reação tipo “ene” (Alder-Ene) e ocorre entre um hidrogênio alílico e um enófilo (moléculas que contém ligações π), ao final da reação o triacilglicerol contém o anidrido incorporado em sua estrutura em forma de anidrido succínico (Figura 1.1).

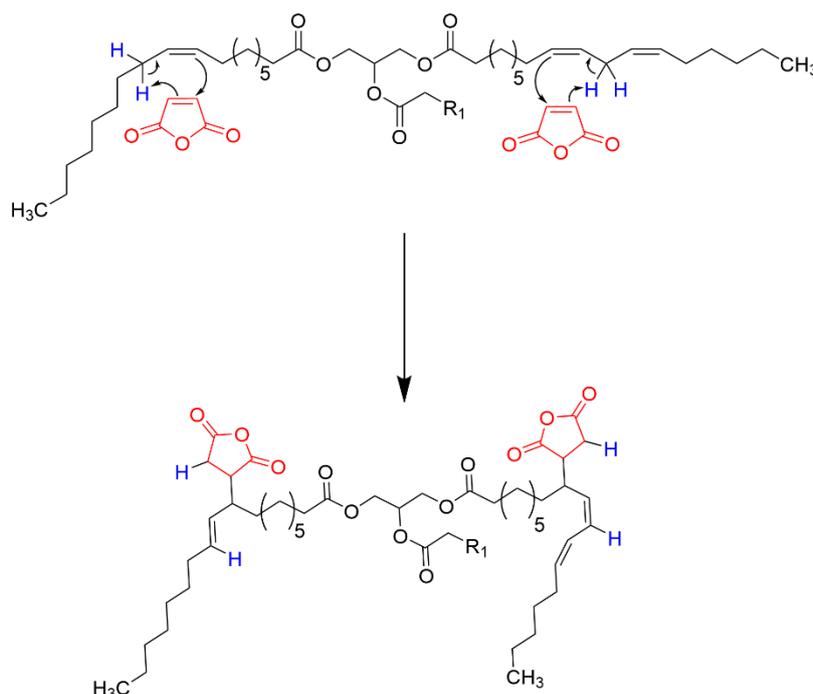


Figura 1. 1. Reação Alder-Ene a partir do anidrido maleico e triacilglicerol.

O segundo processo ocorre via radicalar, em que as duplas ligações (C=C) de ambos os reagentes são consumidas; assim incorporando-se os anidridos na estrutura triacilglicerol. A terceira incorporação também ocorre por via radicalar, entretanto sem consumo de duplas ligações, esta ocorre devido a desprotonação de hidrogênio entre duas duplas ligações; desta forma, este processo só pode ocorrer em ácidos graxos di- ou tri-insaturados (ácido linoleico e α -linolênico).¹¹⁻¹⁵ A fórmula estrutural do triacilglicerol com os anidridos incorporados pelas diferentes rotas pode ser vista na Figura 1.2.

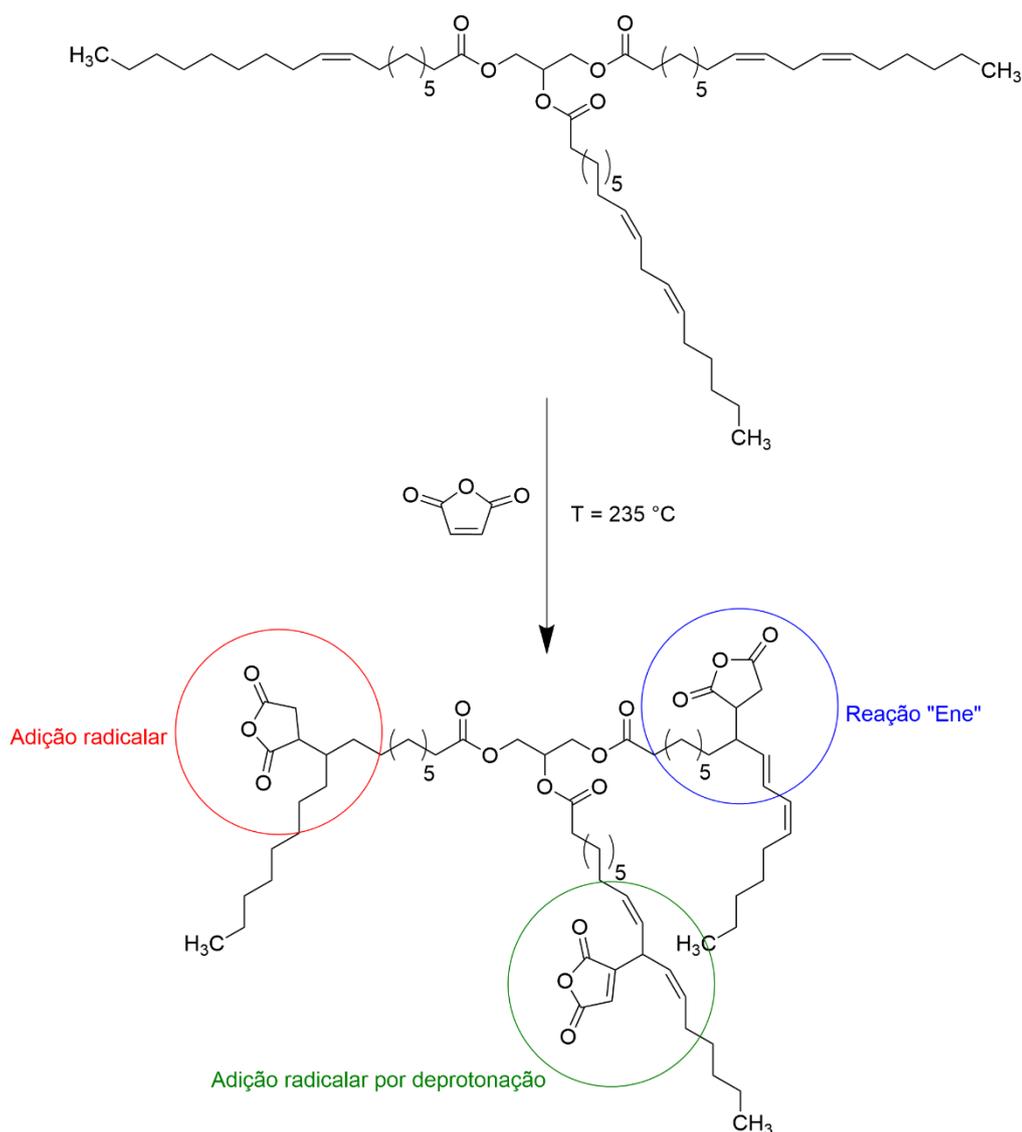


Figura 1. 2. Esquema da reação de maleinização no triacilglicerol. A marcação em azul mostra a reação tipo “ene”, a vermelha indica a adição radicalar e a verde a adição do anidrido maleico por desprotonação.

Alguns trabalhos aplicam e mostram este tipo de reação; entretanto, os autores destes trabalhos realizaram a reação de maleinização por processo de aquecimento

convencional o que requer um longo tempo de reação (entre 3-4h horas para sua finalização).¹¹⁻¹⁵ Desta forma faz-se necessário a busca e utilização de uma nova fonte de energia que seja mais rápida, como por exemplo o aquecimento por irradiação de micro-ondas.

O aquecimento por irradiação de micro-ondas é muito mais eficiente e rápido quando comparado ao aquecimento convencional; visto que as micro-ondas afetam diretamente os reagentes, resultando em uma elevação de temperatura rápida com homogeneidade.¹⁶⁻¹⁸ Mazo e colaboradores descreveram a reação de esterificação entre os grupos hidroxilas presentes no óleo de mamona (ácido ricinoleico) e o anidrido maleico utilizando a irradiação de micro-ondas, mostrando a eficiência do método.¹⁹ Ademais, estes autores estudaram os possíveis efeitos térmicos e não-térmicos causados pela irradiação de micro-ondas na reação de esterificação; estes concluíram a não ocorrência de efeitos não-térmicos durante o processo.¹⁹ Basicamente existem dois tipos de efeito possíveis em uma reação química quando utilizado irradiação de micro-ondas.

- (a) O efeito térmico ocorre devido ao aquecimento dielétrico. Neste processo a temperatura aumenta muito mais rapidamente do que o aquecimento convencional, desta forma, a reação e o produto final ocorrem e são obtidos em menos tempo. O efeito térmico pode causar dois efeitos secundários conhecidos como “pontos quentes” (*hot spots*) que são causados devido a não homogeneidade do meio reacional, acarretando em zonas mais quentes que o restante do meio reacional; o segundo efeito é o processo de superaquecimento em todo o meio reacional, este pode ocorrer quando não existe um controle correto do sistema de aquecimento.¹⁹⁻²²
- (b) O efeito não-térmico foi descrito por alguns autores como uma interação polar eletrostática que ocorre entre os compostos químicos e campo magnético, causando por uma maior colisão entre os compostos e diminuindo assim a energia de ativação (eficiência cinética).²⁰⁻²² Esse efeito é observado em algumas reações pericíclicas, que levam a um melhor rendimento reacional em um menor período de tempo. Entretanto, alguns autores não concordam com esses resultados de efeitos não-térmicos e consideram que estes sejam exclusivos da eficiência da irradiação de micro-ondas no processo de aquecimento.²²

Utilizando a irradiação de micro-ondas foi possível otimizar a síntese de monômeros de triacilgliceróis com anidrido maleico. A pesquisa foi feita comparando-se a nova rota sintética e a rota convencional térmica.

CI-2. MATERIAL E MÉTODOS

CI-2.1. Reagentes

Os reagentes anidrido maleico (AM, Sigma-Aldrich, >99%), anidrido succínico (AS, Sigma-Aldrich, >99%), Tolueno (Sigma Aldrich, 99,5%), acetona (Sigma-Aldrich), e óleo de soja (OS, Liza® nº L08P), foram recebidos e usados nesse trabalho sem qualquer purificação adicional. Apesar do tolueno ser considerado um solvente não adequado pelos princípios da química verde, este consegue solubilizar o óleo vegetal maleinizado (monômero) sem solubilizar o AM residual de síntese. Além disso, ele é considerado mais verde que o hexano e heptano.²⁴ A solução de Wijs (solução iodo-cloro, 0,1 mol L⁻¹) comprada na Dinâmica Química Contemporânea Ltda e usada para a determinação do índice de iodo.

CI-2.2. Índice de Iodo (IV), índice de peróxido (IP), e quantificação de ácido graxo livre (AGL)

Algumas propriedades químicas como índice de peróxido (IP) e quantidade de ácido graxo livre (AGL) são essenciais para entender a estabilidade química dos triacilgliceróis. O IP está relacionado ao processo de oxidação que pode ocorrer nesses compostos e é definida como milimoles de peróxido por quilograma de amostra.²⁵ O AGL é a quantidade de ácido graxo livre na amostra e é calculado por miligramas de hidróxido de potássio utilizados na neutralização destes ácidos em 1 g de amostra.²⁵ O índice de iodo (IV) mede a quantidade de duplas ligações presentes nos triacilgliceróis, sendo definida como adsorção de gramas de Iodo por 100 g de amostra (expressada como g de I₂/100g).²⁶ IV, IP e AGL foram determinados por titulação seguindo as normas ASTM D554-15, AOCS Cd 8-53, e AOCS 3d-63, respectivamente.²⁷⁻²⁹

CI-2.3. Síntese do óleo de soja maleinizado (OSM) por irradiação de micro-ondas

Todas as rotas sintéticas foram executadas em um reator de Teflon®, este acoplado a um forno de micro-ondas (Figura 1.3). Ao reator foram conectados um termopar e um

manômetro. Todo o sistema é controlado por um software (Incon® programa supervisor V 1.5). Todos os experimentos foram executados em ar sem agitação e com controle de temperatura. O sistema reacional foi aquecido a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até uma certa temperatura e então a reação foi mantida nesta temperatura por um tempo desejado.

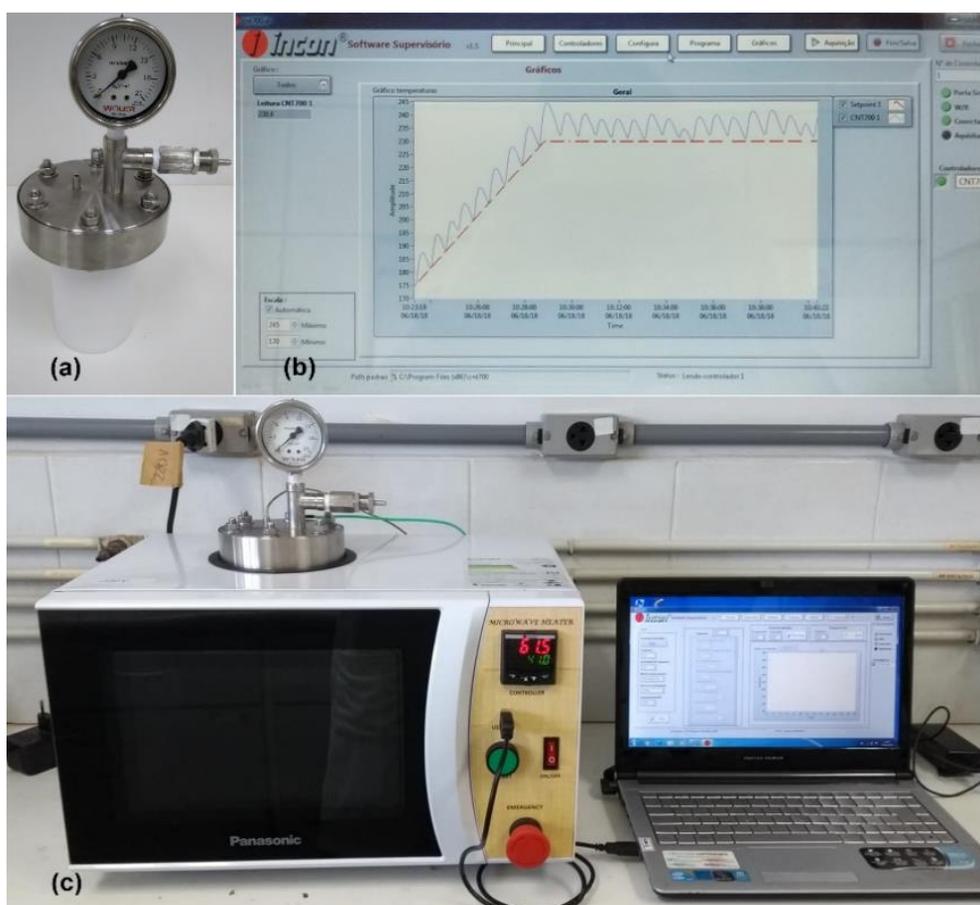


Figura 1. 3. Equipamento utilizado na síntese de maleinização: (a) Copo de teflon, (b) tela de controle em tempo real do sistema e (c) sistema de irradiação de micro-ondas com controladores utilizados nas sínteses.

A massa de óleo de soja (OS) em todas as sínteses foi mantida em 30 g. Entretanto, as outras três variáveis – porcentagem de anidrido maleico, temperatura da reação e tempo de reação foram modificadas em cada síntese. A Tabela 1.1 mostra todas as sínteses. Após as sínteses por irradiação de micro-ondas, a mistura foi purificada para retirar o anidrido maleico residual. Primeiramente, 20 mL de tolueno foram adicionados no produto final, ocorrendo a precipitação do AM. Por conseguinte, o produto foi filtrado para a retirada total do AM, este pode ser guardado e utilizado em reações futuras. O óleo de soja maleinizado (OSM) com tolueno foi então adicionado em um balão de fundo redondo e

assim utilizado em um rota-evaporador (Ika RV8) até total evaporação do tolueno (o solvente foi guardado para reutilização). Finalmente, o produto de cada rota sintética (RS) foi acondicionado em frascos de polipropileno para posterior caracterização.

Tabela 1. 1. Condições experimentais usadas para as reações de maleinização considerando três variáveis.

<i>Rota Sintética (RS)</i>	<i>Variáveis</i>		
	<i>Anidrido maleico (%)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>
01	14	105	37
02	40	105	37
03	14	235	37
04	41	235	37
05	14	105	99
06	40	105	99
07	14	235	99
08	40	235	99
09	5	170	68
10	50	170	68
11	28 ^a	60	68
12	28	280	68
13	28	170	15
14	28	170	120
15	28	170 ^b	68
16	28	170	68
17	28	170	68
18	28	170	68
19	50	235	15

a A literatura reporta o uso de 28% de anidrido em relação a triacilglicerol (m/m)

b A literatura reporta o início da reação a partir de 170 °C.

CI-2.4. Síntese de maleinização pela rota térmica convencional (RTC)

A rota térmica convencional (RTC) para a reação de maleinização foi executada seguindo a literatura.¹¹⁻¹³ Portanto, 100 g de óleo vegetal de soja e 27 g AM (0,275 mol) foram adicionados em um balão de fundo redondo com um condensador e agitação magnética. A reação foi mantida em agitação na temperatura de 235 °C por 3 horas. O processo de purificação foi similar à rota por irradiação de micro-ondas.

CI-2.5. Caracterização

CI-2.5.1. Quantificação de anidrido incorporado à estrutura do OS, por titulação.

A quantidade de anidrido incorporado foi calculada por titulação em triplicata, seguindo a literatura com algumas modificações.^{11,15} Primeiramente 0,4 g de OSM foram adicionados em um erlenmeyer juntamente com 20 mL de acetona. A solução foi mantida em agitação até total solubilização. Por conseguinte, 0,2 mL de água destilada foi adicionada a solução, que foi mantida em uma chapa de aquecimento por 15 minutos a 60 °C. Este é um processo muito importante para ocorrer a hidrólise do anidrido, consequentemente formando o derivado ácido que será titulado. Por fim, uma solução de fenolftaleína (1%) foi adicionada, e então a solução foi titulada com uma solução de NaOH (0,2087 mol L⁻¹) previamente padronizada.

CI-2.5.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho médio foi obtido no equipamento Vertex 70 da Bruker. Utilizando o método de refletância total atenuada com cristal de diamante. A varredura foi de 600 até 4000 cm⁻¹ (com resolução de 4 cm⁻¹).

CI-2.5.3. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

Para determinar a estrutura do OS e OSM as análises de ¹H-RMN foram executadas. Para tanto, utilizou-se o espectrômetro Ascend III 600 MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As duas amostras foram solubilizadas em DMSO-d₆ [(CD₃)₂SO].

CI-2.5.4. Espectroscopia de absorção na região da luz Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro SpectraMax M2 (Molecular Devices), utilizando uma cubeta de quartzo (1 cm de passo ótico) em temperatura ambiente. O solvente utilizado para todas as análises foi o acetato de etila.

CI-2.5.5. Medidas de Viscosidade e Cor

As análises de viscosidade foram executadas em um viscosímetro Brookfield, modelo DV-I-Prime, utilizando um *spindle* LV3-63 em 50 rpm. Para tal análise foram selecionadas algumas amostras com diferentes concentrações de anidrido incorporado.

Os parâmetros de cor de algumas amostras foram determinados pelo espectrofotômetro CM-5 (Konica Minolta). A análise consiste em determinar 3 componentes de cor: L*, a*, e b*. Essas componentes são relacionadas ao gráfico de Munsell, que determina o brilho (L) no intervalo do preto (0) ao branco (100); a matiz (a) no intervalo de vermelho (positivo) e verde (negativo); e croma (b) que vai entre amarelo (positivo) e azul (negativo).^{30,31} A variação de cor foi calculada usando a Equação 1, utilizando os valores encontrados nas coordenadas.³²

$$\Delta C = (L^*_{RS} - L^*_{OS})^2 + (a^*_{RS} - a^*_{OS})^2 + (b^*_{RS} - b^*_{OS})^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde os subscritos RS e OS são relacionados a cada rota sintética e ao óleo de soja, respectivamente.

CI-2.5.6. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG/DTA foram obtidas em um equipamento STA 499 F3 (Netzsch), utilizando cadinhos abertos de α -alumina de 300 μL e massa de amostra de 35 mg. O equipamento foi ajustado para uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando vazão de ar seco de 70 mL min^{-1} . O intervalo de temperatura da análise foi de 30–650 $^\circ\text{C}$.

Para as curvas DSC utilizou-se o equipamento DSC1 Star^e da Mettler-Toledo. As amostras de 30 mg foram inseridas em cadinhos de alumínio fechados com tampa perfurada (40 μL). Ajustou-se o equipamento para uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} . As análises foram feitas em ciclos de aquecimento/resfriamento no intervalo de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

CI-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CI-3.1. Determinação do AGL, IP e IV

Seguindo os métodos previamente citados, foi possível determinar o AGL, IP e IV do óleo de soja (OS). Os resultados para AGL e IP foram de $0,0815 \pm 0,0004\text{ mg KOH}$ por grama de OS e $1,920 \pm 0,006\text{ mmol de H}_2\text{O}_2$ por kg de OS, respectivamente. Ambos os resultados estão de acordo com a literatura.³³ O valor de IP para o óleo maleinizado com do experimento 19 (experimento otimizado – OE) e RTC foram de $1,920 \pm 0,005$ e

1,980±0,004 mmol de H₂O₂ por kg de OS, respectivamente. Estes valores estão similares com o valor encontrado no OS; desta forma, prova-se que o triacilglicerol não foi oxidado pelo O₂ atmosférico durante o processo de síntese.

Os valores de IV para OS, EO e RTC foram de 126±2; 80±1 e 74 ±1 grama de I₂ por 100 g de OS, respectivamente. A importância destes resultados será melhor discutida no tópico do ¹H-RMN (CI-2.4).

CI-3.2. Determinações de AM incorporado na estrutura do óleo vegetal por titulação.

O método de titulação permitiu quantificar o anidrido presente na estrutura do triglicerídeo, em cada experimento obteve-se diferentes quantidades de incorporação, como visto na Tabela 1.2

Tabela 1. 2. Incorporação de anidrido a cada 1 g de óleo de soja para cada rota sintética

<i>RS</i>	<i>Mol de AM x 10⁻⁵</i>	<i>g de AM x 10⁻³</i>	<i>% (m/m)</i>
01	5,2±0,2	5,1±0,1	0,5
02	5,0±0,1	4,9±0,1	0,5
03	65,9±4,3	64,6±4,3	6,5
04	138,3±7,9	135,6±7,8	13,6
05	4,9±0,1	4,8±0,1	0,5
06	9,8±0,1	9,6±0,1	1,0
07	58,9±4,8	57,8±4,7	5,8
08	109,3±5,6	107,2±5,5	10,7
09	4,7±0,3	4,6±2,8	0,5
10	69,6±2,3	68,3±2,2	6,8
11	5,1±0,2	4,9±0,2	0,5
12	90,9±1,2	89,2±1,1	8,9
13	19,3±0,3	18,9±0,3	1,9
14	53,4±2,9	52,4±2,9	5,2
15	40,9±1,0	40,1±0,9	4,0
16	54,6±1,2	53,6±1,2	5,4
17	45,7± 2,2	44,8±2,1	4,5
18	55,6± 2,5	54,6±2,4	5,5
19-A	145,3± 1,5	142,5±1,4	14,2
19-B	146,0 ± 3,6	143,1± 3,5	14,3
19-C	143,6±1,3	141,0±1,2	14,1
RTC	94,5±4,0	92,6±3,9	9,3

Existe relevância das variáveis X1 (porcentagem de anidrido) e X2 (temperatura) e a sinergia entre ambas. Os melhores resultados foram obtidos quando as duas variáveis trabalhando no nível máximo, como pode ser visto nos experimentos 4 e 8. A síntese 19 (X1=50% de anidrido maleico, X2= 235 °C e X3= 15 minutos) foi a que obteve melhor

resultado. O aumento de anidrido ajudou na reação de maleinização, desta forma esses parâmetros foram executados em triplicata, obtendo-se um valor médio de $1,4 \times 10^{-3}$ mol de AM por 1g de OS, sem qualquer evidencia de degradação, comprovado pela não escurecimento da amostra para uma cor marrom e pelo não aumento da pressão no reator. Desta forma podemos dizer que o experimento 19 é o experimento otimizado (EO)

A síntese executada a 280 °C e 50% de anidrido (experimento 12) degradou-se, tornando-se um líquido marrom muito viscoso, além disso, o reator do micro-ondas atingiu uma pressão de 9 kgf cm⁻², portanto, sínteses superiores a 260 °C devem ser evitadas, pois o OS é termicamente estável até a temperatura de 264,4 °C (esse resultado será melhor discutido no tópico CI-2.7), tal reação só foi executada com propósito científico de comprovação.

Todos os experimentos foram controlados por um programa que segue a temperatura do termopar, quando a temperatura atinge um valor superior ao determinado, o programa para o pulso de micro-ondas no forno e permanece assim até o reator atingir a temperatura correta. Este processo impede o superaquecimento do meio reacional e a possível degradação dos reagentes.

Ademais, todos os experimentos foram executados utilizando a programação de temperatura e não de potência de micro-ondas. Conseqüentemente, quando o meio reacional e a temperatura programada são as mesmas a potência é igual a 0; e quando a temperatura do reator é inferior ao programado pulsos de micro-ondas são gerados para ocorrer o aumento de temperatura. O gráfico gerado pelo programa pode ser visto na Figura 1.4.

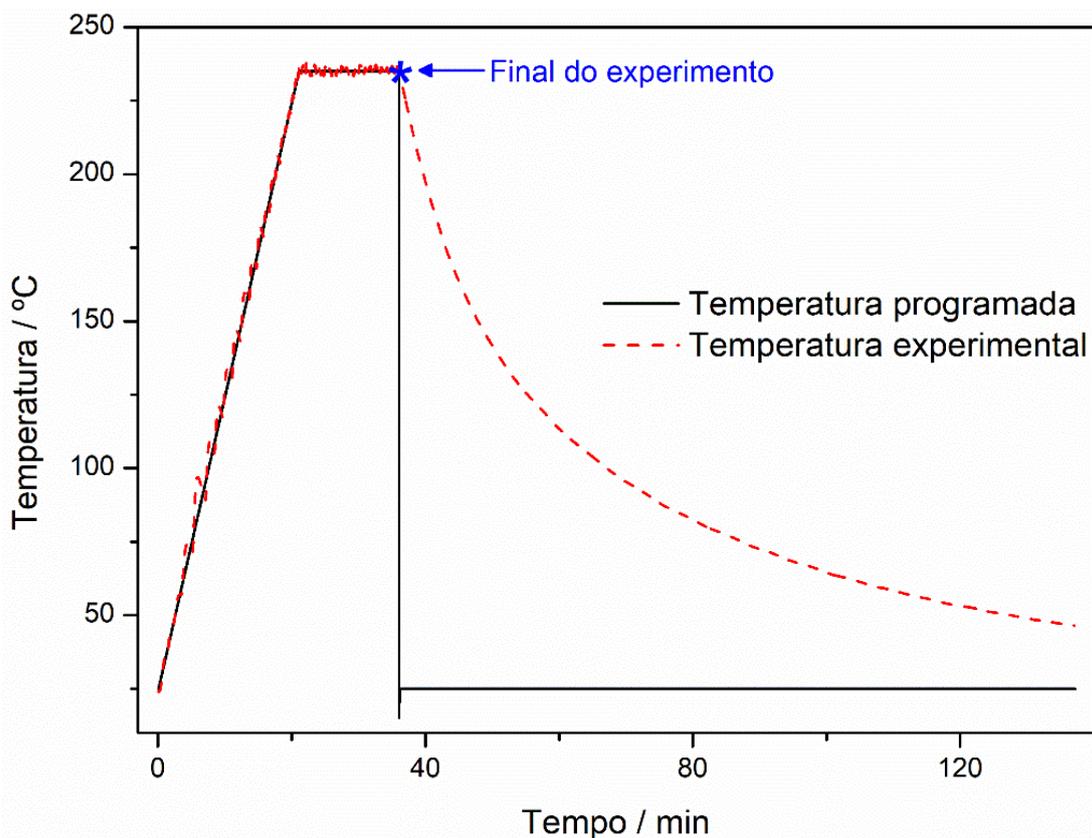


Figura 1. 4. Gráfico de temperatura gerado pelo programa durante o experimento EO.

É importante mencionar novamente, que este tipo de reação é muito executada pela rota térmica convencional (RTC), que requer 3 horas para se completar a reação. A partir da síntese RTC foi possível calcular a quantidade de anidrido incorporado na estrutura do óleo vegetal, sendo de apenas $9.447 \times 10^{-4} \pm 4.051 \times 10^{-5}$ mol de AM por 1g de OS. Com esses dados é possível estabelecer que a síntese otimizada por irradiação de micro-ondas é muito satisfatória, com uma incorporação de anidrido 54% maior que a RTC.

Considerando que os procedimentos com irradiação de micro-ondas e RTC são similares, com exceção do tempo e energia, foi possível calcular o consumo de energia para produzir a mesma quantidade de produto final. Utilizando um wattímetro e considerando a quantidade produzida em cada processo foi possível determinar o consumo de KWh por grama de produto final (óleo maleinizado): 0,004 KWh g^{-1} para o MW-EO e 13,120 KWh g^{-1} para o RTC.

O experimento otimizado teve um menor consumo de energia (6x menor), sendo esta uma consequência da diminuição do tempo de reação (12X mais rápida). Mesmo considerando que a OSM utiliza uma quantidade maior de anidrido maleico no início da reação, a irradiação de micro-ondas mostrou-se mais eficiente para a incorporação do

anidrido na estrutura do triacilglicerol. Lembrando que todo o anidrido maleico não reagido foi recuperado para sínteses futuras.

CI-3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

As regiões dos espectros acima de 2700 cm^{-1} foram omitidas devido a não observância de modificações no espectro após a reação de maleinização. As principais bandas no espectro do OS são em 1101 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} (Figura 1.5), sendo estas atribuídas ao estiramento dos grupos O-C e O-CH₂ e o estiramento assimétrico do grupo C-C(=O)-O, respectivamente. A banda em 1743 cm^{-1} é associada ao estiramento C=O do grupo éster no triglicerídeo.³⁴

Após a maleinização, novas bandas podem ser vistas no espectro de MIR. Duas bandas em 1784 cm^{-1} e 1708 cm^{-1} (marcadas em vermelho) são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do C=O do anidrido succínico (devido a reação Pericíclica, o anidrido maleico torna-se succínico) incorporado na estrutura do óleo vegetal. Alguns trabalhos reportam que a banda em 1860 cm^{-1} tem relação com o estiramento assimétrico do grupo carbonila do anidrido. Entretanto, a intensidade é muito baixa para se tratar de uma carbonila, o que é improvável devido ao grande momento dipolo associado a este grupo. Desta forma, a banda em 1860 cm^{-1} é uma banda harmônica (*overtone*) da banda em 918 cm^{-1} , a última associada ao estiramento da estrutura de cinco membros do anidrido succínico (marcada em azul).³⁴ Por fim, a banda em 1060 cm^{-1} (marcada em verde) é associada ao estiramento C-O do anidrido.³⁵

Os espectros de MIR todas as sínteses e para a síntese RTC podem ser vistos nas Figura A1.1 e A1.2 (Anexo). Os espectros indicam diferenças nos estiramentos simétrico e assimétrico C=O do anidrido succínico, mostrando assim a diferença de incorporação em cada rota sintética executada.

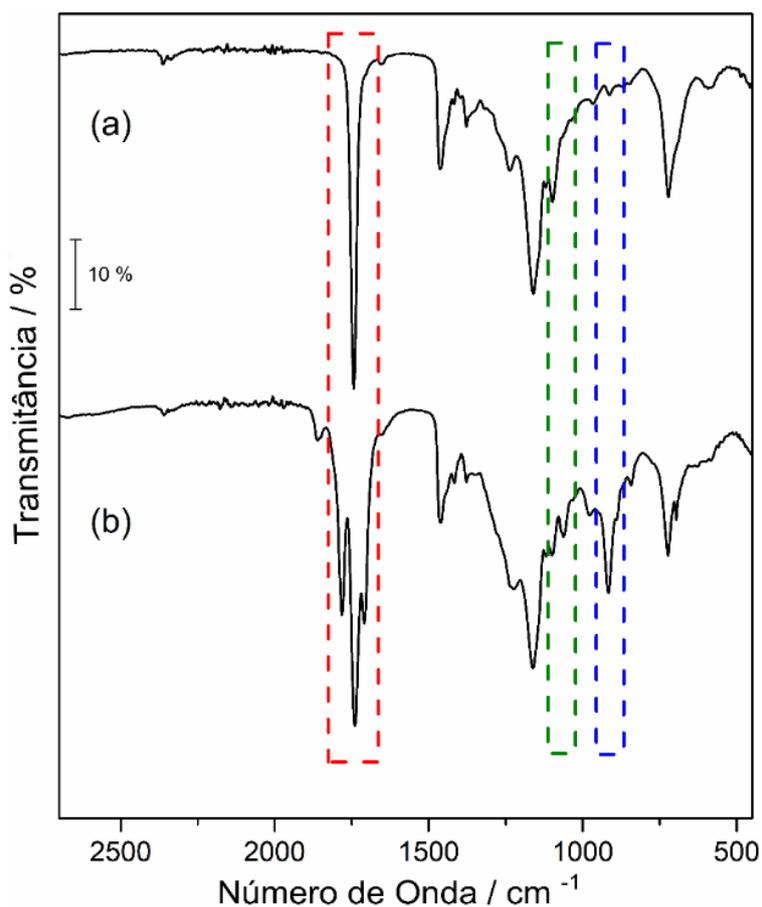


Figura 1. 5. Espectros de MIR para o (a) OS e (b) EO. As bandas marcadas mostram a incorporação do anidrido na estrutura do triacilglicerol.

CI-3.4. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)

Os espectros de ^1H -NMR do OS e do experimento EO (19) podem ser vistos na Figura 1.6 e Figura 1.7. Em ambos os espectros observa-se um singlete em 2,5 ppm e um multiplete em 3,5 ppm, estes respectivamente relacionados ao DMSO- d_6 e água. No espectro do OS (Figura 1.6) observa-se um multiplete em 0,77 ppm associado ao hidrogênio do metil no final da cadeia de ácido graxo [$-\text{CH}_3$], entretanto para a cadeia do ácido linolênico esse hidrogênio metil terminal ocorre em 0.85 ppm.^{13,15,36} O duplo dubleto em 1,2 ppm é associado ao hidrogênio metilênico da cadeia do ácido graxo [$-\text{CH}_2-$], e o singlete largo em 1,4 ppm é atribuído ao hidrogênio próximo a cadeia acíclica [$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$].¹²⁻¹⁵ O hidrogênio próximo ao alceno na cadeia de acíclica [$=\text{C}-\text{CH}_2-$] aparece como um multiplete em 2,0 ppm e o hidrogênio α -carbonílico [$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$] na cadeia de ácido graxo aparece em 2,3 ppm. O duplo-dubleto em 2,6 ppm é atribuído ao hidrogênio metilênico entre as duplas ligações [$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$]

encontrados no ácido linoleico e linolênico. O duplo quarteto em 4,0 ppm e 4,2 ppm são associados com o hidrogênio metilênico da estrutura do glicerol [-CH₂-O-C(=O)-R].^{36,37} O duplo triplete em 5,1 ppm é relacionado ao hidrogênio do grupo gliceril da estrutura do triglicerídeo [-CH-O].^{15,36} Finalmente, multiplete em 5,3 ppm é atribuído aos hidrogênios vinílicos [-CH=CH-].

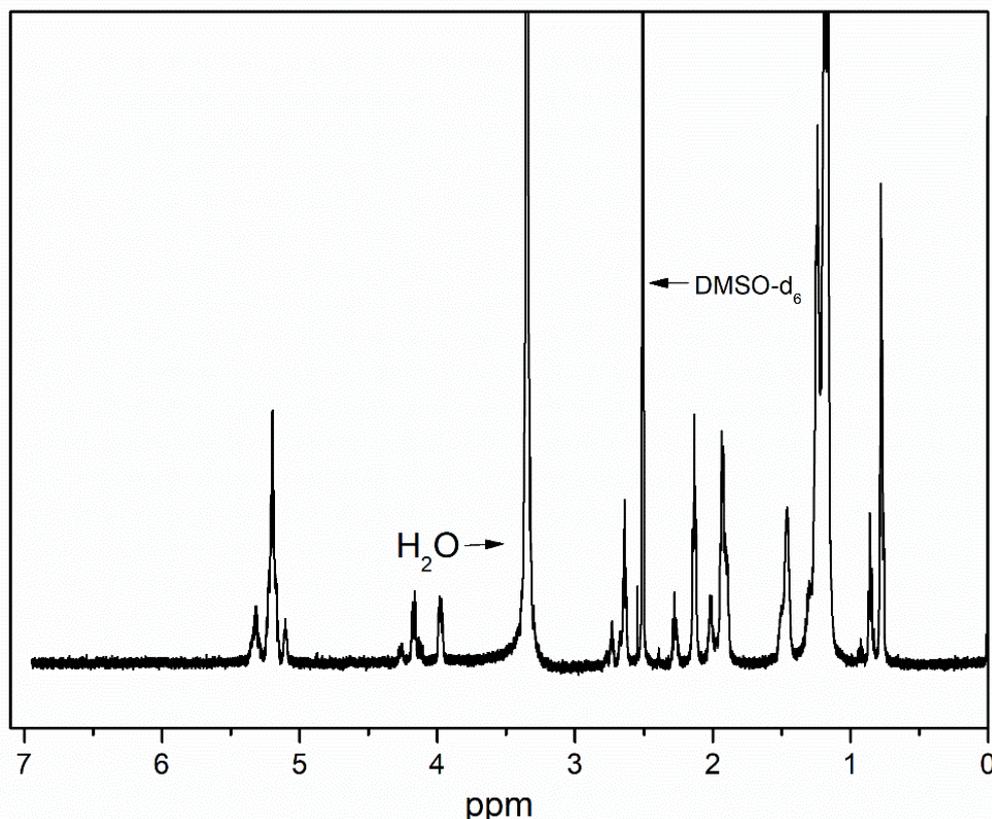


Figura 1. 6. Espectro de ¹H-RMN para OS.

O espectro de ¹H-NMR do EO mostra os mesmos sinais observados para o espectro do OS, exceto para o singlete em 6,2 ppm, que indica o hidrogênio do anidrido maleico ou do ácido maleico incorporado a estrutura do triglicerídeo, este fato pode ser provado pela diminuição da intensidade e integração para o triplete em 2,6 ppm referente ao hidrogênio metilênico entre as duplas ligações. Desta forma é possível admitir que o anidrido não foi incorporado somente pela reação pericíclica, mas sim por reações radiculares também. Nesta reação radicalar, a ligação C=C do AM continua em sua estrutura de modo intacto. Importante notar que não existe um singlete em 7,0 ppm o que prova que não existe anidrido residual, não reagido, no produto final.¹⁵ O multiplete referente ao hidrogênio vinílico em 5,3 ppm também tem sua intensidade e integração

diminuídas de 9H para 6H o que sugeri a adição radicalar do anidrido maleico por clivagem das duplas ligações presentes nos ácidos graxos.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ para o EO indicou que a incorporação de anidrido na estrutura do triglicerídeo ocorrem de duas maneiras: reação radicalar e do tipo “ene”.

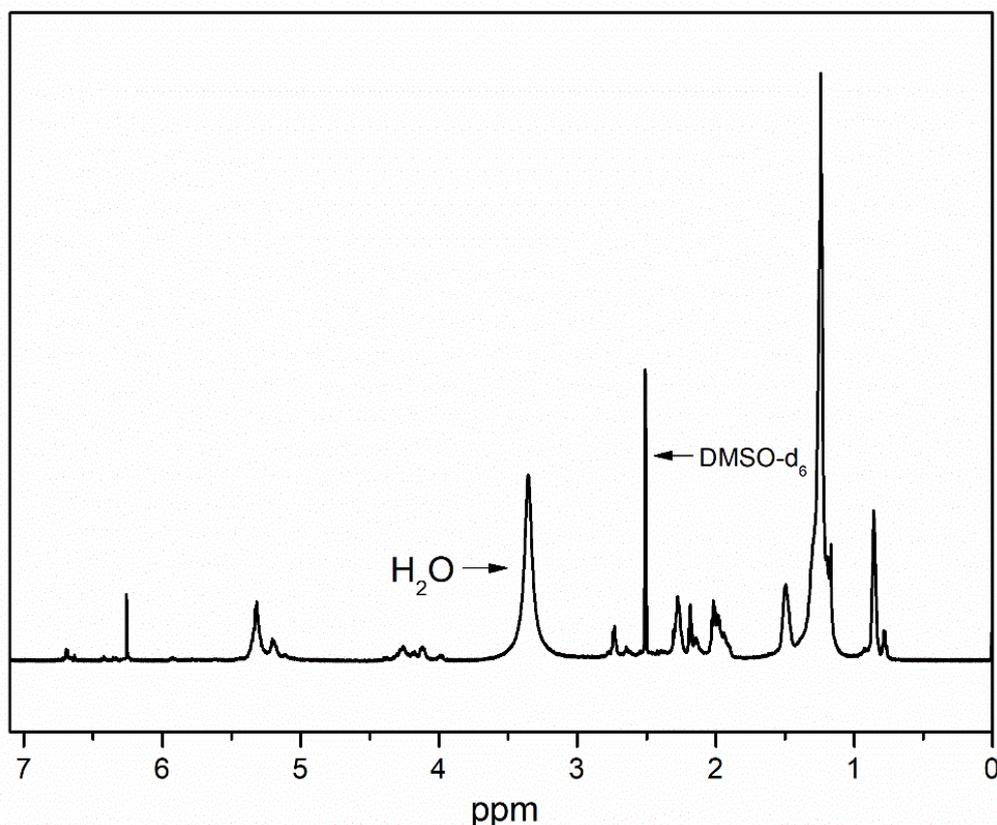


Figura 1. 7. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ para EO

CI-3.5. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros para o AM, AS, OS e EO são mostrados na Figura 1.8. O espectro do OS exibe uma banda em 254 nm atribuído a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes na cadeia de ácido graxo. A banda mais alargada observada em 269 nm e 279 nm está associada a transição proibida $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), relacionada ao éster entre glicerol e os ácidos graxos (triacilglicerol).

Para o espectro de AM observa-se as bandas em 208 nm e 217 nm, estas atribuídas a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e da ligação $\text{C}=\text{C}$, respectivamente. Isto ocorre devido ao efeito de ressonância, visto que, o AM é um composto carbonílico α , β -insaturado. A banda intensa em 253 nm é resultado de um efeito de sobreposição das transições $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila e $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação $\text{C}=\text{C}$.

Para se compreender melhor o espectro do EO, antes é necessário a análise do espectro de AS, pois, devido a reação Pericíclica, existe estruturas do AS incorporadas na estrutura do triglicerídeo. O espectro do AS é similar ao espectro do AM, entretanto, com a intensidade das bandas diferentes. A banda em 204 nm é mais intensa que a encontrada em 252 nm para o AM, isto devido à ausência da ligação C=C na estrutura do AS, sendo que esta banda é relacionada somente as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas.

Para o espectro do EO a banda em 253 nm é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C das cadeias de ácido graxo, sendo a mesma observada no espectro do OS. Essa banda é esperada, uma vez que a reação Pericíclica (Tipo “Ene”) não consome as duplas ligações (C=C), somente a troca de posição na estrutura do ácido graxo. Não obstante, é observado uma nova banda em 214 nm e um resquício de banda (sobreposição) em 235 nm; a presença dessas bandas sugere que a reação por irradiação de micro-ondas incorpora o AM na estrutura do óleo vegetal pela reação pericíclica e por reação radicalar, essas observações estão de acordo com o espectro de $^1\text{H-RMN}$ (Figura 1.7). A primeira reação proporciona a incorporação de AS na estrutura do triglicerídeo, resultando em um deslocamento batocrômico (deslocamento para região vermelha do espectro) das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila (214 nm).

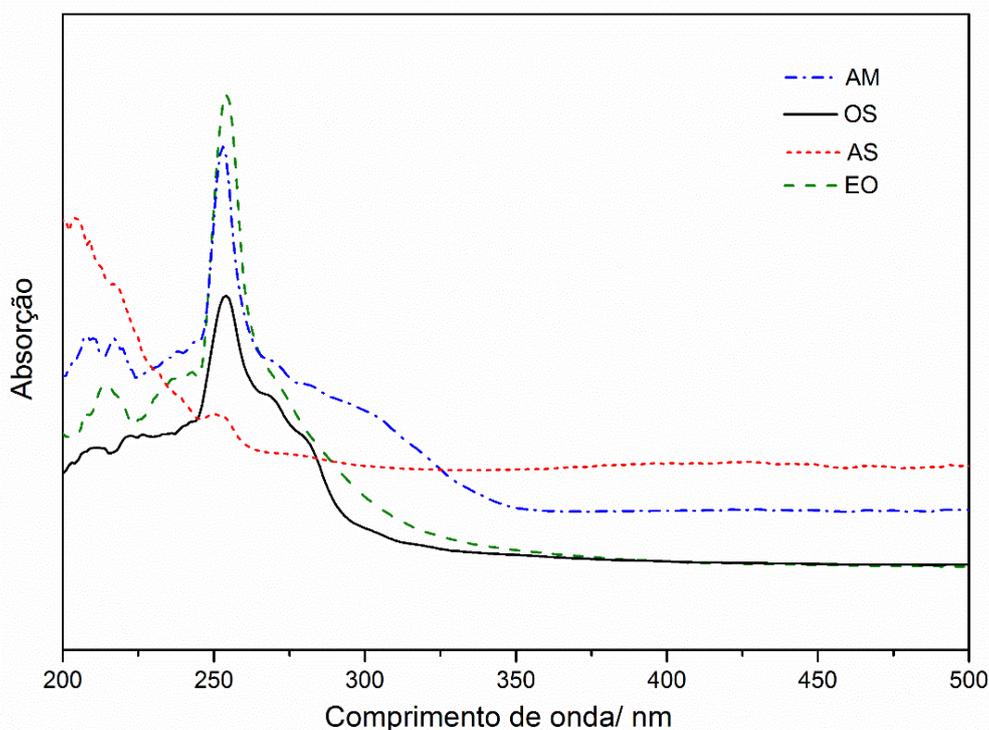


Figura 1. 8. Espectros de absorção de UV-Vis para o AM, OS, AS e EO.

CI-3.6. Viscosidade e Análise de cor

As análises de viscosidade mostram que a incorporação de anidrido na estrutura do óleo vegetal faz com que a viscosidade aumente, os resultados podem ser vistos na Tabela 1.3. As estruturas de anidridos na cadeia triglicéridica causam uma interação intermolecular, devido ao comportamento polar, conseqüentemente, dificultando na taxa de cisalhamento. Outro fator que pode estar associado ao aumento de viscosidade é o aumento da massa molecular com a incorporação do anidrido.³⁸ Todavia, nenhuma correlação linear foi observada com a incorporação de anidrido e o aumento da viscosidade como pode ser observado na Figura 8. Além disso, nenhuma correlação também foi observada para a variação de cor.

Tabela 1. 3. Valores de viscosidade e parâmetros de cor obtidos para algumas amostras.

<i>RS</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔC</i>
<i>SO</i>	38,0	70,9	-1,7	3,5	0,0
<i>5</i>	42,0	70,4	-2,5	4,7	1,4
<i>16</i>	160,0	70,3	-1,9	6,1	2,6
<i>7</i>	777,8	70,2	-3,1	7,9	4,7
<i>4</i>	2811,0	68,4	-5,9	24,3	21,3
<i>EO</i>	2983,0	68,2	-6,1	25,6	22,6

A variação de cor com a incorporação de anidrido na estrutura do triacilglicerol é notável (Figura 1.9). O OS apresenta-se como um líquido amarelo claro e com alto brilho, enquanto que o EO apresenta-se como um líquido viscoso laranja escuro e com uma diminuição do brilho (Tabela 1.3).

Analisando o fator b^* na amostra EO é possível observar um maior deslocamento para o croma amarelo (positivo) quando comparado com o OS, justificando a coloração laranja. Este resultado está de acordo com os observados nas análises de UV-Vis. Como descrito, o espectro de UV-Vis para o EO apresenta um deslocamento batocrômico associado a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das carbonilas da estrutura do anidrido e a conjugação das ligações C=C na estrutura do óleo vegetal (cadeia de ácido graxo).

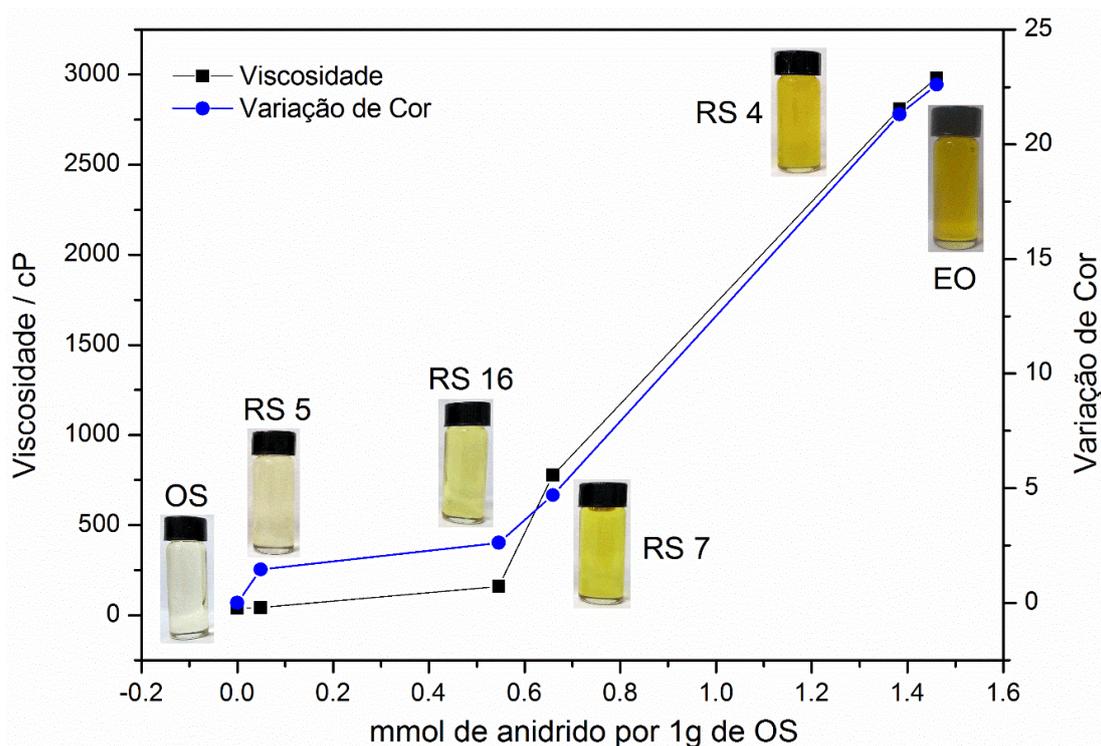


Figura 1.9. Viscosidade e variação de cor x mmol de anidrido por 1 g de OS para algumas rotas sintéticas.

CI-3.7. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A curva TG/DTA/DTG para o OS é apresentada na Figura 1.10. A partir da curva TG pode-se confirmar que a amostra é estável até a temperatura de 264,4 °C (temperatura de estabilidade térmica), sendo que se decompõe em duas etapas (perda de massa). Analisando a primeira etapa de decomposição na curva TG, nota-se uma etapa de decomposição simples no intervalo de temperatura de 264,4 a 463,4 °C ($\Delta m = 92,9\%$), entretanto com a aplicação da derivada (DTG) é possível notar que tal etapa é um evento complexo com várias etapas consecutivas e sobrepostas e está relacionada à degradação da estrutura do óleo vegetal;³⁹ a degradação está associada ao pico exotérmico em 387,3°C na curva DTA. Utilizando a curva DTG foi possível calcular a taxa máxima de degradação (TMD) para a primeira etapa ($14,2\% \text{ min}^{-1}$). A segunda etapa de perda de massa está associada a oxidação e degradação do material carbonizado, ocorrendo entre 463,4 até 590,3 °C ($\Delta m = 7,1\%$), sendo associada ao evento exotérmico na curva DTA no mesmo intervalo de temperatura.

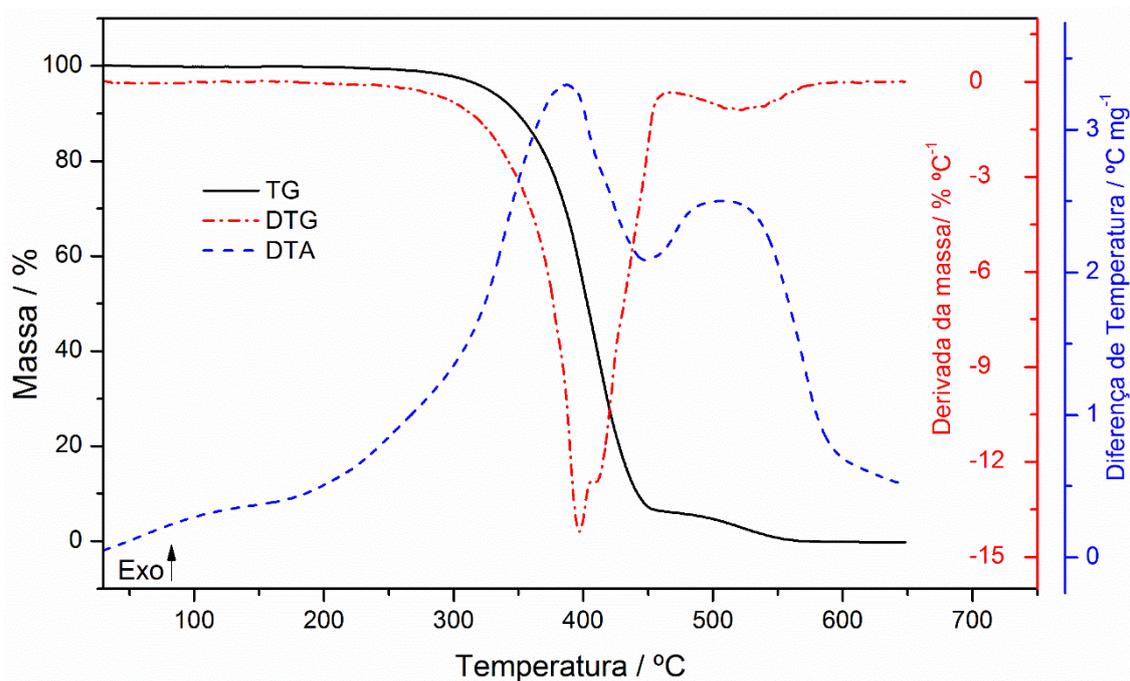


Figura 1. 10. Curvas TG/DTG-DTA para o OS.

Analisando as curvas TG-DTA/DTG para o EO (Figura 1.11), nota-se uma pequena mudança na estabilidade térmica (259,3 °C), que pode estar associada a degradação do anidrido na estrutura. Pela curva DTG a primeira etapa de perda de massa (259,3 -479,8 °C; $\Delta m = 90,4$ %) apresenta um comportamento similar ao observado para o OS, sendo uma degradação complexa com etapas consecutivas e sobrepostas e com um TMD=10,8 % min⁻¹. Diferentemente para o OS, a primeira etapa de perda de massa para o EO está associada a três picos exotérmicos na curva DTA (358,0 °C; 370,0 °C e 404,8 °C). A segunda etapa de perda e massa é atribuída a degradação e oxidação do material carbonizado, ocorrendo entre 479,8 °C até 604,2 °C com um $\Delta m = 9,6$ %; e relacionada ao pico exotérmico (DTA) em 534,1 °C.

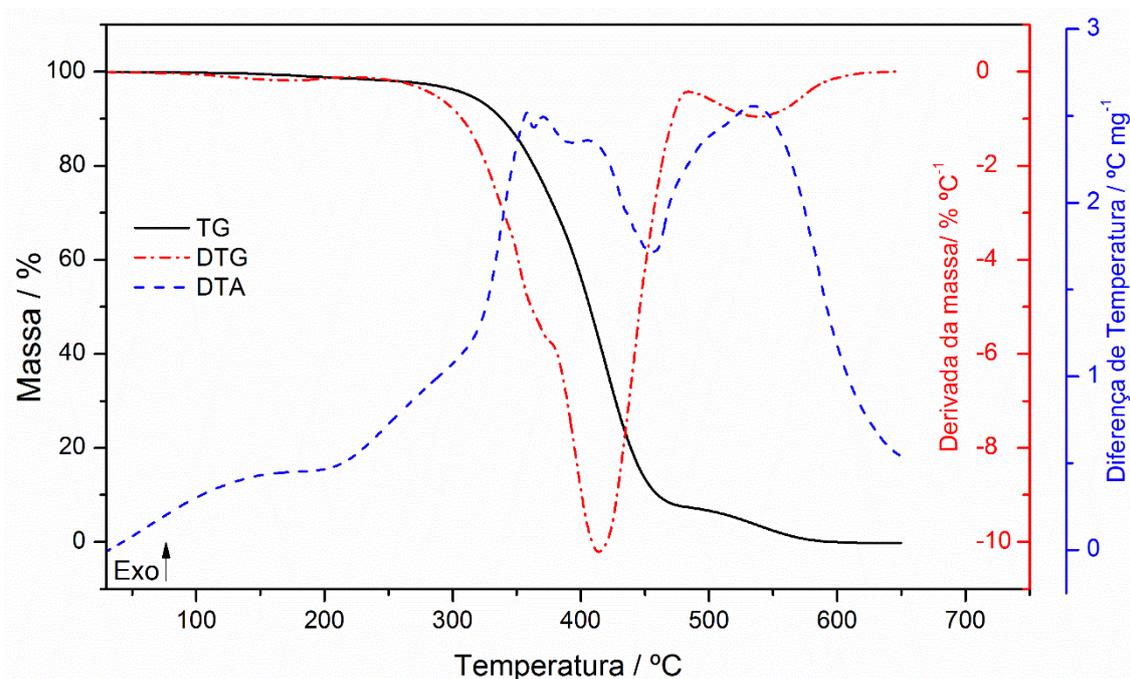


Figura 1. 11. Curvas TG/DTG-DTA para o EO.

CI-3.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC para o OS é exibida na Figura 1.12. Na primeira etapa de resfriamento é observado um pico em $-32.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (marcada em vermelho) relacionada a cristalização do OS ($\Delta H= 9,1\text{ J g}^{-1}$). O mesmo pico endotérmico em $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observado na primeira e segunda etapa de aquecimento, sendo relacionado a fusão (marcado em azul), ambas têm uma entalpia de $50,0\text{ J g}^{-1}$. Na segunda etapa de resfriamento o evento de cristalização ocorre em $-20,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H= 7,0\text{ J g}^{-1}$), a diferença de temperatura entre a primeira e segunda etapa está associada a cristalização da forma β que pode ser obtida devido ao sistema controlado de resfriamento.⁴⁰

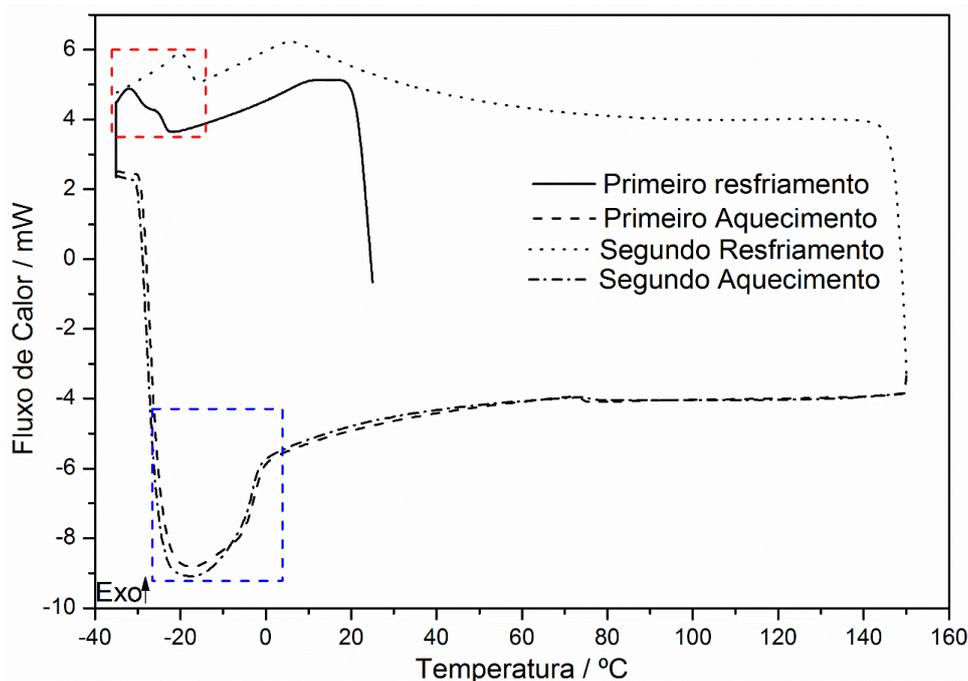


Figura 1. 12. Curva DSC do OS. Visualiza-se o evento de fusão (marcado em azul) e evento de cristalização (marcado em vermelho).

Na curva DSC para o OE (Figura 1.13) observa-se na primeira etapa de resfriamento um pico exotérmico em $-22,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 2,2\text{ J g}^{-1}$), sendo similar ao mencionado para o OS e relacionado a cristalização da amostra (marcado em vermelho). Este mesmo pico exotérmico é visualizado na segunda etapa de resfriamento na temperatura de $-24,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 2,4\text{ J g}^{-1}$).

A primeira etapa de aquecimento apresenta eventos endotérmicos sobrepostos no intervalo de temperatura $-24,3$ até $25,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 28,8\text{ J g}^{-1}$), este evento é relacionado com a fusão do óleo vegetal (como discutido para o OS), entretanto, a formação de estruturas *trans* devido a incorporação de anidrido na estrutura do triacilglicerol, resulta na formação de outras estruturas triacilglicéris não intersolúveis. Conseqüentemente, o evento de fusão é modificado, atingindo temperaturas mais altas.^{40,41} A segunda etapa de aquecimento é similar ao discutido para a primeira etapa.

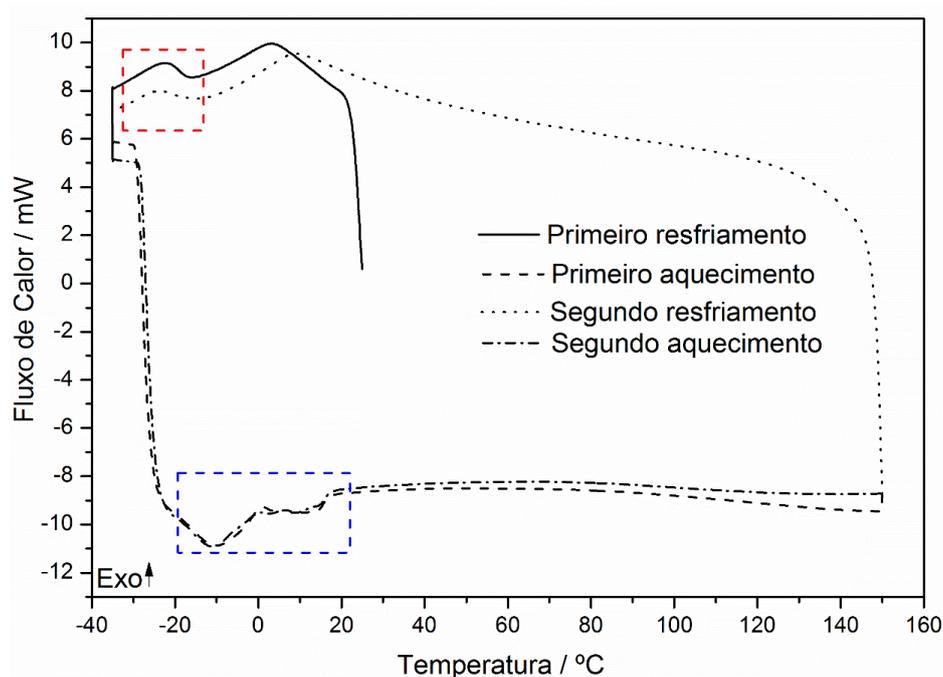


Figura 1. 13. Curva DSC do OS. Visualiza-se o evento de fusão (marcado em azul) e evento de cristalização (marcado em vermelho).

CI-3.9. Avaliação da reação de maleinização utilizando pérolas de vidro e agitação

Como mencionado, o sistema de micro-ondas não tem o processo de agitação ou de controle de potência e sim controle de temperatura; este pode causar processos de superaquecimento no meio reacional. Tal efeito pode ser evidenciado em materiais sólidos ou reagentes químicos com alta viscosidade; desta forma, para evitar o efeito de super aquecimento alguns trabalhos mostram a utilização de agitação.⁴² Entretanto, Dudley e colaboradores demonstraram que a utilização de pérolas de vidro no meio reacional também evitam o superaquecimento.⁴³ Portanto, para avaliar o nosso sistema de micro-ondas mais duas novas rotas sintéticas (X1=50%, X2=235 °C, X3=15 min) foram executadas utilizando pérolas de vidro sem agitação e com agitação (adaptada) e sem pérolas de vidro. As curvas teóricas e experimentais de temperatura para cada experimento são mostradas na Figura 1.14.

A variação máxima de temperatura em 235 °C (temperatura programada) foi de 3,2°C nos experimentos sem utilização de pérolas de vidro e com a utilização de pérolas de vidro (Figura 1.14 a e Figura 1.14 b); conseqüentemente a temperatura máxima atingida no experimento foi de 238.2 °C (temperatura distante da temperatura de degradação térmica do OS – 264.4 °C). Ao final da reação o processo de purificação foi

executado e a quantificação de anidrido incorporado foi de $1,4435 \times 10^{-3} \pm 1,568 \times 10^{-5}$ mol de AM por 1g de OS, este valor é similar o encontrado para o EO.

Utilizando uma adaptação no sistema de micro-ondas (Figura A1.3) foi possível executar uma nova síntese com agitação a 350 rpm. Neste experimento com agitação a variação de temperatura foi maior ($7,2 \text{ }^\circ\text{C}$) atingindo uma temperatura máxima de $242,3 \text{ }^\circ\text{C}$ produzindo um OSM com incorporação de anidrido igual a $(134 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ mol de AM por 1g de OS. Tal valor é próximo ao EO e ao experimento utilizando pérolas de vidro. Salienta-se que os resultados obtidos com pérolas de vidro são superiores ao com agitação.

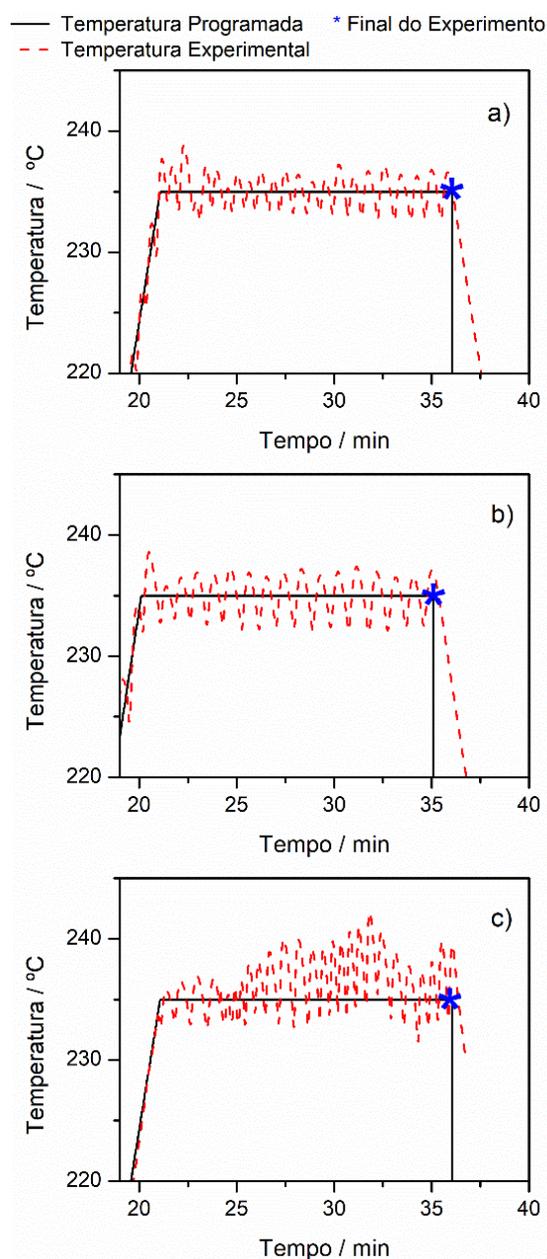


Figura 1. 14. Temperatura experimental e programada para o experimento sem pérolas de vidro e agitação (a), para o experimento com pérolas de vidro sem agitação (b) e experimento com agitação sem pérolas de vidro (c).

CI-4. CONCLUSÃO

A otimização de novas rotas sintéticas por irradiação de micro-ondas provou-se eficiente e rápida. Foi possível garantir uma maior incorporação de anidrido na estrutura do óleo vegetal com um menor tempo (15 min) quando comparado com o RTC. O que garante uma rota 12x mais rápida que a tradicional e conseqüentemente que demanda 6x menos energia.

Utilizando as técnicas espectroscópicas de MIR e ¹H-NMR foi possível provar a incorporação do anidrido na estrutura do óleo vegetal. O anidrido pode ser incorporado por dois tipos de reação, sendo Pericíclica (Tipo “Ene”) e via radicalar. O espectro de UV-Vis para o óleo maleinizado mostrou um deslocamento batocrômico quando comparado ao óleo vegetal sem reação (OS), justificando a mudança de cor.

As análises de viscosidade confirmaram o aumento da viscosidade com a incorporação de anidrido, e as análises de cor mostraram a mudança de coloração da amostra (amarelo para laranja) e a perda de brilho com o aumento de incorporação de anidrido na estrutura triglicéridica. Entretanto ambas as análises não mostraram correlação linear.

Além disso, a curva TG mostrou uma variação de estabilidade térmica, sendo que o óleo maleinizado começa a degradar em uma temperatura menor (comparando-se o OS). Entretanto, nenhuma mudança foi observada nas etapas de perda de massa. As curvas DSC confirmaram a incorporação de anidrido maleico na estrutura, devido a modificação da temperatura de fusão

A utilização do sistema sem ou com pérolas de vidros é preferível ao sistema de agitação, isto devido a menor variação de temperatura proporcionada. Finalmente, a síntese por irradiação de micro-ondas mostrou-se eficiente, rápida e limpa

CI-5. REFERÊNCIAS

1. LIN, L. et al. Fully alternating sustainable polyesters from epoxides and cyclic anhydrides: economical and metal-free dual catalysis. *Green Chemistry*. v.21, p.2469-2477, 2019.
2. ARARAT, C.A.; QUIÑONE, W.; MURILLO, E.A. Maleinized Hyperbranched Polyol Polyester: Effect of the Content of Maleic Anhydride in the Structural, Thermal and Rheological Properties. *Macromolecular Research*. v.27, p.693-702, 2019.
3. HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research. *Macromolecular Rapid Communications*. v.25, p.368-386, 2007.

4. MORICEAU, G. et al. Influence of Grafting Density and Distribution on Material Properties Using Well-Defined Alkyl Functional Poly(Styrene-co-Maleic Anhydride) Architectures Synthesized by RAFT *Macromolecules*. v.52, p.1469-1478, 2019.
5. RU, Y. et al. A new family of thermoplastic photoluminescence polymers. *Polymers Chemistry*. v.7, p.6250-6256, 2016.
6. ZHAO, X. et al. Oligo(maleic anhydride)s: a platform for unveiling the mechanism of clusteroluminescence of non-aromatic polymers. *Journal of Materials Chemistry C*. v.5, p.4775-4779, 2017.
7. JOHN, R. et al. Maleic anhydride copolymers as adhesion-promoting reagent in wood veneer/biopolyethylene composite. *Polymers Composite*. v.40, p.1979-1988, 2019.
8. CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. (2003) *Catalyst Today*. v.77, p.287-297, 2003.
9. MANGILI, P.V. et al. Eco-efficiency and techno-economic analysis for maleic anhydride manufacturing processes. *Clean Technologies and Environmental Policy*. v.21, p.1073-1090, 2019.
10. SHCHERBAN, N.D.; DIYUK, E.A.; SYDORCHUK, V.V. Synthesis and catalytic activity of vanadium phosphorous oxides systems supported on silicon carbide for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*. v.126, p.975-985, 2019.
11. CARBONELL-VERDU, A. et al. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *European Polymer Journal*. v.91, p.248-259, 2017.
12. EREN, T.; KÜSEFOGLU, S.H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. *J Appl Polym Sci*. v.90, p.197-202, 2003.
13. ALARCON, R.T. et al. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. v.119, p.1600515, 2017
14. QUILES-CARRILLO, L. et al. Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. *European Polymer Journal*. v.98, p.402-410, 2018.
15. ZOVI, O. et al. A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. *Green Chemistry*. p. 1014-1022, 2011.
16. CORRÊA, A.G.; ZUIN, V.G. Química verde: fundamentos e aplicações. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012.
17. STEFANIDIS, G.; STANKIEWICZ, A. Alternative energy source for green chemistry. Royal Society of Chemistry. 2016.

18. SINGH, S. et al. Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review. *Materials and Manufacturing Processes*. v.30, p.1-29, 2014
19. MAZO, P. et al. Kinetics of the Transesterification of Castor Oil with Maleic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating. *Journal of American Oil Chemical Society*. v. 89, p. 1355-1361, 2012.
20. DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*. v.34, p.164-178, 2005.
21. DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Review on Non-Thermal Effects of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. v.41, p.45-66, 2006.
22. KAPPE, C.O.; PIEBER, B.; DALLINGER, D. Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality?. *Angewandte Chemie International Edition*. v.52, p.1088-1094, 2013.
23. MONTGOMERY, D.C. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, 2017.
24. PRAT, D. et al. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry*. v.18, p.288-296, 2016.
25. MICHAEL, B. Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, 1998.
26. PAQUOT, C. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Pergamon, New York, 1979.
27. ASTM D5554-15, Standard test method for determination of the iodine value of fats and oils.
28. AOCS Official method Cd 8-53, peroxide value acetic acid-chloroform method.
29. AOCS Official method 3d-63, acid value of fats and oils.
30. COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 115, p.2245-2252. 2014
31. MCGUIRE, R. G. Reporting of Objective Color Measurements. *HortScience*. v.27, p. 1254-1255, 1992
32. AYADI, N. et al. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-und Werkstoff*. v.3, p.221-226, 2013

33. TUBINO, M.; ARICETTI, J.A. A Green Potentiometric Method for Determination of the Acid Number of Oils and Fats. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v.24, p.1691-1696, 2013.
34. PAVIA, D. L. et al. Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, 2015.
35. CANDY, L.; VACA-GARCIA, C.; BORREDON, E. Synthesis and characterization of oleic succinic anhydrides: Structure-property relations. *Journal of American oil Chemistry Society*. v. 82, p. 271-277, 2005
36. BARISON, A. et al. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ^1H NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*. v. 28, p.642-650, 2010.
37. ALARCON, R.T. et al. Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. *Magnetic Resonance in Chemistry*. v. 154, p.112580, 2020.
38. CAMPANELLA, A. et al. Synthesis and Rheology of Chemically Modified Canola Oil. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. v. 3, p. 91-99, 2009
39. GAGLIERI, C. et al. Is Thermogravimetry an efficient alternative to gas chromatography in degree of biodiesel conversion?. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.135, p. 2591-2597, 2018
40. GUNSTONE, F. D. Vegetable oils in Food Technology, John Wiley & Sons, 2011.
41. NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential Scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas y Aceites*. v.50, p.16-22, 1999.
42. CHEMAT, F.; ESVELD, E. Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. *Chemical & Engineering Technology*. v. 24, p.735-744, 2001.
43. DUDLEY, G.B.; STIEGMAN, A.E. Changing Perspectives on the Strategic Use of Microwave Heating in Organic Synthesis. *Chemical Record*. v. 18, p.381-389, 2018.

CAPÍTULO II - ÓLEO DE MACADÂMIA MALEINIZADO E SUA UTILIZAÇÃO PARA SÍNTESE DE BIOPOLÍMEROS COM PROPRIEDADES DE AIE.

CII-1. INTRODUÇÃO

A macadâmia é uma noz extraída geralmente da planta *Macadamia intergrifolia*, sendo originária da Austrália. O óleo vegetal de macadâmia (OM) é extraído diretamente do fruto e tem aproximadamente 78,45 % de ácidos graxos insaturados dos quais 15,39 % é devido ao ácido palmitoleico (C16:1) e 61,09 % de ácido oleico (C18:1) e menores quantidades de ácido linoleico (1,86 %) e α -linolênico (0,11 %).^{1,2} Entretanto, variação da quantidade desses ácidos no óleo vegetal de macadâmia pode variar devido a diferentes variedades de macadâmia, ao solo, idade e clima.³

Alguns artigos reportam o processo de maleinização de óleo vegetais e o emprego destes na formação de polímeros. O trabalho reportado pelos autores Eren, Küseföglü and Wool apresenta a maleinização do óleo vegetal de soja por aquecimento durante 4 horas; este então foi reagido com diferentes álcoois poli-funcionais (etilenoglicol, glicerol, pentaitriol, inositol e etc.) para sintetizar polímeros com propriedades sólidas rígidas ou maleáveis ou líquidos extremamente viscosos.⁴ Óleos vegetais de algodão e cânhamo também foram maleinizados e adicionados em polímeros de ácido láctico (PLA) resultando em filmes poliméricos com melhor biodegradabilidade que o PLA puro.^{5,6} Zovi *et al.* Reportou a maleinização do óleo de linhaça e sua posterior esterificação com 2-hidroxiethylmetacrilato (HEMA), assim obtendo monômeros fotopolimerizáveis na presença de fotoiniciadores e luz UV.⁷ Ademais, polímeros com diferentes propriedades térmicas foram obtidos reagindo-se glicerol com óleos de uva, girassol e soja maleinizados.⁸

Os triacilgliceróis geralmente apresentam uma cor amarelo claro (podendo apresentar coloração avermelhada ou esverdeada dependendo da fonte de extração); entretanto, após a reação de maleinização estes apresentam uma cor laranja ou laranja-avermelhada com propriedade luminescente quando exposta a luz UV. Vários estudos de caracterização podem ser encontrados na literatura sobre óleos maleinizados; todavia, o estudo sobre a fluorescência desses compostos e de seus polímeros não foi encontrado na literatura.

O anidrido maleico e o anidrido succínico não apresentam fluorescência quando expostos a luz UV. Entretanto, a fluorescência desses compostos está atribuída ao efeito de emissão induzida por agregação (*Aggregation-Induced Emission* – AIE); isto devido, a incorporação de átomos de oxigênio e suas possíveis interações interatômicas que podem ocorrer entre orbitais e excitações eletrônicas quando expostas a luz UV.

Compostos luminescentes têm geralmente em suas estruturas anéis aromáticos ou cadeias com duplas ligações (C=C) conjugadas, onde nestes, podem ser adicionados grupos cromóforos (aminas, iminas, di-imida, álcoois, carbonilas e etc) que intensificam as propriedades fluorescentes ou proporcionam efeitos batocrômicos na absorção e emissão da luz.⁹ Novos compostos orgânicos e polímeros que não contem anéis aromáticos e/ou ligações conjugadas, mas apresentam fluorescência quando expostas a luz UV podem conter heteroátomos ricos em elétrons como oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N), fósforo (P), ou subgrupos de alcenos (C=C) e iminas (C=N) não conjugados.⁹

Desta forma os heteroátomos ricos em elétrons podem interagir seus orbitais devido a sua aproximação na estrutura (quando maior a quantidade desses heteroátomos mais intensa e evidente é a emissão).⁹ Um exemplo de composto AIE é o amido (e outros polímeros naturais) que é um polímero natural com unidades de glicose, este não apresenta conjugações em sua estrutura. Entretanto, apresenta grande quantidade de oxigênio, estes podem interagir seus orbitais de elétrons não ligantes, desta forma, ocorrendo uma sobreposição e conseqüentemente uma diminuição no *gap* de excitação eletrônica na luz UV.⁹⁻¹²

A intensidade de absorção e emissão nos compostos com AIE aumenta em soluções concentradas e no estado sólido; em oposição, os compostos luminescentes convencionais são altamente emissivos e são suprimidos (*quenching*) no estado sólido e em soluções concentradas devido a uma alta interação entre os orbitais π (*aggregation-caused quenching-ACQ*) e alto empacotamento devido a planaridade das moléculas.^{9,12-14}

Novos materiais poliméricos contendo anidrido em suas estruturas e com o efeito de AIE estão sendo reportados. Em 2015, Zhao *et al.* sintetizou um novo polímero por reação radicalar utilizando anidrido maleico e acetato de vinila como monômeros (Figura 2.1), o novo polímero apresentou o efeito de AIE e solvatocromismo em solventes polares, apresentando-se com uma cor magenta. Os autores mostraram que a conformação

do polímero e a disposição de suas unidades monoméricas permitia uma interação π intramolecular e por consequência a emissão de luz.¹⁶

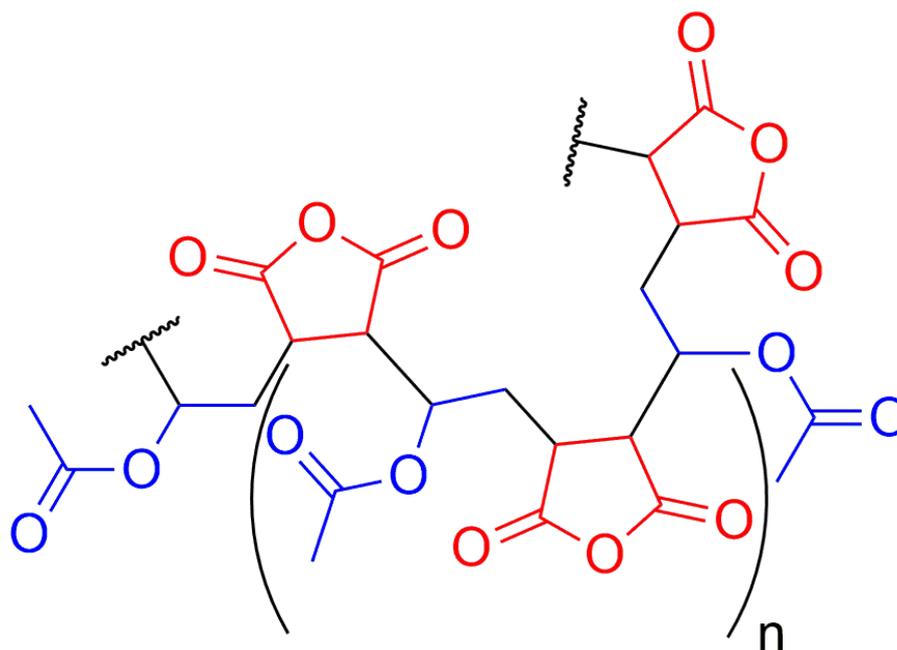


Figura 2. 1. Polímero formado a partir de anidrido maleico e acetato de vinila.

Polímeros de anidrido maleico e *N*-vinil-2-pirrolidona (NVP) foram sintetizados e apresentaram o efeito AIE em solução e no estado sólido (Figure 2.2). Polímeros com diferentes concentrações de NVP demonstraram diferença de cor, sendo que o polímero com baixa concentração de NVP apresentou cor branca em luz visível e emissão de luz azul quando excitado pela luz UV (365 nm); enquanto que o polímero com maior concentração de NVP é um sólido amarelo na luz visível e apresentou uma luz intensa amarela quando excitada pela luz UV. Os autores demonstraram que esses polímeros podem ser excitados com diferentes fontes de luz (UV, azul, verde e vermelha). O efeito AIE se deve as interações $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ do grupo $-N-C=O$ presente no NVP e os orbitais dos oxigênios presentes no anidrido.¹⁷

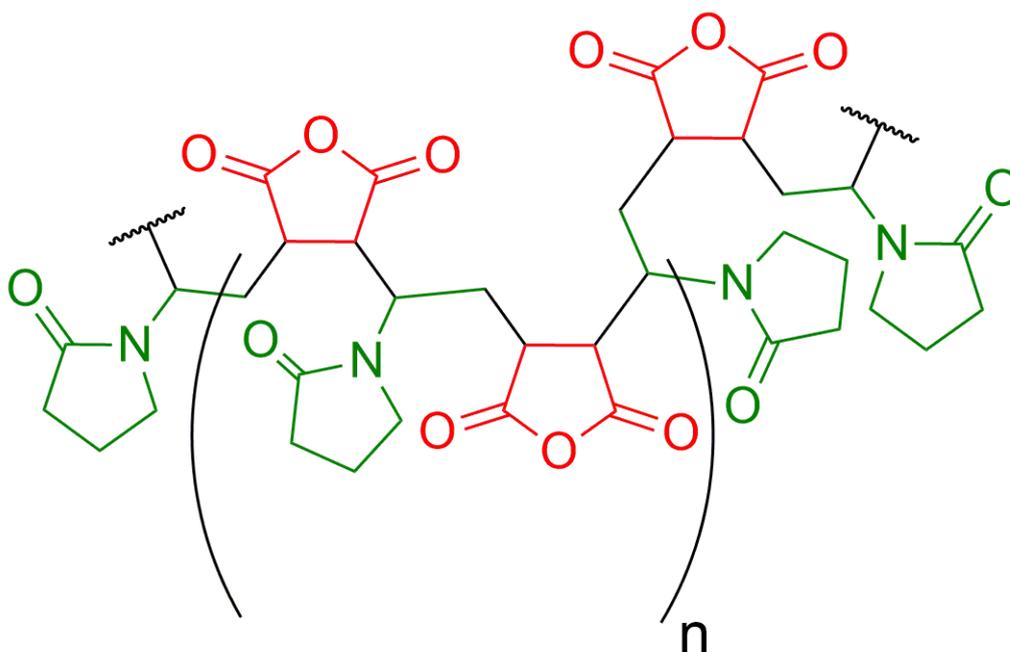


Figura 2. 2. Polímero formado a partir de anidrido maleico e NVP

Polímeros contendo em suas estruturas anéis aromáticos e funções anidrido apresentam também alta intensidade de emissão de luz azul quando excitadas em luz UV. Estes podem ser sintetizados utilizando anidrido maleico e estireno (Figura 2.3), formando-se um polímero termoplástico levemente amarelado e translúcido em luz visível. A fluorescência desse novo material deve-se às interações π - π presentes nas carbonilas do anidrido e entre os presentes no anel aromáticos.¹⁸

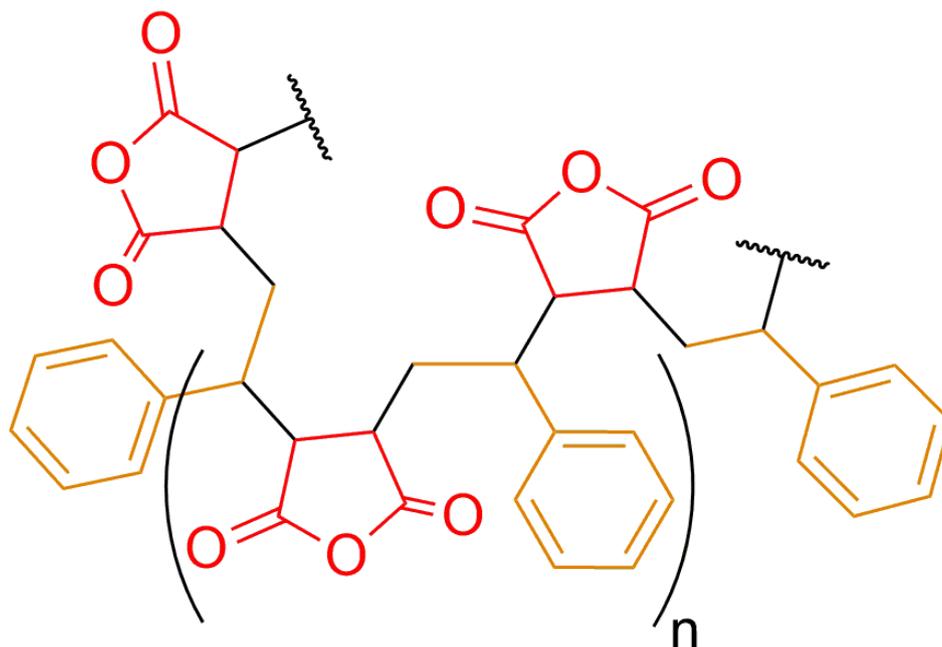


Figura 2. 3. Polímero formado a partir de anidrido maleico e estireno

Em 2017 um novo material polimérico foi sintetizado utilizando apenas anidrido maleico (Figura 2.4-a). Este apresentou uma coloração amarelada em luz visível e alta emissão de luz no estado sólido e em solução concentrada quando excitado por luz UV. A fluorescência neste polímero deve-se à agregação e interação entre as carbonilas dos anidridos devido a interação $n-\pi$ intra- e intermolecular. Para comprovar a importância da agregação e da proximidade dos orbitais para ocorrer a excitação e emissão, os autores do trabalho também sintetizaram um polímero utilizando anidrido maleico e 2,4,4-trimetil-1-penteno (Figura 2.4-b), este último foi utilizado como espaçador da cadeia polimérica. Desta forma, a presença do espaçador distanciou as carbonilas dos anidridos e assim não permitiu o efeito de AIE no material.¹⁹

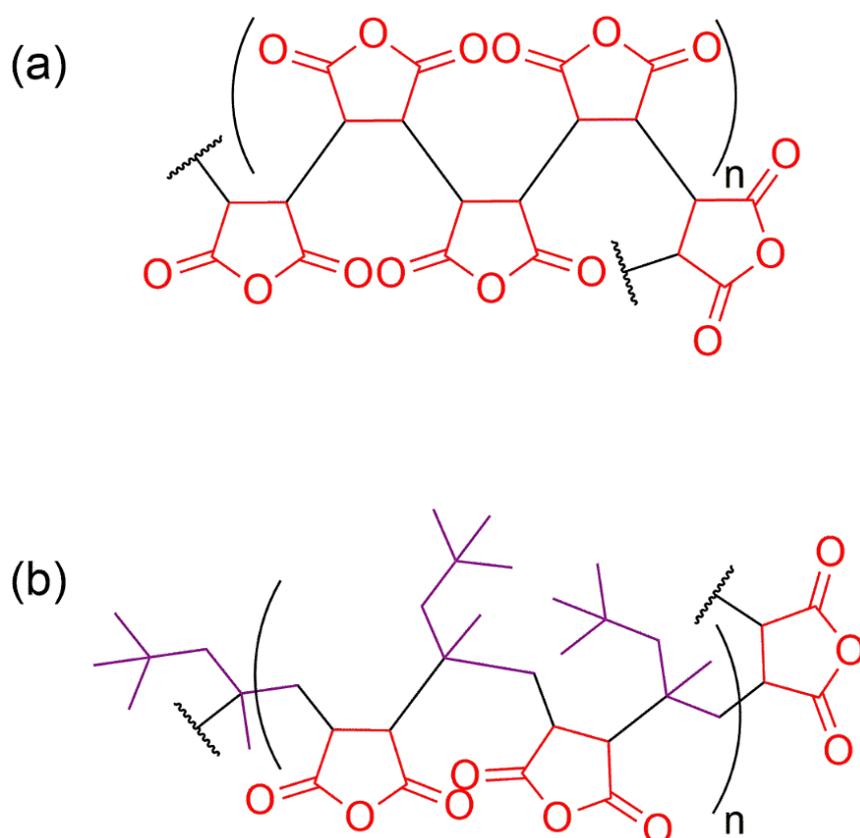


Figura 2. 4. Polímero formado a partir de (a) anidrido maleico e (b) anidrido maleico e estireno 2,4,4-trimetil-1-penteno.

A partir desses artigos nota-se a importância do anidrido maleico para a formação de novos materiais fluorescentes por efeito AIE. Isto devido à agregação de oxigênio que esse material permite no produto final.

CII-2. MATERIAL E MÉTODOS

CII-2.1. Reagentes

Os reagentes anidrido maleico (AM, Sigma-Aldrich, >99%), Tolueno (Sigma Aldrich, 99,5%), óleo de macadâmia (OM, mundo dos óleos, lote: MAC49/19 e data de produção: 03/2019) foram recebidos e usados nesse trabalho sem qualquer purificação adicional.

CII-2.2. Síntese do óleo de macadâmia maleinizado (OMM) por irradiação de micro-ondas

A síntese do OMM foi executada em um reator de Teflon®, este acoplado em um forno de micro-ondas, seguindo o procedimento da literatura²⁰. Ao reator foram conectados um termopar e um manômetro. Todo o sistema é controlado por um software (Incon® programa supervisor V 1.5). A síntese foi executada utilizando-se 30 g de óleo vegetal de macadâmia e 15 g de anidrido maleico; ambos os reagentes foram adicionados ao reator que, por conseguinte foi fechado. O reator foi aquecido até a temperatura de 235 °C com uma razão de 10 °C min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 15 minutos.

Após a reação o produto foi purificado para a retirada do anidrido maleico residual. Primeiramente, adicionou-se 20 mL de tolueno para a precipitação do anidrido maleico; a solução foi então filtrada e o anidrido maleico residual foi guardado para sínteses futuras. Por conseguinte, a solução de tolueno com o OMM foi adicionada a um balão de fundo redondo, e este acoplado a um rotaevaporador. O produto foi evaporado até total remoção do tolueno.

O óleo maleinizado de macadâmia – OMM (produto final) foi então guardado em frascos de polietileno para futuras sínteses e caracterizações.

A quantidade de anidrido incorporado foi calculada por titulação em triplicata, seguindo a literatura.²⁰ Primeiramente 0,4 g de OMM foram adicionados em um erlenmeyer juntamente com 20 mL de acetona. A solução foi mantida em agitação até total solubilização. Por conseguinte, 0,2 mL de água destilada foi adicionada a solução, que se manteve em uma chapa de aquecimento por 15 minutos a 60 °C. Este é um processo muito importante para ocorrer a hidrólise do anidrido, conseqüentemente formando o derivado ácido que será titulado. Por fim, uma solução de fenoltaleína (1%)

foi adicionada, e então a solução foi titulada com uma solução de NaOH (0,2077 mol L⁻¹) previamente padronizada. O total foi de 10,31 g de anidrido por 100,0g de OMM.

CII-2.3. Síntese dos polímeros

Os polímeros foram sintetizados utilizando OMM e glicerol (GLI) ou dietilenoglicol (DEG) como agentes de inter cruzamento. Primeiramente, 3,0 g de OMM foram adicionados a um molde de silicone, então o composto de inter cruzamento (DEG=0,6558g ou GLI=0,3756g) foi adicionado ao OMM. A mistura monomérica foi aquecida por 2 horas à 200 °C em um forno convencional sem a adição de catalisadores. Por fim, dois polímeros foram obtidos utilizando GLI (PGLI) e DEG (PDEG).

CII-2.4. Caracterização

CII-2.5.1. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho médio foi obtido no equipamento Vertex 70 da Bruker. Utilizando o método de refletância total atenuada com cristal de diamante. A varredura do espectro foi de 600 até 4000 cm⁻¹ (com resolução de 4 cm⁻¹).

CII-2.5.2. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

Para determinar os principais sinais do OM e OMM as análises de ¹H-RMN foram executadas. Para tanto, utilizou-se o espectrômetro Ascend III 600 MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As duas amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃).

Ademais, a média de duplas ligações ($DL_{médio}$) por molécula de triacilglicerol foi calculada utilizando sinais presentes no espectro de ¹H-RMN e seguindo a Equação 2.1.²¹

$$DL_{médio} = K/2Nf \quad (2.1)$$

Onde K é o valor de integração do sinal em 5,3 ppm referente aos hidrogênios vinílicos. O Nf é o valor da integração do duplo-quarteto entre 4,1 ppm a 4,3 ppm associado a quatro hidrogênios metilênicos da estrutura do glicerol dividido pelo número de hidrogênios relacionados.

O índice de Iodo (IV) foi também calculado utilizando o valor de K e a Equação 2.2.^{21,22}

$$IV = 12691 * K / (120 + 701,3 + 6,006 * K) \quad (2.2)$$

Ademais, as porcentagens de ácidos saturados, monoinsaturados, di-insaturados e tri-insaturados para o OM foram calculadas usando o espectro de $^1\text{H-RMN}$ e seguindo a literatura.²²

CII-2.5.3. Espectroscopia de absorção na região da luz Ultravioleta e Visível (UV-VIS) em solução e em estado sólido.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro SpectraMax M2 (Molecular Devices), utilizando uma cubeta de quartzo (1,0 cm de caminho ótico) em temperatura ambiente e utilizando etanol, acetato de etila e hexano como solventes. Os espectros foram obtidos utilizando soluções de OMM com diferentes concentrações.

Os espectros de UV-Vis de sólido de ambos os polímeros foram obtidos utilizando o equipamento Perkin Elmer Lambda 1050 double beam spectrophotometer.

Para as imagens qualitativas dos polímeros em luz UV foi utilizado uma lâmpada UV (370 nm) modelo PR160 da Kessil.

CII-2.5.4. Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG/DTA foram obtidas em um equipamento STA 499 F3 (Netzsch), utilizando cadinhos abertos de α -alumina de 200 μL e massa de amostra de 30 mg. O equipamento foi ajustado para uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando vazão de ar seco de 50 mL min^{-1} . O intervalo de temperatura da análise foi de $30\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$.

Para as curvas DSC utilizou-se o equipamento DSC1 Star^e da Mettler-Toledo. As amostras de 10 mg foram inseridas em cadinhos de alumínio fechados com tampa perfurada ($40\mu\text{L}$). Ajustou-se o equipamento para uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} . As análises foram feitas em ciclos de aquecimento/resfriamento no intervalo de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

CII-2.5.5. Medidas de absorção de solventes para os polímeros

PGLI e PDEG foram submetidos a medidas de absorção em diferentes solventes (água, acetona, etanol, acetato de etila, tolueno e hexano) e todas as medidas foram conduzidas em uma sala climatizada ($22\text{ }^\circ\text{C}$). Primeiramente, pesou-se os polímeros em uma balança analítica e anotou-se as massas iniciais (m_i), estes foram colocados em

diferentes frascos onde adicionou-se 20 mL de cada solvente. Os polímeros foram mantidos submersos por 48 horas. Após o tempo desejado, secou-se cada polímero, pesando-os novamente para a obtenção da massa final (m_f). Por fim, a porcentagem de absorção (A%) para cada amostra foi obtida utilizando a Equação 2.3.

$$A\% = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad (2.3)$$

CII-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CII-3.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

Os espectros de MIR (Figura 2.5) foram utilizados para observar as modificações que ocorrem no OM após a reação de maleinização para formação do OMM, bem como para observar as mudanças nos polímeros PDEG e PGLI.

A principal banda no OM aparece em 1743 cm^{-1} , sendo associada ao estiramento C=O da função éster na estrutura do triacilglicerol. Após a reação de maleinização por irradiação de micro-ondas, algumas modificações na estrutura foram observadas; desta forma, duas novas bandas em 1784 cm^{-1} e 1708 cm^{-1} (marcadas em vermelho) podem ser observadas, sendo estas relacionadas respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico do C=O do anidrido incorporado na estrutura do triacilglicerol. Ambas as bandas indicam o sucesso da reação entre OM e AM.²⁰

Após a reação do OMM com o DEG, somente uma banda em 1740 cm^{-1} é observada (marcada em verde, Figura 2.5-c), sendo relacionada ao estiramento do C=O de um éster, assim indicando que a reação entre o DEG e os anidridos ocorreram de forma satisfatória.

O espectro de MIR para o PGLI (Figure 2.5-d) também não apresenta as bandas relacionadas aos estiramentos C=O dos anidridos. Entretanto, este apresenta a mesma banda em 1740 cm^{-1} como descrito para o PDEG e apresenta uma banda alargada em 3451 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H do grupo álcool não esterificado pertencente ao glicerol (marcado em azul).

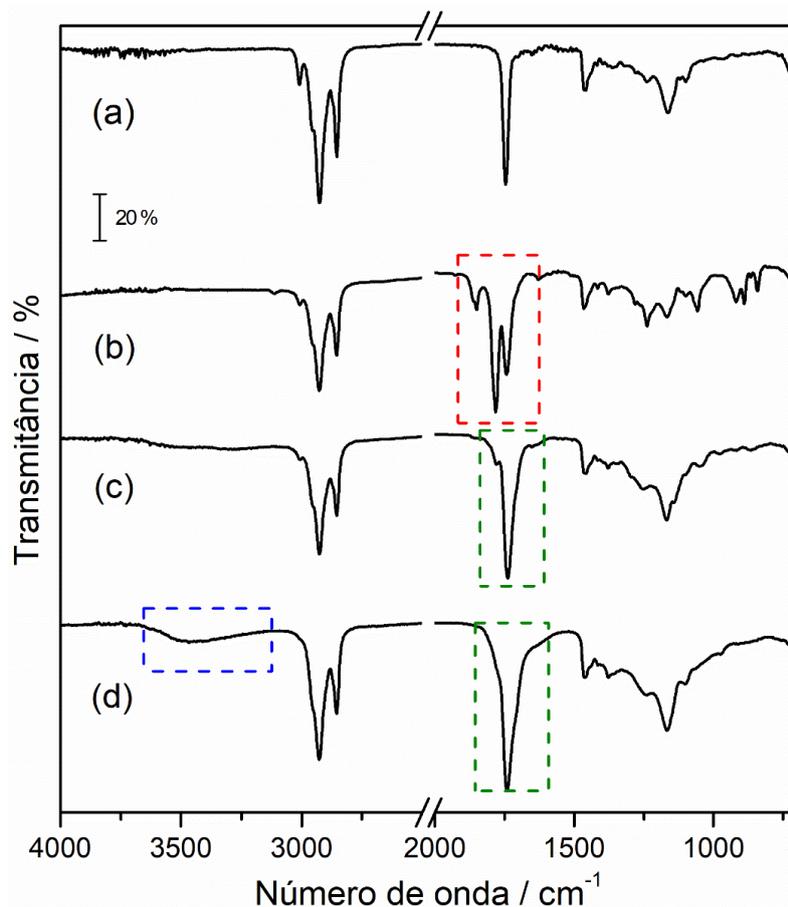


Figura 2. 5. Espectros de MIR para o (a) OM, (b) OMM, (c) PDEG e (d) PGLI.

CII-3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)

Os espectros de ^1H -RMN para o OM e o OMM podem ser vistos respectivamente nas Figuras 2.6 e 2.7 e os principais sinais serão discutidos. O sinal em 0,97 ppm é relacionado aos hidrogênios metil-hidrogênios [- CH_3] presentes no final da estrutura do ácido α -linolênico (ácido graxo tri-insaturado). O duplo duplete em 2,77 ppm é relacionado aos hidrogênios vicinais entre dois alcenos [- $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ -], estes são encontrados no ácido linoleico (di-insaturado) e α -linolênico. Ademais, o multiplete em 5,34 ppm é associado aos hidrogênios vinílicos [- $\text{CH}=\text{CH}$ -], este sinal está muito próximo do sinal em 5,26 ppm associado ao hidrogênio do carbono secundário da estrutura do glicerol [- $\text{CH}-\text{O}$ -]. Os sinais dos hidrogênios ligados ao carbono primário da estrutura do glicerol [- $\text{O}-\text{CH}_2$ -] aparecem como um duplo quarteto em 4,14 ppm e 4,29 ppm.^{20,21} Estes sinais são essenciais para calcular o índice de iodo (IV) e a média de duplas ligações ($DL_{\text{médio}}$), bem como a porcentagem de cada ácido graxo (saturados, monoinsaturados, di-insaturados e tri-insaturados).

O valor de $DL_{médio}$ para o OM é de 4,0 duplas ligações (C=C) por moléculas e o IV= 124,34 g de I_2 por 100 g de óleo vegetal. A quantificação de ácidos graxos mostra que 18,4% são de saturados enquanto que 27,7% são atribuídos aos ácidos monoinsaturados que são constituídos pelo ácido palmitoleico (C16:1) e ácido oleico (C18:1). Os ácidos di-insaturados (linoleico; C18:2) é o mais abundante entre todos, com um total de 46,7%; enquanto que o tri-insaturado é o que apresenta a menos concentração (7,8 %).

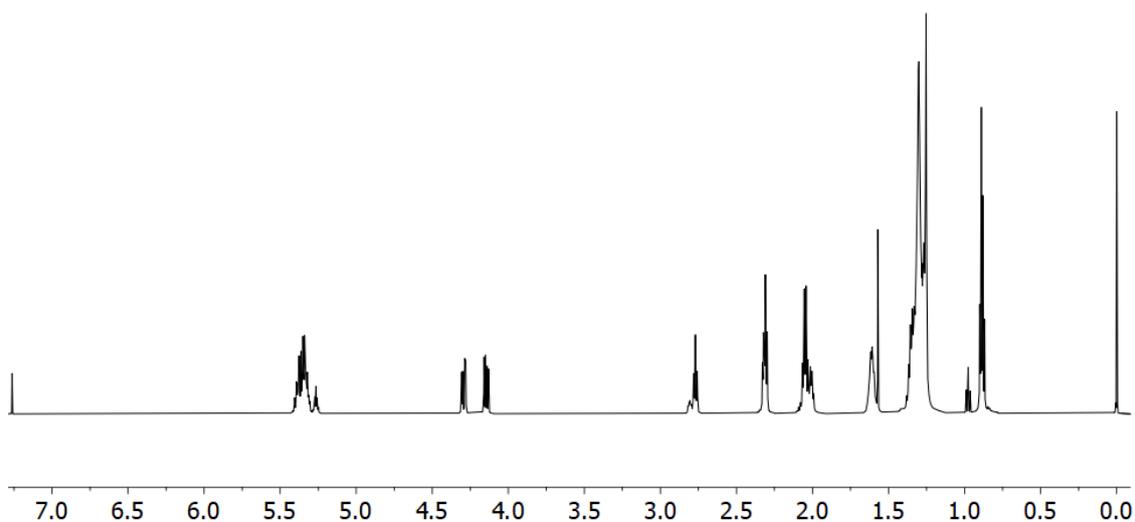


Figura 2. 6. Espectro de 1H -NMR para o OM.

Após a reação de maleinização o espectro de 1H -NMR para OMM (Figura 2.7) apresentou algumas modificações. O sinal em 0,97 ppm quase desapareceu no espectro do OMM; ademais, o sinal em 2,77 ppm apresenta uma menor intensidade e uma integração de 1,74 H enquanto que este mesmo sinal apresenta uma integração de 3,76 H para o OM. O multipletto em 5,34 apresenta uma baixa intensidade também.

Os valores de $DL_{médio}$ e de IV diminuíram para 2,5 C=C e 64,13 g de I_2 por 100 g de óleo vegetal. Estes dois valores indicam que as duplas C=C do triacilglicerol foram consumidas durante a reação, indicando desta forma, que a incorporação do anidrido na estrutura pode ter ocorrido por reação radicalar e reação radicalar por processo de desprotonação.

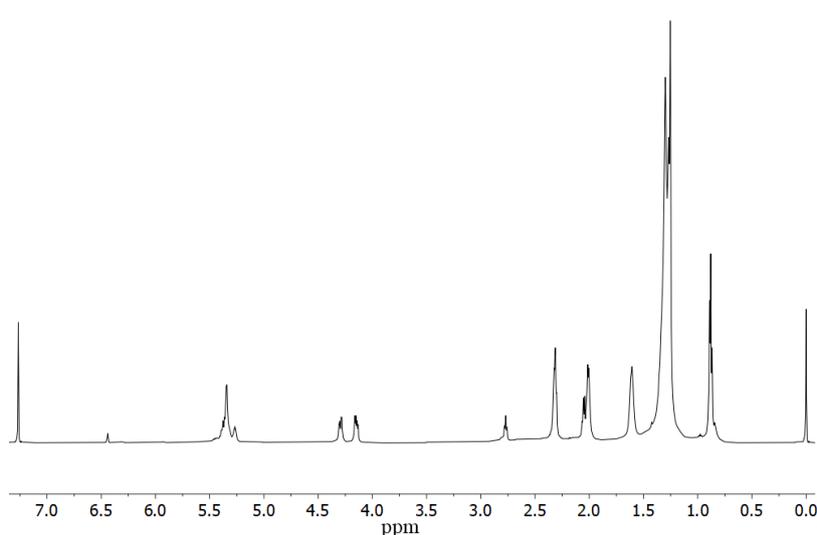


Figura 2. 7. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ para o OMM.

Além disto, dois novos singletos em 2,15 ppm e 2,53 ppm podem ser observados e associados aos hidrogênios da estrutura do anidrido (Figura 2.8).⁴ O anidrido pode também ser incorporado pela reação pericíclica do tipo “Ene”, como confirmado pela presença do singlete em 2,6 ppm, este associado ao hidrogênio na estrutura do anidrido e perto de uma dupla ligação (C=C) da estrutura do ácido graxo.⁴

O sinal em 6,44 ppm é associado aos hidrogênios do anidrido maleico incorporado na estrutura do triacilglicerol.²⁰ O não aparecimento do sinal em 7,1 ppm indica que não existe anidrido maleico residual no produto final.

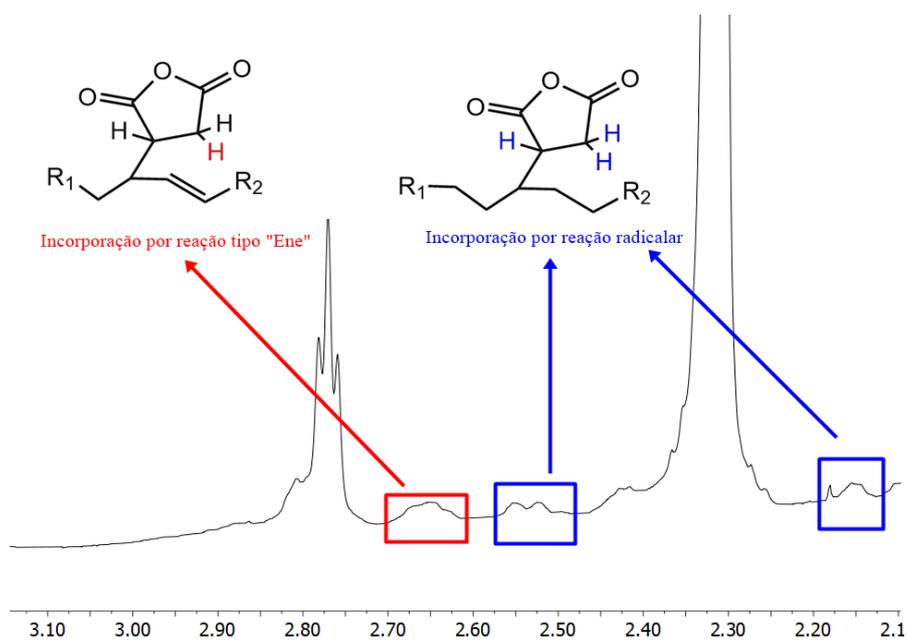


Figura 2. 8. Amplificação do espectro de $^1\text{H-NMR}$ para o OMM, mostrando os sinais referentes aos anidridos incorporados.

CII-3.3. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) em solução e em estado sólido

Os espectros para do OMM em diferentes concentrações em etanol são exibidos na Figura 2.9. Observa-se que com o aumento da concentração de OMM em solução os espectros mostram dois efeitos, sendo o primeiro referente ao aumento da intensidade e o segundo refere-se ao efeito batocrômico (deslocamento para a região do vermelho) das bandas de absorção. O espectro com menor concentração ($0,01 \text{ mg mL}^{-1}$) mostra a absorção máxima em $201,6 \text{ nm}$ e um ombro em $213,5 \text{ nm}$; entretanto, estas bandas são descoladas para comprimento de ondas maiores, sendo que na concentração de $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$ estes estão em $208,2 \text{ nm}$ e $233,3 \text{ nm}$. Ademais, uma terceira banda de baixa intensidade em $280,2 \text{ nm}$ pode ser observada a partir da concentração de $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$.

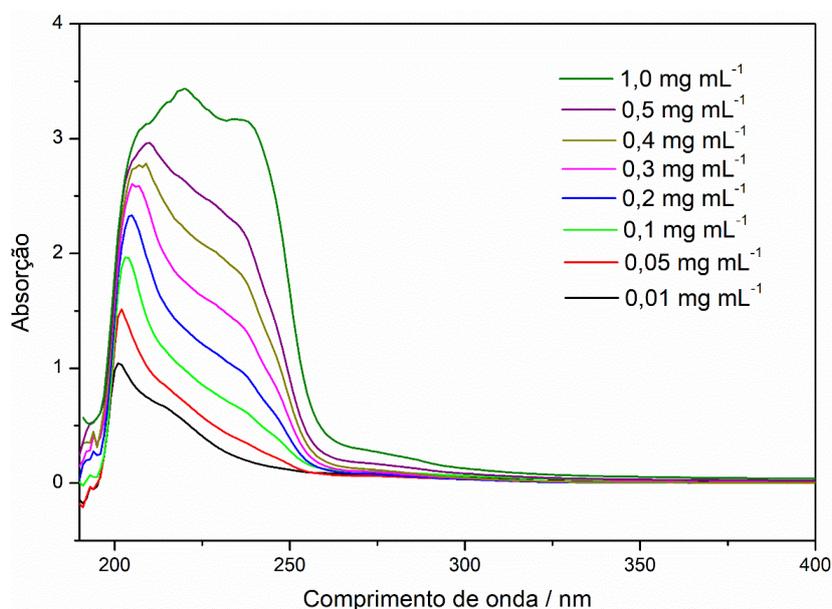


Figura 2. 9. Espectros de UV-Vis para o OMM em diferentes concentrações e utilizando etanol como solvente.

Estes efeitos são característicos de moléculas com efeito de AIE, onde o aumento da concentração faz com que os heteroátomos ricos em elétrons (neste caso átomos de oxigênio do anidrido) formem aglomerados; por conseguinte, os orbitais n e π podem interagir diminuindo o gap de excitação eletrônica.⁹⁻¹² Uma proposta de interação entre as moléculas de triacilglicerol maleinizados pode ser visto na Figura 2.10.

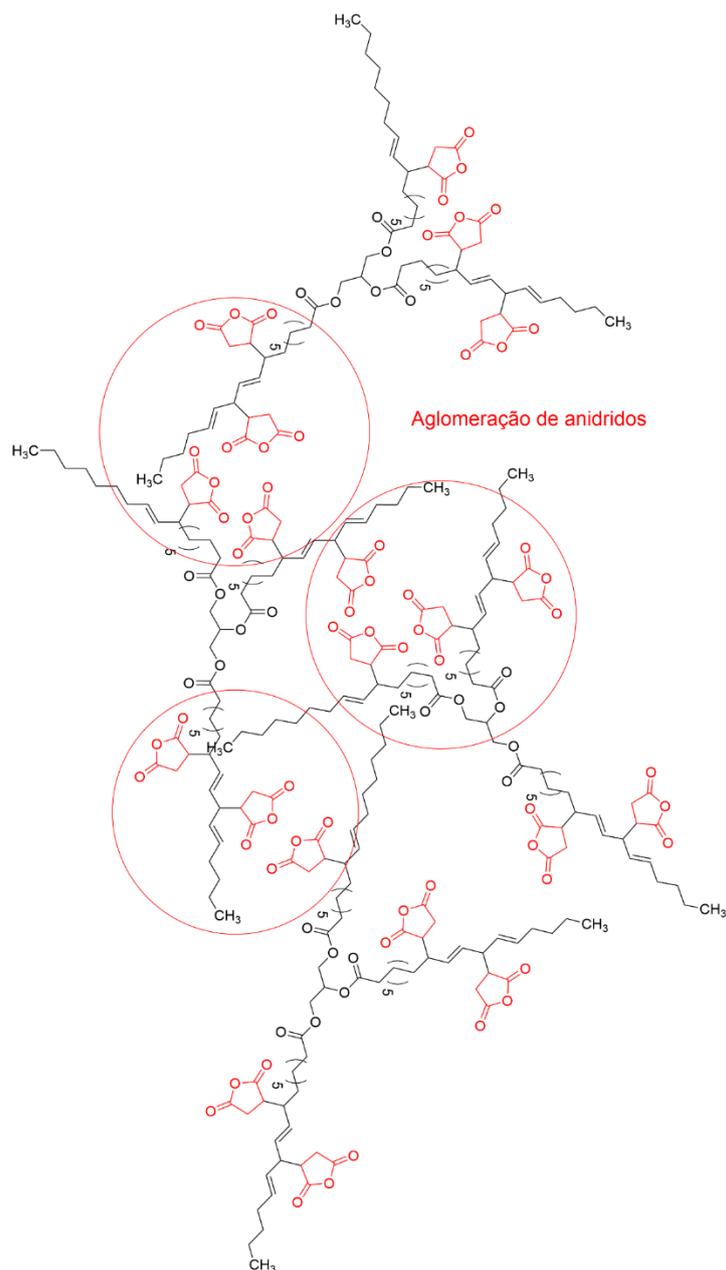


Figura 2. 10. Proposta de interação dos anidridos em diferentes moléculas de triacilglicerol e suas aglomerações e efeito de AIE.

Espectros de OMM em hexano (solvente apolar) foram coletados e são vistos na Figura 2.11. Observa-se que a banda de absorção máxima ocorre em um comprimento de onda maior (246,9 nm) quando comparado com os espectros de etanol. Próximo desta banda ocorre uma banda de baixa intensidade em 273,4 nm.

Apesar das bandas parecerem em comprimentos de onda maiores somente o efeito de intensidade é observado utilizando o hexano e nenhum efeito batocrômico ocorreu. Tal fato pode ser justificado por um efeito de micela, pelo fato do hexano ser extremamente apolar, este interage com as regiões apolares da molécula enquanto que as regiões altamente polares (anidridos) não interagem com o solvente ocorrendo a

aglomeração. O etanol, no entanto, por conter heteroátomo rico em elétrons (O) pode interagir com os anidridos auxiliando no efeito batocrômico.¹⁶

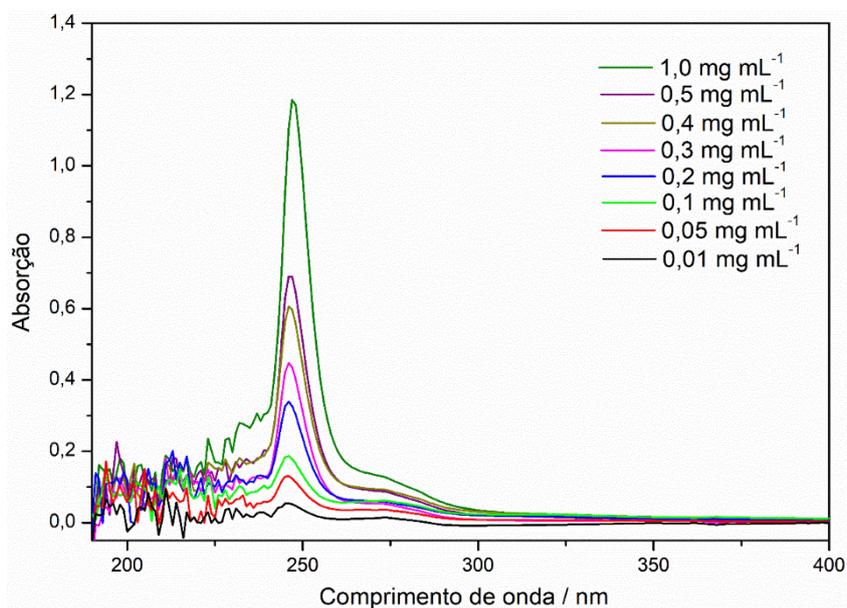


Figura 2. 11. Espectros de UV-Vis para o OMM em diferentes concentrações e utilizando hexano como solvente.

Os espectros de UV-Vis no estado sólido do PDEG e PGLI (Figura 2.12) apresentam uma banda de alta intensidade em 370,1 nm. Sugere-se que tal banda é relacionada a aglomeração dos oxigênios devido a polimerização. Ambos os agentes de inter cruzamento (dietilenoglicol e glicerol) são compostos que contem heteroátomos ricos em elétrons, estes podem participar nas interações entre orbitais diminuindo ainda mais o *gap* de excitação eletrônica.

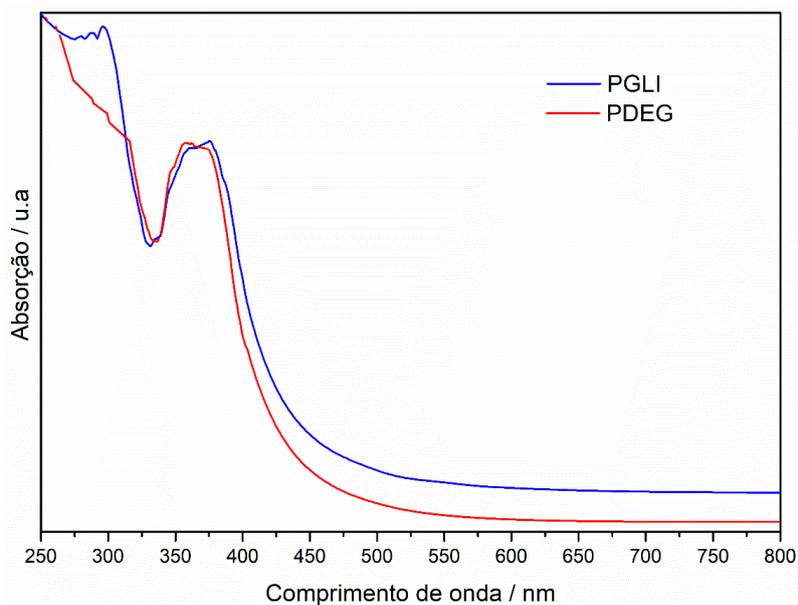


Figura 2. 12. Espectros de UV-Vis de sólido para o PDEG e PGLI.

A proposta de estrutura do polímero utilizando glicerol como agente de inter cruzamento e a aglomeração de átomos de oxigênio podem ser vista na Figura 2.13.

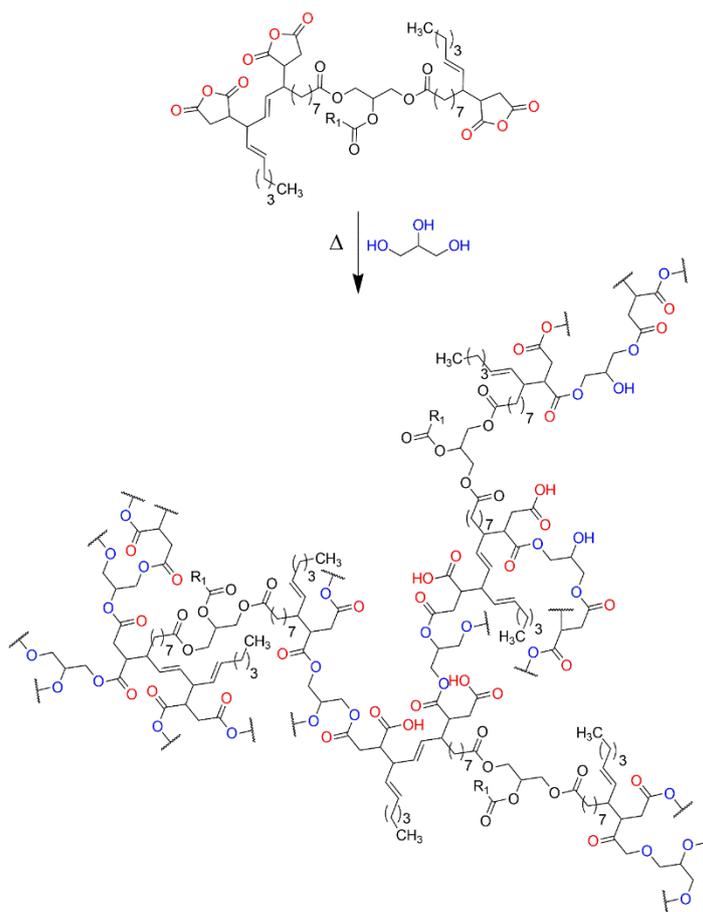


Figura 2. 13. Proposta de polimerização do OMM com glicerol.

Os polímeros PDEG e PGLI sob luz visível e luz UV (370 nm) são mostrados na Figura 2.14. Ambos apresentam uma cor laranja com aspecto translúcido sob luz visível. Entretanto, sob luz UV ambos os polímeros mostram uma fluorescência com emissão de luz azul-esverdeada. Tal fluorescência é atribuída ao efeito de AIE como previamente discutido.

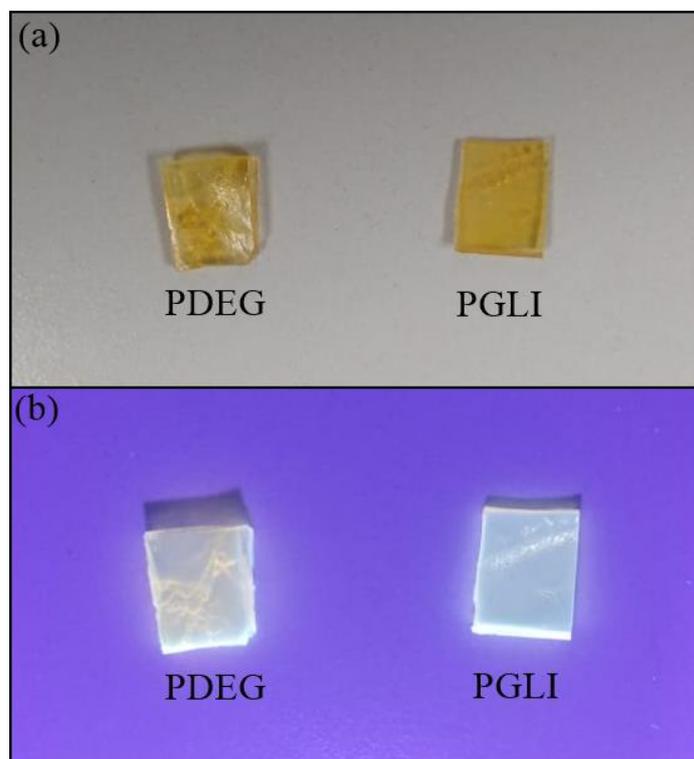


Figura 2. 14. Polímero PDEG e PGLI sob luz visível (a) e luz UV (b).

CII-3.4. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As curvas TG/DTG/DTA para o OM e o OMM estão apresentadas na Figura 2.15. A curva TG mostra que o OM é estável até 270,0 °C e se decompõe em duas etapas de perda de massa. Aplicando-se a DTG foi possível notar que a primeira perda de massa (270,0-476,1 °C) é na realidade duas perdas sobrepostas e consecutivas (chamada também como degradação complexa), tal perda é relacionada à degradação dos ácidos graxos insaturados²⁰⁻²² com duas taxas de decomposição máximas (TDM) com valores de 11,1 % min⁻¹ e 11,2 % min⁻¹ que ocorrem na temperatura de 394,2 °C e 415,7 °C, respectivamente. A primeira etapa tem uma variação de massa de 93,6% sendo associada a somente um pico exotérmico em 393,0 °C na curva DTA. A segunda etapa de perda de massa é relacionada a oxidação e degradação do material carbonizado, esta etapa ocorre no intervalo de temperatura de 476,1 °C até 610,5 °C ($\Delta m = 6,4\%$) e associado ao pico exotérmico em 516,9 °C na DTA.

A curva TG para o OMM mostra que o composto é estável até 249,6 °C, sendo assim, menos estável que o OM. A primeira perda de massa também mostra etapas sobrepostas e consecutivas como evidenciado na curva DTG (três etapas no total), esta ocorre no intervalo de temperatura entre 249,6 °C e 496,6 °C ($\Delta m = 90,8\%$), a diminuição da estabilidade térmica pode estar associada a degradação das unidades de anidrido incorporadas na estrutura do triacilglicerol.²⁰ Ademais, tal etapa está associada a dois picos exotérmicos na curva DTA que ocorrem em 360,3 °C e 404,8 °C, outro ponto é que o primeiro pico na DTG tem uma TMD = 4,7 % min⁻¹ na temperatura de 351,0 °C; nota-se que essa variação é inferior ao evidenciado para o OM, isto pode ser relacionado a degradação do anidrido e captura de oxigênio da atmosfera do forno diminuindo a degradação das cadeias de ácidos graxos e conseqüentemente diminuindo a TMD.²⁰ O segundo pico da DTG ocorre na temperatura de 423,8 °C com uma TMD de 11,1 % min⁻¹ sendo similar ao encontrado para o segundo pico DTG para o OMM. A segunda perda de massa é referente a oxidação do material carbonizado (496,6-625,5 °C) relacionada ao pico exotérmico em 527,9 °C. Não se observou qualquer resíduo ao final da análise

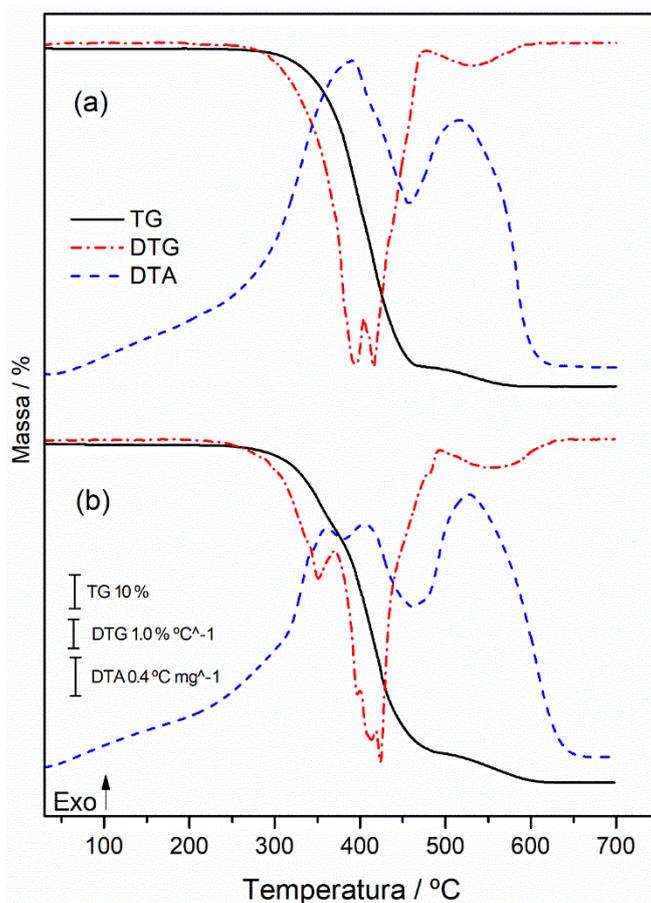


Figura 2. 15. Curvas TG/DTG/DTA do (a) OM (a), e (b) OMM.

A curva TG do PDEG (Figura 2.16-a) apresenta três etapas de perda de massa com uma temperatura de estabilidade térmica até 260,1 °C. A primeira etapa é relacionada a degradação da matriz polimérica, ocorrendo entre 260,1 °C até 358,2 °C com uma perda de massa de 12,0% e sendo associada ao pico exotérmico em 350,3 °C. A segunda etapa de perda de massa (358,2°C-474,0 °C) é a continuação da degradação da matriz polimérica com uma perda de massa de 76,9%, sendo associado ao pico exotérmico em 416,7 °C e mostrando ser uma decomposição complexa com duas perdas de massa consecutivas e com uma taxa máxima de degradação de 13,3 % min⁻¹ na temperatura de 403,7 °C. Por fim, a terceira perda de massa é também relacionada a oxidação do material carbonizado com pico exotérmico em 515,0 °C e intervalo de temperatura de 474,0 °C até 598,8 °C.

A curva TG para o PGLI (Figura 2.16-b) demonstra que o polímero tem uma estabilidade térmica até 279,5 °C, sendo esta superior ao PDEG. Este fato pode ser justificado pelo maior grau de intercrossamento do polímero, sendo que o GLI tem três sítios reacionais para esterificação e o DEG tem apenas dois sítios reacionais.^{23,24} A primeira perda de massa, entretanto é muito similar com o PDEG, ocorrendo entre 279,5 °C a 363,9 °C com ($\Delta m = 9,7\%$) e associada ao pico exotérmico em 350,0 °C na curva DTA. Diferentemente do PDEG, a segunda etapa do PGLI (363,9-487,7 °C) ocorre de uma única vez, sem etapas consecutivas e sobrepostas e com perda de massa de 79,9%, este evento é associado a um pico exotérmico em 408,3 °C e um de pico exotérmico de menor intensidade em 430,3 °C; ademais, a taxa máxima de degradação para esse evento ocorre na temperatura de 406,3 °C com valor de 16,9 % min⁻¹. A terceira e última perda de massa é similar as outras amostras, sendo resultado da oxidação e degradação do material carbonizado residual com uma perda de massa de 10,4% ocorrendo no intervalo de temperatura de 487,7 °C a 617,1 °C, este relacionado ao pico exotérmico em 516,0 °C.

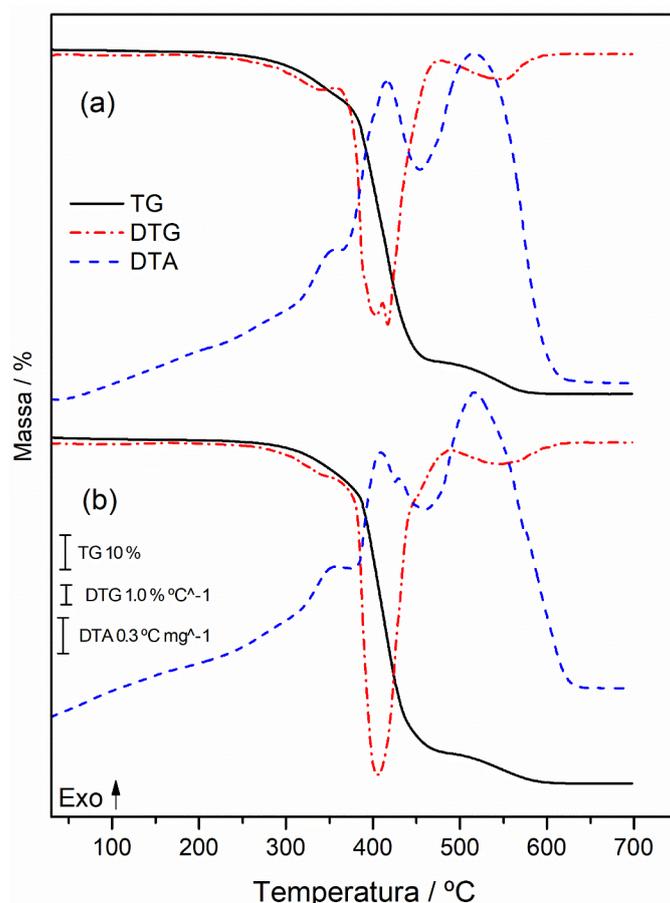


Figura 2. 16. Curvas TG/DTG/DTA do (a) PDEG e (b) PGLI.

CII-3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC para o OM (Figura 2.17-a) mostra um pico exotérmico no primeiro ciclo de resfriamento (25,0 °C até -35,0 °C) na temperatura de -34,4 °C (marcado em azul na figura, este evento é relacionado a solidificação do OM ($\Delta H = 3,5 \text{ J g}^{-1}$), a ampliação desse evento pode ser observada no Anexo B (Figura B 1.1-a). No primeiro e segundo ciclo de aquecimento (-35,0 °C-120,0 °C) um evento endotérmico com pico máximo em -9,8 °C é observado (marcado em verde), estes são relacionados a fusão do OM, ambas com entalpia de $13,07 \text{ J g}^{-1}$ (ampliação da região encontra-se na Figura B 1.1-b). No segundo ciclo de resfriamento o evento de solidificação ocorre em -20,3 °C com ($\Delta H = 2,2 \text{ J g}^{-1}$)

Para a curva DSC do OMM, nenhum evento é observado para a solidificação do composto. Eventos de solidificação em óleos de soja maleinizados são reportados na literatura em temperaturas menores que -20,0 °C.²⁰ Apesar de não ser observado o evento de solidificação, devido a maior interação entre as cadeias e por conseguinte menor movimentação molecular e maior viscosidade; desta forma, o OMM cristaliza de forma

lenta e o calor liberado desse processo é lentamente dissipado também. Conseqüentemente, o calor liberado no processo não foi suficiente para ser detectável pelos termopares do equipamento.²⁰

Em adição, nos dois ciclos de aquecimento observa-se um evento endotérmico em $-5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (marcado em verde, Figura 2.17-b) que pode ser associado a fusão do OMM e a movimentação das cadeias de ácido graxos contendo anidridos,²⁰ o evento é alargado devido a variação composicional das cadeias de triacilglicerol, fazendo que diferentes interações entre as cadeias se desfaçam em temperaturas diferentes ocorrendo diferentes temperaturas de fusão.²⁰ O processo é melhor visualizado quando ampliado conforme mostrado na Figura B1.2. Tal fato é observado para o OM e o OMM.

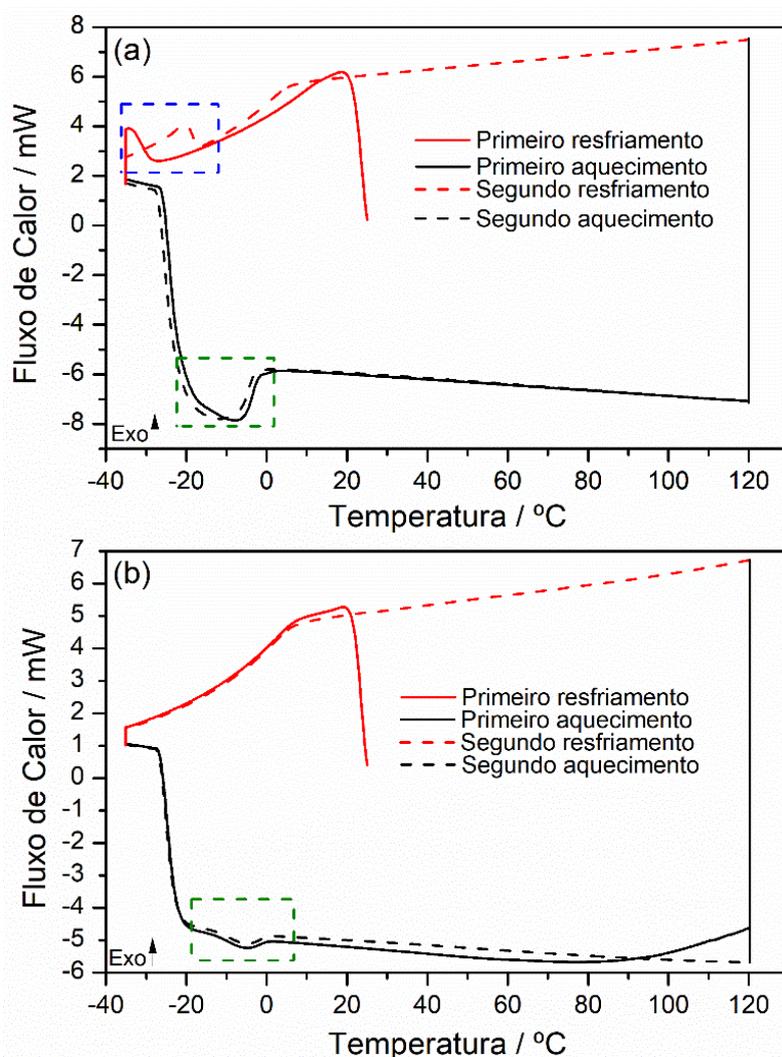


Figura 2. 17. Curvas DSC do (a) OM e (b) OMM.

Para a curva DSC do PDEG (Figura 2.18-a) os ciclos de resfriamento não apresentam qualquer evento térmico. Entretanto, ambos os ciclos de aquecimento mostram uma transição vítrea (marcada em laranja) com temperatura média em $2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$

(ampliação da região na Figura B1.3). Para a curva DSC do PGLI nenhum evento térmico é observado nos ciclos de resfriamento e de aquecimento. A transição vítrea não ocorre como no PDEG, devido ao maior grau de inter cruzamento das cadeias no PGLI, o que impede a movimentação e possíveis rotações das cadeias poliméricas.²⁴

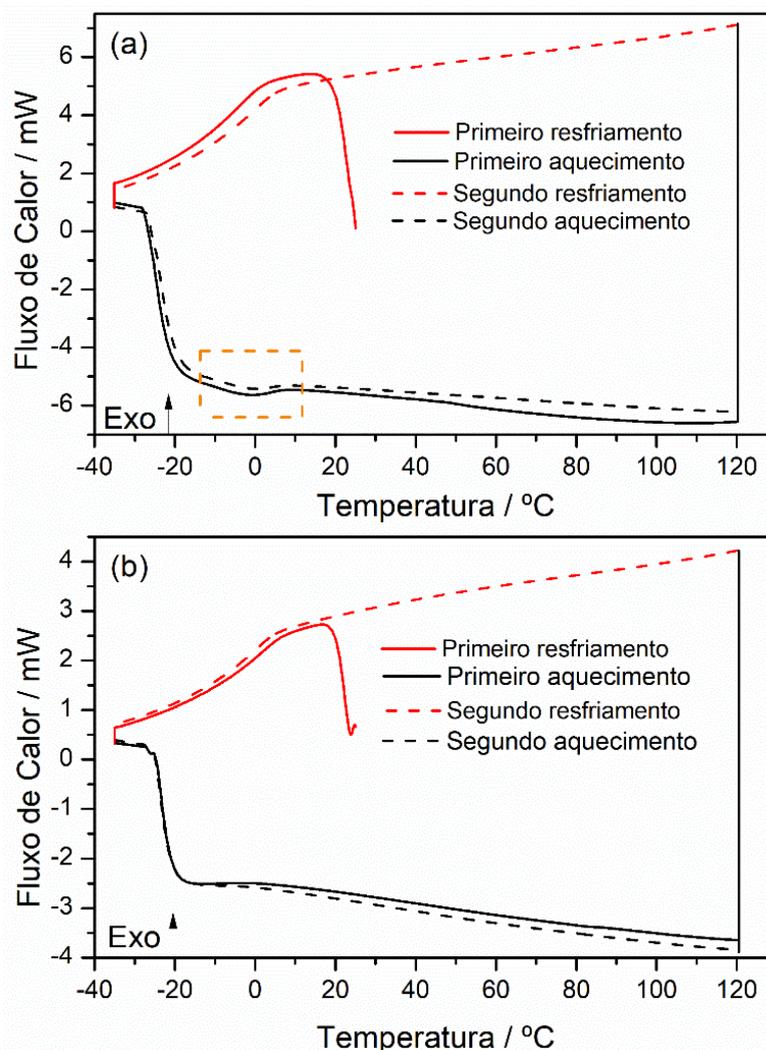


Figura 2. 18. Curvas DSC do (a) PDEG (b) PGLI.

CII-3.6. Porcentagem de absorção de solvente

Os resultados de absorção de solventes para o PDEG e PGLI são exibidos na Tabela 1.

Tabela 2. 1. Absorção para o PDEG e PGLI utilizando diferentes solventes.

Amostra	Absorção (%)					
	Água	Acetona	Etanol	Acetato de etila	Tolueno	n-Hexano
PDEG	1,2	38,5	37,8	48,8	34,9	14,1
PGLI	0,6	24,0	25,9	35,8	33,6	11,4

Evidencia-se que ambos os polímeros têm baixa absorção de água (índice de polaridade $K' = 9,0$), isto ocorre devido a hidrofobicidade das cadeias de ácido graxos da estrutura do triacilglicerol. Desta forma, espera-se um aumento de absorção com a diminuição da polaridade do solvente.

A maior absorção ocorreu com o acetato de etila que mostra uma média polaridade ($K' = 4,3$); entretanto, solventes com baixa polaridade como tolueno ($K' = 2,4$) e com polaridade zero como o n-hexano ($K' = 0,06$) foram menos absorvidos pelos polímeros. Tal resultado é mais evidente para o n-hexano, isto, devido a repulsão que a parte altamente polar dos polímeros (pontos de inter cruzamento entre as cadeias – anidrido e polióis) gera para o n-hexano.⁷

Ademais, nenhum dos solventes solubiliza os polímeros, entretanto, solventes como acetato de etila e tolueno causaram rupturas e pontos de fragilidade nas estruturas poliméricas, provavelmente devido a maior absorção desses solventes pelos polímeros e a uma menor característica polar destes, podendo desta forma fragilizar a interação física das partes apolares (cadeias relacionadas aos ácidos graxos). Após a retirada total dos solventes por evaporação, as estruturas tornaram-se frágeis ao ponto de poderem ser maceradas com facilidade. Todavia, estes não perderam sua propriedade de fluorescência mesmo no estado macerado. Ambos os polímeros após absorção de acetato de etila, evaporação e maceração, podem ser vistos na Figura 2.19.

Comparando-se os processos de absorção de solventes em ambos os polímeros, nota-se uma diferença de capacidade de absorção entre estes. O PDEG teve uma melhor absorção em todos os solventes. A menor absorção do PGLI pode ser explicada pelo maior grau de inter cruzamento do polímero que causa impedimentos na absorção do solvente.

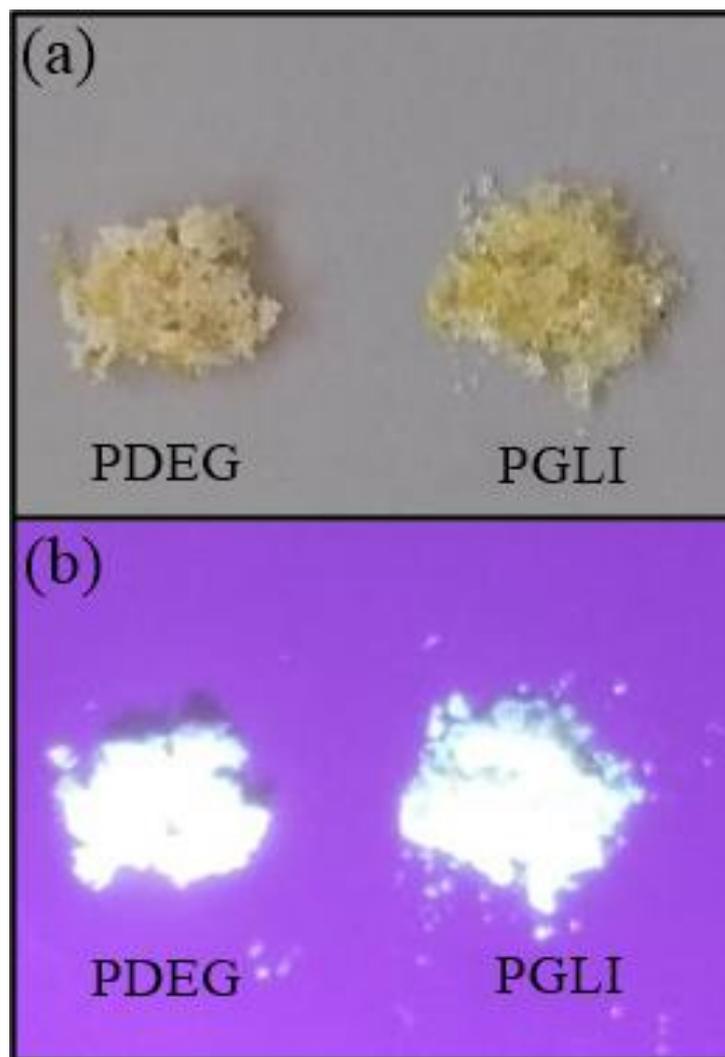


Figura 2. 19. Polímero PDEG e PGLI após absorção de acetato de etila, secagem e maceração sob (a) luz visível e (b) luz UV.

CII-4. CONCLUSÃO

A reação de maleinização do óleo vegetal de macadâmia (OM) ocorreu utilizando-se irradiação de micro-ondas e a polimerização do óleo de macadâmia maleinizado (OMM) com dietilenoglicol (PDEG) e glicerol (PGLI) ocorreu em apenas duas horas em 200,0 °C sem adição de catalisador.

O espectro de ^1H -RMN foi essencial para determinação da quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados no OM, bem como para determinar o índice de iodo e média de duplas ligações por molécula de triacilglicerol, que foram de 4,0 duplas ligações (C=C) por moléculas e o $\text{IV} = 124,34$ g de I_2 por 100 g de óleo vegetal. O espectro de ^1H -RMN para o OMM mostrou que a incorporação do anidrido na estrutura do triacilglicerol ocorreu por reação pericíclica do tipo “Ene” e por reações radicalares.

Os espectros de MIR mostraram as principais bandas para o OM e os produtos. Para o OMM evidenciou-se os estiramentos C=O referentes ao anidrido incorporado a estrutura, estes desapareceram nos espectros do PDEG e PGLI, confirmando-se a reação de polimerização por esterificação.

Os espectros de UV-Vis para o OMM em etanol mostraram que com o aumento da concentração de OMM dois efeitos são observados nas bandas de absorção, o primeiro é o aumento de intensidade e o segundo é o efeito batocrômico. Ambos os efeitos indicam que o composto tem a emissão induzida por agregação (AIE). O UV-vis de estado sólido de ambos os polímeros mostra uma banda de alta intensidade em 370,1 nm (efeito batocrômico), devido a agregação de oxigênios nas partes de intercruzamento do polímero. Tal efeito, justifica a cor alaranjada dos polímeros e sua emissão de luz azul-esverdeada sob luz UV.

A curva TG para o OMM evidenciou que este tem estabilidade térmica até 249,6 °C, temperatura inferior quando comparado ao OM (270,0 °C), tal fato é justificado a degradação dos anidridos nas estruturas. O polímero PGLI teve uma estabilidade térmica até 279,5 °C, sendo superior ao PDEG que apresentou estabilidade térmica até 260,1 °C. O maior intercruzamento do PGLI aumenta sua estabilidade térmica, tal efeito também influenciou as curvas DSC, onde não é evidenciado transição vítrea (T_g) para este polímero. Todavia uma T_g em 2,3 °C foi observada nos ciclos de aquecimento do PDEG.

Ambos os polímeros apresentam uma absorção de solventes com média polaridade, e baixa absorção para solvente muito polares (água) e de baixíssima polaridade (n-hexano). Após absorção e evaporação dos solventes, não ocorreu a perda de fluorescência dos polímeros.

Os polímeros foram sintetizados utilizando materiais renováveis e seguiram os princípios da Química Verde, estes são promissores e mostraram a existência do efeito de AIE. Desta forma, estes podem ser futuramente estudados como PLEDs para aplicação de alta tecnologia.

CII-5. REFERÊNCIAS

1. MICHAEL, B. Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, 1998.
2. AZAD, A.K.; RASUL, M.G.; KHAN, M.M.K.; SHARMA, S.C. Clean energy for sustainable development. Academic Press, 2017. cap.13, p. 419-439.
3. AQUINO-BOLAÑOS, E.N. et al. Fatty acids profile of oil from nine varieties of *Macadamia nut*. *International Journal of Food Properties*. v.20, p.1262-1269, 2017.

4. EREN, T.; KÜSEFOGLU, S.H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. *J Appl Polym Sci.* v.90, p.197-202, 2003.
5. CARBONELL-VERDU, A. et al. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *European Polymer Journal.* v.91, p.248-259, 2017.
6. QUILES-CARRILLO, L. et al. Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. *European Polymer Journal.* v.98, p.402-410, 2018.
7. ZOVI, O. et al. A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. *Green Chemistry.* p. 1014-1022, 2011.
8. ALARCON, R.T. et al. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil. *European Journal of Lipid Science and Technology.* v.119, p.1600515, 2017
9. YUAN, W.Z.; ZHANG, Y. Nonconventional Macromolecular Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Journal of Polymer Science.* v.55, p.560-574, 2017.
10. GONG, Y.Y. et al. Room temperature phosphorescence from natural products: Crystallization matters. *Science China Chemistry.* v.56, p.1178-1182, 2013.
11. DOU, X. et al. Clustering-Triggered Emission and Persistent Room Temperature Phosphorescence of Sodium Alginate. *Biomacromolecules.* v.19, p.2014-2022, 2018.
12. DU, L.-L. et al. Clustering-triggered Emission of Cellulose and Its Derivatives. *Chinese Journal of Polymer Science.* v.37, p.409-415, 2019.
13. GAO, H.; ZHAO, X.; CHEN, S. AIEgen-Based Fluorescent Nanomaterials: Fabrication and Biological Applications. *Molecules.* v.23, p.419, 2018.
14. WANG, H. et al. AIE luminogens: emission brightened by aggregation. *Materials Today.* v.18, p.365-377, 2015.
15. HUANG, W. et al. Unprecedented Strong Blue Photoluminescence from Hyperbranched Polycarbonate: From Its Fluorescence Mechanism to Applications. *Journal of Polymer Science.* v.55, p.3690-3696, 2017.
16. ZHAO, E. et al. Poly[(maleic anhydride)-alt-(vinyl acetate)]: A Pure Oxygenic Nonconjugated Macromolecule with Strong Light Emission and Solvatochromic Effect. *Macromolecules.* v.48, p.64-71, 2015.
17. SHANG, C. et al. Highly emissive poly(maleic anhydride-alt-vinyl pyrrolidone) with molecular weight-dependent and excitation-dependent fluorescence. *Journal of Materials Chemistry C.* v.5, p.8082-8090, 2017.
18. RU, Y. et al. A new family of thermoplastic photoluminescence polymers. *Polymers Chemistry.* v.7, p.6250-6256, 2016.

19. ZHOU, X. et al. Oligo(maleic anhydride)s: a platform for unveiling the mechanism of clusteroluminescence of non-aromatic polymers. *Journal of Materials Chemistry C*. v.5, p.4775-4779, 2017.
20. ALARCON, R.T. et al. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. *Journal of Polymers and Environment*. v.28, p.1265-1278, 2020.
21. ALARCON, R.T. et al. Spectroscopic characterization and thermal behavior of barunut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. *Industrial Crops & Products*. v.154, p.112585, 2020.
22. PIRES, O.A.B. et al. Synthesis and characterization of a biopolymer of glycerol and macadamia oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.137, p.161-170, 2018.
23. MEIORIN, C. et al. Comparative effects of two different crosslinkers on the properties of vegetable oil-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*. v.137, p.48741, 2020.
24. ZHAO, S.; ABU-OMAR, M.M. Renewable Epoxy Networks Derived from Lignin-Based Monomers: Effect of Cross-Linking Density. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. v.4 p.6082-6089, 2016.

CAPÍTULO III - UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE MACADÂMIA MALEINIZADO COMO MONÔMERO FOTOATIVADO NA POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS METACRILATOS

CIII-1. INTRODUÇÃO

A fotopolimerização é utilizada na área odontológica, de produção de adesivos e em vernizes, tintas e revestimentos como na aplicação de serigrafia desde a década de 1960.¹ Atualmente, a fotopolimerização ganhou mais destaque devido às impressoras 3D, este mercado chegou ao valor de 11,07 bilhões de dólares em 2019.² As impressoras 3D podem ser de três sistemas diferentes: *Stereolithography Apparatus – SLA*, *Digital Light Processing- DLP* ou *Continuous Liquid Interface Production-CLIP*.²⁻⁵

Nesses processos utiliza-se geralmente a luz UV ou luz azul como fontes energéticas e monômeros acrilatos e/ou metacrilatos (mono- ou poli-funcionais) para ocorrer a fotopolimerização do objeto desejado.⁴

Atualmente existe uma enorme quantidade de monômeros fotopolimerizáveis para a pesquisa e na utilização das impressoras 3D. Os mais comuns são os dimetacrilatos como uretano dimetacrilato (UDMA), 2-hidroximetilmetacrilato (HEMA), trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e bisfenol A glicerolato (Bis-GMA). O último monômero mencionado é o mais utilizado em formulações para impressoras 3D; entretanto, devido aos grupos hidroxilas em sua estrutura, o Bis-GMA tem alta viscosidade devido às ligações de hidrogênio presentes, o que prejudica a sua fotopolimerização devido à baixa mobilidade molecular. Desta forma, apesar da qualidade do produto final que o Bis-GMA proporciona, não é possível o utilizar em sua forma pura.^{2,4,5}

Para as formulações contendo Bis-GMA são geralmente utilizados os monômeros como TEGDMA, bisfenol A etoxilato (Bis-EMA) e/ou estireno, estes têm uma viscosidade inferior ao Bis-GMA e funcionam como solventes neste processo.^{2,4} Apesar da grande utilização dos monômeros mencionados, estes são sintetizados com produtos originários do petróleo. Ademais, os monômeros dimetacrilatos são caros, aumentando assim, os custos das formulações. Os monômeros podem ser comprados na Sigma-Aldrich (cotação maio de 2022) pelos valores de R\$ 664,00 reais (TEGDMA – 250mL); R\$ 295,00 (HEMA – 1kg); R\$ 1.203,00 (Bis-EMA – 500 mL); R\$ 389,00 (Bis-GMA – 100 mL); R\$ 464,00 (UDMA – 100 mL). Por conseguinte, novas formulações com

redução do uso dos dimetacrilatos ou novos monômeros fotopolimerizáveis derivados de fontes renováveis estão sendo pesquisados.

Para que ocorra a fotopolimerização são necessários iniciadores que podem ser excitados pela fonte de luz (fotoiniciadores). Diferentes fotoiniciadores podem ser utilizados para tal processo, sendo que estes podem ser do tipo I de iniciação ou tipo II.

Atualmente o tipo I é o mais utilizado na impressão 3D, eles clivam homoliticamente na presença da luz UV gerando dois radicais que podem atacar as duplas ligações dos grupos acrilato/metacrilato, causando a propagação da reação de polimerização. Os mais utilizados (Figura 3.1) são óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO) e o óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO).^{4,5}

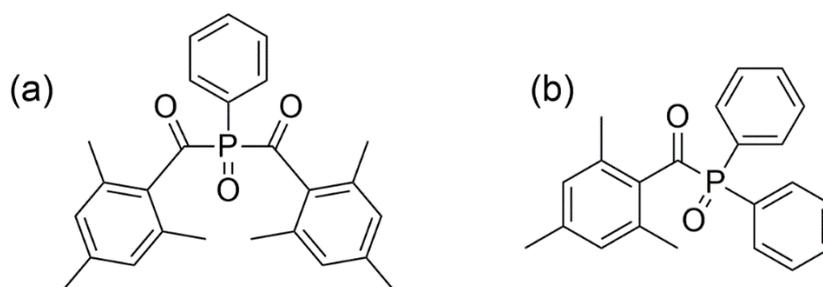


Figura 3. 1. Fórmula estrutural dos fotoiniciadores do Tipo I: (a) TPO e (b) BAPO.

Para o Tipo II são utilizados compostos luminescentes convencionais (corantes) que são excitados pela luz UV ou visível. Alguns exemplos são canforquinona, curcumina e derivados de tioxantonas, quinolinas, chalconas e xantenos (Figura 3.2).^{4,17-20} Estes interagem com aminas terciárias e polióis para gerar radicais. Neste tipo de fotopolimerização também podem ser utilizados sais de iodônio que são compostos que podem realizar o processo de fotopolimerização catiônica na presença das aminas terciárias.²¹

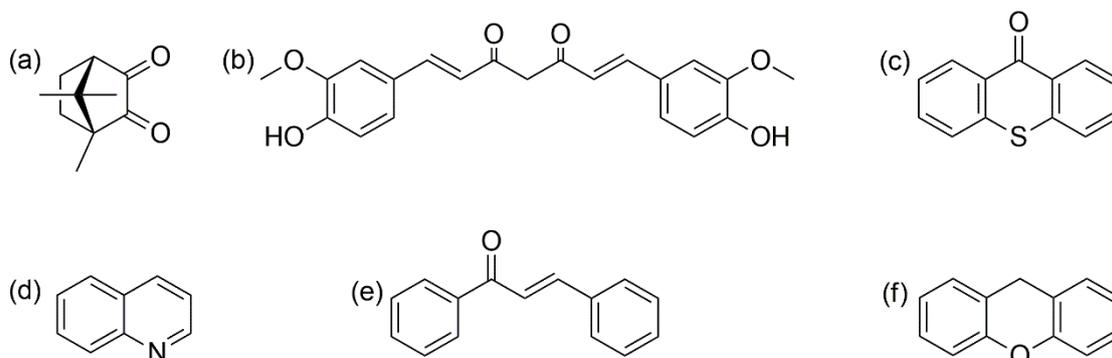


Figura 3. 2. Fórmula estrutural dos fotoiniciadores do Tipo II: (a) Canforquinona, (b) curcumina, (c) tioxantona, (d) quinolinas, (e) chalcona e (f) xanteno.

Entretanto, pouquíssimos artigos reportam o uso de compostos com efeito de emissão induzida por agregação (AIE). Em 2018, Liu e colaboradores demonstraram o uso de ditiocarbamatos (Figura 3.3) como fotoiniciadores na polimerização do metacrilato de metila e outros ésteres de ácido metacrílico sob luz azul; conforme a conversão de monômeros para polímeros aumentava, o polímero se tornava mais luminescente sob luz UV.²²

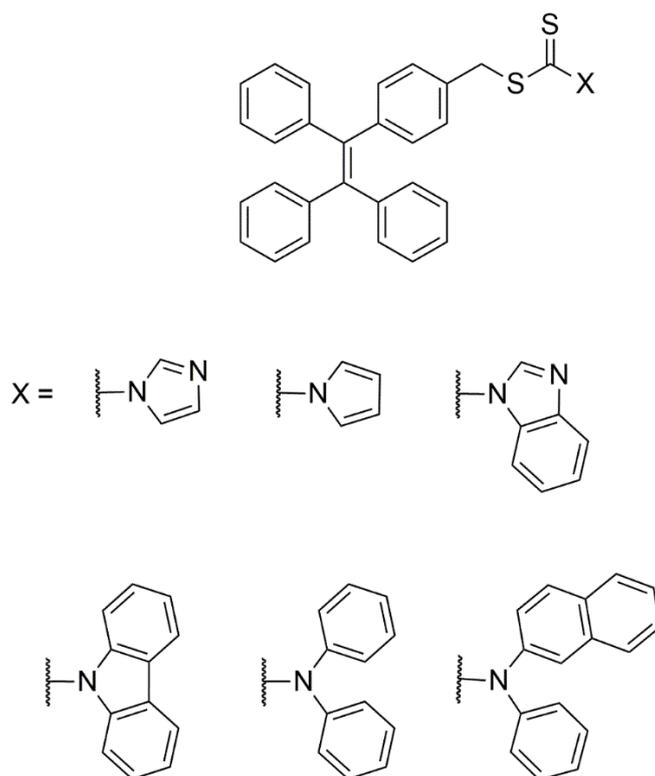


Figura 3. 3. Ditiocarbamatos reportados por Liu et al.²²

Novo composto AIE foi sintetizado com o objetivo de ser utilizado como fotoiniciador para a polimerização do estireno e do poli(etilenoglicol) metacrilato. Após 8 horas de reação sob luz UV (365 nm) obteve-se uma conversão de 62% do polímero.²³

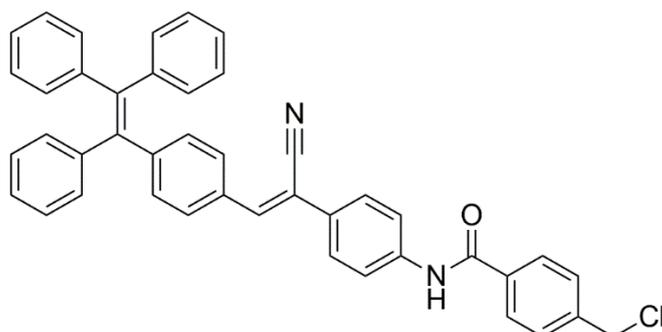


Figura 3. 4. Composto AIE reportado por Zeng et al.²²

Evidencia-se que a utilização de compostos AIE como fotoiniciadores são um novo campo a ser explorado, principalmente se estes partirem de materiais renováveis como os óleos vegetais.

CIII-2. MATERIAL E MÉTODOS

CIII-2.1. Reagentes

Óleo de macadâmia maleinizado sintetizado como no **Capítulo II** deste trabalho, utilizando óleo de macadâmia (OM, mundo dos óleos, lote: MAC49/19 e data: 03/2019), UDMA (Sigma Aldrich, $\geq 97,0\%$), Bis-GMA (Sigma Aldrich), HEMA (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$) e etil-*p*-dimetilaminobenzoato (Sigma Aldrich, 99,0 %) foram recebidos e usados nesse trabalho sem qualquer purificação adicional. As estruturas químicas de todos os monômeros metacrilatos usados neste trabalho são exibidas na Figura 3.5.

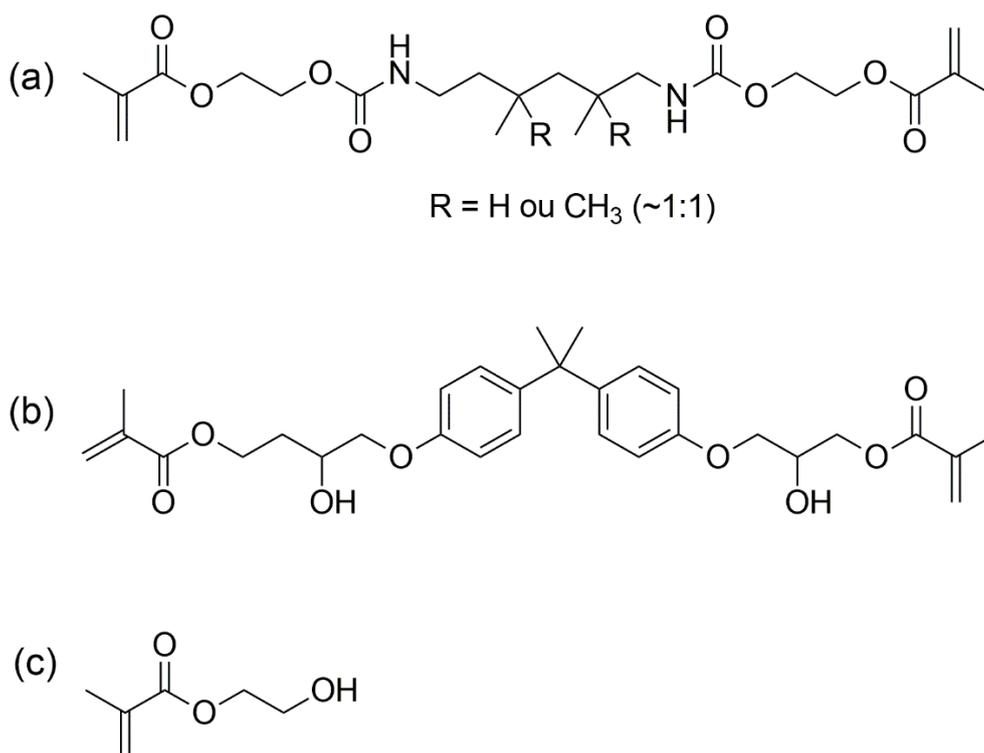


Figura 3. 5. Fórmula estrutural dos monômeros metacrilatos utilizados: (a) UDMA, (b) Bis-GMA e (c) HEMA

CIII-2.2. Síntese do óleo de macadâmia maleinizado (OMM)

A síntese do OMM e sua purificação foram executadas conforme descrito no **Capítulo II** desta TESE.

CIII-2.3. Síntese dos polímeros

Primeiramente, em diferentes frascos de polietileno foram adicionados os monômeros metacrilatos o OMM e a amina terciária. Nestes, diferentes proporções em massa (%) entre OMM e monômeros (OMM:Monômero) foram adicionados conforme Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Concentração de OMM e monômeros metacrilatos em cada amostra.

<i>Amostra</i>	<i>OMM</i>	<i>Bis-GMA</i>	<i>UDMA</i>	<i>HEMA</i>	<i>Amina terciária*</i>
OMM90GMA10	90%	10%	-	-	5%
OMM50GMA50	50%	50%	-	-	5%
OMM30GMA70	30%	70%	-	-	5%
OMM50UDMA50	50%	-	50%	-	5%
OMM50HEMA50	50%	-	-	50%	5%

* A amina terciária foi adicionada sempre em 5% da massa total (soma das massas do monômero metacrilato e do OMM).

As diferentes proporções de monômeros foram misturas até total solubilização da amina terciária e então foram adicionadas ao um molde de Teflon® para fotopolimerização. A reação ocorreu durante 6 minutos sob luz ultravioleta utilizando uma lâmpada UV (370 nm) modelo PR160 da Kessil ou sob luz azul utilizando um aparelho de LED (430-490 nm) modelo D-2000 da DCM.

Após fotopolimerização, alguns polímeros foram tratados termicamente a 120,0 °C por 5 horas. Essa etapa é opcional, visto que, somente a etapa de fotopolimerização é suficiente para obter os polímeros, sendo assim suficiente para aplicação em impressoras 3D. Entretanto, a etapa de cura térmica tem o propósito de modificar as propriedades físicas e luminescentes dos polímeros a partir da reação de esterificação entre o anidrido do OMM e a função álcool presente no Bis-GMA e HEMA ou pela amidação entre o anidrido e o nitrogênio secundário presente no UDMA.

CIII-2.4. Caracterização

CIII-2.5.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho médio foi obtido no equipamento Vertex 70 da Bruker. Utilizando o método de refletância total atenuada com cristal de diamante. A varredura do espectro foi de 500 até 4000 cm^{-1} (com resolução de

4 cm⁻¹). Para verificar a conversão do polímero por fotopolimerização, primeiramente foi executado um espectro somente das misturas monoméricas e um espectro do polímero após 6 minutos de reação. O cálculo para conversão das duplas ligações da banda em 1637 cm⁻¹ de acordo com a literatura (Eq 3.1), utilizando a área dessa banda no espectro da mistura monomérica (T=0s) e do polímero (T=360s).²⁴

$$C = \left(1 - \frac{A_{t=360s}}{A_{t=0s}}\right) * 100 \quad (3.1)$$

Espectros do polímero após a cura térmica também foram obtidos e comparados com o polímero sem cura térmica.

Para as imagens qualitativas dos polímeros em luz UV foi utilizado uma lâmpada UV (370 nm) modelo PR160 da Kessil.

CIII-2.5.2. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG/DTA e DSC foram obtidas seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo II** deste trabalho. Somente os polímeros com os melhores resultados foram caracterizados termicamente.

CIII-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CIII-3.1. Conversão dos polímeros por luz UV e azul e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

Primeiramente, utilizou-se o Bis-GMA (monômero mais utilizado para impressões 3D) com diferentes concentrações de OMM para se saber a proporção com melhor conversão, bem como para determinar qual fonte é a mais adequada para a polimerização (luz azul ou UV).

Nota-se na Figura 3.6 que a conversão em luz UV para todas as proporções é superior ao das amostras em luz azul. A amostra OMM10GMA90 em luz UV converteu 10,6 % enquanto que em luz azul o valor atingido foi de 8,9%. A conversão aumentou na proporção OMM50GMA50 para 16,6% em luz UV e diminuiu a conversão para 3,4% em luz azul.

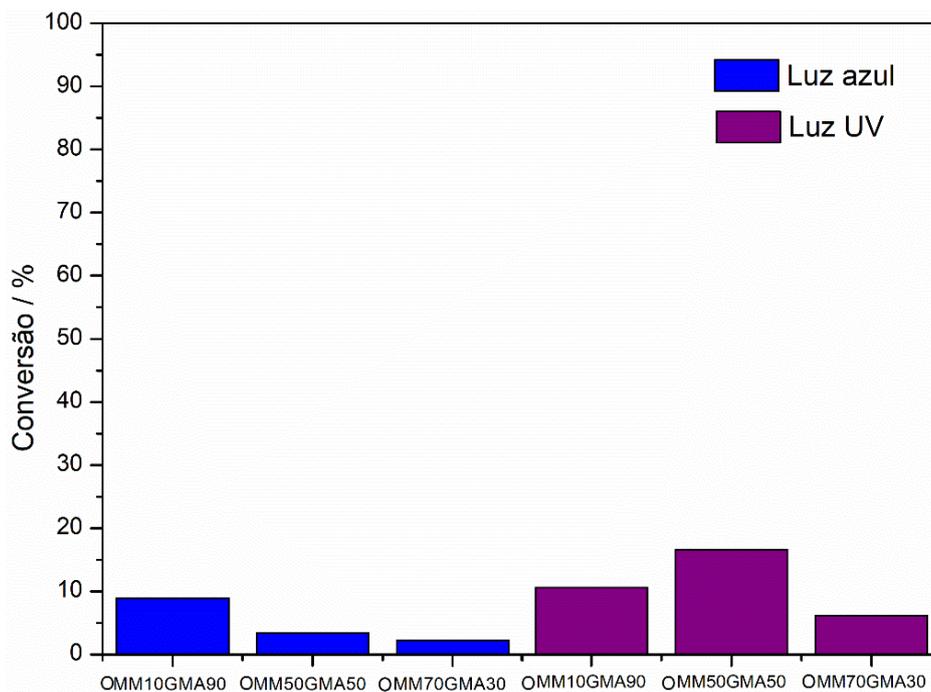


Figura 3. 6. Conversão de diferentes misturas monoméricas de OMM e Bis-GMA em diferentes fontes de luz.

A diminuição foi ainda mais evidente em luz azul para a amostra OMM70GMA30, com uma conversão máxima de 2,2%. A conversão também foi inferior para a polimerização em luz UV (6,1 %). Outras misturas monoméricas com maior quantidade de OMM foram testadas; entretanto, não houve polimerização no tempo estudado (6 minutos).

Até o momento, dois parâmetros importantes foram estipulados para serem utilizados em outras formulações com outros monômeros metacrilatos. O primeiro é a fonte de luz, que deve ser UV. Isto é esperado considerando que a absorção máxima do OMM ocorre na região do UV, conforme discutido na Capítulo I deste trabalho. Apesar do efeito batocrômico com o aumento da concentração de OMM, devido ao efeito de AIE, acredita-se que a concentração utilizada não atinge uma absorção na região da luz azul para que ocorra a excitação eletrônica e o processo de polimerização.

O segundo ponto é a concentração de OMM máxima nas misturas. Evidenciou-se que não deve ser inferior ou superior a 50%. A conversão para as amostras OMM50HEMA50 e OMM50UDMA50 é exibida na Figura 3.7.

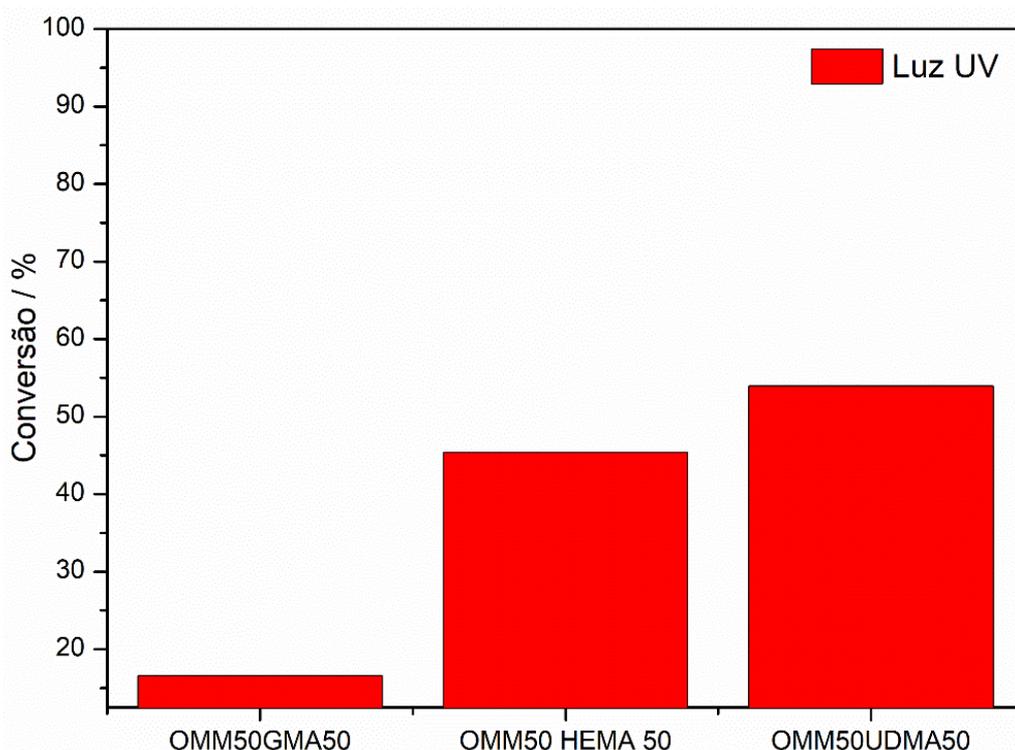


Figura 3. 7. Conversão das amostras com 50% de OMM e 50% de monômero metacrilato sob luz UV.

As conversões na luz UV para as amostras contendo HEMA e UDMA foram de 45,4% e 53,9%, respectivamente. Ambas as amostras tiveram uma conversão bem superior ao OMM50GMA50, isto é esperado devido a menor viscosidade destes monômeros. O Bis-GMA por ter uma viscosidade alta, tem uma menor mobilidade molecular, prejudicando a movimentação dos compostos radicalares gerados na fotopolimerização e por consequência obtendo uma menor conversão.² Salienta-se que o OMM tem dupla função na formação destes polímeros.

1. Reage como fotoiniciador para a polimerização dos metacrilatos, desta forma, não havendo a necessidade de adição de outros compostos para esta função como a canforquinona (CQ). Ressalta-se que após reação com CQ não é observado fluorescência nos polímeros formados.
2. O OMM tem a função de ser um monômero da reação a partir do seu intercruzamento com os dimetacrilatos. Tal ponto é importantíssimo para a redução dos metacrilatos nas formulações de monômeros fotopolimerizáveis, visto que, estes são derivados do petróleo. Ademais, a fluorescência observada

nos polímeros tanto pré- quanto para pós-curado termicamente é devido a presença do OMM na estrutura.

O espectro de MIR da mistura monomérica para a amostra OMM50GMA50 (Figura 3.8-a) mostra uma banda de baixa intensidade e alargada em 3500 cm^{-1} associada ao estiramento O-H presente na estrutura do Bis-GMA (marcado em verde).

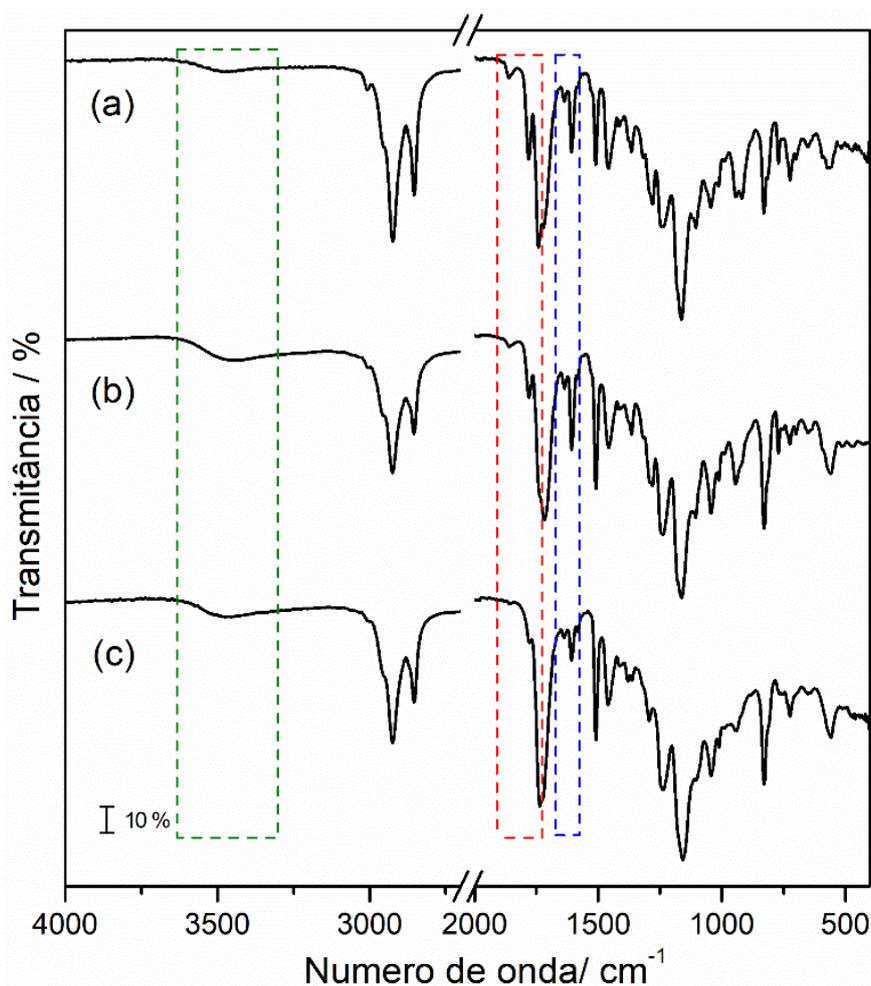


Figura 3. 8. Espectros de MIR para a amostra OMM50GMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas em 1780 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} (sobreposta a banda em 1724 cm^{-1} do estiramento C=O do grupo éster do metacrilato e do triacilglicerol) são relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico do C=O do anidrido incorporado na estrutura do OMM (marcado em vermelho), respectivamente.²⁵ Por fim, a banda em 1639 cm^{-1} é associada ao estiramento da dupla ligação (C=C) do grupo metacrilato (marcado em azul), enquanto que a banda vizinha em 1606 cm^{-1} é relacionada ao estiramento C=C dos anéis

aromáticos do Bis-GMA.²⁶ Após a fotopolimerização, observa-se que a banda em 1639 cm^{-1} (C=C) teve a intensidade ligeiramente diminuída, devido ao processo de polimerização. Destaca-se que os sinais referentes ao estiramento C=O do anidrido permanecem visualmente idênticos (Figura 3.8-b).

Por conseguinte, com a cura térmica, a banda referente ao estiramento C=C teve sua intensidade reduzida mais um pouco, devido a um processo de polimerização térmica; entretanto, partes metacrílicas permanecem após a cura térmica. As bandas referentes ao anidrido praticamente desapareceram e ocorreu uma pequena mudança na intensidade da banda em 3500 cm^{-1} , desta forma, indicando a reação de esterificação durante o aquecimento entre o álcool secundário do Bis-GMA e os anidridos do OMM (Figura 3.8-c). Após a cura térmica duas propriedades podem ser notadas. A primeira refere-se ao aumento de dureza do material, e a segunda refere-se à coloração do material. Este mudou de um polímero opaco com coloração amarelo claro, para um polímero opaco com coloração amarelada (Figura 3.9). Ressalta-se que sob luz UV o polímero curado termicamente apresenta maior luminescência que o pré-curado, indicando assim um efeito de AIE pós-esterificação.

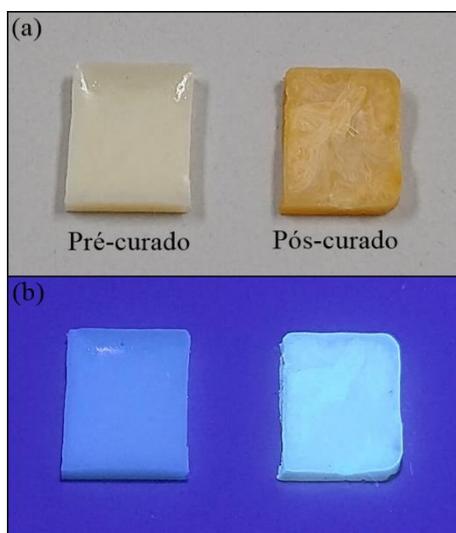


Figura 3. 9. Imagem do polímero OMM50GMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, sob (a) luz visível e (b) sob luz UV.

Para o espectro de MIR da mistura monomérica do OMM50HEMA50 (Figura 3.10-a), observa-se as bandas em 1739 cm^{-1} e 1780 cm^{-1} (em vermelho) do estiramento do anidrido do OMM. A banda em 3500 cm^{-1} também é associada ao estiramento O-H presente na estrutura do HEMA (em verde). O espectro desta amostra é muito similar ao

do OMM50GMA50, exceto pelas bandas referentes ao estiramento C=C que aparecem como duas bandas em 1609 e 1639 cm^{-1} (em azul).

Como esperado, após a fotopolimerização as bandas referentes ao estiramento C=C perdem um pouco a intensidade; contudo, evidencia-se a não completa polimerização de cadeia. As bandas referentes ao anidrido e ao O-H do HEMA permanecem idênticas. Após a cura térmica, as bandas C=C desapareceram por completo, indicando assim a total polimerização em cadeia do HEMA residual. Há a diminuição das bandas associadas ao anidrido e ao O-H, assim, indicando o processo de esterificação e inter cruzamento por aquecimento.

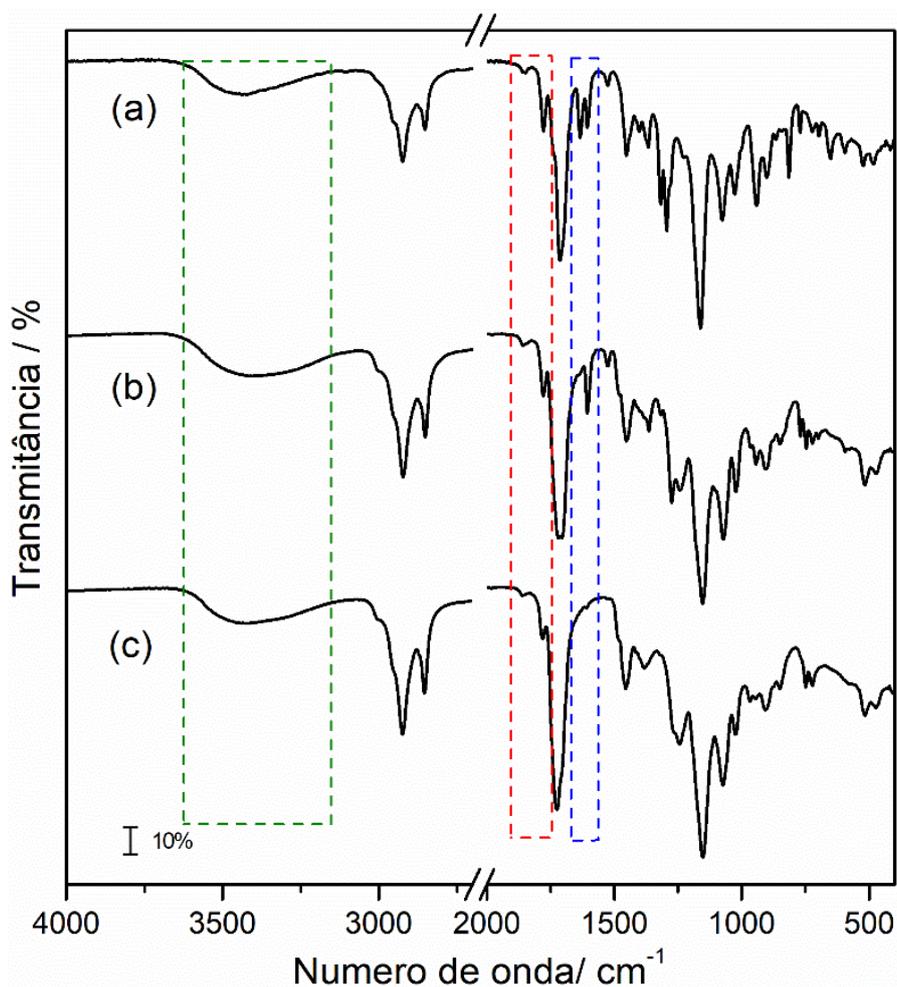


Figura 3. 10. Espectros de MIR para a amostra OMM50HEMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a 120 °C.

Após a cura térmica o polímero OMM50HEMA50 também apresentou maior rigidez e uma coloração mais amarelada. Sob luz UV a fluorescência foi maior que o pré-curado (Figura 3.11).

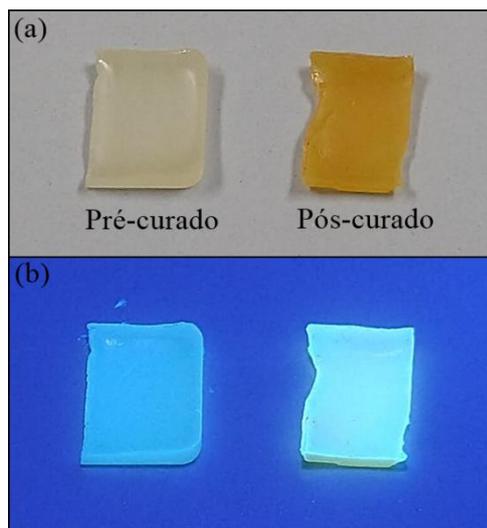


Figura 3. 11. Imagem do polímero OMM50HEMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, (a) sob luz visível e (b) sob luz UV.

As bandas presentes no espectro de MIR do OMM50UDMA50 (Figura 3.12), são similares aos reportados anteriormente. Exceto pela banda em 3367 cm^{-1} que é referente ao estiramento N-H da parte uretano e não ao O-H como previamente reportado. O estiramento C=C aparece como uma única banda em 1636 cm^{-1} .

Após a fotopolimerização a banda C=C diminui, mas não desaparece por completo, indicando partes metacrílicas residuais. Por fim, com a cura térmica somente a banda referente ao C=C desaparece por completo. As bandas referentes ao estiramento N-H e ao estiramento C=O do anidrido no OMM não têm suas intensidades reduzidas drasticamente, indicando que a reação de amidação não ocorreu de forma total.

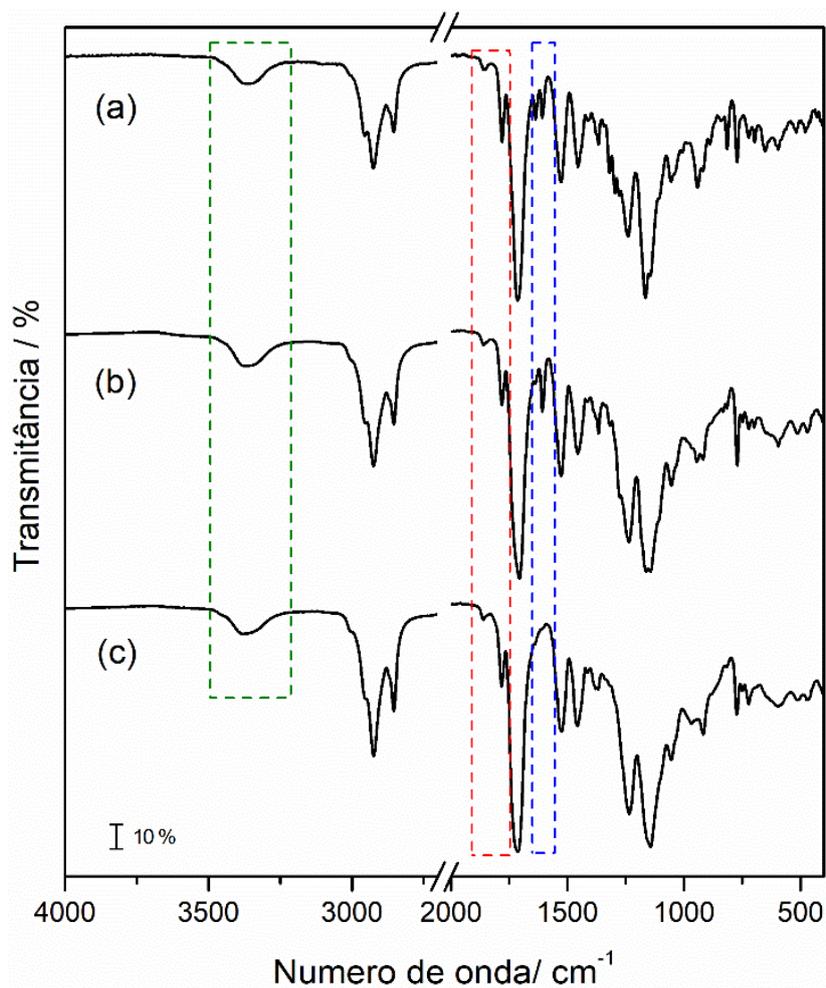


Figura 3. 12. Espectros de MIR para a amostra OMM50UDMA50: (a) mistura monomérica, (b) polímero após 6 minutos de irradiação de luz UV e (c) polímero após cura térmica por 5 horas a 120 °C.

Após a cura térmica o polímero OMM50UDMA50 (Figura 3.13) apresentou características similares aos polímeros previamente reportados.

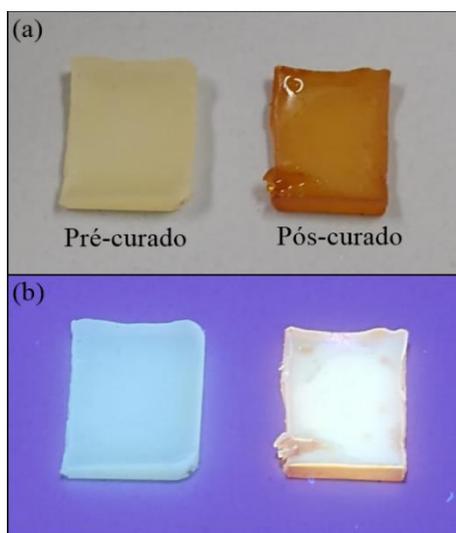


Figura 3. 13. Imagem do polímero OMM50UDMA50 pré-curado termicamente e pós-curado termicamente, (a) sob luz visível e (b) sob luz UV.

CIII-3.2. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As curvas TG/DTG/DTA para o polímero OMM50GMA50 antes da cura térmica podem ser vistas na Figura 3.14-a. A curva TG exhibe três perdas de massa. A primeira ocorre entre 172,9 °C até 303,6 °C com uma perda de massa de 7,6% que pode ser relacionada a degradação térmica de monômeros não curados pela fotopolimerização. A segunda perda de massa ocorre com dois eventos sobrepostos e consecutivos (degradação térmica complexa) conforme exibido na curva DTG. Tal etapa ocorre no intervalo de temperatura de 303,6 °C até 479,3 °C com perda de massa de 65,7% (pico exotérmico em 368,2 °C na curva DTA) e está relacionada com a decomposição térmica da matriz polimérica com uma taxa de degradação máxima (TDM) de 9,1 % min⁻¹ ocorrendo na temperatura de 411,0 °C. A terceira e última perda de massa ocorre entre 479,3-655,0 °C e está associada a oxidação e degradação térmica do material carbonizado ($\Delta m = 26,6\%$) com pico exotérmico em 563,0 °C na curva DTA.

O polímero OMM50GMA50 após curado termicamente apresenta duas etapas de perda de massa, conforme curva TG (Figura 3.14-b). A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 227,4 °C (estabilidade térmica do polímero) até 475,0 °C com perda de massa de 68,0% (pico exotérmico em 373,4 °C na curva DTA. Nota-se que a estabilidade térmica encontrada é próxima à da reportada na literatura para o polímero de Bis-GMA puro (227,6 °C) e apresenta o mesmo perfil de degradação térmica complexa como reportado na literatura²⁶ com uma TDM = 6,8 % min⁻¹ na temperatura de 414,3 °C. Como notado a taxa de degradação máxima diminui quando comparada ao polímero não curado termicamente, o que pode estar relacionado com o maior intercruzamento da cadeia após a cura térmica. Visto que a conversão por fotopolimerização foi de apenas 16,6%. A segunda perda de massa está associada ao pico exotérmico em 571,9 °C na curva DTA e ocorre entre 475,0-650,0 °C devido a oxidação e decomposição térmica do material carbonizado gerado da degradação térmica do polímero; este evento tem perda de massa igual a 32,0%

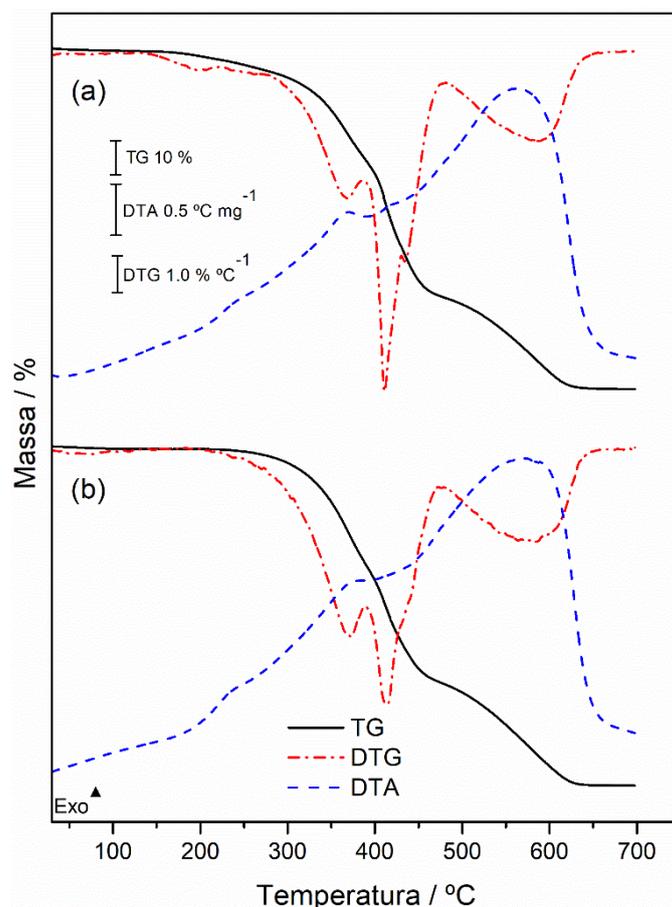


Figura 3. 14. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50GMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

O polímero OMM50HEMA50 antes da cura térmica tem suas curvas TG/DTG-DTA exibidas na Figura 3.15-a. Observa-se que a curva TG apresenta cinco etapas de perda de massa, sendo a primeira referente a evaporação de HEMA residual na superfície do polímero ($\Delta m = 1,8\%$) ocorrendo entre 30,0-126,0 °C. A segunda perda (126,0-224,1 °C) de massa refere-se também a volatilização de algumas moléculas de HEMA não polymerizados no processo de fotopolimerização que se encontravam presas na matriz polimérica ($\Delta m = 4,0\%$); ressalta-se que o HEMA pode polymerizar termicamente, assim como outros metacrilatos.²⁷

A terceira etapa refere-se à degradação térmica da matriz polimérica com o OMM com temperatura inicial em 224,1 °C e final em 402,4 °C e com perda de massa de 59,89 % associada ao pico exotérmico em 376,7 °C na curva DTA a TMD para esse processo foi de 4,9 % min⁻¹ (363,8 °C). A quarta perda de massa refere-se à continuação da degradação térmica da matriz polimérica (402,4-470,3 °C) com $\Delta m = 22,4\%$ e relacionada ao pico exotérmico em 430,4 °C. A quinta e última perda de massa ocorre entre 470,3 °C

e 620,7 °C ($\Delta m = 11,5\%$) com pico exotérmico em 525,6 °C e associado a oxidação do material carbonizado pelo gás oxigênio e posterior decomposição térmica.

As curvas TG/DTG-DTA para o polímero OMM50HEMA50 após cura térmica são mostrados na Figura 3.15-b. O polímero OMM50HEMA50 após cura térmica se decompõe termicamente em 3 etapas e tem temperatura de estabilidade térmica até 195,0 °C; a literatura reporta a mesma temperatura de estabilidade térmica para o polímero somente de HEMA; entretanto a decomposição do polímero puro ocorre em uma única etapa.^{29,29} Desta forma, a primeira perda de massa refere-se a decomposição térmica do polímero que conta com unidades de HEMA e OMM, iniciando-se em 195,0 °C e com temperatura final em 399,0 °C ($\Delta m = 55,9\%$), com uma taxa de degradação máxima na temperatura de 363,0 °C de 4,7 % min⁻¹, não tendo variação significativa entre o polímero pré- e pós-curado termicamente; tal etapa é associada ao pico exotérmico em 372,5 °C na curva DTA. Por conseguinte, a segunda perda de massa ($\Delta m = 32,5\%$) é associada a continuação da degradação térmica da matriz polimérica, ocorrendo entre 399,0 °C e 468,9 °C e relacionada ao pico exotérmico em 430,9 °C. Como reportado previamente, a terceira perda de massa é associada a oxidação e decomposição térmica do material carbonizado ($\Delta m = 11,5\%$), ocorrendo no intervalo de temperatura de 468,9-614,4 °C (pico exotérmico em 523,5 °C).

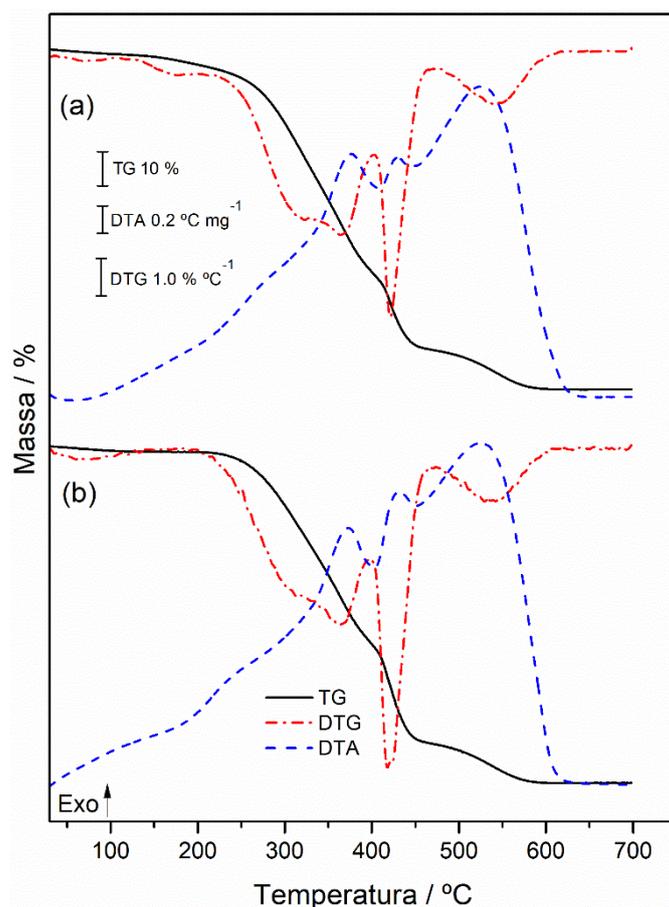


Figura 3. 15. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50HEMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente (b).

O polímero OMM50UDMA50 antes da cura térmica apresenta 3 etapas de perda de massa, conforme observado na curva TG (Figura 3.16-a), sendo que a primeira etapa é referente a decomposição térmica da matriz polimérica e do OMM tem início na temperatura de 171,5 °C (estabilidade térmica) e finaliza na temperatura de 396,7 °C com perda de massa de 48,8% sendo relacionada ao pico exotérmico em 370,0 °C na curva DTA com TDM = 4,9 % min⁻¹ na temperatura de 338,0 °C. A segunda etapa ocorre entre 396,7 °C e 476,3 °C, sendo associada a continuação da decomposição térmica da matriz polimérica ($\Delta m = 34,4\%$) que ocorre de modo complexo conforme visualizado na curva DTG e associado ao pico exotérmico em 424,4 °C. A terceira perda de massa (476,3-651,4 °C) refere-se ao material carbonizado que oxida com o O₂ e decompõe-se termicamente ($\Delta m = 16,8\%$), sendo associado ao pico exotérmico em 539,5 °C na curva DTA.

Para a amostra OMM50UDMA50 (Figura 3.16) após cura térmica é observado um perfil térmico da curva TG (com 3 perdas de massa) semelhante ao reportado para o

polímero sem cura térmica. O polímero é estável até a temperatura de 214,9 °C (similar ao reportado na literatura).²⁶ O início da decomposição térmica que finaliza em 394,2 °C com perda de massa de 46,1% tem TDM de 5,3 % min⁻¹ em 336,6 °C e está relacionado ao pico exotérmico em 369,3 °C. A segunda perda de massa ocorre entre 394,2 °C e 477,0 °C ($\Delta m = 33,30\%$), sendo associado ao pico exotérmico em 435,2 °C na curva DTA. A terceira etapa como previamente reportada, refere-se à oxidação seguida de decomposição térmica do material carbonizado (477,0-645,7 °C) com perda de massa de 20,6% e associada ao pico exotérmico em 543,5 °C.

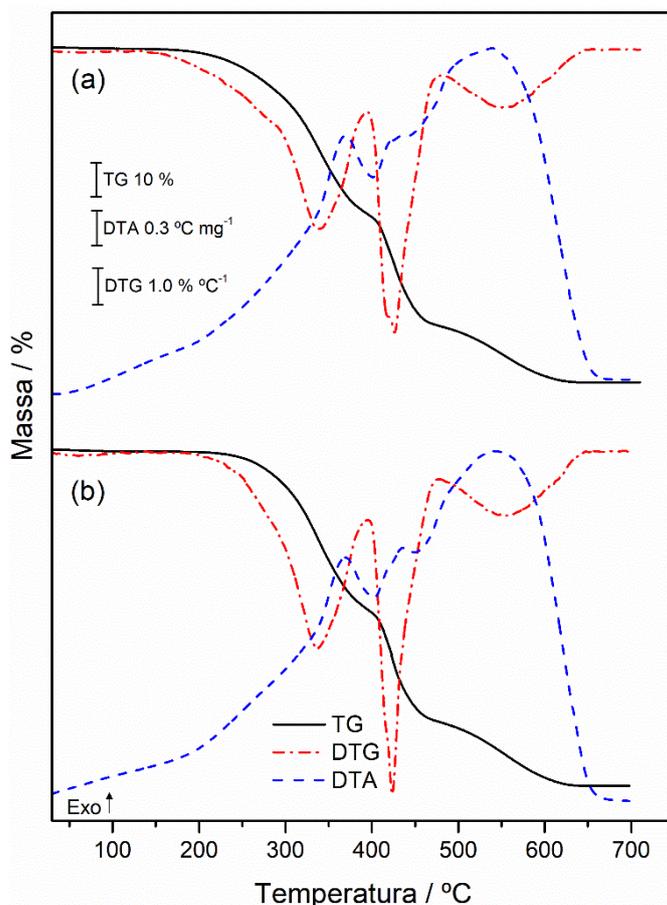


Figura 3. 16. Curvas TG/DTG-DTA do OMM50UDMA50 antes da cura térmica (a) e pós-curado termicamente (b).

CIII-3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC para o polímero OMM50GMA50 antes da cura térmica pode ser vista na Figura 3.17-a. Observa-se no primeiro ciclo de aquecimento um evento exotérmico que ocorre entre 114,9 °C e 175,0 °C com pico em 143,1, este relacionado a polimerização térmica dos monômeros de Bis-GMA (marcado em azul).^{27,30} No primeiro ciclo de resfriamento não foram observados eventos térmicos, o desvio da linha base

próximo de 10,0 °C é relacionado ao controle de resfriamento do sistema. No segundo ciclo de aquecimento não se observa mais o evento exotérmico da polimerização dos monômeros, entretanto observa-se uma transição vítrea (T_g) com ponto médio em -3,2 °C (marcado em verde) que pode ser associada a mobilização das cadeias do OMM.

Para a amostra OMM50GMA50 após cura térmica, não se observa o evento exotérmico de polimerização no primeiro ciclo de aquecimento (Figura 2,13-b). No primeiro ciclo de resfriamento não se observa eventos térmicos. Entretanto, no segundo aquecimento, nota-se um T_g com ponto médio em -2,8 °C, similar ao reportado para a amostra sem cura térmica (marcado em verde). O ciclo de aquecimento ampliado para as duas amostras podem ser observadas na Figura C1.1 (Anexo C).

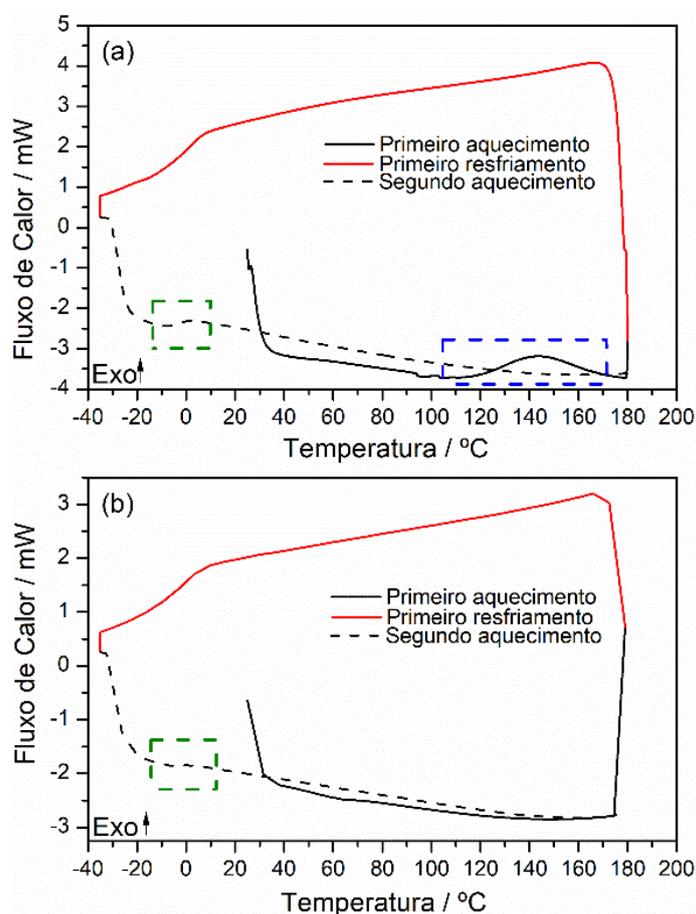


Figura 3. 17. Curvas DSC do OMM50GMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

A curva DSC do OMM50HEMA50 sem cura térmica (Figura 3.18-a) apresenta no primeiro ciclo de aquecimento um evento exotérmico com início em 117,7 °C e término em 161,9 °C com pico exotérmico em 141,0 °C, este associado ao processo de polimerização do HEMA. No resfriamento eventos térmicos não são observados; todavia,

no segundo aquecimento há duas transições vítreas. A primeira tem temperatura média em $-3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, referindo-se à mobilização das estruturas do OMM; por conseguinte, a segunda T_g tem temperatura média em $96,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo associada a movimentação molecular da parte polimérica do HEMA; a literatura reporta essa T_g em polímero somente de HEMA na temperatura de $87,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.³¹

Para o polímero OMM50HEMA50 após cura térmica não observa-se o evento exotérmico de polimerização na primeira etapa de aquecimento (Figura 3.18-b). Entretanto observa-se a T_g com ponto médio em $91,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na etapa de resfriamento não são observados eventos térmicos. Na segunda etapa de aquecimento evidencia-se a $T_g = -2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à mobilização estrutural do OMM e a $T_g = 115,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ da mobilização do HEMA, como reportado anteriormente. As etapas de aquecimento ampliadas para os polímeros OMM50HEMA50 podem ser vistas na Figura C1.2.

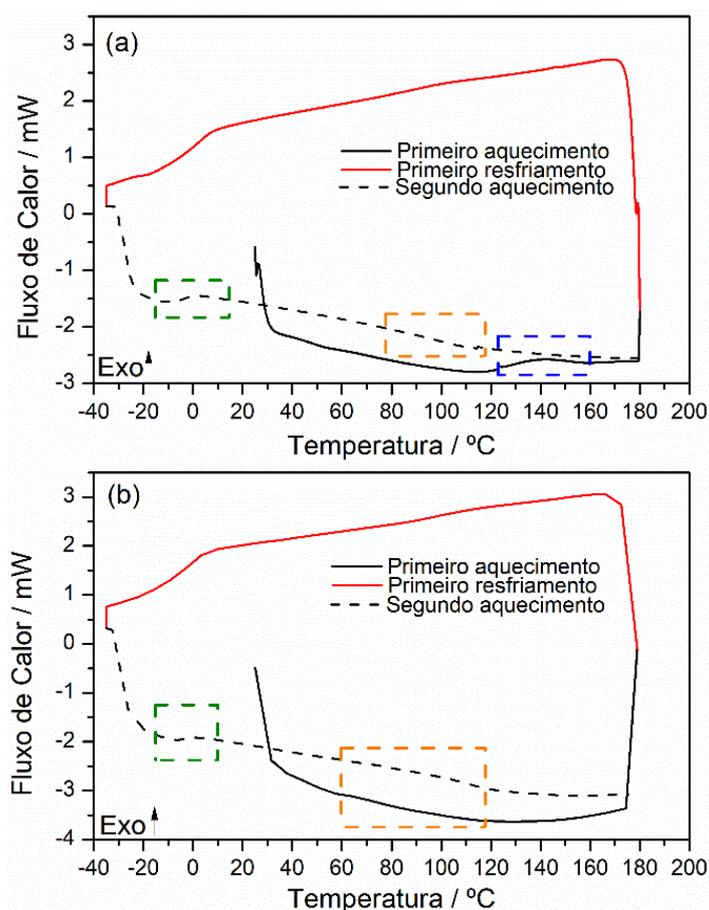


Figura 3. 18. Curvas DSC do OMM50HEMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

O polímero OMM50UDMA50 antes da cura térmica apresenta uma transição vítrea em 89,8 °C na primeira etapa de aquecimento na curva DSC (Figura 3.19-a), o segundo evento exotérmico no primeiro aquecimento ocorre entre 131,0 °C até 171,0 °C com pico em 148,3 °C, sendo relacionado a cura dos monômeros UDMA remanescentes.²⁶ O segundo aquecimento mostra a T_g referente a estrutura do OMM em -2,8 °C e uma segunda T_g em 82,5 °C. Não observa-se eventos no ciclo de resfriamento.

A curva DSC para o OMM50UDMA50 após cura térmica é similar ao anterior; entretanto, como esperado, não observa-se o evento exotérmico de polimerização. No primeiro e segundo aquecimento observa-se a T_g em 94,7 °C e no segundo aquecimento observa-se também a T_g em -2,0 °C referente a mobilização estrutural do OMM. Os processos observados no aquecimento podem ser melhor analisados na Figura C1.3.

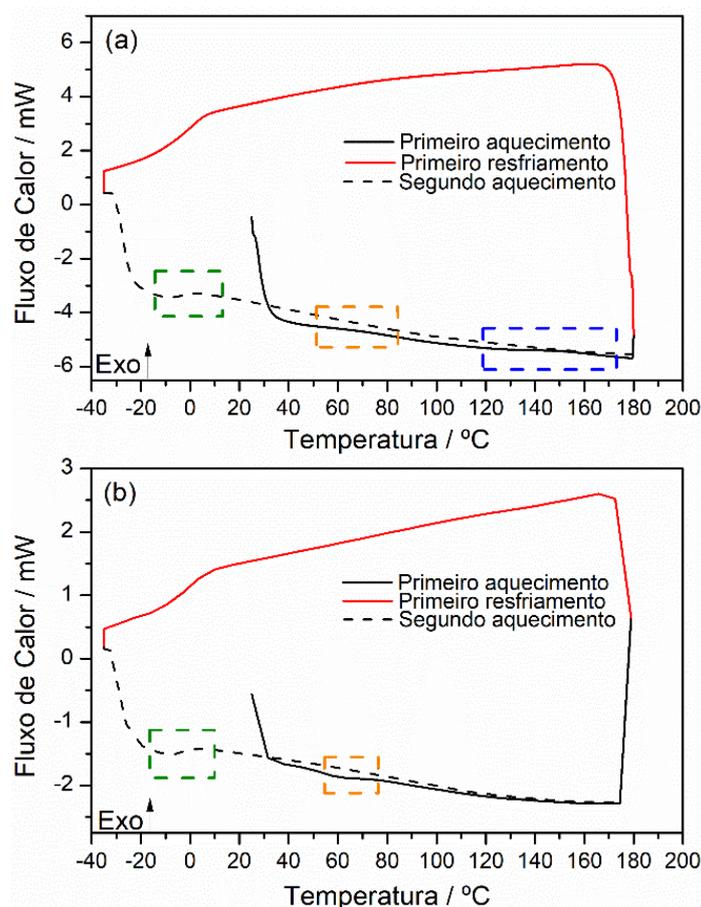


Figura 3. 19. Curvas DSC do OMM50UDMA50: (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

CIII-4. CONCLUSÃO

A polimerização de três monômeros acrilatos (Bis-GMA, HEMA e UDMA) por fotopolimerização utilizando o OMM (50 % m/m) mostrou-se possível utilizando-se a luz

UV. A reação de fotopolimerização tiveram conversões na seguinte ordem: Bis-GMA(16,6%)<HEMA(45,4%)<UDMA(53,9%).

O processo de cura térmica auxiliou a reação de esterificação entre os anidridos do OMM e os O-H presentes na estrutura do Bis-GMA e HEMA. Tal reação foi comprovada por espectros de MIR antes e após a cura térmica do polímero, melhorando a fluorescência destes sob luz, devido ao efeito de AIE. Entretanto, essa etapa é opcional, visto que, os polímeros podem ser obtidos apenas por processo de fotopolimerização.

As curvas TG mostraram perfis similares para os polímeros pré- e pós cura térmica, na curva TG do HEMA evidencia-se duas etapas de volatilização dos monômeros residuais. As estabilidades térmicas encontradas para os polímeros após cura térmica foram iguais ao dos polímeros puros (somente metacrilatos) reportados na literatura (Bis-GMA = 227,4 °C, HEMA = 195,0 °C e UDMA = 214,9 °C).

As curvas DSC para os polímeros não curados termicamente mostraram eventos exotérmicos relacionados ao processo de polimerização. Em todos os polímeros foram observados uma transição vítrea próximo de -3,0 °C referente a mobilização estrutural relacionada ao OMM.

Por fim, a utilização do OMM tanto como iniciador, bem como monômero mostrou-se viável tanto quimicamente como economicamente. Desta forma, abrindo novas oportunidades de pesquisa, principalmente pela vantagem de redução de monômeros à base de petróleo (metacrilatos) e utilização do óleo de macadâmia maleinizado (monômero renovável), o que segue os princípios da Química Verde. Ademais, os polímeros aqui reportados, apresentaram propriedades fluorescentes sob luz UV, o que pode indicar uma possível aplicação para polímeros marcadores luminescentes e PLEDs.

CIII-5. REFERÊNCIAS

1. SPRICK, E. et al. New bio-sourced hydrogen donors as high performance coinitiators and additives for CQ-based systems: Toward aromatic amine-free photoinitiating systems. *European Polymer Journal*. v.134 p.109794, 2020.
2. TU, J. et al. Formulation of a Model Resin System for Benchmarking Processing-Property Relationships in High-Performance Photo 3D Printing Applications. *Materials*. v. 13, p.4109, 2020.
3. RAHIM, T.N.A.T, ABDULLAH, A.M.; AKIL, H.M. Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites. *Polymer Reviews*. v. 59, p. 589-624, 2019. 12.

4. BAGHERI, A.; JIN, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymers Materials*. v. 1, p. 593-611, 2019.
5. BORIS, M. et al. Photochemical Study of a Three-Component Photocyclic Initiating System for Free Radical Photopolymerization: Implementing a Model for Digital Light Processing 3D Printing. *ChemPhotoChem*. v. 3, p. 1109-1118, 2019.
6. FU, L. et al. Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized-soybean oil-based thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 117, p. 2220-2225, 2010.
7. ZOVI, O. et al. A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. *Green Chemistry*. v. 13, p. 1014-1022, 2011.
8. ZHANG, P.; XIN, J.; ZHANG, J. Effects of Catalyst Type and Reaction Parameters on One-Step Acrylation of Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 2, p. 181-187, 2014.
9. ZHANG, P.; ZHANG, J. One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers. *Green Chemistry*. v. 15, p. 641-645, 2013.
10. SU, Y. et al. One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*. v. 148, p. 105820, 2020.
11. LI, P. et al. Itaconic Acid as a Green Alternative to Acrylic Acid for Producing a Soybean Oil-Based Thermoset: Synthesis and Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 5, p. 1228-1236, 2017.
12. ARNAUD, S. P. et al. Selective Synthesis of Monoesters of Itaconic Acid with Broad Substrate Scope: Biobased Alternatives to Acrylic Acid?. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 8, p. 1583-1590, 2020.
13. MIAO, J.-T. et al. Three-Dimensional Printing Fully Biobased Heat-Resistant Photoactive Acrylates from Aliphatic Biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 8, p. 9415-9424, 2020.
14. MATURI, M. et al. Phosphorescent bio-based resin for digital light processing (DLP) 3D-printing. *Green Chemistry*. v. 22, p. 6212-6224, 2020.
15. SCHINPF, V. et al. Low-Viscosity Limonene Dimethacrylate as a Bio-Based Alternative to Bisphenol A-Based Acrylic Monomers for Photocurable Thermosets and 3D Printing. *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 305, p. 2000210, 2020.
16. LU, C. et al. Two-Step 3D-Printing Approach toward Sustainable, Repairable, Fluorescent Shape-Memory Thermosets Derived from Cellulose and Rosin. *ChemSusChem*. v. 13, p. 893-902, 2020.

17. ALARCON, R.T. et al. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 136, p. 47461, 2019.
18. OLIVEIRA, D.S.B.L. et al. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 128, p. 1671-1682, 2017.
19. ALARCON, R.T. et al. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 343, p. 112-118, 2017.
20. PIGOT, C. et al. Recent advances on push-pull organic dyes as visible light photoinitiators of polymerization. *European Polymer Journal*. v. 133, p. 109797, 2020.
21. PATXI, G. et al. Visible light photoinitiating systems by charge transfer complexes: Photochemistry without dyes. *Progress in Polymer Science*. v. 107, p. 101277, 2020.
22. LIU, S. et al. In Situ Monitoring of RAFT Polymerization by Tetraphenylethylene Containing Agents with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Angewandte Chemie*. v. 57, p. 6274-6278, 2018.
23. ZENG, G. et al. Self-catalyzed photo-initiated RAFT polymerization for fabrication of fluorescent polymeric nanoparticles with aggregation-induced emission feature. *Materials Science & Engineering C*. v. 83, p. 154-159, 2018.
24. CHEN, S. et al. Novel chalcone derivatives with large conjugation structures as photosensitizers for versatile photopolymerization. *Journal of Polymer Science*. v. 1, p. 1-16, 2021.
25. EREN, T.; KÜSEFOGLU, S.H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols. *J Appl Polym Sci*. v.90, p.197-202, 2003
26. ALARCON, R.T.; GAGLIERI, C.; BANNACH, G. Dimethacrylate polymers with different glycerol content: Thermal study, degree of conversion, and morphological features. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 132, p. 1579-1591, 2018.
27. HAYAKAWA, T. et al. Analysis of polymerization behavior of dental dimethacrylate monomers by differential scanning calorimetry. *Journal of Oral Sciences*. v. 41, p. 9-13, 1999.
28. KAJIWARA, Y.; NAGAI, A.; CHUJO, Y. Microwave-Assisted Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(HEMA)/Silica Hybrid Using in situ Polymerization Method. *Polymer Journal*. v. 41, p. 1080-1084, 2009.
29. DEMIRELLI, K.; COSKUM, M.; KAYA, E. A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*. v. 75, p. 75-80, 2001.

30. BANNACH, G. et al. Thermoanalytical study of monomers: BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA and their mixture. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. v. 4, p. 28-34, 2015.
31. ÇAYKARA, T.; ÖZYÜREK, C.; KATOGLU, Ö. Investigation of thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) networks. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 103, p. 1602-1607, 2007.

CAPÍTULO IV - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO NOS TRIACILGLICERÓIS DE BARU E MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO

CIV-1. INTRODUÇÃO

O barueiro (*Dipteryx alata Vogel*) é uma planta tropical da família das *Fabaceae*, facilmente encontrada na América do Sul e na América Central. No Brasil ela é encontrada no Cerrado da região Centro-Oeste e Sudeste (São Paulo, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais).^{1,2} Tal árvore produz uma drupa com uma amêndoa (amêndoa de baru) que contém uma grande quantidade de triacilglicerol. O óleo vegetal de Baru (OB) tem 78,45 % de ácidos graxos insaturados, sendo que 47,20 % é de ácido oleico (C18:1), 28,20 % de ácido linoleico (C18:2), 0,05 % de ácido α -linolênico (C18:3), 2,70 % de ácido eicosenóio (C20:1) e 0,30 % de ácido erúcico (C22:1). O OB também tem ácidos saturado como o ácido palmítico (C16:0) e ácido esteárico (C18:0).³ OB pode ser usado como antioxidante, agente hepatoprotetivo e lubrificante.^{4,5}

Alguns trabalhos demonstram que o OB pode ser utilizado em novos materiais após modificação química. Kogawa *et al* em 2012 reagiu o OB com ozônio (O₃) na síntese de triacilgliceróis ozonizados; o OB ozonizado mostrou propriedade bactericida com *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.⁶ OB saponificado também foi utilizado na síntese de poliuretanos juntamente com óleo de mamona e metilenodifenil diisocianato (MDI), produzindo assim, polímeros com alta propriedade de absorção de água.⁷ Finalmente, o biodiesel de OB exibe boa qualidade e passou em todos os parâmetros requeridos quando comparado com o diesel de petróleo.⁸

A árvore de macaúba é uma palma (*Acrocomia aculeata*), comum no cerrado brasileiro, esta produz uma fruta similar a um pequeno coco com cor avermelhada. Tal fruta contém uma grande quantidade de triacilglicerol, podendo produzir até 4.000 L de óleo por hectare, sendo assim, muito superior ao óleo de soja (500 L por hectare). Desta forma a macaúba está sendo cultivada no Estado de São Paulo para a utilização como matéria-prima para biodiesel e outros materiais tecnológicos.⁹⁻¹¹ O óleo de macaúba (OMW) contém 81,66% de ácidos graxos insaturados, sendo 74,18% ácido oleico, 4,82% ácido linoleico e 2,66% de ácido α -linolênico.¹² A porcentagem de ácidos graxos insaturados e saturados pode variar dependendo do processo de extração utilizado.¹³

Ademais, o OMW está sendo utilizado largamente na produção de biodiesel,^{12,14-16} e apenas um estudo foi encontrado com a utilização do OMW como um plastificante de polímeros termoplásticos a base de amido.¹⁷

Ambos os óleos podem ser consumidos por humanos e animais, sendo utilizados também em produtos cosméticos.^{18,19}

CIV-1.1. Reação de epoxidação de Prilezhaev

O processo de epoxidação ocorre em duas etapas pela reação de Prilezhaev. A primeira etapa é a formação de um perácido entre um ácido orgânico (geralmente ácido fórmico ou acético) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de um catalisador (ácido sulfúrico, resina de troca iônica ou enzimas).²⁰⁻²³ A segunda etapa se dá pela reação entre o perácido e o alceno na estrutura do triacilglicerol, tal reação é espontânea e instantânea. A reação corre via um estado de transição chamada *butterfly mechanism* (mecanismo borboleta), então o oxigênio eletrofílico é adicionado ao alceno, ao mesmo tempo que o próton migra para o oxigênio carbonílico do ácido, assim, formando o epóxido e o ácido carboxílico como produtos (Figure 4.1).²⁴

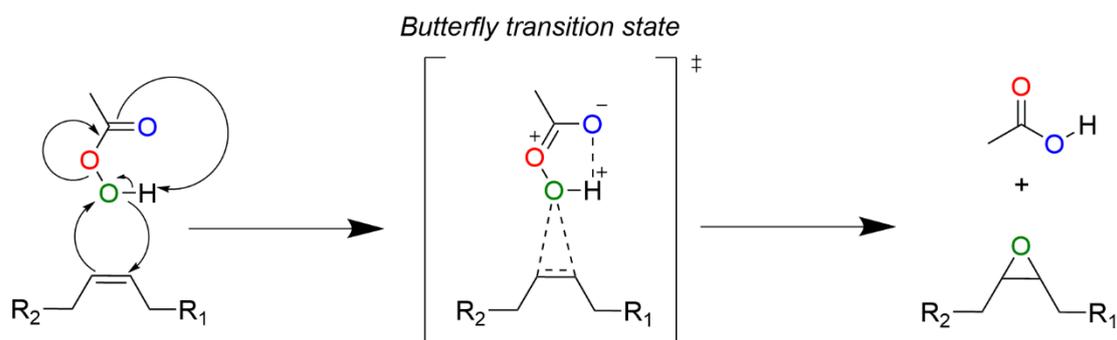


Figura 4. 1. Reação de Prilezhaev

Triacilgliceróis epoxidados podem se polimerizar pela clivagem dos anéis epóxido em alta temperatura na presença de catalisadores. Entretanto, os métodos mais utilizados de polimerização são através de misturas binárias, em que os compostos com epóxidos são misturados com aminas, álcoois ou ácidos carboxílicos/anidridos polifuncionais. Tais misturas podem ser aquecidas ou deixadas em períodos longos a temperatura ambiente para que ocorra o processo de polimerização.²⁵⁻²⁷

Além disto, alguns autores investigaram o uso de corantes orgânicos juntamente com sais de iodônio para que a polimerização ocorresse sob luz visível ou luz ultravioleta.^{28,29}

CIV-2. MATERIAL E MÉTODOS

CIV-2.1. Reagentes

O óleo de Baru – OB (lote: BA006/19, data de envase: 06/2019) e o óleo de macaúba-OMW (lote: MAO073/18, data de envase: 03/2019) foram comprados no Mundo dos Óleos (Brasília - DF, 70673-642, Brasil). A solução de Wijs (monocloreto de iodo em ácido acético glacial, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi comprado na Dinâmica Química Contemporânea Ltda (Indaiatuba-SP, 13347-060, Brasil). Peróxido de hidrogênio (30%), Amberlite IR-120, ácido acético glacial, ácido perclórico (70%), carbonato de sódio, brometo de tetraetilamônio (TEAB, 99%) foram comprados na Sigma-Aldrich e utilizados sem qualquer outra purificação.

CIV-2.2. Síntese dos óleos epoxidados óleo de macaúba (EOMW) e baru (EOB)

A síntese de epoxidação foi executada seguindo a literatura.^{22,30} Primeiramente, 100 g de OB, 25 g de ácido acético glacial e 25 g de amberlite IR-120 (catalisador) foram adicionados em um balão de fundo redondo, juntamente com uma barra magnética. Então os compostos foram agitados por 30 min em $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma chapa de aquecimento com uma base de isolamento de alumínio para a homogeneização térmica. Transcorrido o tempo, 79 g de peróxido de hidrogênio (30%) foram adicionados gota-a-gota (1 mL min^{-1}) ao balão de fundo redondo. Após total adição, o sistema foi mantido a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.

Ao final da reação, o produto foi filtrado para recuperação do catalisador e foi extraído com 50 mL de acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com 30 mL de carbonato de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até a fase aquosa alcançar um pH 7,0 (neutro) pelo papel universal. A fase orgânica foi evaporada em um rotaevaporador para a obtenção de um produto incolor e transparente (102 g) que solidifica em temperatura ambiente em um composto branco graxo.

O mesmo procedimento foi executado para o OMW. O produto final foi um liquido levemente amarelado a temperatura ambiente (99g).

CIV-2.3. Caracterização

CIV-2.5.1. Determinação do índice de iodo e porcentagem de epóxido

O índice de iodo foi executado seguindo o mesmo procedimento descrito no

Capítulo I.

A porcentagem de epóxidos em ambos os óleos (EOB e EOMW) foram determinados seguindo um método de titulação da ASTM D1652-11.³¹ O método descreve a reação entre o TEAB com o ácido perclórico (HClO₄) para a formação de brometo de hidrogênio (HBr) *in situ*. Consequentemente, o HBr reage com o anel epóxido na proporção de 1:1, formando então, um bromo álcool. Após a reação, a solução ácida é titulada com uma solução de hidrogenoftalato de potássio (0,1 mol L⁻¹), assim, determinando o HBr residual.

CIV-2.5.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR)

Os espectros foram gerados seguindo o procedimento descrito no **Capítulo I, II e III**.

CIV-2.5.3. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono (¹H-RMN e ¹³C-RMN)

Para determinar os principais sinais do OB, OMW, EOB e EOMW, bem como para determinar a conversão de alcenos para epóxidos espectros ¹H-NMR e ¹³C-NMR foram obtidos. Para tanto, o espectrômetro Jeol 400 MHz foi utilizado; todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃, 99,8% D, Sigma-Aldrich). A quantidade de ácidos insaturados e saturados, DL_{médio} e o índice de iodo foram calculados seguindo os procedimentos e equações do **Capítulo II**.

CIV-2.5.4. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG/DTA e DSC foram obtidas seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo I**. Uma curva DSC adicional em N₂ (50 mL min⁻¹) foi executada para melhor entendimento do comportamento térmico do EOB.

CIV-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CIV-3.1. Determinação do índice de iodo e porcentagem de oxirano

O OB é um líquido com uma cor amarela dourada em temperatura ambiente (25,0 °C), este pode ser visto na Figura 4.2-a. O IV do OB é de 103,5±0,9 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol (obtido por titulação pelo método de Wijs). Após a reação de epoxidação, o produto formado é o óleo de Baru epoxidado (EOB), este não apresenta IV, indicando

assim, que a todos os alcenos ou a maioria destes foram convertidos para epóxidos. Ademais o EOB se apresenta como um composto graxo de cor branca (Figura 4.2-b) em temperatura ambiente. A solidificação deste composto ocorre devido a presença dos anéis epóxidos e devido a conformação molecular que restringe a mobilidade das cadeias de ácidos graxos na estrutura do triacilglicerol. Resultados similares são apresentados na literatura para o triacilglicerol de soja e linhaça 100% epoxidados.³² O EOB, apesar de sólido a temperatura ambiente funde-se acima de 40,0 °C, formando assim, um líquido incolor (Figura 4.2-c). A quantidade de epóxido no EOB é igual a 5,98±0,03 em massa de oxigênio, ou seja, o composto tem 5,98 g de oxigênios de epóxidos por 100 g de amostra. Dividindo tal valor por 16 (a massa atômica do oxigênio) é possível obter a quantidade molar de oxigênio como 0,37375 mol.²¹ Tal parâmetro é muito importante para a área da química de polímeros, pois, diferentes quantidades de epóxidos em um composto dão diferentes propriedades físicas no polímero final. Os triacilgliceróis de soja e linhaça comerciais, tem valores de 6,8 em massa de oxigênio (0,42500 mol) e 8,9 em massa de oxigênio (0,55625 mol), respectivamente.³³

O óleo de macaúba (OMW) tem uma coloração laranja avermelhada e é líquido em temperatura ambiente (Figura 4.2-d), possuindo um IV de 116±0,6 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol. Após a epoxidação o OMW tornou-se um líquido com uma cor amarelo claro (EOMW, Figura 4.2-e), tendo um IV de 15±2 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol, indicando assim, que existem alcenos residuais em sua estrutura, e conseqüentemente a epoxidação não foi de 100,0 %. Diferentemente do EOB, o EOMW não é sólido a temperatura ambiente e tem uma quantidade de epóxido de 5,39±0,07 g de oxigênios de epóxidos por 100 g de amostra (0,33687 mol de oxigênio).

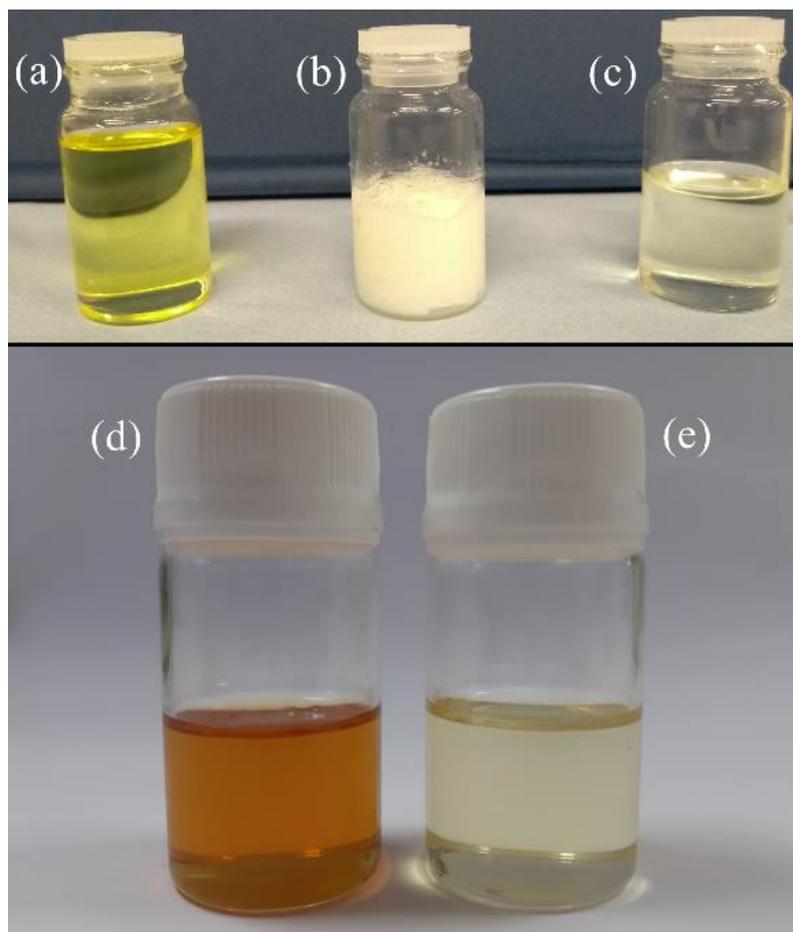


Figura 4. 2. Imagens dos triacilgliceróis e dos derivados epoxidados: (A) OB, (b) EOB, (c) EOB fundido, (d) OMW e (e) EOMW

CIV-3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio

O espectro de MIR para o OB e EOB podem ser visualizados na Figura 4.3. A região entre 2000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} foi omitida, por não conter bandas relevantes. As duas principais bandas no OB são relacionadas ao grupo alceno dos ácidos oleico e linoleico em $1656,9\text{ cm}^{-1}$ (marcado em azul), e a estiramento C-H de alcenos em $3005,1\text{ cm}^{-1}$ (marcado em vermelho). Como esperado, tais bandas desaparecem completamente após a reação de epoxidação e duas novas bandas de baixas intensidades podem ser observadas em $826,8\text{ cm}^{-1}$ e $844,4\text{ cm}^{-1}$. Estas estão correlacionadas ao estiramento C-O-C de anéis epóxidos (marcado em verde).²⁰ Ademais, a não existência de uma banda intensa e larga em $3500,0\text{ cm}^{-1}$ (relacionada ao estiramento O-H), mostra que a reação de oxidação ocorreu sem formação de subprodutos; estes geralmente são formados pela reação de epóxidos com o ácido acético ou água, desta forma, produzindo álcool.

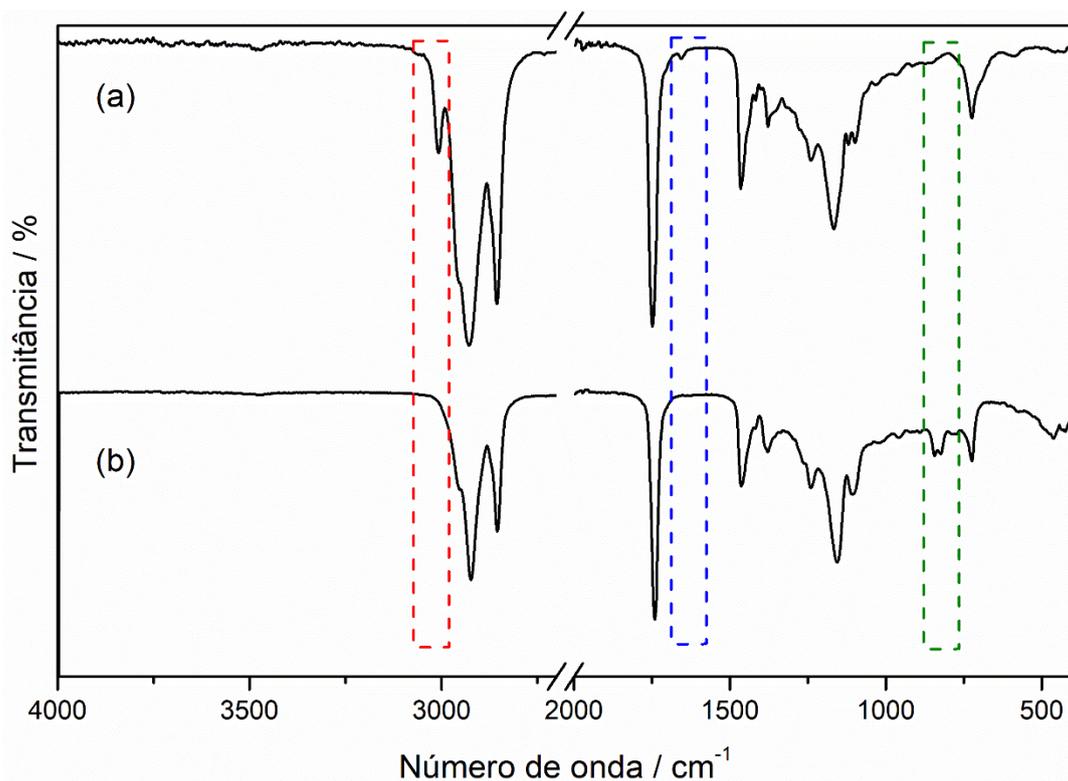


Figura 4. 3. Espectros de MIR: (a) OB e (b) EOB

O espectro de MIR para o OMW e EOMW podem ser encontrados no Anexo D (Figura D1.1). Como esperado, os espectros são similares ao OB e EOB, exceto por apresentar duas bandas em $1653,9\text{ cm}^{-1}$ e $1712,8\text{ cm}^{-1}$ relacionadas ao estiramento C=C. Após a reação de epoxidação, o estiramento C-H em $3010,9\text{ cm}^{-1}$ não é observado (marcado em vermelho); entretanto, uma banda com um ombro pode ser observada em $1712,8\text{ cm}^{-1}$ (marcado em vermelho), tal ombro pode indicar a presença de C=C remanescentes. Os resultados obtidos por MIR sugerem uma conversão de 100% de epóxidos no EOB e abaixo de 100% para o EOMW.

CIV-3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN) e de Carbono (^{13}C -RMN)

Para um melhor resultado das amostras, análises de ^1H e ^{13}C RMN foram executadas. Os espectros de ^1H -RMN para o OB e EOB são mostrados na Figura 4.4. Os hidrogênios vinílicos [-CH=CH-] no OB aparecem com um multipletto em 5,32 ppm próximos a um sinal de baixa intensidade em 5,20 ppm associado ao hidrogênio ligado ao carbono secundário da estrutura do glicerol [-CH-O]; além disto, o duplo dubleto em 2,75 ppm é associado aos hidrogênios vicinais ligados ao carbono entre dois alcenos[-

C=C-CH₂-C=C-], estes pertencentes ao ácido linoleico. Estes sinais são fundamentais para verificar a eficiência da epoxidação.^{34,35} Usando a equação para calcular a quantidade média nas estruturas de triacilgliceróis ($DL_{\text{médio}}$), encontrou-se um valor médio de 3,5 alcenos por triacilglicerol. Utilizando a equação para o cálculo de IV por RMN (encontrado no **Capítulo II**), encontrou-se um valor de 102,89 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol. Tal resultado está muito próximo do valor obtido pelo método de Wijs (103,49±0,94 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol)

No espectro de ¹H-RMN para o EOB (Figura 4.4-b) evidencia-se que os sinais relacionados aos hidrogênios vinílicos e vicinais desapareceram (5,32 ppm e 2,75 ppm, respectivamente), entretanto, quatro novos sinais apareceram em 1,46; 2,85; 2,94 e 3,06 ppm. O sinal em 1,46 ppm é relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono entre dois anéis epóxidos, enquanto os outros três sinais são relacionados aos hidrogênios dos ligados aos carbonos da estrutura do epóxido.^{34,35} Como esperado, o sinal em 5,10 ppm ainda está presente após a epoxidação. O presente resultado confirma uma conversão de 100% de alcenos para epóxidos.

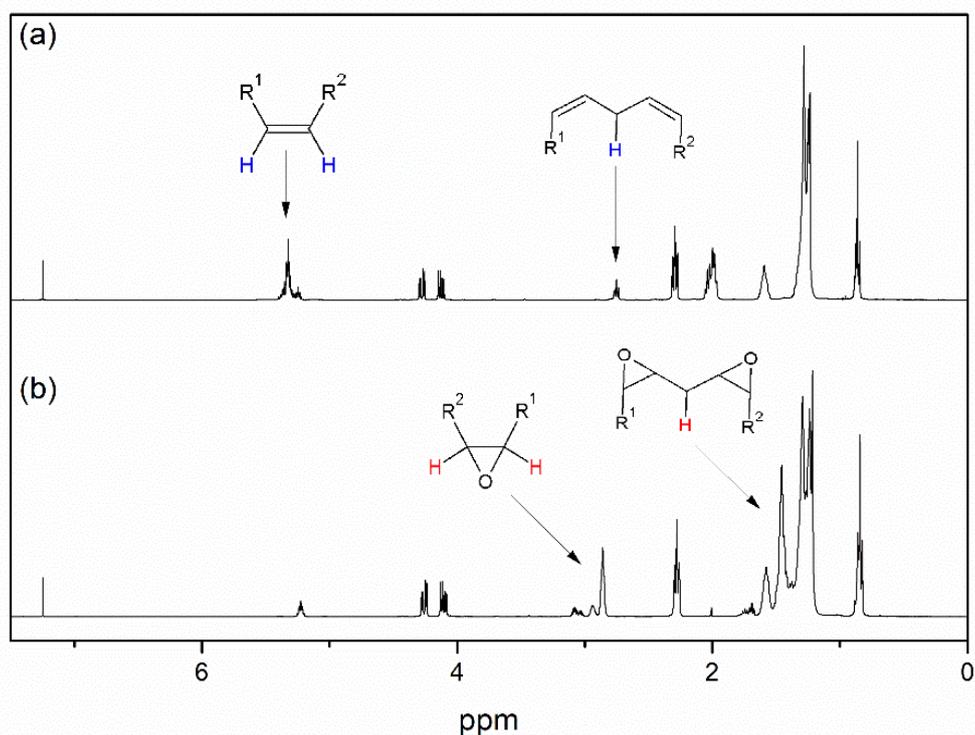


Figura 4. 4. Espectro de ¹H-NMR: (a) OB e (b) EOB.

O espectro de ¹H-RMN do OMW é apresentado no Anexo D (Figura D1.2), os mesmos sinais relacionados ao OB também são observados para o OMW. O OMW tem uma $DL_{\text{médio}} = 4,0$ alcenos por molécula de triacilglicerol e um IV de 108,19 g de I₂ por

100 g de triacilglicerol. O valor calculado com o RMN tem uma diferença de 7,8 g de I₂ quando comparado ao método de Wijs (116±0,6 g de I₂ por 100 g de triacilglicerol). O EOMW (Figura D1.2-b) apresenta todos os sinais relacionados aos hidrogênios após a epoxidação, assim como o OB. Entretanto, ainda observa-se o sinal em 5,34 ppm relacionado aos hidrogênios vinílicos, mostrando assim, que a conversão de alcenos para epóxidos não foi de 100%. A conversão total foi de 95,3 % com um IV residual de 4,16 g of I₂/100g

A conversão de alcenos para epóxidos neste estudo utilizou a Amberlite IR-120 como catalisador, mostrando ser uma rota limpa e rápida e com excelentes conversões quando comparado a outros estudos na literatura. Park *et al.* em 2004²² utilizou também a Amberlite IR-120 como catalisador para a epoxidação de óleos de soja e de mamona, entretanto, os autores não obtiveram conversão de 100% para ambas as amostras. Um catalisador de tungstênio também foi utilizado como catalisador para a epoxidação de óleo de mamona, obtendo uma conversão de 60%.²³ Ácido sulfúrico também já foi utilizado como catalisador homogêneo na reação de epoxidação do óleo de perila, após 8 horas em 60 °C a reação alcançou uma conversão de 88%.²¹ Ademais, a *Candida antarctica* Lipase B (CALB) utilizada como catalisador mostrou uma conversão de 96 % para o óleo de linhaça.²⁰

A principal vantagem deste método é a Amberlite IR-120 como catalisador heterogêneo, desta forma, o catalisador pode ser recuperado ao final da reação. Ademais, a etapa de lavagem é mais rápida e fácil de se fazer do que quando se utiliza ácido sulfúrico ou ácido fosfórico como catalisadores, visto que esses requerem mais lavagem para se obter o pH 7,0 – Neutro.

A diferença de cadeias de ácidos graxos no OB e OMW foram calculados e os valores podem ser analisados na Tabela 4.1. Foram encontrados os valores percentuais para os ácidos saturados (S), ácido monoinsaturado (Mono), di-insaturados (Di) e tri-insaturados (Tri). A quantidade de ácidos graxos monoinsaturados no OB é quase o dobro do valor encontrado para o OMW. A maior quantidade de monoinsaturados no OB pode explicar a solidificação do EOB em temperatura ambiente. Ácidos graxos monoinsaturados podem ter uma interação física mais forte entre outras cadeias monoinsaturadas e saturadas, visto que, estas tem uma estrutura quase linear. Em oposição, as cadeias poli-insaturadas (di e tri) como o ácido linoleico e α -linolênico não são lineares, interferindo assim na compactação molecular e interação física. A não

linearidade das cadeias são preservadas após a epoxidação, o que justifica o EOMW ser um líquido a temperatura ambiente.

Além disto, o OB neste estudo tem um perfil de ácidos graxos similar ao reportado por Oliveira-Alves e seus colaboradores em 2020, tendo apenas uma pequena variação na quantidade de ácidos graxos monoinsaturados.³ O OMW deste estudo tem uma concentração maior de ácidos di-insaturados e menor quantidade de ácidos tri-insaturados do que o reportado na literatura por Ribeiro *et al.*, 2017.¹² Entretanto, a quantidade de ácidos saturados foi bem similar.

Tabela 4. 1. Quantidade de ácidos graxos em cada amostra.

Amostras	S%	Mono% (C18:1)	Di% (C18:2)	Tri% (C8:3)
OB	12,3	60,7*	25,4	1,6
Oliveira-Alves <i>et al.</i>, 2020³	21,5	50,2	28,2	0,1
OMW	20,5	32,9	46,6	0,0
Ribeiro <i>et al.</i>, 2017¹²	18,3	74,2	4,8	2,7

*No OB essa é a soma do ácido oleico (C18:1), ácido eicosenoic (C20:1) e ácido erúcico (C22:1)

Os espectros de ¹³C-RMN para o OB e EOB são apresentados na Figura 4.5. Para o OB cinco sinais são observados no intervalo de 125 ppm e 135 ppm, sendo atribuídos aos carbonos dos alcenos (vinílicos). Os dois sinais em 127,9 ppm e 128,18 ppm são associados aos carbonos vinílicos das cadeias monoinsaturadas, enquanto os sinais em 129,80; 130,09 e 130,30 ppm são relacionados aos carbonos vinílicos das cadeias poli-insaturadas.³⁶ Após a reação de epoxidação, estes sinais desapareceram e cinco novos sinais apareceram entre 53-58 ppm. Os sinais em 54,27 ppm e 54,41 ppm são associados aos carbonos do anel epóxido em cadeias que eram monoinsaturadas e os sinais em 56,72; 57,06 e 57,26 ppm podem ser associados aos carbonos dos anéis epóxidos das estruturas poli-insaturadas.³⁶ Os espectros de ¹³C-RMN para o OMW e EOMW estão no anexo D (Figura D1.4 e D1.5), estes mostram os resultados como descritos para o OB e EOB.

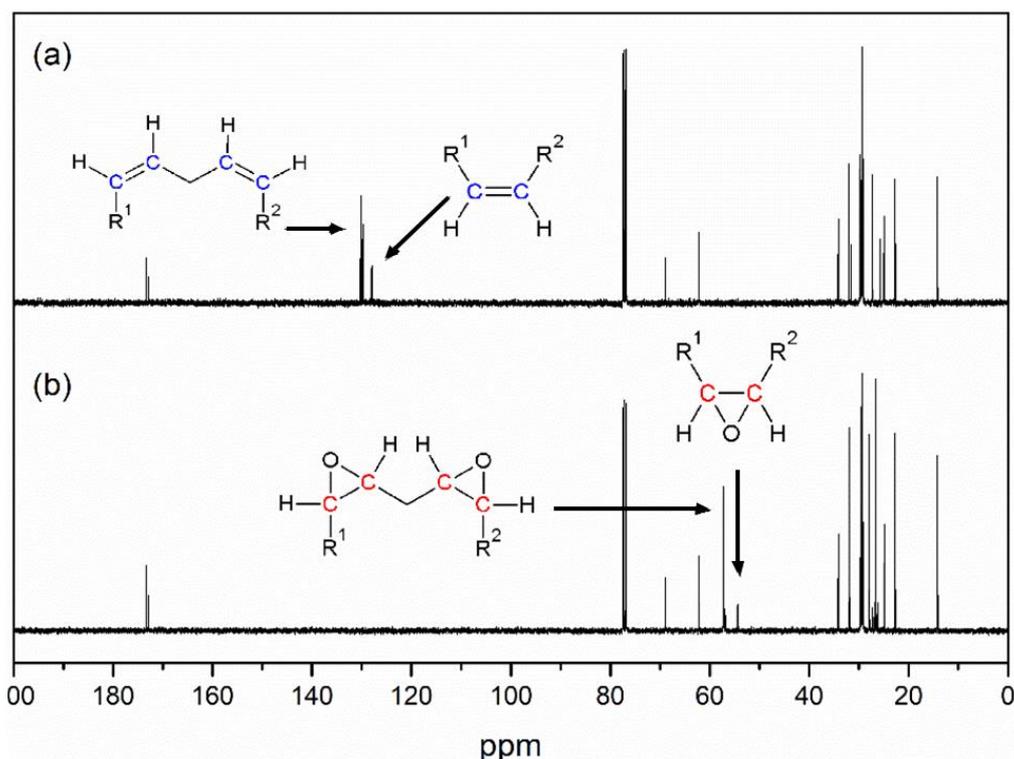


Figura 4. 5. Espectro de ^{13}C -NMR: (a) OB e (b) EOB.

CIV-3.4. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Utilizando as curvas TG e DTG foi possível determinar a estabilidade térmica do OB (Figura 4.6-a), sendo até 260,8 °C. A primeira perda de massa ocorre entre a estabilidade térmica do composto até 488.4 °C com uma perda de massa (Δm) de 96,3 %, sendo associada ao pico exotérmico em 384,3 °C observada na curva DTA. Esta perda de massa é relacionada a degradação e oxidação das cadeias de ácido graxos insaturados, que degradam por um processo radicalar com o O_2 causando assim a desprotonação e degradação total das cadeias saturadas e insaturadas.^{37,38} Ademais, a taxa máxima de degradação (TMD) para a primeira etapa é igual a 14,7 % min^{-1} . A segunda perda de massa ($\Delta m = 3,7\%$) é associada a oxidação e degradação do material carbonizado formado na primeira perda de massa, ocorrendo no intervalo de temperatura de 490,8 °C até 600,6 °C, sendo associada ao pico exotérmico em 502,9 °C na curva DTA.

O EOB é estável termicamente até a temperatura de 220,6 °C (Figura 4.6-b). A menor estabilidade térmica quando comparada ao OB está associada à clivagem dos epóxidos com a temperatura, resultando em uma degradação mais rápida das cadeias de ácidos graxos, devido a processos de desprotonação. Similar comportamento térmico já foi reportado na literatura para o óleo de soja epoxidado.³⁹ Apesar da primeira etapa de perda de massa aparecer como uma única etapa bem definida na curva TG com $\Delta m =$

93,4% (associada ao pico exotérmico em 382,6 °C), observando a DTG é possível observar que tal etapa é composta por no mínimo duas etapas consecutivas e sobrepostas (degradação complexa). Este comportamento é parecido com outros óleos vegetais modificados reportados na literatura.⁴⁰ O TMD é igual a 8,7 % min⁻¹, indicando que apesar da menor estabilidade térmica, este tem uma menor velocidade de decomposição quando comparada ao OB. A segunda etapa de perda de massa (488,4 °C até 623,3 °C) também é relacionada a oxidação e degradação do material carbonizado ($\Delta m = 6,6\%$; pico exotérmico DTA em 525,7 °C).

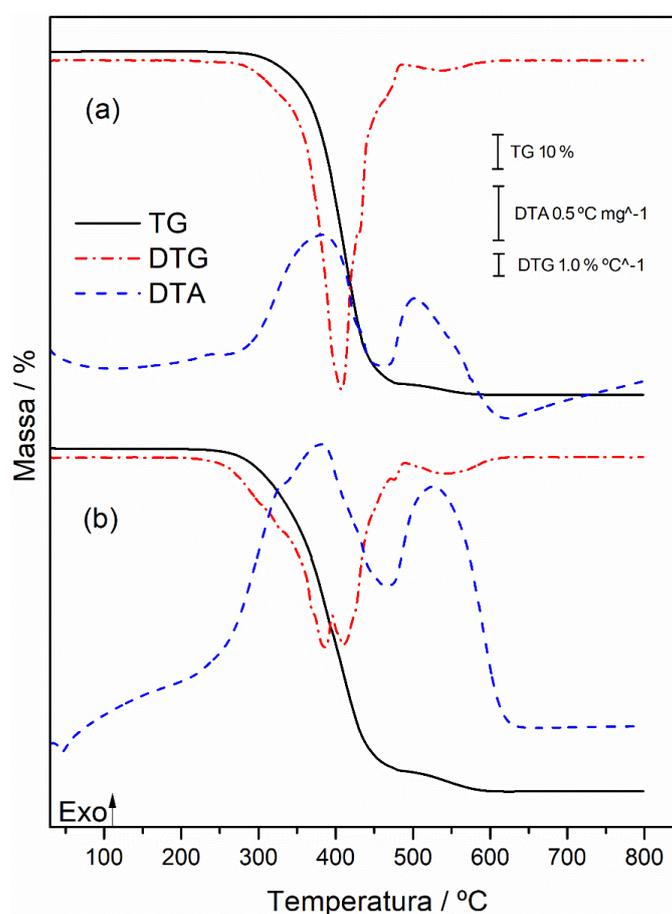


Figura 4. 6. Curvas TG/DTG-DTA: (a) OB e (b) EOB

A curva TG do OMW (Figura 4.7-a) apresenta duas etapas de perda de massa. A primeira perda de massa é um processo complexo de degradação, como observa-se na curva DTG etapas consecutivas e sobrepostas, ocorrendo entre a sua estabilidade térmica em 217,3 °C até 480,1 °C, com uma perda de massa de 93,7% e associada ao pico

exotérmico em 382,2 °C. A segunda perda de massa ocorre entre 480,1 °C e 578,9 °C ($\Delta m = 6,3\%$) correlacionada com o pico exotérmico em 504,7 °C.

O EOMW tem um perfil térmico similar (Figura 4.7-b) ao OMW, mostrando na primeira perda de massa eventos complexos de degradação (217,9-488,0 °C, $\Delta m = 91,9\%$; DTA pico exo em 378,5 °C. Ademais a segunda perda de massa também é relacionada a oxidação e degradação do material carbonizado ($\Delta m = 8,1\%$), ocorrendo entre 488,0 °C e 625,9 °C (DTA= 523,7 °C). Diferentemente do OB e EOB, o OMW e EOMW tem perfis térmicos parecidos, epóxidos as vezes demonstram comportamento térmico parecidos com os alcenos. Então a grande quantidade de ácidos poli-insaturados no OMW (81,7 %) não apresenta perfil diferente do epoxidado, visto que, quanto maior a quantidade de insaturação menos estável termicamente o composto se apresenta. Isto explica os valores de TMD de 9,9 % min⁻¹ e 9,6 % min⁻¹ para o OMW e EOMW, respectivamente.

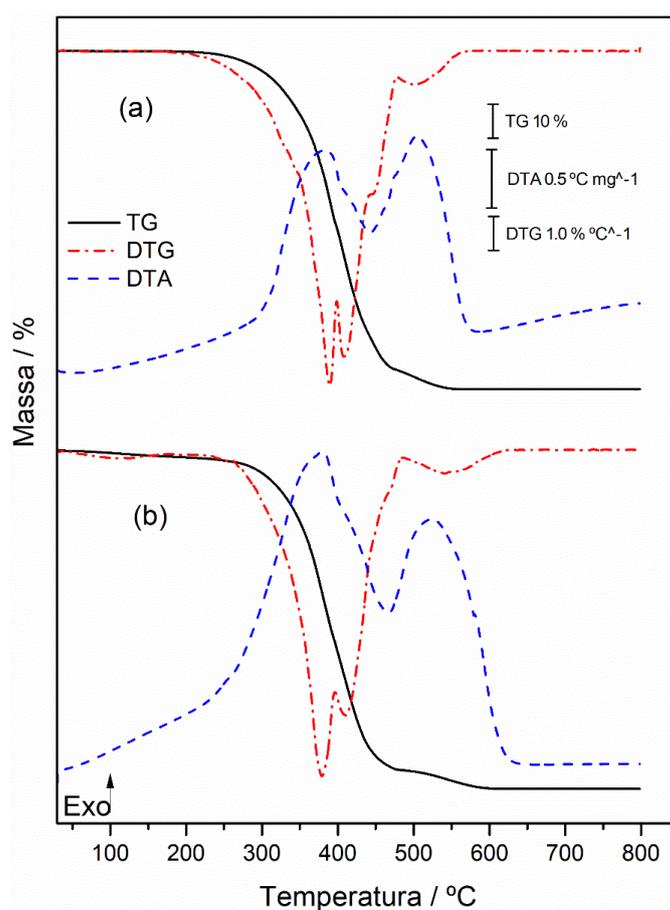


Figura 4. 7. Curvas TG/DTG-DTA (a) OMW e (b) EOMW

CIV-3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Como previamente mencionado, o OB é líquido a temperatura ambiente, apresentando um evento de solidificação em $-29,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ quando resfriado (Figura 4.8-a). O composto solidificado quando aquecido, funde apresentando um evento endotérmico alargado na curva em DSC que ocorre entre $-28,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um pico em $-13,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva DSC para o OMW (Figura 4.8-b) é similar ao OB. O primeiro e segundo ciclo de aquecimento apresentam picos endotérmico em $-13,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionados a fusão do composto. No ciclo de resfriamento dois picos endotérmicos são observados em $-11,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-19,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambos relacionados a solidificação do composto.

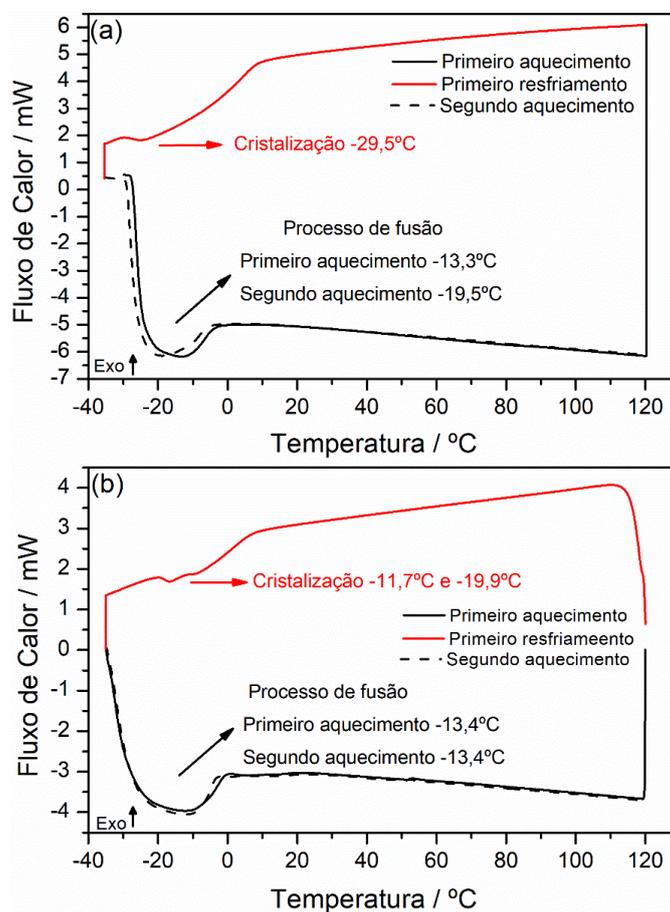


Figura 4. 8. Curvas DSC: (a) OB e (b) OMW

Como mencionado o EOB tem um aspecto de graxa com cor branca na temperatura ambiente. Primeiramente o EOB foi resfriado até $-35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para uma melhor compreensão do seu comportamento térmico (Figura 4.9-a). Como esperado o comportamento térmico do EOB é completamente diferente do OB. Os primeiros dois

eventos endotérmicos em $-6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $14,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem valores de entalpia (ΔH) iguais a $21,4\text{ J g}^{-1}$ e $2,8\text{ J g}^{-1}$, respectivamente. Estes eventos estão associados ao processo de fusão de triacilgliceróis de cadeias não intersolúveis, em particular aquelas com maior quantidade de ácidos graxos saturados. O terceiro evento é um pico endotérmico em $43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H=45,4\text{ J g}^{-1}$), relacionado a fusão total do EOB. O processo de fusão ocorre em temperaturas maiores do que aquelas relatadas para o OB, isto está associado a diferença de interações intermoleculares, visto que, as interações de epóxidos podem ser superiores aquelas de C=C.³⁹ No ciclo de resfriamento observa-se um pico exotérmico intenso em $-30,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, associado com o processo de cristalização.

O segundo ciclo de aquecimento para a mesma amostra, apresenta um perfil térmico diferente daquele observado no primeiro aquecimento. O processo de fusão dos compostos não intersolúveis teve uma pequena mudança na temperatura e ocorreu em um único estágio em $-2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ademais, um evento exotérmico é observado com pico em $3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que pode estar associado à transição sólida entre duas diferentes formas.^{39,41} Este processo pode ocorrer quando o material é resfriado rapidamente, causando uma nova forma sólida que pode ser menos estável que a EOB solidificado em temperatura ambiente após algumas horas. Tal evento não foi observado no primeiro aquecimento, visto que, o composto já estava sólido. Finalmente o EOB funde completamente em $31,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma diferença de $11,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre o primeiro e segundo aquecimento. Os valores de ΔH durante o segundo aquecimento não foram obtidos devido a sobreposição dos eventos.

A análise DSC desta amostra em atmosfera de N_2 (Figura D1.6) foi executada para verificar se o evento exotérmico observado poderia ser alguma reação com oxigênio ou era um evento de transição. A curva em atmosfera de N_2 apresentou o mesmo comportamento térmico que o previamente discutido.

A curva DSC para o EOMW (Figura 4.9-b) é menos complexa que a observada para o EOB. No primeiro ciclo de resfriamento é observado um pico exotérmico de baixa intensidade em $-16,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido ao processo de cristalização. O primeiro e segundo ciclos de aquecimento são idênticos e apresentam picos endotérmicos em $-14,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-14,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Como previamente mencionado o OB tem uma quantidade maior de ácidos monoinsaturados do que di-insaturados, $60,7\%$ e $25,4\%$, respectivamente. A proporção de ácidos graxos no OMW usado neste trabalho é completamente diferente, sendo $33,0\%$ de monoinsaturados e $46,5\%$ de di-insaturados. Conseqüentemente, existem mais duplas

ligações (C=C) no OMW que no OB e conseqüentemente, mais epóxidos no EOMW que o OB (3,5 e 4,0; respectivamente). Como resultado, EOB tem uma estrutura mais linear resultando em uma maior interação entre as cadeias e requerendo uma maior temperatura para a amostra fundir (3 fusões) comparada ao EOMW (uma única fusão).

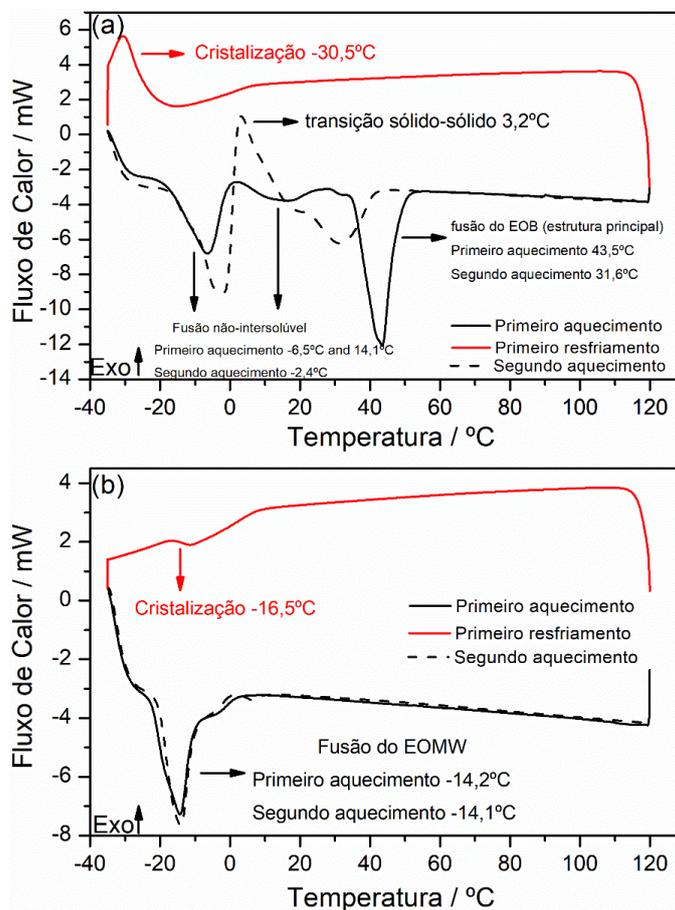


Figura 4. 9.Curvas DSC: (a) EOB e (b) EOMW

Em ordem de obter uma melhor visualização dos eventos, uma análise de DSC do EOB foi executada em cadinho aberto simultaneamente com uma filmagem por microscópio. As imagens são mostradas na Figura 4.10. No primeiro ciclo de aquecimento, não é possível notar diferença na amostra após o primeiro evento em -6,5 °C e o segundo evento em 14,2 °C (Figura 4.10-b até 4.10-d). No terceiro evento endotérmico de fusão é possível observar uma diferença na amostra, durante o início do processo (42,0 °C, Figura 4.10-e) e o final do processo (45,0 °C, Figura 4.10-f). No ciclo de resfriamento o processo de solidificação começa em -18,0 °C (Figura 4.10-i) como observado na curva DSC. O processo de solidificação começa do centro da amostra, fazendo que o restante da amostra se solidifique gradualmente (Figura 4.10-l), podendo

assim, observar a diferença de luminosidade das imagens, especialmente do lado esquerdo. Conseqüentemente, em $-35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a amostra está totalmente solidificada, mostrando uma menor luminosidade que no estado líquido. No segundo ciclo de aquecimento a transição sólido-sólido foi observado (Figura 4.10-n e 4.10-o), como pode ser observar na diferença de luminosidade e opacidade no meio da amostra. A fusão da amostra começa na Figura 4.10-p e termina na Figura 4.10-r ($40,0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

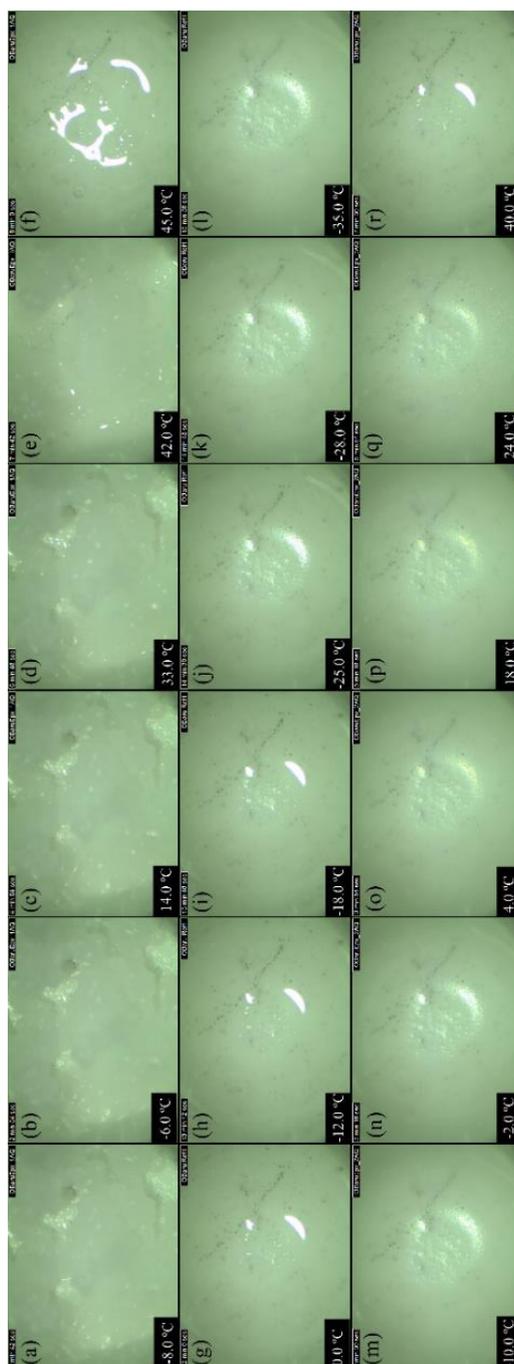


Figura 4. 10. Imagens de microscopia do EOB nos ciclos de aquecimento e resfriamento na análise de DSC. (a-f) primeiro aquecimento, (g-h) primeiro resfriamento e (m-r) segundo aquecimento. O vídeo pode ser encontrado na publicação do artigo (doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112585).

CIV-4. CONCLUSÃO

A reação de epoxidação utilizando o catalisador heterogêneo Amberlite IR-120 ocorreu com sucesso em ambas as amostras, obtendo uma conversão de alcenos para epóxidos de 100% para o OB e 95,7% para o OMW. As modificações puderam ser confirmadas por espectros de $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ e MIR, suportando que a reação ocorreu de maneira limpa e rápida sem formação de subprodutos. Ademais, o EOB apresenta-se como um sólido branco com aspecto de graxa em temperatura ambiente, devido a sua maior concentração de ácidos monoinsaturados. Tal aspecto não é observado para o EOMW devido a maior quantidade de ácidos poli-insaturados.

Primeiramente o índice de iodo para o OB e o OMW foi determinado por titulação seguindo o método de Wijs, obtendo assim os valores de $103,5 \pm 0,9$ g de I_2 por 100 g de OB e $116,0 \pm 0,6$ g de I_2 por 100 g de OMW. Para um resultado mais preciso o índice de iodo foi calculado por $^1\text{H-RMN}$, obtendo assim, os valores de 102,9 para OB e 108,2 para o OMW. Adicionalmente, a média de duplas ligações em ambas as amostras foi calculado nos dando os valores de 3,5 C=C para o OB e 4,0 para o OMW. O OB tem uma maior quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (60,7%), enquanto que o OMW tem uma maior quantidade de poli-insaturados (46,5%).

Diferença na estabilidade térmica foi observada para entre o OB e EOB nas curvas TG/DTG. Ao contrário do OMW e EOMW que apresentaram um perfil térmico parecidos. As análises de DSC foram executadas para determinar os eventos de cristalização e fusão das amostras. Entretanto, para EOB observa-se um perfil térmico complexo, contendo até eventos exotérmicos de transições sólido-sólido.

Resumidamente, a epoxidação de óleos vegetais renováveis do Brasil mostrou-se rápidas e foram executadas de uma maneira verde. Cada amostra mostrou um aspecto térmico e físico diferente, devido a diferença de porcentagens de ácidos graxos presentes em cada. Estes óleos podem agora ser testados no processo de carbonatação e como monômeros na síntese de novos polímeros.

CIV-5. REFERÊNCIAS

1. SOARES, T. N. et al. Landscape conservation genetics of *Dipteryx alata* (“baru” tree: Fabaceae) from Cerrado region of central Brazil. *Genetica*. v.132, p.9-19, 2008.
2. NABOUT, J. C. et al. Combining multiple models to predict the geographical distribution of the Baru tree (*Dipteryx alata* Vogel) in the Brazilian Cerrado. *Brazilian Journal of Biology*. v.70, p.911-919, 2010.

3. OLIVEIRA-ALVES, S.C et al. Identification of functional compounds in baru (Dipteryx alata Vog.) nuts: Nutritional value, volatile and phenolic composition, antioxidant activity and antiproliferative effect. *Food Research International*. v.131, p.109026, 2020.
4. REIS, M.A. et al. Hepatoprotective and Antioxidant Activities of Oil from Baru Almonds (Dipteryx alata Vog.) in a Preclinical Model of Lipotoxicity and Dyslipidemia. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. p.109026, 2018.
5. BATHISTA, A.A.B. NMR Study of Cumbaru Oil to Apply as Mechanical Engineering Lubricant. *Evolutions in Mechanical Engineering*. 2019
6. KOGAWA, N. R. A. et al. Synthesis, characterization, thermal behavior, and biological activity of ozonides from vegetable oils. *RSC Advances*. v.5, p.65427-65436, 2015.
7. ALMEIDA, E. L. et al. Preparation and characterization of polyurethane with different quantities of baru oil. *Polímeros*. v.26, p.176-184, 2016.
8. BATISTA, A. C. F. et al. Use of baru oil (dipteryx alata vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. v.48, p.13-16, 2012.
9. OLIVEIRA, M. Óleo para o biodiesel. *Pesquisa FAPESP*. v.245, p 68-71. 2016.
10. PIRES, T. P. et al. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Industrial Crops and Products*. v. 44, p. 200-210, 2013.
11. SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*. v. 164, p. 329-338, 2016.
12. RIBEIRO, J. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalyst in transesterification reaction from macaw oil (Acrocomia aculeate) and methyl acetate. *Fuel*. v. 2017, p. 499-505, 2017.
13. COIMBRA, M.; JORGE, N. Characterization of the Pulp and Kernel Oils from Syagrus oleracea, Syagrus romanzoffiana, and Acrocomia aculeata. *Journal of Food Science*. v.76, p.C1156-61, 2011.
14. CONCEIÇÃO, L. R. et al. Keggin-structure heteropolyacid supported on alumina to be used in trans/esterification of high acid feedstocks. *RSC Advances*. v.9, p.23450-23458, 2019.

15. SILVA, W. C. et al. Influence of feedstock source on the biocatalyst stability and reactor performance in continuous biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v.20, p.881-886, 2014.
16. RAMOS, L. et al. Combined Use of a Two-Stage Packed Bed Reactor with a Glycerol Extraction Column for Enzymatic Biodiesel Synthesis from Macaw Palm Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.56, p.1-7, 2016.
17. SCHELEMMER, D.; SALES, M. J. A. Thermoplastic starch films with vegetable oils of Brazilian Cerrado. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 99, p. 675-679. 2010
18. BRAVO, K. et al. CosIng database analysis and experimental studies to promote Latin American plant biodiversity for cosmetic use. *Industrial Crops and Products*. v.144, p. 112007, 2020.
19. MORAES, C. et al. Development of lamellar gel phase emulsion containing baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) as a prospective delivery system for cutaneous application. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. v.13, p.183-190, 2018.
20. MAHENDRAN, A. R. et al. Synthesis and Characterization of a Bio-Based Resin from Linseed Oil. *Macromolecular Symposia*. v. 311, p. 18-27, 2012.
21. KOUSAALYA, A. B. et al. Green epoxy synthesized from *Perilla frutescens*: A study on epoxidation and oxirane cleavage kinetics of high-linolenic oil. *Industrial Crops and Products*. v. 123, p. 25-34, 2018.
22. PARK, S.-L.; JIN, F.-L.; LEE, J.-R. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromolecular Rapid Communications*. v. 25, p. 724-727, 2004.
23. CHAKRAPANI, S; CRIVELLO, J.V., Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxidized Castor Oil and Its Derivatives. *Journal of Macromolecular Science Part A*. v. 35, p. 1-20, 1998.
24. LI, J. J.; COREY, E.J. Name Reactions for Functional Group Transformations, John Wiley & Sons, Inc (1st ed). 2007.
25. MOHAN, P. A critical review: The modification, properties, and applications of epoxy resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. v. 52, p. 107-125, 2013.
26. WURM, F.; NIEBRLE, J.; FREY, H. Synthesis and characterization of poly(glyceryl-glycerol) block copolymers. *Macromolecules*. v. 41, p. 1909-1911, 2008.
27. DING, C. et al. New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chemistry*. v. 17, p. 4000-4008, 2015.
28. DECKER, C.; VIET, T. N. T.; THI, H. P. Photoinitiated cationic polymerization of epoxides. *Polymer International*. v. 50, p. 986-997, 2001.

29. BRANCIFORTI, D.S et al. Visible light 3D printing with epoxidized vegetable oils. *Additive Manufacture*. v. 25, p. 317-324, 2019.
30. ALARCON, R.T. et al. Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. *Industrial Crops & Products*. v. 154, p. 112585, 2020.
31. ASTM D1652-11. Standard test method for epoxy content of epoxy resins. 2019.
32. MUTURI, P.; WANG, D.; DIRLIKOV, S. Epoxidized vegetable oils as reactive diluents I. Comparison of vernonia, epoxidized soybean and epoxidized linseed oils. *Progress in Organic Coatings*. v.25, p.85-94, 1994.
33. BÄHR, M.; MÜLHAUPT, R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*. v. 14, p. 483-489, 2012.
34. LATHI, P. S.; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalyst B*. v.69, p.207-212, 2007
35. FERNANDES, F. C et al. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *European Polymer Journal*. v.89, p.449-460, 2017.
36. SALIH, A.M et al. Synthesis of Radiation Curable Palm Oil–Based Epoxy Acrylate: NMR and FTIR Spectroscopic Investigations. *Molecules*. v.20, p.14191-14211, 2015.
37. PIRES, O. A. B. et al. Synthesis and characterization of a biopolymer of glycerol and macadamia oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.137, p.161-170, 2019
38. GAGLIERI, C. et al. Is Thermogravimetry an efficient alternative to gas chromatography in degree of biodiesel conversion?. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.135, p.2591-2597, 2019.
39. YANG, L. et al. Structure and properties of partially epoxidized soybean oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.93, p.875-879, 2008.
40. ALARCON, R.T. et al. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. *Journal of Polymers and the Environment*. v.28, p.1265-1278, 2020.
41. ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z.; PEREZ, J.M. Wax appearance temperatures of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry: effect of triacylglycerol structure and its modification. *Thermochimica Acta*. v.395, p.191-200, 2003.

CAPÍTULO V- OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO UTILIZANDO CO₂ EM TRIACILGLICERÓIS EPOXIDADOS DE BARU E MACAÚBA E SUAS APLICAÇÕES PARA POLIHIDRÓURETANOS

CV-1. INTRODUÇÃO

O CO₂ (O=C=O) ocorre naturalmente na atmosfera, este composto não tem cor ou aroma e é um gás não inflamável com alta estabilidade térmica (inerte) em condições normais de 25,0 °C e 1 atm. Apesar de ocorrer naturalmente, atualmente o CO₂ é altamente liberado na atmosfera da Terra devido ao aumento dos processos industriais, aumento automotivo e queima de combustível fóssil, sendo que 10¹⁶ toneladas são liberadas anualmente.¹ O CO₂ tem uma densidade positiva no carbono central (polarização), agindo assim como um eletrófilo, desta forma, em condições ideais, este pode reagir com alguns nucleófilos como epóxidos, aminas, álcool, aziridinas e etc.²⁻⁵

Os carbonatos orgânicos cíclicos (anéis de cinco membros) são obtidos utilizando epóxidos e altas pressões de CO₂ e sob aquecimento na presença de catalisadores, como sais de haleto, amino ácidos, líquidos iônicos, complexos metálicos, sais de piridínio e etc.⁶⁻¹⁰

Normalmente a reação ocorre usando sais de ônio, como os haleto de amônio (R₄N⁺X⁻; onde X= Cl⁻, Br⁻, ou I⁻), um exemplo muito utilizado é o brometo de tetrabutilamônio (TBABr). O ânion haleto pode atacar o carbono do anel epóxido formando um alcóxido como intermediário; conseqüentemente, o alcóxido (nucleófilo) pode atacar o carbono da molécula de CO₂ (eletrófilo), então, formando um carbonato aberto que ataca o carbono contendo o haleto, fechando assim o carbonato cíclico e liberando o íon haleto (Figura 5.1).^{6,11-14}

Entretanto, para permitir a formação dos carbonatos cíclicos com maior facilidade e utilizando condições medianas de temperatura e pressão, bem como redução de tempo, são utilizados catalisadores à base de complexos metálicos de *salophen* (ácidos de Lewis, AL), juntamente com os sais de haleto. O metal no complexo pode interagir com o oxigênio do epóxido, suportando o ataque nucleofílico (X⁻). Por conseguinte, o intermediário alcóxido ataca o CO₂ e após algumas etapas o carbonato cíclico é formado.^{6-11,14} Ademais, a reação de carbonatação tem uma economia atômica de 100% o que está de acordo com os Princípios da Química Verde.¹⁵⁻¹⁸

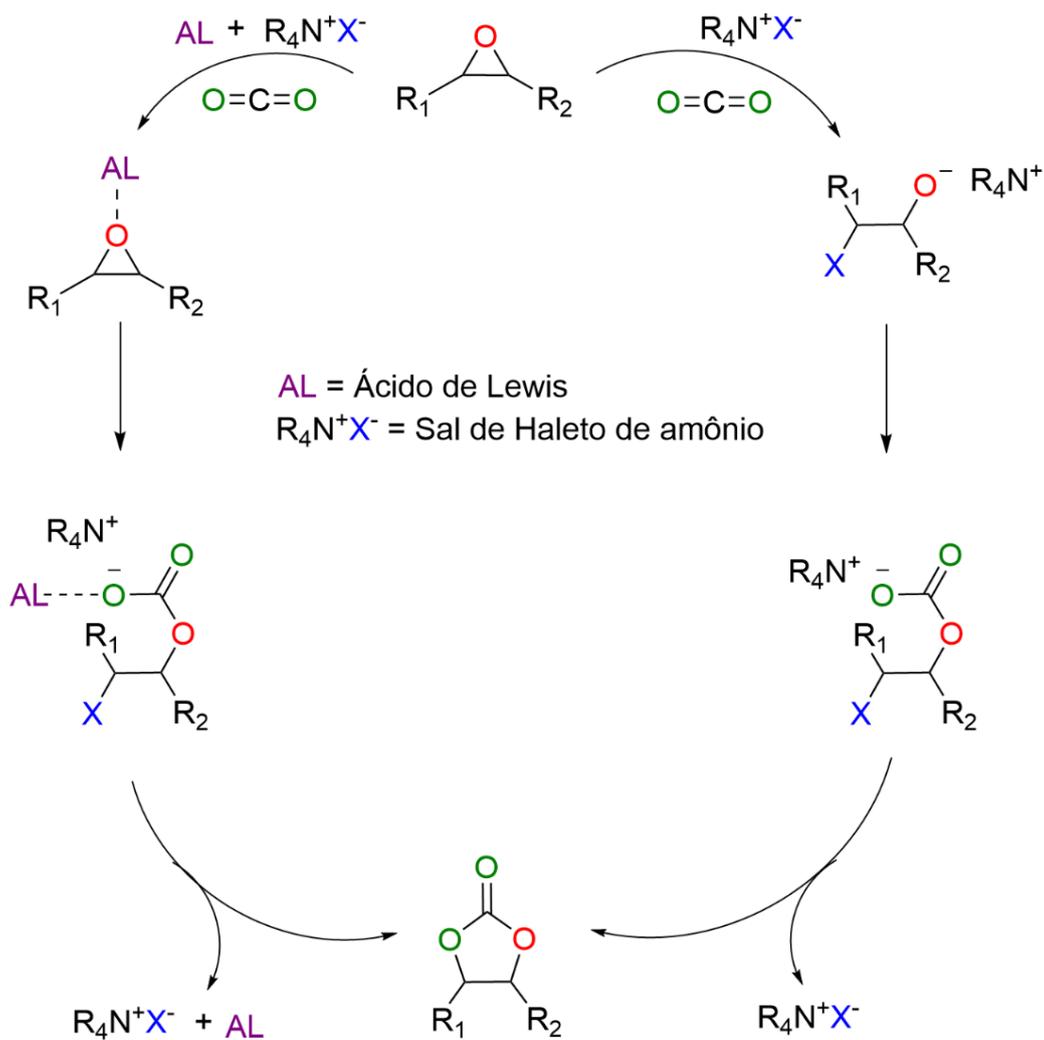


Figura 5. 1. Reação de carbonatação em duas vias: Via do haleto de amônio (direita) e via de carbonatação usando ácidos de Lewis como catalisador e haleto de amônio (esquerda).

Pesquisas recentes mostraram a epoxidação e carbonatação de óleos vegetais de soja e linhaça, devido à grande quantidade de insaturações, estes materiais apresentaram aumento de viscosidade após as modificações.¹⁹⁻²⁴ Estes dois óleos já foram extremamente pesquisados na literatura, conseqüentemente, existe uma necessidade em se buscar novas fontes renováveis como substitutas para esses óleos. Desta forma, o EOB e o EOMW serão utilizadas no processo de carbonatação.

CV-2. MATERIAL E MÉTODOS

CV-2.1. Síntese dos triacilgliceróis carbonatados de baru e macaúba

Como previamente discutido no **Capítulo IV**, o OB tem uma média de 3,5 ligações duplas por unidade de triacilglicerol. Devido à sua alta quantidade de ácidos monoinsaturados (60,73%) é possível sugerir que a estrutura principal do OB é um triacilglicerol com 3 ácidos oleicos (3 duplas ligações). Desta forma, sugere-se que a massa molecular média do OB seja 885,43206 Da.

Para o OMW tem-se um $DL_{\text{médio}} = 4,0$; então a estrutura principal pode ser 2 ácidos linoleicos com 1 ácido saturado, ou 1 linoleico com 2 ácidos oleicos; todavia, considerando a grande quantidade de ácido oleico a primeira opção é mais plausível. Desta forma, a massa molecular média do OMW pode ser de 855.360302 Da.

Para a síntese dos carbonatos cíclicos, primeiramente em um frasco de vidro foram adicionados 0,1 mmol de EOB ($MM_{\text{média}} = 933,43026$ Da) ou de EOMW ($MM_{\text{média}} = 915,32886$ Da), então foram adicionados os catalisadores no frasco. O primeiro catalisador é um complexo de alumínio com ligante salen (Figura 5.2-a; AlSC) o co-catalisador é o brometo de tetrabutilamônio (TBABr, Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$; Figura 5.2-b). Por conseguinte, adicionou-se os frascos em um reator de alta pressão e CO_2 (99,9%) foi adicionado. Finalmente, o reator foi adicionado em uma base de alumínio e foi mantida por 24 horas na temperatura desejada. Um processo de triagem foi executado, para assim saber, o melhor tempo de reação, melhor quantidade de catalisador, melhor pressão e temperatura.

Ao final da reação o reator foi esvaziado com cuidado e nos produtos obtidos análises de $^1\text{H-RMN}$ e MIR foram executadas sem qualquer purificação adicional. Entretanto para a análise de espectrometria de Massa-ESI o óleo carbonatado de baru (COB) com conversão de 100,0% foi utilizado após purificação para retirar os catalisadores. Para tanto, 20 mL de acetonitrila foram adicionados ao COB, causando a precipitação do AlSC, então a solução foi filtrada e a acetonitrila retirada por evaporação, obtendo um líquido viscoso de cor vermelha. Por conseguinte, foram adicionados 20 mL de acetato de etila e a solução foi lavada com 30 mL água quente por 3 vezes, para assim remover o TBABr (solúvel em água). Finalmente, foi adicionado sulfato de magnésio para retirar água residual e o produto foi evaporado para retirar o acetato de etila, assim, obtendo um produto viscoso de cor laranja.

CV-2.2. Reação de polimerização

Para a reação de polimerização dos óleos vegetais carbonatados, três compostos diamínicos foram utilizados como inter cruzantes: 1,6-hexanodiamina (HDA), lisina (LIS), e 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) (MBCA). Primeiramente, COB ou COMW foram adicionados dentro de um béquer com um dos inter cruzantes em relação equimolar, considerando os grupos carbonatos e aminas. Por conseguinte, a mistura foi aquecida por 1 hora a 50 °C para a obtenção do pré-polímero. O pré-polímero foi transferido para um molde de silicone e curado a 140 °C por algumas horas. A reação foi monitorada a cada 12 horas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR) até a determinação do melhor tempo de polimerização.

Os polímeros finais foram nomeados como COB-HAD, COB-LIS, COB, MBCA, COMW-HDA, COMW-LIS e COMW-MBCA. O esquema completo para todas as reações, os catalisadores utilizados e os compostos amínicos são mostrados na Figura 5.2.

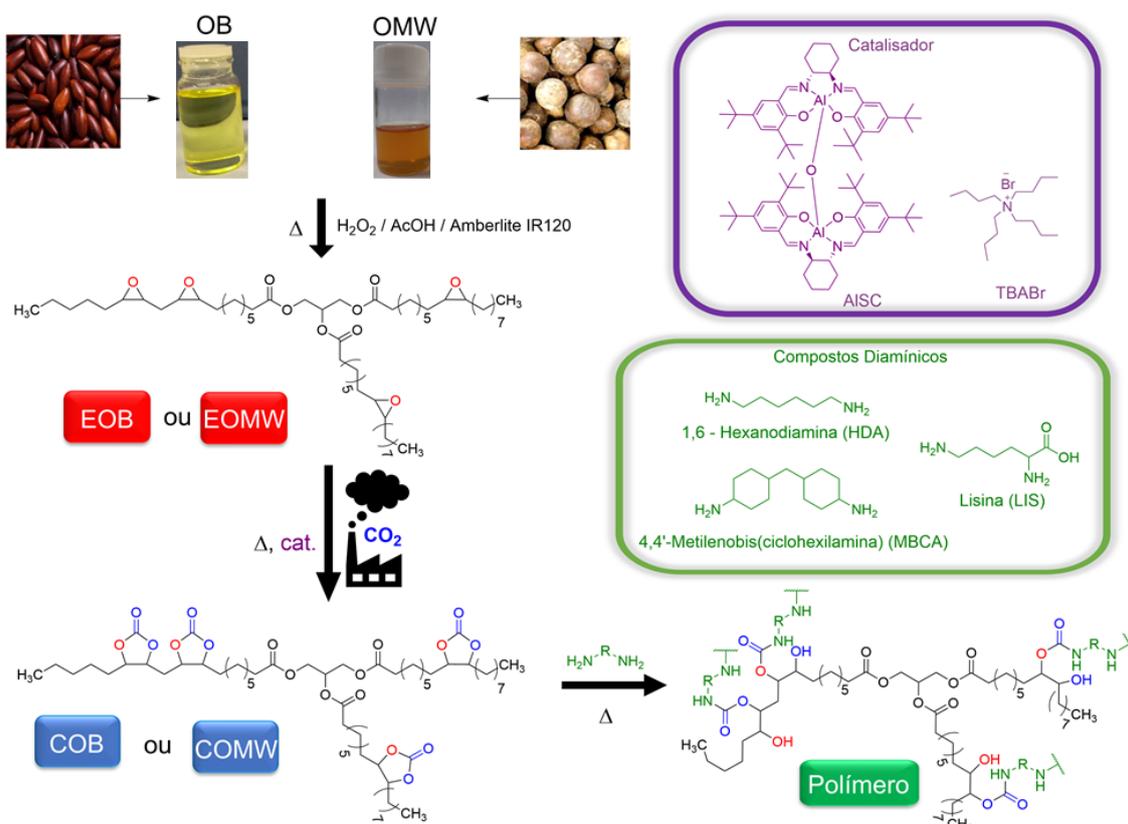


Figura 5. 2. Esquema de reação completo até a formação do polímero, catalisadores e compostos amínicos utilizados como agentes de inter cruzamento.

CV-2.3. Caracterização

CV-2.3.1. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos seguindo os parâmetros do **Capítulo IV**. O consumo dos grupos carbonatos (CC) durante a polimerização foi monitorada e calculada pela Equação 5.1

$$CC (\%) = \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{C=O}}{A_{C-H}}\right)_t}{\left(\frac{A_{C=O}}{A_{C-H}}\right)_0} \right] \quad (5.1)$$

O termo $(A_{C=O}/A_{C-H})_0$ é a área da absorção da banda referente ao estiramento C=O do grupo carbonato (1083 cm^{-1}) no tempo = 0, sendo normalizada pela área do C-H em 2952 cm^{-1} . O termo $(A_{C=O}/A_{C-H})_t$ é referente as bandas adquiridas ao longo do tempo.

CV-2.3.2. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono ($^1\text{H-RMN}$)

Os espectros de $^1\text{H-RMN}$ para o COB e COMW foram obtidos da mesma maneira descrita no **Capítulo IV**.

CV-2.3.3. ESI- Espectrometria de Massas

O espectro de Massas foi obtido em um espectrômetro Bruker compacto com *Time-of-flight* (microTOF) MS, acoplado com um Agilent series 1260 LC para ionização por eletrospray (ESI). As amostras foram dissolvidas em diclorometano (CH_2Cl_2).

CV- 2.3.4. Análise térmica: Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

As curvas TG/DTA para todos os polímeros foram obtidas seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo I**.

As análises de DSC foram executadas em um equipamento da TA Instruments modelo DSC-Q10, usando 10 mg de amostra. As amostras foram analisadas em um cadinho de alumínio com uma tampa perfurada e foram aquecidas de -35 °C até 150 °C, com uma vazão de N₂ de 50,0 mL min⁻¹ e em uma razão de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹

As análises de DMA foram executadas em um equipamento da TA instruments, modelo Q800 Analyzer. Os corpos de prova preparados nas dimensões de 20 mm (comprimento) × 5 mm (largura) × 1 mm (espessura) e analisados entre -50 °C até 100 °C em uma razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e com uma frequência de 1 Hz. As curvas de DMA apresentam o módulo de armazenamento (E') e o valor de Tan-δ. A densidade de intercrossamento (ν) foi determinada seguindo a equação 5.2.

$$\nu = \frac{E'}{3RT} \quad (5.2)$$

E' é o módulo de armazenamento da região borrachosa, R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹), e T (K) é a temperatura na região borrachosa (Tan-δ + 40 °C).

Os testes de tensão x deformação foram determinados no mesmo equipamento DMA com iguais corpos de prova, entretanto o equipamento permaneceu em isoterma de 30 °C.

CV- 2.3.5. Teor de gel

O teor de gel (%) foi determinado pela Equação 5.3. Primeiramente a massa dos polímeros foram anotadas (M_i) então cada um foi adicionado a um cartucho de papel e colocadas em um Soxhlet. O polímero foi mantido em refluxo por 8 horas com acetato de etila. Por fim, o polímero foi secado a 80 °C por 3 horas e sua massa foi novamente anotada (M_f).

$$\text{Teor de Gel (\%)} = (M_f/M_i) \times 100 \quad (5.3)$$

CV- 2.3.6. Reprocessamento do polímero.

As amostras de polímeros foram primeiramente cortadas em cubos e adicionadas em um molde de Teflon®. Estas foram aquecidas por um LED com emissão de luz na região do vermelho (660 nm; PR160L – 40W), da marca Kessil. Após o aquecimento por 2 minutos, o polímero foi pressionado manualmente com um suporte de alumínio. Por fim, o polímero foi resfriado à temperatura ambiente e desmoldado.

CV-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CV-3.1. Síntese dos triacilgliceróis carbonatados

Diferentes temperaturas, pressões e quantidade de catalisadores foram utilizados nestas reações. Primeiramente, o EOB foi usado para a reação de carbonatação como verifica-se na Tabela 5.1. A primeira reação foi executada em 60,0 °C e pressão de 10 bar usando apenas AlSC como catalisador (2,5 mol%). Após 24 horas não houve qualquer conversão de epóxidos para carbonatos (0,0%). Por conseguinte, o mesmo procedimento foi adotado, mas utilizando agora somente o TBABr, assim, após 24 horas observou-se uma conversão de apenas 5,5%. Desta forma, estabeleceu-se que os catalisadores isolados não são suficientes para ocorrer uma conversão adequada nos parâmetros selecionados.

A terceira reação ocorreu com as mesmas condições, entretanto, utilizando ambos os catalisadores na mesma proporção (2,5 mol%); conseqüentemente, a conversão aumentou, atingindo um total de 28,5%. Tal resultado prova a sinergia entre o catalisador e o co-catalisador. Outra reação foi executada em 60,0 °C usando 5,0 mol% de AlSC e TBABr, como consequência, a conversão foi ainda maior, atingindo um valor mais de duas vezes maior que o experimento anterior (63,1%; COB-2). Estes resultados mostram que a reação funciona e que só é necessário o ajuste de alguns parâmetros.

Desta forma, a temperatura foi aumentada para 80 °C e a reação usando 2,5 mol% de ambos os catalisadores com 10 bar de pressão atingiu uma conversão de 58,9% (COB-3), um resultado próximo ao COB-2. Em seguida, mais duas reações foram executadas, a primeira utilizando 2,5 mol% de AlSC e 5,0 mol% de TBABr (COB-4); a segunda utilizando 5,0 mol% de AlSC e 2,5 mol% de TBABr (COB-5), ambas as reações foram executadas a 80 °C e 10 bar. Os resultados de conversão foram de 85,1% para o COB-4 e 58,2% para o COB-5. Apesar do aumento da quantidade de AlSC no COB-5, este apresentou conversão próxima ao COB-3 (58,9%). Este resultado mostra o aumento de

AISC na reação não ajuda na reação de carbonatação. De maneira oposta, o aumento de TBABr no meio reacional melhorou a conversão. O AISC age exclusivamente na ativação do epóxido, mas não age na clivagem do anel, enquanto que o TBABr age diretamente na clivagem do epóxido devido ao ânion brometo (Br^-), entretanto seu contra íon $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+]$ não é suficientemente efetivo para a ativar o epóxido. Para provar que ambos os catalisadores são necessários, uma nova reação foi executada usando apenas 5,0 mol% de TBABr sem AISC (COB-6), o resultado de conversão foi de 26,2%; provando assim, a necessidade da utilização de ambos os catalisadores.

Até esse momento dois fatores foram determinados. Primeiramente, existe a necessidade da utilização de ambos os catalisadores. E o ideal é utilizar 5,0 mol% de TBABr. Entretanto, para obter conversões superiores, os outros parâmetros devem ser modificados. Desta forma, em um primeiro momento a temperatura foi aumentada para 100 °C e a pressão foi mantida para 10 bar; uma segunda reação também foi executada aumentando-se a pressão para 15 bar e mantendo a temperatura em 80 °C.

Tabela 5. 1. Conversão do EOB para COB.

Amostra	*AISC (mol%)	*TBABr (mol%)	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Tempo (horas)	Conversão (%)
COB-AISC	2,5	0	60,0	10,0	24,0	0,0
COB-TBABr	0	2,5	60,0	10,0	24,0	5,5
COB-1	2,5	2,5	60,0	10,0	24,0	28,5
COB-2	5,0	5,0	60,0	10,0	24,0	63,1
COB-3	2,5	2,5	80,0	10,0	24,0	58,9
COB-4	2,5	5,0	80,0	10,0	24,0	85,1
COB-5	5,0	2,5	80,0	10,0	24,0	58,2
COB-6	0	5,0	80,0	10,0	24,0	26,2
COB-7	2,5	5,0	100,0	10,0	24,0	≥99,9
COB-8	1,25	5,0	100,0	10,0	24,0	≥99,9
COB-9	2,5	5,0	80,0	15,0	24,0	89,8
COB-10	1,25	5,0	80,0	15,0	24,0	93,7
COB-11	2,5	2,5	100,0	10,0	24,0	65,0
COB-12	0,625	5,0	100,0	10,0	24,0	97,9
COB-13	0,313	5,0	100,0	10,0	24,0	94,2
COB-14	0,156	5,0	100,0	10,0	24,0	81,1
COB-15	0,078	5,0	100,0	10,0	24,0	67,0
COB-16	0,039	5,0	100,0	10,0	24,0	55,4
COB-17	2,5	5,0	100,0	10,0	6,0	56,3
COB-18	1,25	5,0	100,0	10,0	6,0	60,7
COB-19	1,25	5,0	100,0	10,0	12,0	91,4
COB-20	0,625	5,0	100,0	10,0	12,0	91,9

*mol% por anel epóxido. O EOB tem uma média de 3,5 anéis epóxidos por unidade de triacilglicerol.

A primeira reação em 100 °C usou 2,5 mol% de AlSC e 5,0 mol% de TBABr (COB-7) e após 24 horas a conversão atingiu $\geq 99,9$ de conversão. Por conseguinte, uma nova reação foi executada utilizando os mesmos parâmetros, mas utilizando apenas 1,25 mol% de AlSC (COB-8), tal reação atingiu $\geq 99,9$ de conversão também. Este resultado mostra que apenas uma pequena quantidade de AlSC é necessário para a ativação do epóxido.

As reações executadas usando a segunda condição (T=80 °C e P=15 bar) exibiram conversões de 89,8% (COB-9) e 93,7% (COB-10), usando a quantidade de 2,5 mol% e 1,25 mol% de AlSC, respectivamente.

O aumento de pressão não foi suficiente para se atingir uma conversão de $\geq 99,9$. Uma nova reação foi executada na temperatura de 100 °C e pressão de 10 bar, mas utilizando 2,5 mol% de TBABr ao invés de 5,0 mol%, a reação alcançou uma conversão de 65,0%, mostrando a importância da utilização do TBABr em grande quantidade.

Complementarmente, novas reações foram realizadas com redução do catalisador AlSC, mas mantendo T=100 °C e P=10 bar. O COB-12 atingiu uma conversão de 97,9% com 0,625 mol% de AlSC; o resultado é bom, mas não é ideal. A redução do AlSC diminuiu a conversão dos carbonatos, devido a menor ativação dos epóxidos.

Consequentemente, os parâmetros foram fixados como T = 100 °C; P = 10 bar; AlSC 1,25 mol% e TBABr = 5,0 mol%. Entretanto, algumas reações foram executadas para reduzir o tempo. As reações COB-17 (AlSC= 2,5 mol%) e COB-18 (AlSC= 1,25 mol%) foram executadas com apenas 6 horas e mostraram conversões de 56,3% e 60,7%, respectivamente. Desta forma, novas reações foram feitas com o tempo de 12 horas (COB-19 e COB-20), entretanto, ambas não atingiram uma conversão de $\geq 99,9$.

Como resultado final a melhor condição experimental é a do COB-8.

As reações com o EOMW começaram com T = 80 °C, devido aos resultados mostrados para o EOB. Contudo, uma triagem também foi feita como pode ser visto na Tabela 5.2. A conversão do COMW-1 foi de 62,6% usando 2,5 mol% de AlSC e 2,5 mol% de TBABr, resultado similar ao COB-3 (58,9%, mesmos parâmetros). Ademais, o aumento do TBABr para 5,0 mol% aumentou a conversão para 93,5 % (COMW-3), e utilizando somente TBABr sem AlSC obteve uma conversão de 64,7% (COMW-4), resultado superior ao encontrado para o COB-6 (26,2%). A melhor conversão para o EOMW pode estar relacionada com o fato deste ser líquido a temperatura ambiente, o que ajuda a solubilização do TBABr. Apesar do EOB fundir acima de 45 °C, este apresenta-se mais viscoso quando líquido.

Além disto, a carbonatação do EOMW atingiu $\geq 99,9$ a 100 °C usando 2,5 mol% e 1,25 mol% de AISC (COMW-5 e COMW-6). O aumento de pressão para 15 bar não foi suficiente para obter uma reação de 100%; neste caso, uma quantidade de 2,5 mol% de AISC converteu 99,1% (COMW-7). Resultados com 6 horas de reação mostraram conversão máxima de 71,3% (COMW-9), e reações com 12 horas apresentaram o máximo de 97,2% de conversão (COMW-11). Ao final da triagem, a melhor amostra foi o COMW-6.

Tabela 5. 2. Conversão do EOMW para COMW.

Amostras	*AISC (mol%)	*TBABr (mol%)	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Tempo (horas)	Conversão (%)
COMW-1	2,5	2,5	80,0	10,0	24,0	62,6
COMW-2	5,0	2,5	80,0	10,0	24,0	56,7
COMW-3	2,5	5,0	80,0	10,0	24,0	93,5
COMW-4	0	5,0	80,0	10,0	24,0	64,7
COMW-5	2,5	5,0	100,0	10,0	24,0	$\geq 99,9$
COMW-6	1,25	5,0	100,0	10,0	24,0	$\geq 99,9$
COMW-7	2,5	5,0	80,0	15,0	24,0	99,1
COMW-8	1,25	5,0	80,0	15,0	24,0	92,0
COMW-9	2,5	5,0	100,0	10,0	6,0	71,3
COMW-10	1,25	5,0	100,0	10,0	6,0	63,4
COMW-11	1,25	5,0	100,0	10,0	12,0	97,2

*mol% por anel epóxido. O EOMW tem uma média de 4 anéis epóxidos por unidade de triacilglicerol.

Para concluir o processo de triagem, afirma-se que a melhor condição experimental para a carbonatação é T= 100 °C, P = 10 bar, t=24 h usando 1,25 mol% de AISC e 5,0 mol% de TBABr. Esta condição permite atingir $\geq 99,9$ de conversão de epóxidos para carbonatos cíclicos.

Para mostrar que o AISC é um catalisador superior para a carbonatação de óleos epoxidados, alguns resultados da literatura serão comparados.

Mazo e Rios estudaram a carbonatação do óleo de soja epoxidado (EOS) por aquecimento convencional e por irradiação de micro-ondas (T= 140 °C em vazão contínuo de CO₂), utilizando o TBABr (5,0 mol%) como co-catalisador e água como catalisador. Neste estudo os autores atingiram uma conversão de 86,67% após 40 horas com irradiação de micro-ondas e 87,32% por aquecimento convencional após 70 horas.¹⁹ Lee e Deng estudaram o uso de CO₂ com vazão contínuo usando 5,0 mol% de TBABr e T=140 °C, entretanto, não utilizaram ácidos de Lewis como catalisadores;

consequentemente, a reação levou 72 horas para atingir $\geq 99,9$ de conversão.²⁰ Tamami *et al.* mostrou uma conversão de $\geq 99,9$ após 70 horas de reação com vazão contínuo de CO₂, utilizando 5,0 mol% de TBAB e a 110 °C.²¹

Além disto, Parzuchowski *et al.* estudaram a carbonatação do EOS usando temperatura de 130 °C e pressões elevadíssimas de 60 bar, obtendo assim 98,3% após 120 horas, entretanto, os autores utilizaram o 18-crown-6 como catalisador e iodeto de potássio (KI) no lugar do TBABr.²² A conversão de 100 % após 48 horas de reação para os óleos de soja e linhaça epoxidados, foram atingidas utilizando pressão de 10 bar e altas temperatura (140 °C) juntamente com TBABr sem ácidos de Lewis como catalisador.²³

Zhang *et al.* descreveram a conversão de $\geq 99,9$ de carbonatos para o óleo de algodão epoxidado após 24 horas utilizando apenas TBABr, entretanto, o reator foi aquecido até 140 °C com uma pressão de 30 bar.²⁴

Outros trabalhos usando pressões de 103 bar a 100 °C obtiveram conversões de $\geq 99,9$ em 40 horas de reação.²⁵ A reação mais rápida para a carbonatação do EOS foi descrita por Poussard *et al.* que utilizou o TBABr em uma concentração de 2,65 mol% em condições supercríticas (T=120 °C e P=100 bar), alcançando uma conversão de 100 % em 9 horas de reação.²⁶

CV-3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR)

Os espectros de MIR para o EOB, COB-TBABr (C=5,5%), COB-1 (C=28,5%), COB-5 (C=58,2%), COB-4 (C=85,1%) e COB-8 (C=100,0%) são mostrados na Figura 5.3. A reação de carbonatação transforma os epóxidos em carbonatos cíclicos de cinco membros, desta forma, observa-se a banda referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) em 1803 cm⁻¹ (marcado em azul). Como esperado o COB-8 tem a banda mais intensa enquanto que o COB-TBABr apresenta a banda menos intensa.

A banda em 1741 cm⁻¹ é relacionada ao estiramento C=O do éster do glicerol com ácido graxo. Ademais, a banda em 1043 cm⁻¹ (marcada em verde) é atribuída ao estiramento -O-C=O-C do anel de cinco membros.²⁶ Por fim, a banda em 775 cm⁻¹ (marcada em vermelho) é relacionada ao dobramento C-H vicinal a função carbonato.²⁶

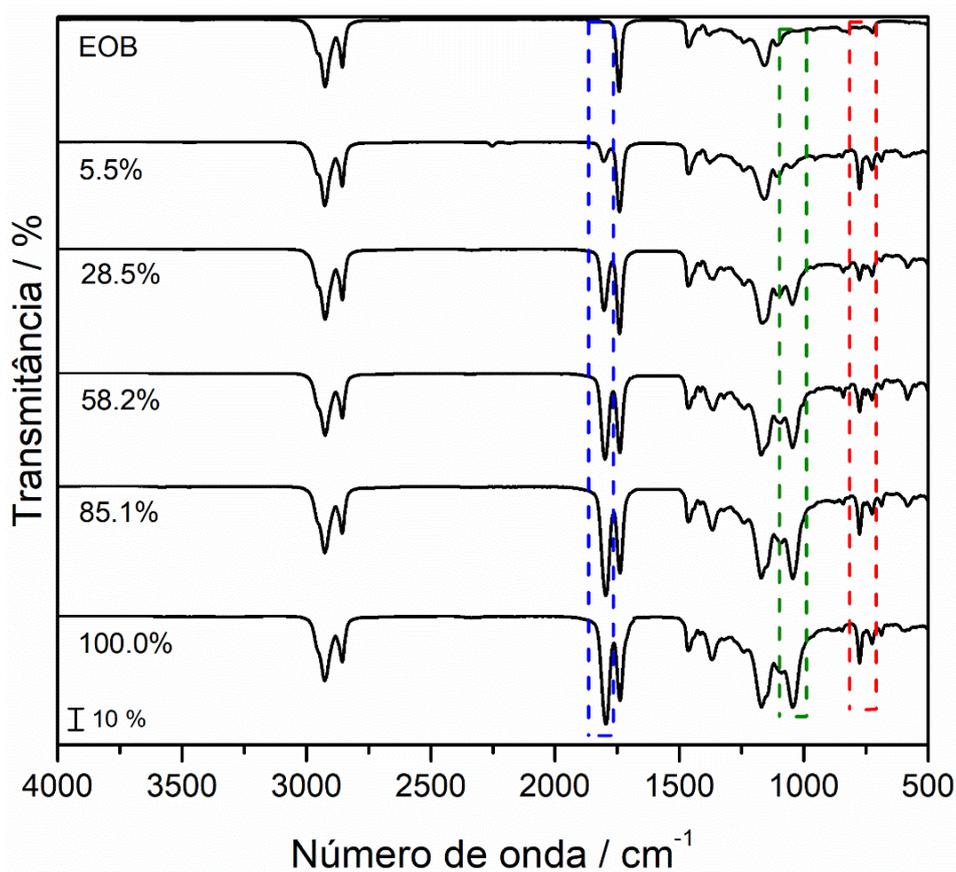


Figura 5. 3. Espectros de MIR para o EBO e o COB com diferentes conversões.

CV-3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

Como previamente discutido no Capítulo IV, o espectro de ¹H-RMN para o EOB apresenta um singlete em 2,85 ppm, um multipletto em 2,94 ppm e outro multipletto em 3,06 ppm relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono do epóxido (marcados em azul, Figura 5.4). Após a carbonatação estes sinais desaparecem devido a formação do carbonato cíclico. Devido a maior densidade eletrônica negativa, os hidrogênios agora aparecem em deslocamentos mais altos, entre os hidrogênios do glicerol (4,2 ppm e 5,5 ppm).

Estes hidrogênios aparecem como 4 novos sinais (marcados em vermelho), um multipletto em 4,47 ppm, um dubleto em 4,59 ppm, um triplete em 4,73 ppm e outro multipletto em 4,87 ppm.²⁶ Consequentemente, o COB-8 não apresenta sinais relacionados aos hidrogênios ligados a carbonos epóxidos, apresentando apenas os sinais bem definidos dos hidrogênios dos carbonatos. Os espectros de ¹H-RMN para todas as outras amostras de COB e para todas as amostras de COMW podem ser encontradas no Anexo E (Figura E1.1 até E1.33).

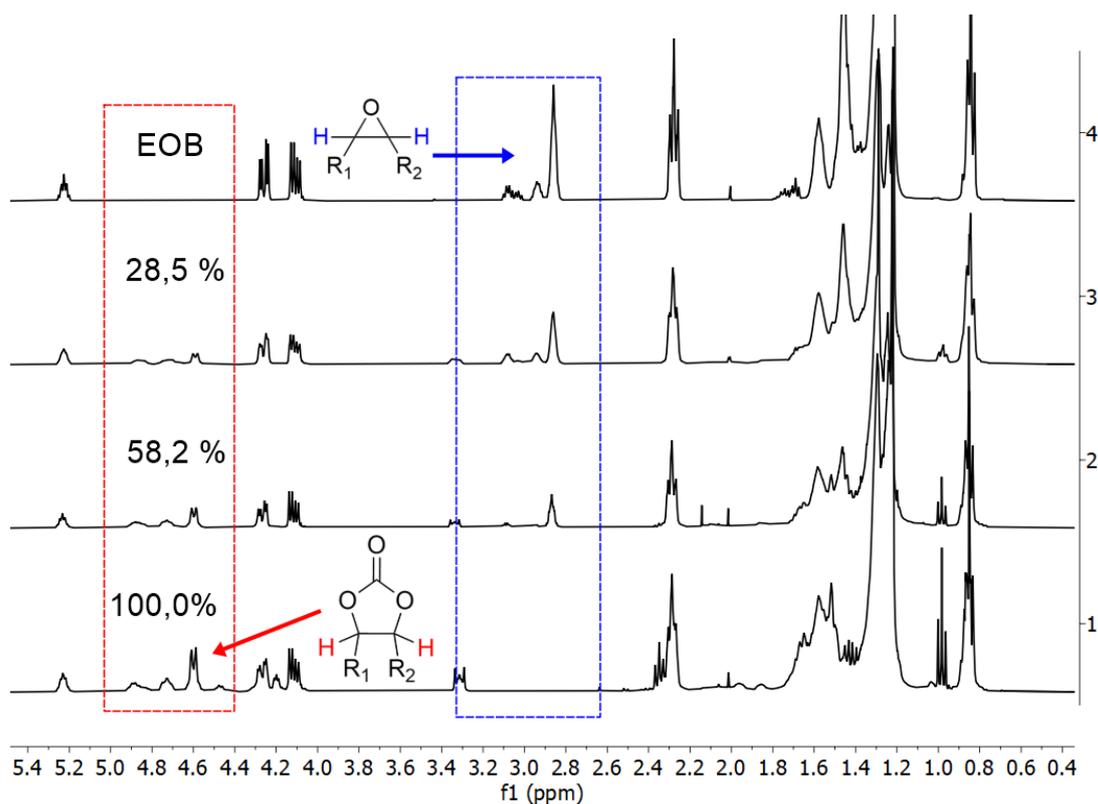


Figura 5. 4. Espectros de ^1H -RMN para o EBO e o COB com diferentes conversões.

CV-3.4. ESI-Espectrometria de Massas

O COB-8 (C=100,0%) após purificação foi analisado por espectrometria de Massas-ESI como pode ser visualizado na Figura 5.5. É importante enfatizar que os sinais contêm um m/z 22,9897 adicionais devido a presença de sódio (Na^+). O íon m/z 1087,7271 é associado a estrutura de um triacilglicerol com três carbonatos cíclicos (1064,7374 Da); ademais, uma diferença de 44 Da (unidade de CO_2 , seta vermelha) fornece três outros íons m/z 1129,6651, m/z 1043,7374 e m/z 999,7488 relacionados com as estruturas com quatro carbonatos cíclicos (1106,6754 Da), dois carbonatos cíclicos (1020,7227 Da) e um carbonato cíclico (976.7174 Da), respectivamente. O óleo vegetal é uma mistura de triacilgliceróis com diferentes ácidos graxos, então estruturas com diferentes quantidades de carbonatos cíclicos era esperado. O carbonato pode ser clivado no processo de espectrometria, liberando assim, uma molécula de CO_2 e deixando um átomo de O na estrutura do triacilglicerol.

Ademais, os carbonatos cíclicos podem ser clivados por inteiro liberando uma unidade de CO_3 (60 Da), após esse processo a estrutura de triacilglicerol pode incorporar dois hidrogênios (2 Da); desta forma, uma variação de $m/z = 58$ foi considerada (setas roxas). A diferença de 28 unidades de massa (seta verde) é associada a dois grupos

metilenos (CH₂CH₂).²⁶ Devido a diversidade de ácidos graxos como ácido palmítico (C16:0) ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2), ácido α -linolênico (C18:3), ácido eicosenoico (C20:1) e ácido erúxico (C22:1). A seta amarela mostra uma diferença de 14 unidades de massa (CH₂) que pode ser relacionada também a diversidade dos ácidos.

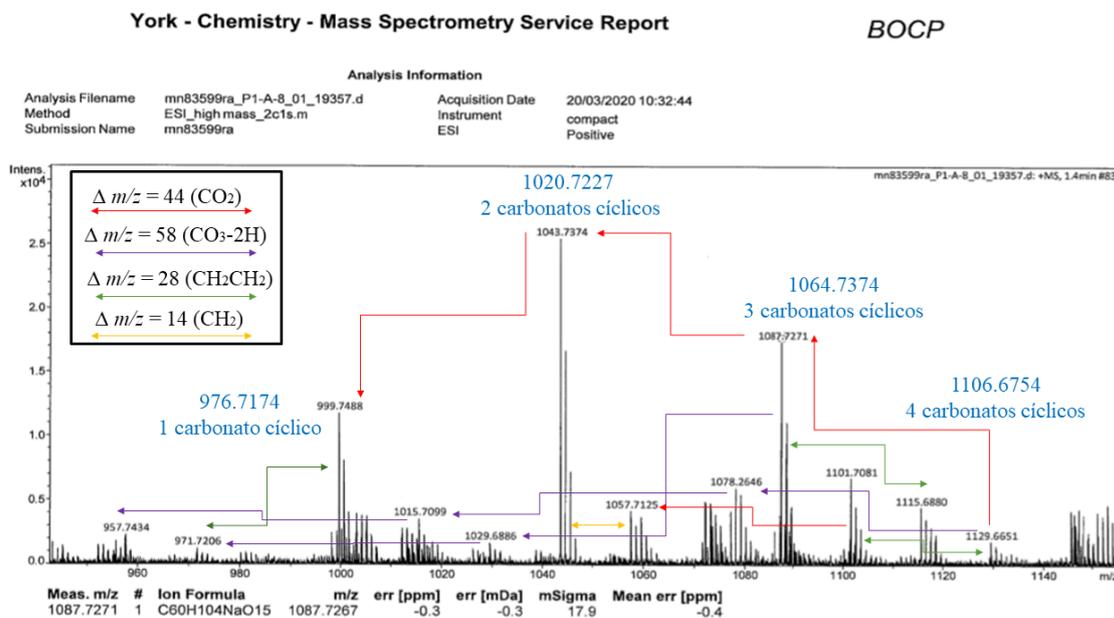


Figura 5. 5. Espectro de Massas com COB com 100,0 % de conversão.

CV-3.5 Síntese e conversão por MIR dos polímeros de COB e COMW

Os polímeros foram sintetizados a partir da reação de diferentes diaminas com o COMW ou COB em razão equimolar. Os compostos diamínicos são considerados verdes, desta forma, essenciais para a síntese de biopolímeros sustentáveis. O HDA é um derivado da biomassa, enquanto a LIS é um aminoácido de relativo baixo custo que pode ser produzido em larga escala por processo de fermentação, sendo amplamente utilizada em formulações alimentares para humanos e animais.²⁷ Apesar do MBCA ser um derivado de biomassa, este é relativamente barato e já utilizado como intercruzante em outros polímeros.^{28,29}

As aminas reagem com o carbonato cíclico por uma substituição nucleofílica acíclica, para assim, formar grupos uretanos e hidroxilas ligadas na estrutura do triacilglicerol. Tal reação ocorre com facilidade e não necessita de catalisadores. Entretanto, a amina pode também reagir com a parte glicéridica da estrutura do triacilglicerol,³⁰⁻³² desta forma, liberando glicerol como subproduto e formando um grupo amida indesejável. Esta reação prejudica o intercruzamento da estrutura polimérica,

demandando mais tempo reacional para se obter uma estrutura desejada e um material polimérico adequado.

Ambas as reações foram confirmadas por espectroscopia MIR. As Figuras 5.6-a e 5.6-b apresentam os espectros para o COMW e COB em diferentes tempos de reação com o HDA. Os espectros para os polímeros com LIS e com MBCA podem ser encontrados nas Figuras E1.34 e E1.35, respectivamente.

A banda em 1801 cm^{-1} está relacionada ao estiramento do C=O do carbonato cíclico (marcado em azul), a banda em 1739 cm^{-1} marcada com uma linha laranja está relacionada também ao estiramento C=O, porém dos ésteres da estrutura glicerídica. Ambas as bandas tem alta intensidade antes da reação começar (0,0 h) e são consumidas ao decorrer da reação. Duas novas bandas (marcadas em roxo) são formadas durante a reação, estas estão relacionadas ao estiramento C=O do uretano 1533 cm^{-1} e da amida 1641 cm^{-1} (formada pelo ataque da amina da parte glicerídica). A banda em 3317 cm^{-1} pode ser associada com o estiramento O-H do álcool formado após a formação do grupo uretano ou pelo glicerol liberado.^{30,32}

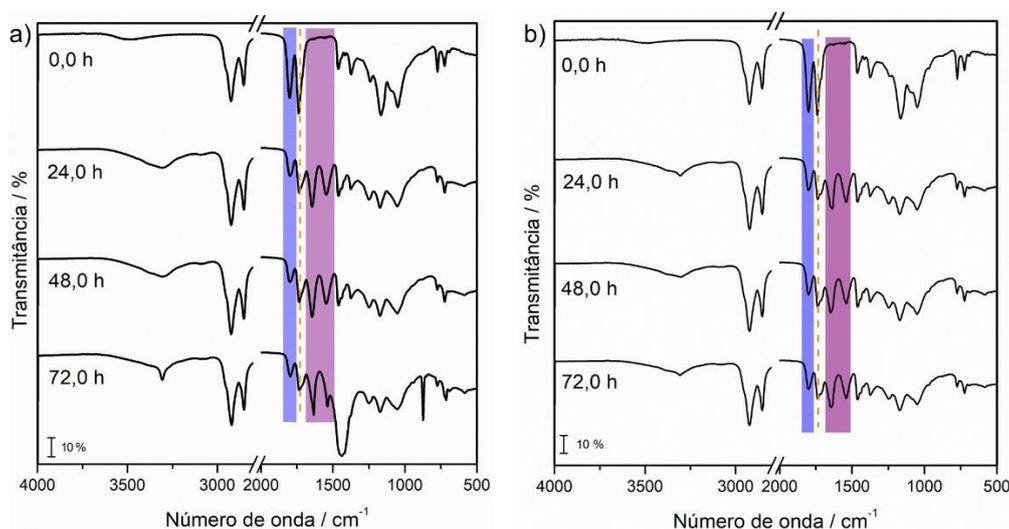


Figura 5. 6. Espectros de MIR em diferentes tempos para os polímeros (a) COMW-HDA e (b) COB-HDA.

Apesar da conversão dos carbonatos cíclicos não terem sido completas após 72 horas, os polímeros apresentaram-se como sólidos de cor marrom escura e com aspecto borrachoso em temperatura ambiente. As Figuras 5.7-a e 5.7-b apresentam respectivamente, a conversão do carbonato cíclico e da parte glicerídica (reação indesejável). Cada amina apresentou uma conversão diferente para os carbonatos. O

COMW-HDA e COMW-MBCA apresentaram conversões de 81%, enquanto o COB-HDA e COB-MBCA apresentaram uma conversão de 72%. O COMW-LIS e COB-LIS alcançaram conversões de 45%, entretanto, somente após 120 horas de reação. A mais baixa e lenta conversão pode ser justificada pela presença do ácido carboxílico na estrutura da LIS. O ácido carboxílico pode protonar a amina, para assim, formar o íon amônio e o carboxilato (forma zwitterion). Desta forma, o íon amônio não pode atacar o carbonato cíclico. O HDA e o MBCA atacaram eficientemente também o grupo glicerídico, mostrando conversões superiores a 50%. Por outro lado, a LIS é mais seletiva ao grupo carbonato, apresentando baixa conversão ao grupo glicerídico (COMW-LYS = 13% e COB-LYS = 25%).

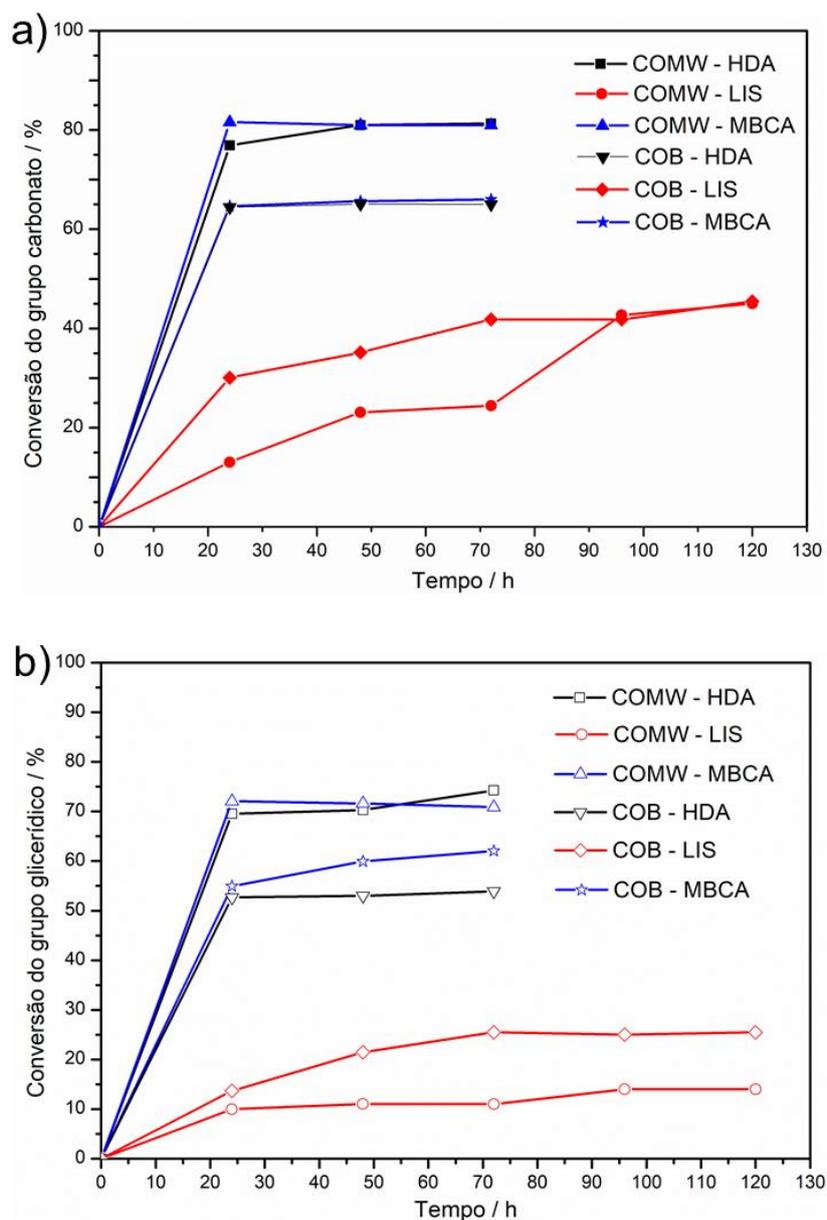


Figura 5. 7. (a) curvas de conversão dos carbonatos e (b) curva de conversão do grupo glicerídico.

CV-3.6 Propriedades térmicas, mecânicas, remoldagem (*self-healing*), densidade de inter cruzamento e teor de gel.

As curvas TG e DTG para o COMW-HDA (Figura 5.8-a) indicam que a amostra é termicamente estável até a temperatura de 203,6 °C e se decompõe em duas etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa (230,6-480,1 °C) aparenta ser uma etapa simples curva na TG, entretanto, pela sua DTG é possível observar múltiplas etapas de decomposição, indicando assim um processo complexo de degradação e é consecutiva e sobreposta. A respectiva etapa está relacionada à degradação da matriz polimérica e da cadeia de ácido graxo.^{33,34} A segunda etapa de perda de massa tem início na temperatura de 480,1 °C e termina em 634,2 °C, sendo associada a oxidação e degradação do material carbonizado previamente formado. Ademais, cada etapa de perda de massa está associada a picos exotérmicos na curva DTA. As curvas TG/DTG/DTA para o COB-HDA apresentam comportamento térmico similar, a amostra apresenta estabilidade térmica até 230,8 °C.

O polímero COMW-LIS apresenta uma estabilidade térmica até 204,0 °C como apresentado pelas curvas TG e DTG (Figura 5.8-a). A primeira etapa de perda de massa está relacionada a degradação da lisina residual e seu processo de descarboxilação,³⁵ justificando a baixa variação de massa (3,1%). A segunda etapa de perda de massa (261,6-474,9 °C) está associada com a degradação do inter cruzante e das cadeias de ácido graxo, enquanto a terceira etapa é referente a oxidação e degradação do material carbonizado. O polímero COB-LIS apresenta similar perfil térmico com uma estabilidade térmica até 204,3 °C. A curva TG para o COMW-MBCA (Figura 5.8-a) mostra que o polímero é termicamente estável até 248,7 °C e se decompõe e duas etapas de perda de massa, apesar da primeira perda ser complexa como mostrada pela curva DTG. A primeira perda tem início em 248,7 °C e termina em 505,3 °C sendo associada a degradação da estrutura polimérica, como observado nos outros polímeros. A segunda perda de massa (505,3-633,6 °C) também está relacionada a degradação da matéria carbonácea. Como esperado o polímero COB-MBCA apresenta perfil térmico similar com mesma estabilidade térmica. A Tabela 5.3 apresenta todas as informações térmicas para cada polímero. Todos os polímeros apresentam estabilidade térmica superior a 200,0 °C, confirmando uma boa estabilidade térmica. A maior estabilidade térmica foi alcançada usando-se MBCA.

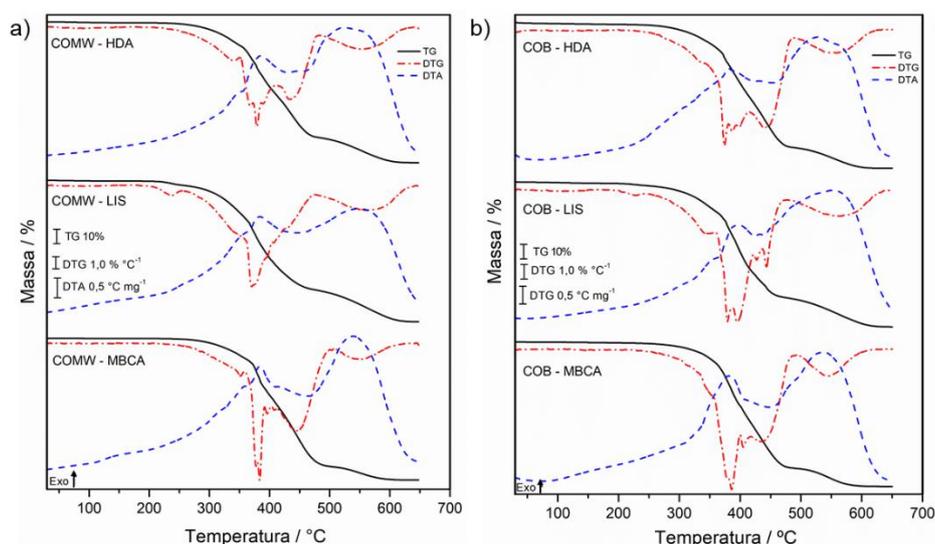


Figura 5. 8. Curvas TG/DTG-DTA dos (a) polímeros de COMW e (b) polímeros de COB

Tabela 5. 3 Perdas de massa ($\Delta m/\%$), intervalos de ($\theta/^\circ\text{C}$), e temperatura de pico ($T_P/^\circ\text{C}$) para cada polímero.

Polímeros			1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa
COMW	HDA	$\theta/^\circ\text{C}$	230,6-480,1	480,1-634,2	-
		$\Delta m/\%$	79,5	20,5	-
		$T_P/^\circ\text{C}$	385,0 \uparrow	523,3 \uparrow	-
	LIS	$\theta/^\circ\text{C}$	204,0-261,6	261,6-474,9	474,9-639,6
		$\Delta m/\%$	3,1	72,4	24,5
		$T_P/^\circ\text{C}$	-	384,1 \uparrow	547,7 \uparrow
	MBCA	$\theta/^\circ\text{C}$	248,7-505,3	505,3-633,6	-
		$\Delta m/\%$	88,9	11,1	-
		$T_P/^\circ\text{C}$	382,4 \uparrow	539,0 \uparrow	-
COB	HDA	$\theta/^\circ\text{C}$	230,8-488,6	488,6-643,0	-
		$\Delta m/\%$	84,5	15,5	-
		$T_P/^\circ\text{C}$	381,6 \uparrow	527,7 \uparrow	-
	LIS	$\theta/^\circ\text{C}$	204,3-262,6	262,6-475,5	475,5-661,9
		$\Delta m/\%$	2,1	76,5	21,4
		$T_P/^\circ\text{C}$	-	397,2 \uparrow	551,6 \uparrow
	MBCA	$\theta/^\circ\text{C}$	248,7-490,5	490,5-619,8	-
		$\Delta m/\%$	85,9	14,1	-
		$T_P/^\circ\text{C}$	381,6 \uparrow	537,5 \uparrow	-

\uparrow =pico exotérmico

As curvas DSC para cada polímero são apresentadas nas Figuras 5.9-a e 5.9-b. Cada curva DSC apresenta dois eventos térmicos, sendo o primeiro atribuído a uma transição vítrea (T_g). Em temperaturas inferiores a T_g os polímeros estão em seus estados vítreos, apresentando maior dureza e fragilidade.³⁶ Acima da T_g os polímeros estão em seu estado borrachoso, exibindo maior maleabilidade e menor dureza.

O segundo evento térmico está relacionado a temperatura de transição de congelamento topológico (T_v). Acima da T_v os polímeros apresentam ainda maior maleabilidade e podem fazer trocas de ligações química rapidamente, desta forma, o material modifica-se de um sólido viscoelástico para um líquido viscoelástico. Tal propriedade é muito comum em vitrímeros, que são polímeros intercrossados (termorrígidos) que podem ser remoldados ou ressoldados como termoplásticos (propriedade de *self-healing*).^{36,37} Ambos os eventos são reversíveis, como pode ser confirmado pelo segundo ciclo de aquecimento (Figuras E1.36 até E1.41). As temperaturas de T_g e T_v obtidas nas curvas DSC para cada polímero podem ser encontradas na Tabela 5.4.

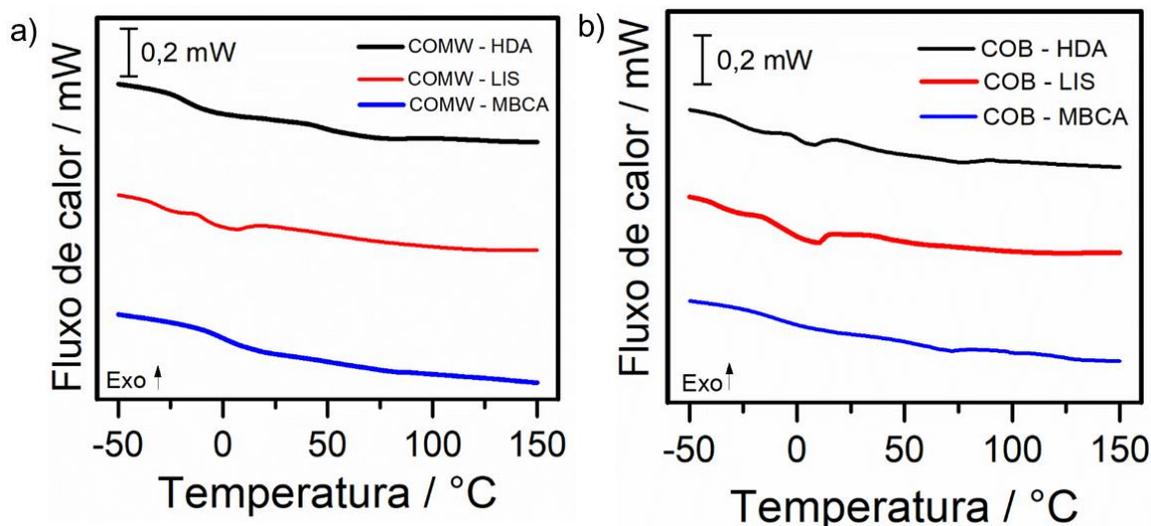


Figura 5. 9. Curvas DSC para os polímeros de (a) COMW e (b) COB.

O DMA foi utilizado para confirmar a T_g de cada polímero. As curvas DMA são apresentadas na Figura 5.10 para as amostras COMW-HDA, COMW-LYS, COB-HDA, e COB-LYS, exibindo os módulos de armazenamento (E') e os valores de $\text{Tan-}\delta$. A temperatura de pico da $\text{Tan-}\delta$ representa a temperatura T_g , estas estão próximas as temperaturas encontradas nas curvas DSC. As curvas DMA para os polímeros COMW-MBCA e COB-MBCA não são exibidas, pois apresentaram uma alta propriedade vítrea,

desta forma, em temperaturas inferiores a T_g as amostras tornaram-se materiais extremamente rígidos e frágeis. As respectivas amostras apresentaram fraturas na temperatura de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Os eventos de T_v não foram observados nas curvas DMA devido as suas baixas intensidades quando comparadas a T_g . As temperaturas de $\text{Tan-}\delta$ são mostradas na Tabela 5.4.

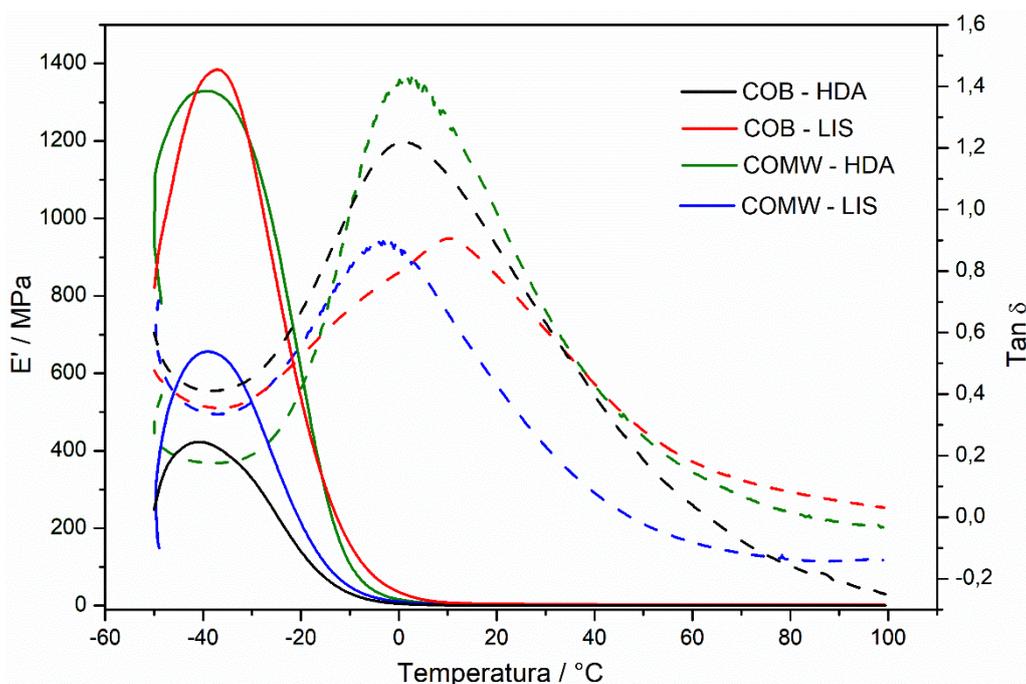


Figura 5. 10. Curvas de DMA de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ para os polímeros de óleos carbonatados

As curvas de tensão-deformação podem ser encontradas na Figura 5.11. Os polímeros que tem o HDA como inter cruzante atingiram uma alta deformação de 61,3% (COMW-HDA) e 44,6% (COB-HDA). A propriedade de deformação (elasticidade) antes da ruptura pode estar associada a linearidade do HDA (com seis carbonos), o que facilita a movimentação (rotação) das ligações.³⁸ Os polímeros COMW-HDA e COB-HDA atingiram bons valores de tensão de ruptura com 1,6 MPa e 1,5 Mpa, respectivamente.

Os polímeros com MBCA como inter cruzante apresentaram similar tensão aos HDA, porém com menores deformação, o que pode ser justificado pelos dos anéis de seis membros presentes em sua estrutura, o que impossibilita as rotações das ligações.

Os polímeros com LIS apresentaram uma menor propriedade de deformação com mesmos valores de tensão, indicando assim, que os polímeros são mais rígidos e frágeis quando tencionados. Apesar da LIS apresentar uma estrutura carbônica linear com 5 carbonos, existe uma função de ácido carboxílico em sua estrutura, o que permite a

formação de ligações de hidrogênio com as aminas e outros ácidos, mesmo nas formas de zwitterion. As propriedades mecânicas para cada polímero podem ser observadas na Tabela 5.4.

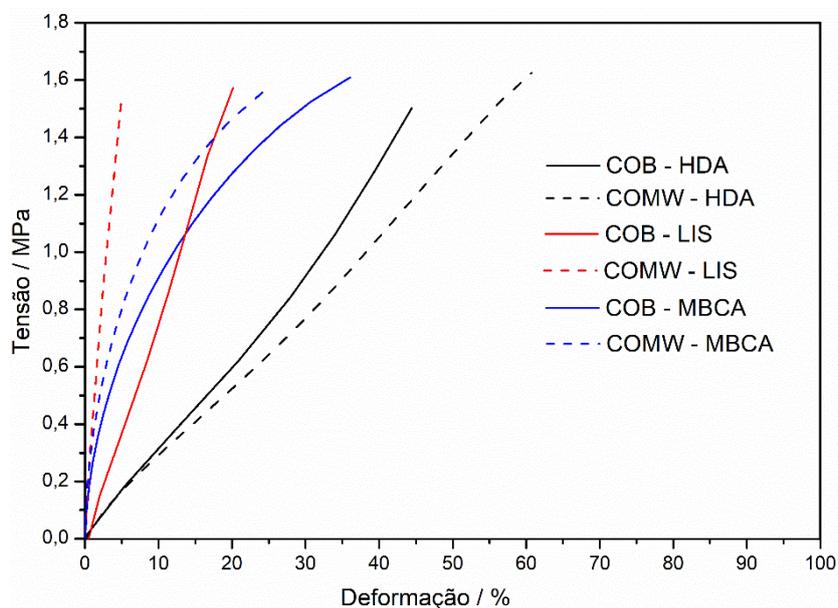


Figura 5. 11. Curvas de Tensão-Deformação para todos os polímeros carbonatados.

Tabela 5. 4 Eventos térmicos do DSC e DMA, propriedades mecânicas, teor de gel e densidade de inter cruzamento e teor de gel.

	COMW			COB		
	HDA	LIS	MBCA	HDA	LIS	MBCA
T_g – DSC (°C)	-11,5	9,4	-0,8	0,3	12,2	-0,8
T_v – DSC (°C)	46,6	46,9	50,8	60,4	52,5	62,7
Tan- δ (°C)	1,7	-3,5	-	0,8	10,2	-
Tensão (MPa)	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6
Deformação (%)	61,3	5,0	24,3	44,6	20,3	36,4
Teor de Gel (%)	62,1	65,2	47,7	45,3	52,9	38,4
Densidade de inter cruzamento (mol m ⁻³)	91,8	159,1	-	24,3	148,7	-

O desenvolvimento e pesquisa de novos vitrímeros está em alta nos dias atuais, visando assim materiais que podem se autocurar (*self-healing*) sob temperatura e pressão.

³⁹⁻⁴² Entretanto, a maioria desses materiais poliméricos necessitam de temperaturas superiores a 130 °C e altas pressões (10 MPa), e com excessivo tempo (>2 horas). Para os polímeros aqui apresentados, o reprocessamento e cura foi executada utilizando LED com emissão de luz vermelha (660 nm) em um molde de Teflon®. Os polímeros absorvem a luz vermelha, assim, produzindo calor e aumentando suas temperaturas. A Figura 5.12-a apresenta o polímero COMW-LIS como uma peça retangular, sendo esta cortada e adicionada em um molde circular. Por conseguinte, o polímero foi deixado sob luz vermelha por 2 minutos até atingir uma temperatura de 122,0 °C. Transcorrido o tempo, a luz foi desligada e o polímero foi pressionado manualmente com uma peça de alumínio. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o polímero foi removido totalmente remodelado em formato circular. O presente método é mais fácil, rápido e simples que outros métodos reportados na literatura.^{29-31,39,40}

A temperatura alcançada em apenas dois minutos sob luz vermelha é suficiente para superar a T_v do polímero. Portanto, a troca de ligações química pode ser atingida por uma transcarbomilação, uma reação ente os grupos álcoois ligados a estrutura do polímero e os grupos uretanos (Figura 12-b).^{41,42}

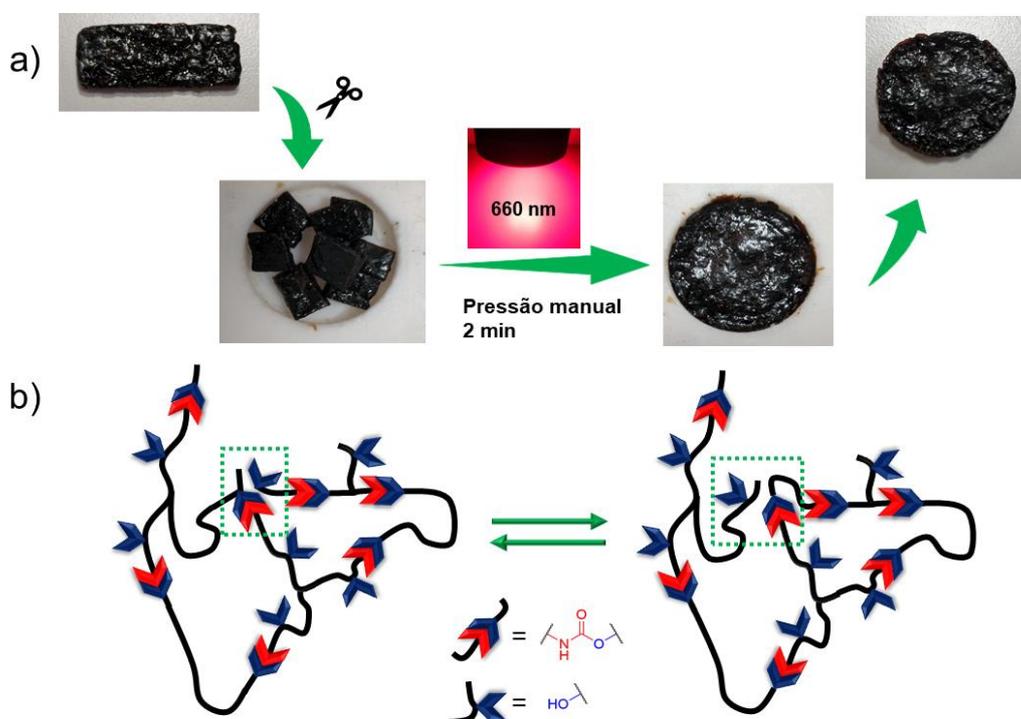


Figura 5. 12. (a) Reprocessamento do polímero COMW-LIS e (b) esquema de troca de ligações por transcarbomilação.

O teor de gel (Figura 5.13) é um parâmetro que nos fornece informações sobre a cura e o entrecruzamento dos polímeros. Nenhum dos polímeros com óleos carbonatados

atingiu um teor de gel de 100%, o que indicaria uma cura completa e totalmente inter cruzada.²⁹⁻³¹ O fato de não se atingir um teor de 100% pode estar associado a reação paralela com os grupos glicérico, liberando glicerol e prejudicando o processo de inter cruzamento. Tal resultado é coerente com aqueles discutidos no tópico de MIR e conversão. Os polímeros de COMW apresentaram um maior teor de gel que o polímeros de COB, provavelmente devido a presença de quatro grupos carbonatos em suas estruturas, favorecendo o inter cruzamento.

A densidade de inter cruzamento (Figura 5.13) também proporciona informações do nível de inter cruzamento dos polímeros. Tal informação é obtida pelas curvas DMA. Os resultados estão em acordo com os resultados de MIR. Os melhores resultados foram apresentados pelos polímeros com LIS como inter cruzante, o que forneceu menores quantidade de reações paralelas com o grupo glicérico. A densidade de inter cruzamento para o COMW-MBCA e COB-MBCA não foram adquiridos pois os experimentos de DMA não foram executados. As informações de teor de gel e densidade de inter cruzamento são encontradas na Tabela 5.4.

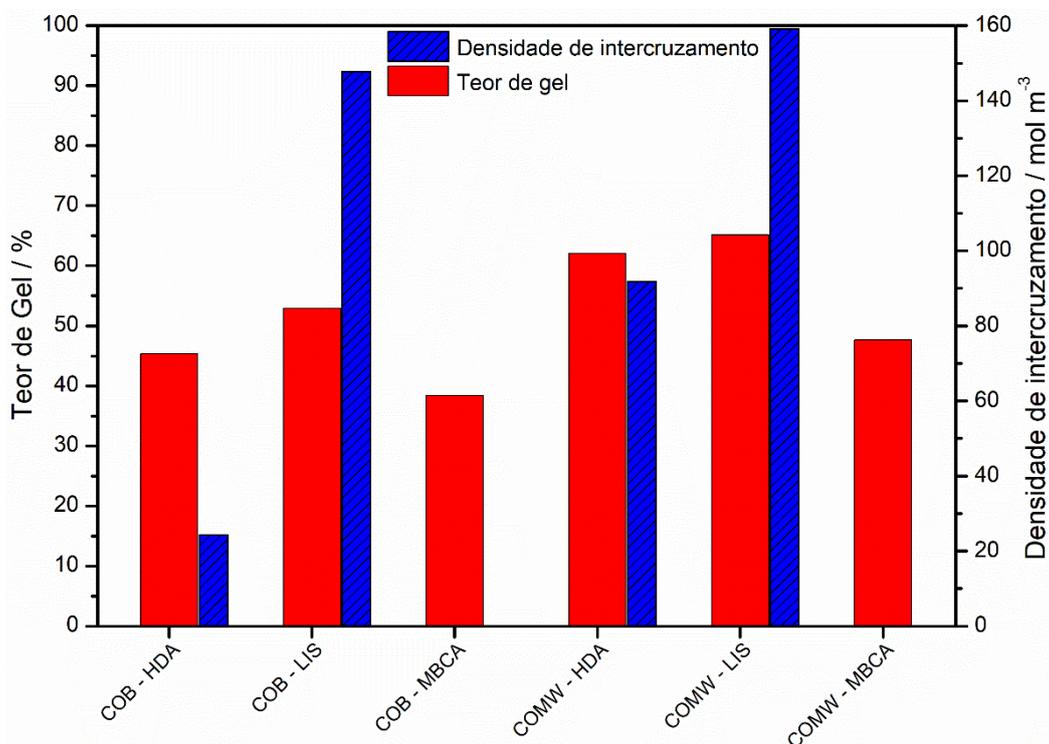


Figura 5. 13. Resultados do teor de gel e densidade de inter cruzamentos dos polímeros de óleos carbonatados.

CV-4. CONCLUSÃO

As reações de carbonatação para o EOB e EOMW foram executadas, atingindo 100% de conversão de epóxidos para carbonatos cíclicos de cinco membros. O processo ocorreu utilizando TBABr como co-catalisador e um complexo salen de alumínio (AlSC) como catalisador. A triagem mostrou o melhor método sintético, os parâmetros para tanto são T=100 °C, P=10 bar, tempo=24 horas, TBABr = 5,0 mol% e AlSC = 1,25 mol%.

Ademais, o método utilizado mostrou-se superior quando comparado com outros métodos na literatura, que utilizam temperaturas entre 120-140 °C, altas pressões entre 130-140 bar e alguns com maiores tempos (40-70 horas). Desta forma, o AlSC é um excelente catalisador para ativação de epóxidos para a reação de carbonatação.

Os espectros de MIR e ¹H-RMN foram fundamentais para provar a conversão de cada experimento, mostrando os grupos funcionais, modificações estruturais, bem como conversões. O espectro de Massa-ESI mostrou que a estrutura do COB pode ter 1, 2, 3 ou 4 carbonatos cíclicos.

Todos os polímeros apresentaram intercruzamento, apesar da ocorrência de reações paralelas com o grupo glicerídico como confirmadas pelos espectros de MIR. O intercruzante LIS apresentou uma maior seletividade para os grupos carbonatos, desta forma, fornecendo uma estrutura mais intercruzada como confirmado pelo teor de gel e densidade de intercruzamento (DMA). Todos os polímeros apresentaram boas estabilidades térmicas, suportando temperaturas superiores a 200,0 °C antes de ocorrer o processo de degradação. As curvas DSC indicaram dois eventos térmicos para cada polímero, sendo associados a transição vítrea (T_g) e a temperatura de transição de congelamento topológico (T_v), o último evento permite a troca de ligações químicas e como consequência o reprocessamento do polímero. O processo de autocura pode ser alcançado por uma maneira rápida e fácil utilizando luz vermelha (660 nm). Tal método poderá ser testado para outros vitrímeros.

CV-5. REFERÊNCIAS

1. NORTH, M. Across the Board: Michael North on Carbon Dioxide Biorefinery. *Chemsuschem*. v. 12, p. 1763-1765, 2019.
2. NORTH, M. *What is CO2? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry*. In: *CARBON Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle*. Elsevier, 2015. cap. 1, p. 3.

3. NASCIMENTO, J. A.C. et al. Synthesis of solketal fuel additive from acetone and glycerol using CO₂ as switchable catalyst. *Frontiers in Energy Research*. v. 7, p. 58, 2019.
4. MARCINIAK, A.A. et al. Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂: Role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent. *Journal of Catalysis*. v. 371, p. 88-95, 2019.
5. LAMB, K. et al. Valorization of carbon dioxide into oxazolidinones by reaction with aziridines. *Current Green Chemistry*. v. 6, p. 32-43, 2019.
6. NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chemistry*. v. 12, p. 1514-1539, 2010.
7. COMEFORD, J. W. et al. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry*. v. 17, p. 1966-1987, 2015.
8. WU, X. et al. Metal- and Halide-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *ACS Catalysis*. v. 9, p. 1895-1906, 2019.
9. KAMPHUIS, A. J.; PICCHIONI, F.; PESCARMONA, P. P. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chemistry*. v. 21, p. 406448, 2019.
10. REITHOFER, M. R.; SUM, Y. N.; ZHANG, Y. Synthesis of cyclic carbonates with carbon dioxide and cesium carbonate. *Green Chemistry*. v. 15, p. 2086-2090, 2013.
11. TIAN, D. et al. Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides Coupling Reactions Efficiently Catalyzed by Robust, Recyclable One-Component Aluminum-Salen Complexes. *ACS Catalysis*. v. 2, p. 2029-2035, 2012.
12. CLEGG, W. et al. Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Bimetallic Aluminium-Salen Complexes. *Chemical European Journal*. v. 16, p. 6828-6843, 2010.
13. FIORANI, G.; GUO W.; KLEIJ A. E. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: The Advent of Organocatalysis. *Green Chemistry*. v. 17, p. 1375-1389, 2015.
14. CAMPISCIANO, V. et al. Reconsidering TOF calculation in the transformation of epoxides and CO₂ into cyclic carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*. v. 38, p. 132-140, 2020.
15. CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G. Química verde: fundamentos e aplicações. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012.
16. ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*. v. 35, p. 686-694, 2002.

17. ANASTAS, P. T.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*. v. 39, p. 301-312, 2010.
18. CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*. V. 77, p. 287-297, 2003
19. MAZO, P.; RIOS, L. Carbonation of Epoxidized Soybean Oil Improved by the Addition of Water. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 90, p. 725-730, 2013.
20. LEE, A., DENG, Y. Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions. *European Polymer Journal*. v. 63, p. 67-73, 2015.
21. TAMAMI, B; SOHN, S; WILKES, G.L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Non-isocyanate Polyurethane Networks. *Journal of Applied Polymer Science*. v.92, p.883-891, 2004.
22. PARZUCHOWSKI, P. et al. Epoxy Resin Modified with Soybean Oil Containing Cyclic Carbonate Groups. *Journal of Applied Polymer Science*. v.102, p.2904-2914, 2006.
23. BÄHR, M.; MÜLHAUPT, R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*. v. 14, p. 483-489, 2012.
24. ZHANG, L. et al. Synthesis of carbonated cotton seed oil and its application as lubricating base oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 91, p. 143-150, 2014.
25. DOLL, K.; ERHAN, S. The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chemistry*. v. 7, p. 849-854, 2005.
26. POUSSARD, L. et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules*. v.49, p.2162-2171, 2016.
27. CLARK, H. et al. Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol. *European Journal of Organic Chemistry*. v.31, p.4265-4271, 2018.
28. LIANG, N. et al. Colorless Copolyimide Films Exhibiting Large Stokes-Shifted Photoluminescence Applicable for Spectral Conversion. *ACS Applied Polymer Material*. v.3, p. 3911-3921, 2021.
29. LIU, G. et al. Synthesis and properties of non-isocyanate polyurethane coatings derived from cyclic carbonate-functionalized polysiloxanes. *Progress in Organic Coating*. v.112, p. 169-175, 2017.

30. LIU, X. et al. Fully Bio-Based Polyhydroxyurethanes with a Dynamic Network from a Terpene Derivative and Cyclic Carbonate Functional Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.9, p.4175–4184, 2021.
31. DONG, J. et al. Bio-based healable non-isocyanate polyurethanes driven by the cooperation of disulfide and hydrogen bonds. *Polymer Chemistry*. v.11, p.7524-7532, 2020.
32. YANG, X. et al. Song, Recyclable non-isocyanate polyurethanes containing a dynamic covalent network derived from epoxy soybean oil and CO₂. *Material Chemistry Frontier*. v.5, p.6160-6170, 2021.
33. ALARCON, R.T. et al. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. *Journal of the Polymer Environment*. V.28, p.1265-1278, 2020.
34. GAGLIERI, C. et al. Green and Efficient Modification of Grape Seed Oil to Synthesize Renewable Monomers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V.32 p. 2120-2131, 2021.
35. MARTINS, T.S. et al. Synthesis, characterization, spectroscopy and thermal analysis of rare earth picrate complexes with *L*-lysine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.82, p.77-82, 2005.
36. ZHENG, J. et al. Vitrimers: Current research trends and their emerging applications, *Materialtoday*. V.51, p.586-625, 2021.
37. HAJIALI, F. TAJBAKHSI, S. MARIC, M. Thermally reprocessable bio-based polymethacrylate vitrimers and nanocomposites. *Polymer*. V.212, p.123126, 2021.
38. DING, C. et al. New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chemistry*. v.17, p. 4000-4008, 2015.
39. CHEN, X. et al. Reprocessable polyhydroxyurethane networks exhibiting full property recovery and concurrent associative and dissociative dynamic chemistry via transcarbamoylation and reversible cyclic carbonate aminolysis. *Polymer Chemistry*. v.8 p. 6349-6355, 2017.
40. HU, S. CHEN, X. TORKELESON, J.M. Biobased Reprocessable Polyhydroxyurethane Networks: Full Recovery of Crosslink Density with Three Concurrent Dynamic Chemistries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.7, p.10025-10034, 2019.
41. LUCHERELLI, M.A. DUVAL, A. AVEROUS, L. Biobased vitrimers: Towards sustainable and adaptable performing polymer materials. *Progress in Polymer Science*. v.127, p.101515, 2022.

42. VAN ZEE, N.J. NICOLAY, R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. *Progress in Polymer Science*. v.104, p.101233, 2020.

CAPÍTULO VI – SÍNTESE DO TRIACILGLICEROL ACRILADO DE MACAÚBA E SEU USO COMO MONÔMERO FOTOPOLIMERIZÁVEL

CVI-1. INTRODUÇÃO

Os grupos acrílicos e metacrílicos são os mais utilizados nos processos de fotopolimerização. Desta forma, modificações químicas em compostos renováveis visam a incorporação desses grupos em suas estruturas.

Para a incorporação do grupo metacrílico em óleos vegetais, três rotas são possíveis. A primeira visa a epoxidação dos alcenos na estrutura do triacilglicerol com posterior reação dos anéis oxirano com o ácido acrílico ou metacrílico na presença de catalisadores como trifetilfosfina e de hidroquinona que não permite que o ácido acrílico de autopolimerize no aquecimento, formando-se um triacilglicerol com funções metacrílicas ou acrílicas e com funções álcool (Figura 6.1).¹

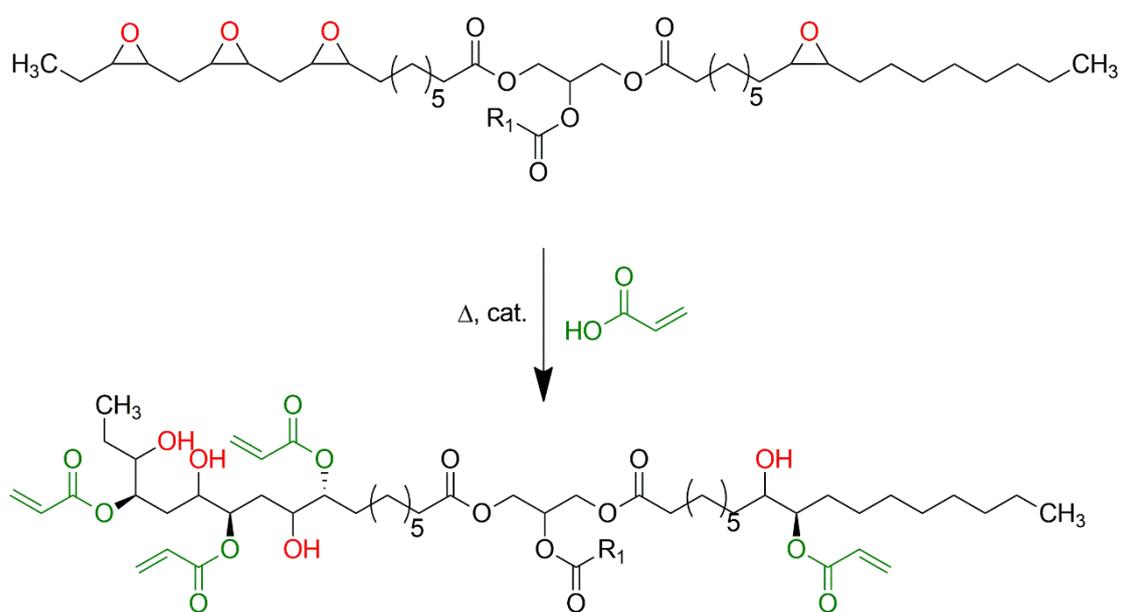


Figura 6. 1. Reação de acrilação de triacilglicerol epoxidados

Outro método é maleinizar o triacilglicerol e o reagir com 2-hidrometilmetacrilato (HEMA) por esterificação a temperatura ambiente e utilizando ácido sulfúrico como catalisador; após a purificação o monômero pode ser utilizado em processos de fotopolimerização (Figura 6.2).²

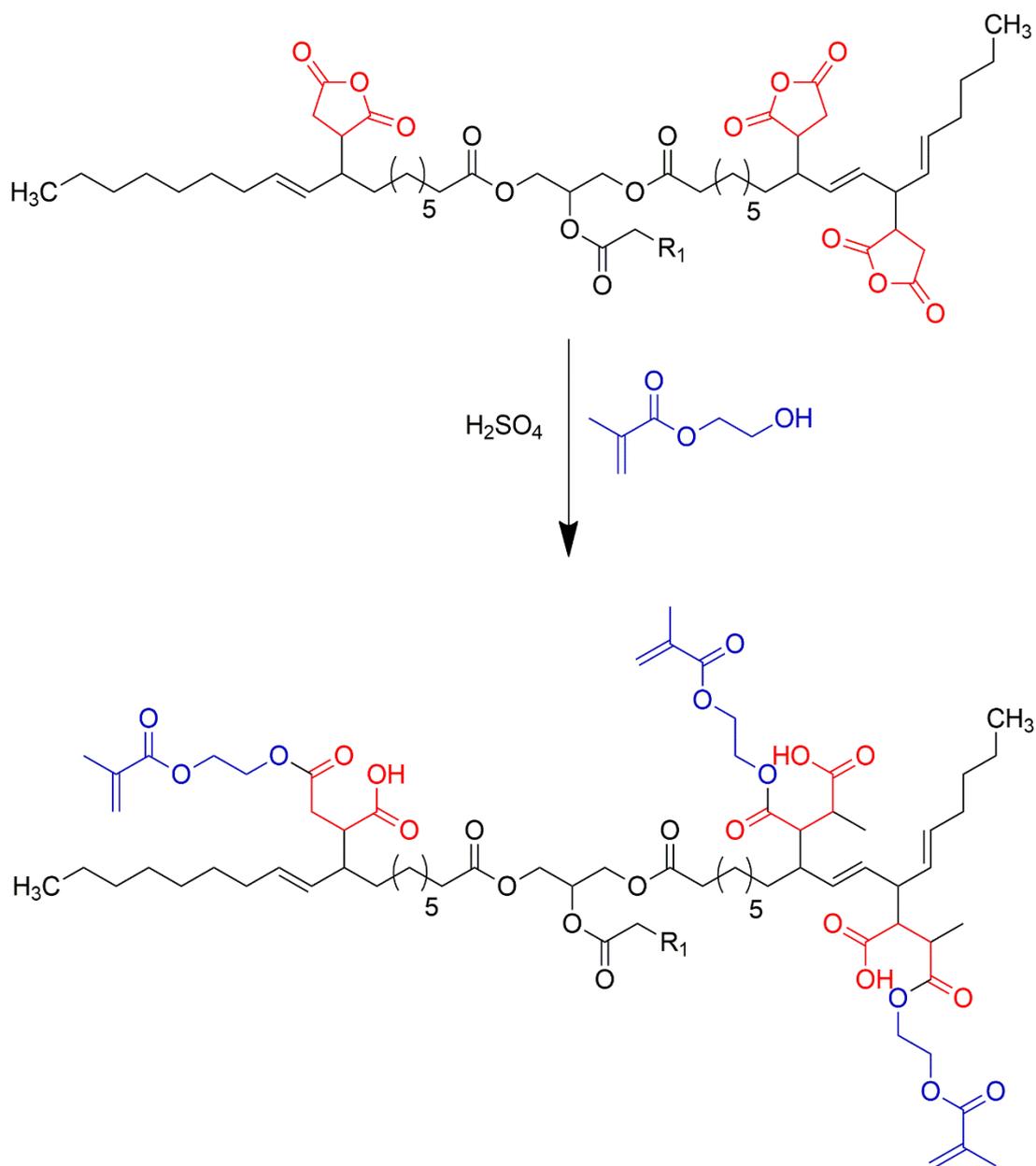


Figura 6. 2. Reação de triacilglicerol maleinizado com HEMA

Por fim, o triacilglicerol pode ter o ácido acrílico ou metacrílico incorporado em sua estrutura sem previa modificação (epoxidação ou maleinização) somente utilizando ácidos de Lewis como catalisador (Figura 6.3); neste caso o melhor catalisador é o eterato de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$).³⁻⁵

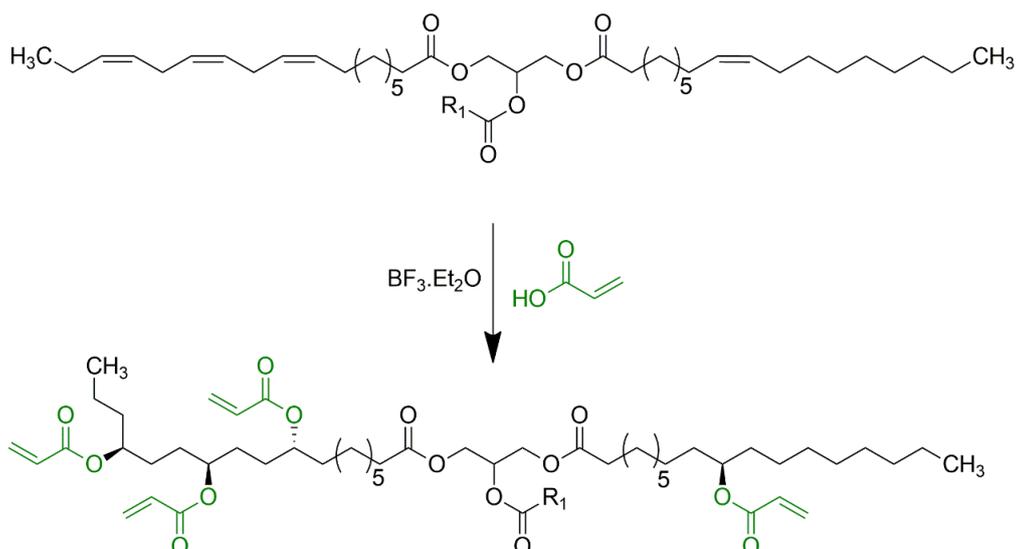


Figura 6. 3. Reação de acrilação utilizando eterato de trifluoreto de boro como catalisador.

Em 2017, Li e colaboradores sintetizaram um monômero fotopolimerizável a partir de óleo de soja epoxidado com um éster de ácido itacônico (itaconato de monometila) na presença de hidroquinona ou trifenilfosfina como catalisadores (Figura 6.4).⁶ Apesar do monômero ser mais renovável que os outros utilizando ácido acrílico, este teve uma conversão inferior.⁶ Outros monômeros derivados de óleo de soja epoxidado e diferentes ésteres itacônicos foram reportados por Arnaud e colaboradores; estes reportaram possíveis monômeros que podem substituir os derivados de ácido acrílico.⁷

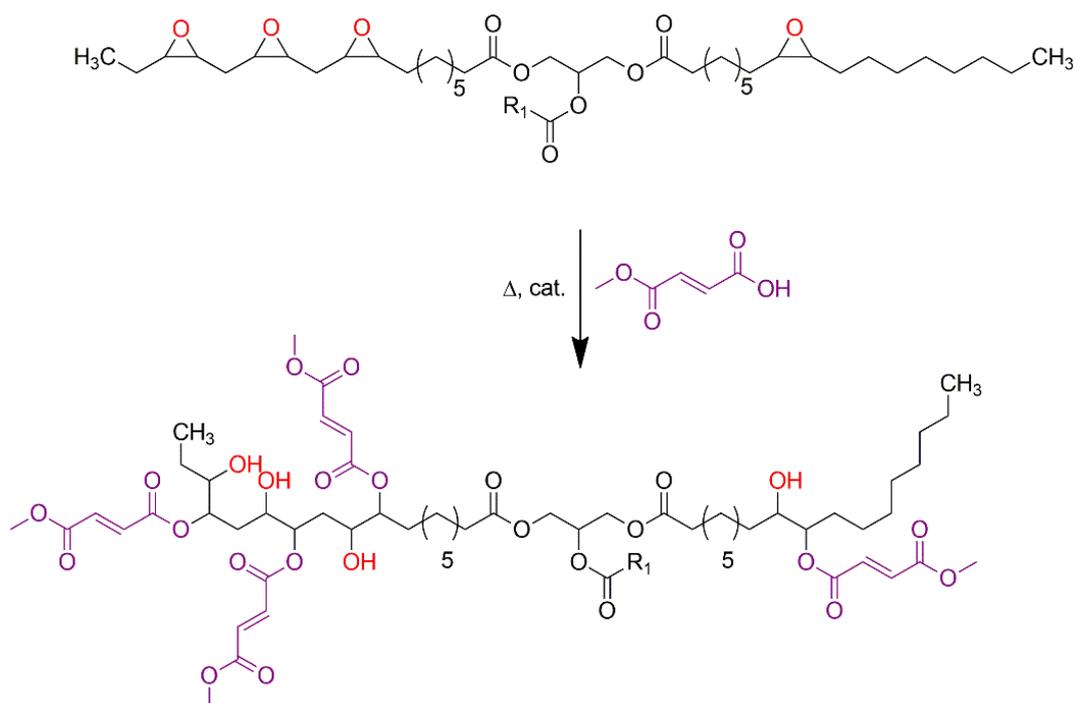


Figura 6. 4. Itaconização do triacilglicerol epoxidado.

Outros monômeros fotopolimerizáveis foram sintetizados utilizando ácido itacônico e glicedilmetacrilato, estes mostraram-se promissores substitutos dos monômeros convencionais quando utilizados em impressoras 3D com sistema DLP.⁸ Monômeros fotopolimerizáveis com ácido itacônico podem ser obtidos por reações de esterificação com glicerol e HEMA.⁹

Não somente monômeros derivados de óleos vegetais e polióis podem ser acrilados. O limoneno (óleo essencial extraído da casca de limão e laranja) pode ser epoxidado e por conseguinte acrilado (Figura 6.5-a). Os polímeros formados por esses monômeros mostraram boa transparência com coloração levemente amarelada e estes monômeros podem ser bons substitutos para o Bis-GMA.¹⁰ Formulações para impressora 3D utilizando ácido abiético acrilatado (ABA, Figura 6.-b) e acrilato de celulose (AC) foram reportados no ano de 2020. Nesta formulação também continha hexametileno diisocianato (HDI). O processo de polimerização foi feito em duas etapas, sendo a primeira a de fotopolimerização e a segunda por aquecimento. A etapa de aquecimento consistia em reagir o HDI com as hidroxilas remanescentes na estrutura do ABA e do AC, desta forma, obtendo-se um polímero mais inter cruzado. Após a segunda etapa o polímero apresentou uma maior resistência mecânica e propriedades fluorescentes.¹¹

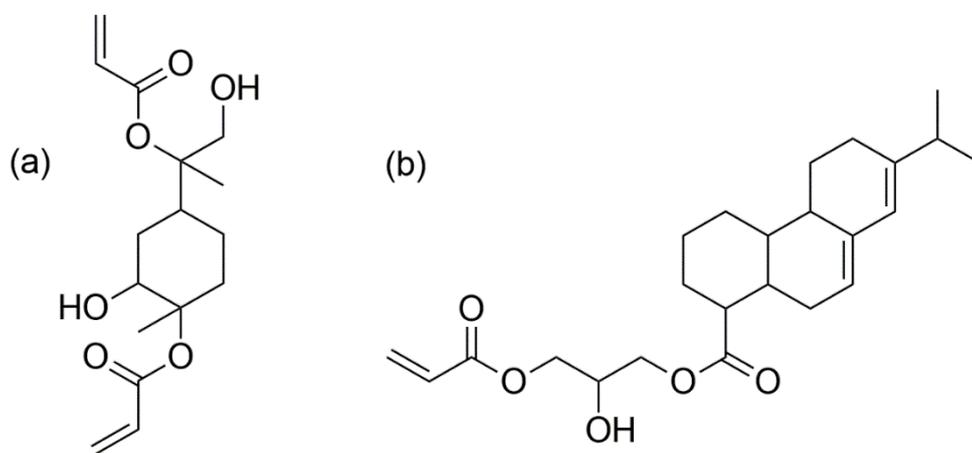


Figura 6. 5. Monômeros fotopolimerizáveis a base de (a) limoneno e (b) ácido abiético

Para tanto todos os processos necessitam de fotoiniciadores para que ocorra a polimerização e o processo de criação de novas estruturas moleculares para serem usadas em impressoras 3D.

CVI-2. MATERIAL E MÉTODOS

CVI-2.1. Síntese do óleo acrilado de macaúba (AOMW) e dos polímeros

Primeiramente, o EOMW (14,0142g) foi adicionado em um balão de fundo redondo juntamente com 9,7112 g de ácido acrílico, 0,8100 de imidazol (catalisador) e 0,0420g de hidroquinona (inibidor). A reação foi deixada sob agitação e refluxo por 5 horas a 80 °C. Transcorrido o tempo, 30 mL de éter dietílico foram adicionadas na mistura. Esta então, foi transferida para um funil de separação, formando-se duas fases. A fase orgânica foi lavada com uma solução de carbonato de sódio (0,1 mol L⁻¹) até neutralização (pH=7,0). A fase orgânica foi então transferida para um erlenmeyer e secada com sulfato de magnésio, e por conseguinte filtrada. O solvente foi então retirado sob vácuo em um rota-evaporador a 30 °C; resultando no produto final (12,4788 g), um líquido viscoso de cor laranja (AOMW; Figura 6.6). O AOMW foi armazenado na geladeira.



Figura 6. 6. Imagem do AOMW

Para o cálculo de conversão de grupos epóxidos para acrilado foi utilizada a titulação descrita no **Capítulo IV**. A conversão foi de 66,6% (0,115±0,003 mol de epóxido).

Para a fotopolimerização foram utilizadas duas fontes de luz. Luz ultravioleta utilizando uma lâmpada UV (370 nm) modelo PR160 da Kessil e luz azul utilizando um aparelho de LED (430-490 nm) modelo D-2000 da DCM. Os fotoiniciadores (FI) selecionados foram canforquinona (CQ), ácido abiético (AAB), curcumina (CUR), riboflavina (RIB); e o coiniador utilizado foi a etil-*p*-dimetilaminobenzoato (EDB).

Em diferentes frascos de polipropileno foram adicionados aproximadamente 1,0 g de AOMW juntamente com 0,5% em massa de um FI e EDB. Em dois outros frascos foram adicionados a mesma massa de AOMW, entretanto em um não foi adicionado qualquer fotoiniciador ou coiniçador e no outro adicionou-se apenas EDB (0,5%), estas amostras foram feitas para se estudar a auto-fotopolimerização do AOMW. A polimerização ocorreu em um molde de teflon® por 300 segundos.

CVI-2.2. Caracterização

CVI-2.3.1. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo I**.

CVI-2.3.2. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

Os espectros de ¹H-RMN foi obtido seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo II**.

CVI-2.3.3. Grau de Polimerização

O grau de polimerização foi executado *in situ* no equipamento de MIR como descrito no **Capítulo III**. Entretanto foram coletados espectros a cada 10 segundos, perfazendo um total de 300 segundos (31 espectros). Para o cálculo de conversão foram utilizadas as áreas das bandas 1618 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹. Para o cálculo de razão de polimerização (*rate of polymerization*), seguiu-se a literatura.¹²

CVI-2.3.4. Espectroscopia de absorção na região da luz Ultravioleta e Visível (UV-VIS) em solução e estado sólido

Os Espectros de UV-Vis foram obtidas seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo I** para as soluções de fotoiniciadores (0,5 mg mL⁻¹ em acetato de etila).

Para o estudo de fotólise do AMWO, primeiramente, o composto foi solubilizado em acetato de etila (0,5 mg mL⁻¹). A solução foi adicionada em uma cubeta de quartzo e seu espectro de UV-Vis foi então coletado e nomeado como tempo zero (t=0). Após o primeiro espectro, a luz UV foi incidida sobre a solução em diferentes tempos. Para cada tempo foi então coletado um espectro.

Para o espectro de UV-Vis no estado sólido, a amostra selecionada foi o polímero sintetizado com luz UV de AOMW sem FI ou EDB. Os parâmetros utilizados seguiram os descritos no **Capítulo II**

CVI-2.3.5. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas TG-DTA e DSC foram obtidas seguindo os parâmetros estabelecidos no **Capítulo I**. Entretanto, somente 2 amostras foram analisadas, sendo o polímero com maior conversão utilizando luz UV (CQ como fotoiniciador) e o polímero com a segunda maior conversão (somente coiniador – EDB).

As análises de DMA foram executadas em um equipamento da TA instruments, modelo Q800 Analyzer. Ambos os polímeros com a melhor conversão na luz UV foram analisados e cortados em corpos de prova de 20 mm (comprimento) × 5 mm (largura) × 1 mm (espessura) e analisados entre -50 °C até 40 °C em uma razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e com uma frequência de 1 Hz.

CVI-3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CVI-3.1. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio

Os espectros de MIR para as amostras EOMW e AOMW são mostradas na Figura 6.7. As principais modificações entre as amostras serão discutidas. Após a reação de acrilção observa-se o aparecimento de duas bandas em 1618 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹ referentes ao estiramento C=C presentes na parte acrílica incorporada (marcada em azul). Duas bandas são observáveis, pois, a parte acrílica é um grupo que contém uma carbonila α,β -insaturada; desta forma, a dupla ligação vinílica pode entrar em ressonância com a carbonila. A banda marcada em vermelho é referente ao estiramento C-H vinílico (C=C-H) do grupo acrílico incorporado e encontra-se em 2978 cm⁻¹.¹³ Por fim, duas bandas são observadas em 1116 cm⁻¹ e 1182 cm⁻¹ (marcado em laranja), sendo associadas ao estiramento de ésteres α,β -insaturados [C=C-C(=O)-O-C].¹⁴

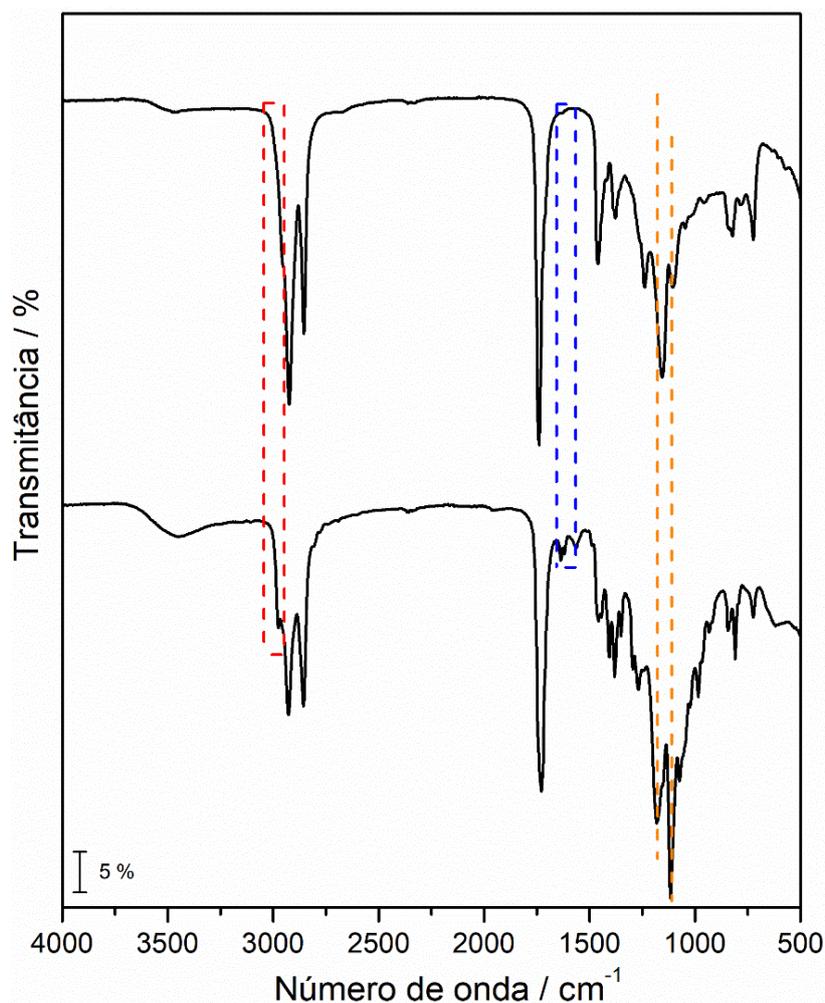


Figura 6. 7. Espectros de MIR: (a) EOMW e (b) AOMW

CVI-3.2. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)

A Figura 6.8 exibe o espectro de ^1H -RMN do AOMW, onde observa-se três sinais em 2,70; 2,90 e 2,99 ppm que são relacionados aos hidrogênios ligados aos carbonos dos anéis epóxidos (marcado em azul).¹³ Estes sinais indicam que existem anéis epóxidos residuais, mostrando assim uma conversão de 68,4%. Tal fato, está de acordo com o resultado de titulação que indicou uma incorporação de 66,6% de grupos acrilados. Os hidrogênios vinílicos do grupo acrílico (incorporados na estrutura do triacilglicerol) aparecem como três multipletos em 5,83; 6,13 e 6,40 ppm (marcado em vermelho).¹³

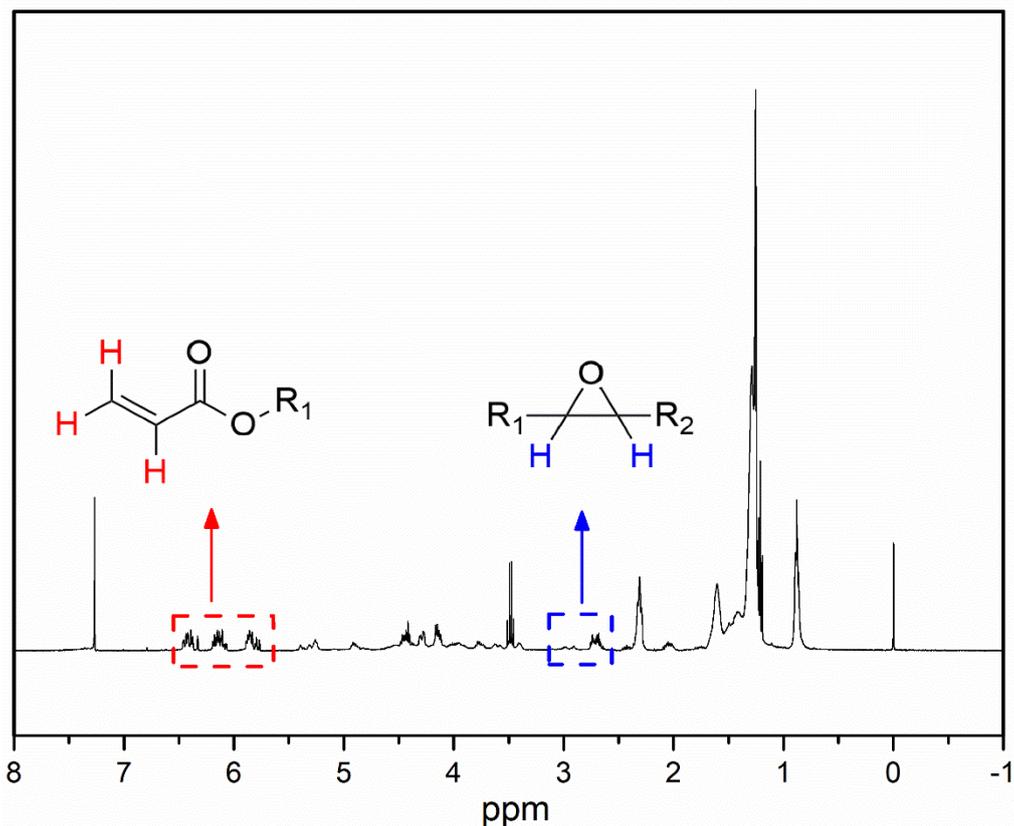


Figura 6. 8. Espectro de ¹H-RMN do AOMW.

CVI-3.3. Espectroscopia de absorção na região da luz Ultravioleta e Visível (UV-Vis) em solução, fotólise e no estado sólido

Os espectros de absorção de todos os fotoiniciadores e do AOMW foram feitas em acetato de etila para se saber a região de absorção de cada composto, e assim, poder discutir melhor os resultados observados na conversão de polímeros. Na Figura 6.9 encontram-se os espectros para cada composto bem como a região de emissão das duas lâmpadas utilizadas (marcação em vermelho).

A CQ apresenta uma intensa banda de absorção em 471 nm, que absorve em sua totalidade a região entre 430-490 nm (luz azul); observa-se que em 370 nm (luz UV) a CQ ainda absorve, o que mostra que a CQ pode funcionar adequadamente com as duas fontes de luz.

A CUR tem uma banda de absorção entre 500 nm - 300 nm com pico máximo em 416 nm, indicando que o composto pode absorver nas duas fontes de luz utilizadas.

A RIB apesar de apresentar uma banda de absorção na região da luz azul, esta é de baixa intensidade, sendo a banda entre 368 nm e 424 nm uma banda com uma intensidade maior, com absorção máxima em 395 nm, na região da emissão da lâmpada UV. Este fato

indica que a RIB pode ter uma melhor performance como fotoiniciador quando utilizada a luz UV.

O espectro de absorção para o AAB mostra que o composto tem baixíssima absorção na região, começando a apresentar uma absorção em 400 nm até 250 nm com máxima em 258 nm. O composto apresenta uma pequena absorção em 370 nm o que pode indicar que este terá melhores resultados quando utilizado a luz UV.

O AOMW não apresenta absorção significativa na região da luz azul (430-490 nm), entretanto apresenta uma banda de absorção entre 410 nm até 344 nm, sendo na região da emissão da luz UV (370 nm), assim, é esperado que o AMWO tenha uma melhor absorção e até uma auto-fotopolimerização quando utilizado a luz UV. Ademais, a banda de maior intensidade encontra-se em 253 nm.

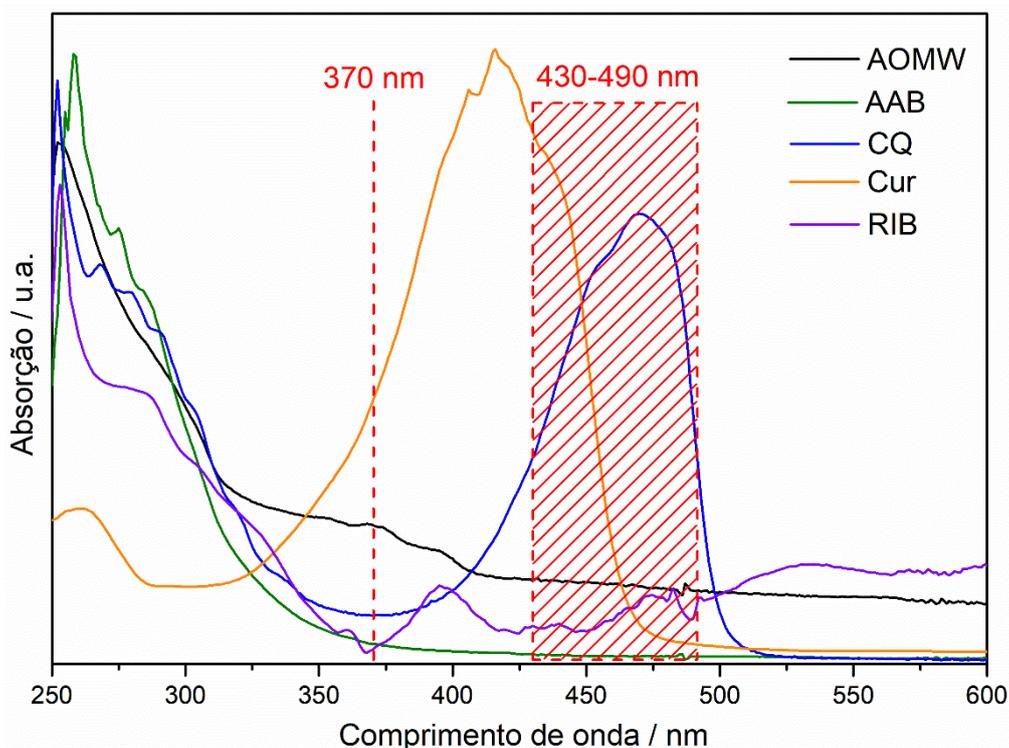


Figura 6. 9. Absorção na região do UV-Vis para cada fotoiniciador e o AOMW.

A fotólise do AOMW foi executada em diferentes tempos sob irradiação de luz UV (370 nm) para observar se haveria mudanças nos espectros. A redução da intensidade de alguma banda no processo de fotólise indica a ocorrência de excitações seguidas de reações químicas, podendo assim indicar a auto-polimerização de um monômero por irradiação de luz UV.¹⁵ Em 2009, pesquisadores reportaram a síntese de um monômero

poliacrilado que apresentava auto-polimerização. Estes mostraram que a partir da fotólise foi possível observar a diminuição das bandas relacionadas as transições $\pi-\pi^*$ dos grupos acrilados. Os pesquisadores mostraram que os monômeros acrilados mais comuns não apresentavam essa propriedade sob a irradiação de uma luz entre 253,7-366,3 nm (mais energética que a reportada neste estudo).¹⁵

A fotólise do AOMW (Figura 6.10) mostra a diminuição de duas regiões a primeira sendo entre 320 nm e 380 nm com uma pequena banda de absorção em 362 nm. A segunda região tem uma maior intensidade e é mais fácil de visualizar, esta ocorre entre 280 nm e 320 nm máxima em 292 nm. Estes resultados apresentam a fotólise do composto e a provável auto-polimerização por conta da excitação dos elétrons vinílicos e formação de radicais e, por conseguinte, propagação da reação.

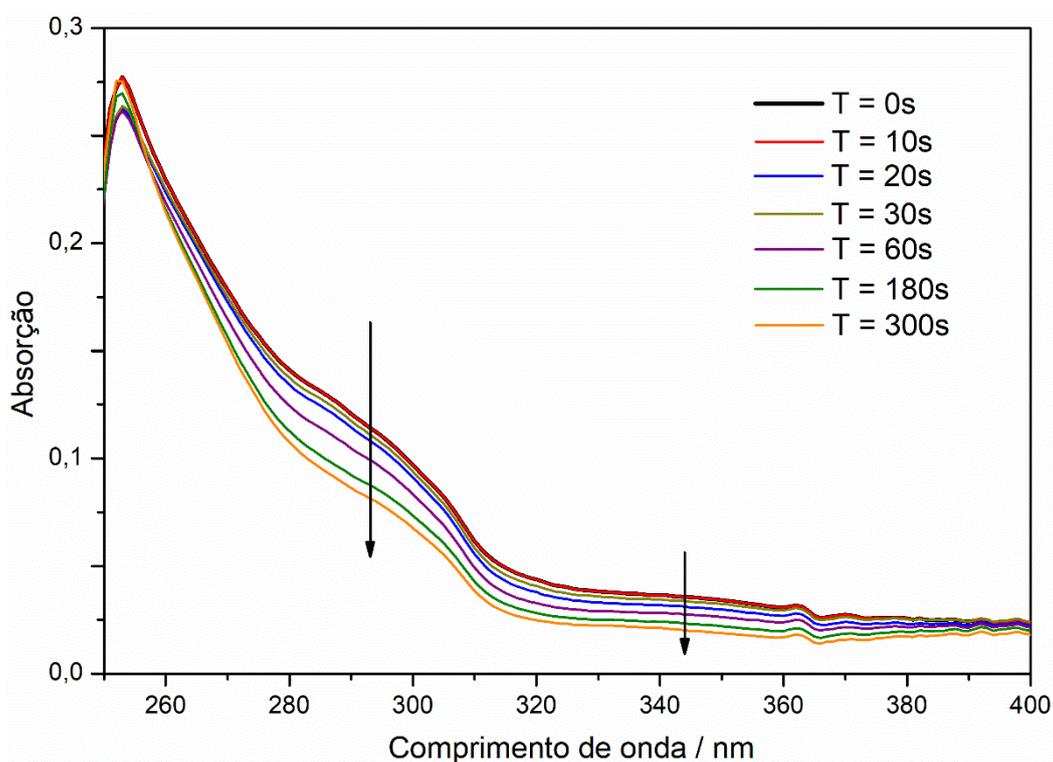


Figura 6. 10. Absorção do AOMW em diferentes tempos no processo de fotólise.

O espectro de absorção UV-Vis no estado sólido do polímero AOMW sem FI ou coiniciador, sintetizado sob luz UV podem ser vistos na Figura 6.11. Observa-se que o polímero tem coloração laranja sob luz visível, apresentando fluorescência sob luz UV. Tal efeito pode estar relacionado a incorporação de oxigênios e menor movimentação molecular devido a estrutura rígida (polimérica), causando o efeito de emissão induzida

por agregação (AIE), devido a interação e sobreposição dos orbitais não ligantes, com diminuição do gap de excitação.^{16,17}

O espectro UV-Vis no estado sólido, apresenta uma banda de baixa intensidade em 378 nm e uma de alta intensidade (pico máximo) em 313 nm. Tal espectro apresenta um efeito batocrômico quando comparado com o espectro em solução.

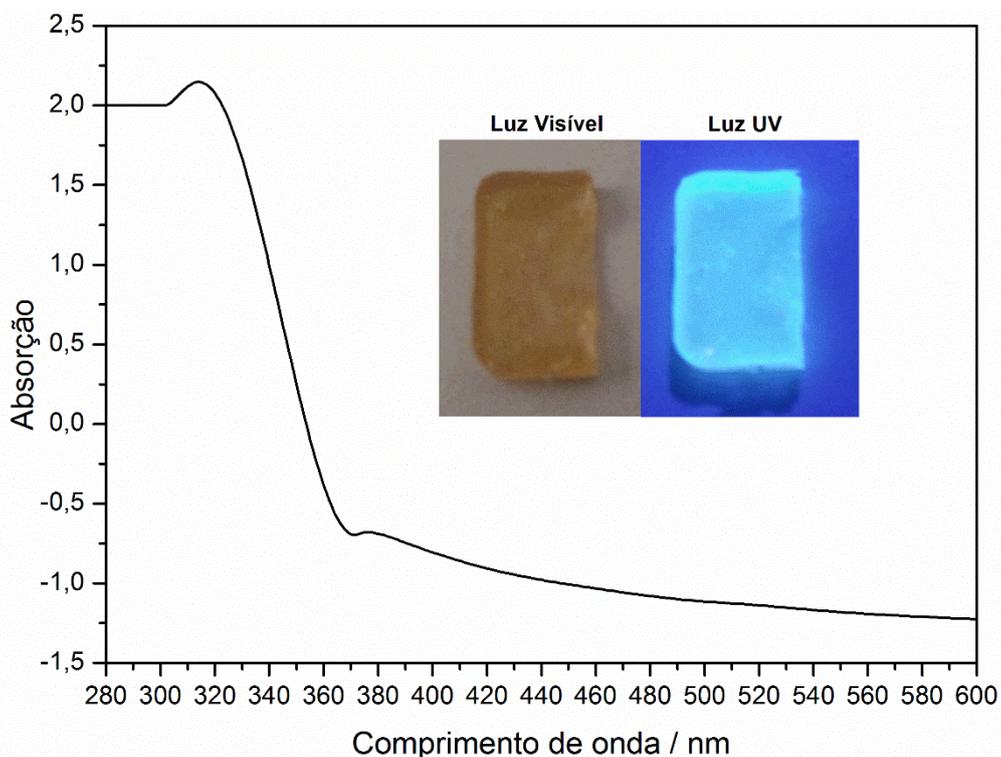


Figura 6. 11. UV-Vis no estado sólido do polímero AOMW

CVI-3.4. Grau de polimerização

Para a determinação do grau de polimerização, utilizou-se as áreas das bandas referentes ao estiramento C=C em 1618 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} . A Figura 6.12 exibe o espectro de MIR da mistura monomérica de AOMW com CQ e EDB ($T = 0\text{ s}$) e o espectro do polímero formado após 300 segundos de irradiação da luz UV (370 nm). Como esperado a absorção desta banda diminui com a polimerização, indicando a clivagem das ligações π e formação do polímero.¹⁸

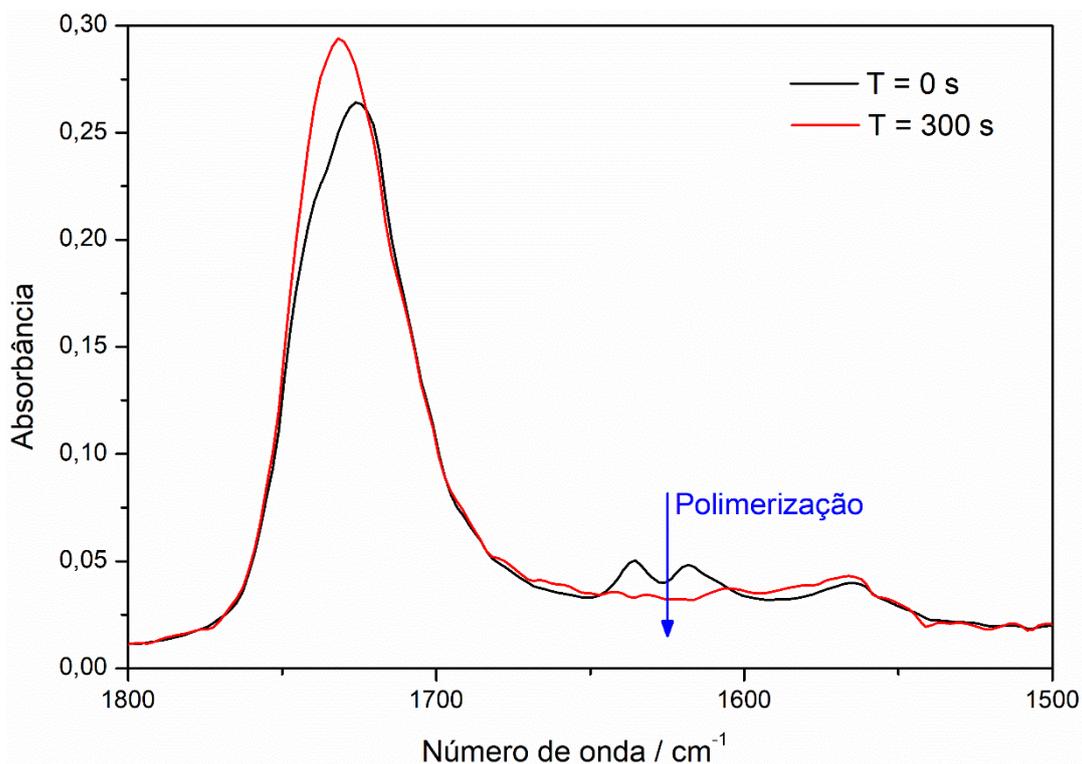


Figura 6. 12. Espectros de MIR para a mistura monomérica (AOME + CQ e EBD) e do polímero após irradiação de luz UV por 300 segundos.

Normalmente para as reações de fotopolimerização de óleos vegetais acrilados, utiliza-se fotoiniciadores do Tipo I como óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO), 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (HCPK) e 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Em 2019, Kousaalya e coautores, mostraram a fotopolimerização de um óleo de soja acrilado e epoxidado (AESO) sob irradiação de luz UV utilizando DMPA e HCPK; a conversão máxima que os pesquisadores atingiram em temperatura ambiente após 60 segundos, foi de 80 % utilizando o DMPA (2% em massa) e 85% utilizando o HCPK (4% em massa); a conversão próxima de 100% só foi atingida a 75 °C utilizando o DMPA (2% em massa).¹⁹ Liu, *et al.* mostrou a polimerização do AESO com conversão de 90% em 300 segundos sob irradiação UV e utilizando 3% em massa de TPO.²⁰

No presente estudo optou-se pela utilização de fotoiniciadores do Tipo II e as primeiras reações foram feitas sob irradiação de luz azul (430-490 nm), visto que é uma das fontes mais utilizadas para os processos de fotopolimerização. A primeira mistura fotopolimerizada foi utilizando CQ como fotoiniciador e EDB como coiniador (Figura 6.13); a reação atingiu uma conversão de 85,7% nos primeiros 10s e uma conversão final de 97,8% após 300s de irradiação, sendo a maior conversão de todas as amostras e mostrando melhores resultados que os reportados na literatura para os coiniadores de

Tipo I. A canforquinona tem boa absorção na região do azul (conforme discutido anteriormente) o que justifica sua excelente performance. O R_p máximo ocorreu nos primeiros 10 segundos, a partir deste ponto ocorreu poucas variações de conversão (patamar de conversão), a conversão e o R_p sob luz azul são exibidos na Figura 6.12 a e b, respectivamente.

A conversão do AOMW sem fotoiniciador ou coiniador foi a segunda maior com 45,6% após 300 segundos. Nos primeiros 10 segundos apenas 5,8% de conversão ocorreu e com 200s a conversão foi de 35,7%. A partir da curva de conversão não é observado um patamar de conversão adequado até 300 segundos, o que é melhor evidenciado pela curva de R_p que apresenta diversos picos, indicando que o progresso da reação é mais lento e ocorre em etapas pela irradiação.

A conversão do AOMW somente com EDB não apresentou conversão nos primeiros 10 segundos e apresentando somente 9,2% de conversão após 50 segundos. A conversão final não foi satisfatória, com somente 28,2% de conversão. O polímero final teve aspecto de um gel.

Para o sistema utilizando AAB observou-se uma conversão de 1,9% nos primeiros 10 segundos e uma conversão total de 40,5%. A conversão não foi adequada, o que pode ser justificada pela baixíssima absorção do composto na luz azul e, por conseguinte pouca excitação e interação com a EDB. Observa-se na curva de conversão pelo menos três patamares de conversão o que pode ser evidenciado também pelos picos na curva de R_p , confirmando a baixa interação com a luz.

A RIB apresentou baixa conversão nos primeiros 10 segundos, com menos de 1%, e apresentando uma conversão de apenas 20,6% após 300 segundos. Duas justificativas podem ser mencionadas, a primeira é a baixa absorção do composto da região do azul; e a segunda é a baixa solubilidade da RIB no AMWO.

Apesar da alta absorção na região da luz azul, a CUR mostrou baixa conversão (20,5% após 300 segundos). Zhao e colaboradores reportaram uma conversão de 71% de uma formulação de TEGDMA/Bis-GMA (30/70) quando utilizado um sistema fotoiniciador de CUR/sal de iodônio/trifenilfosfina sob luz azul.²¹ Ou seja coiniadores diferentes da EDB, para o mesmo trabalho não foi descrito a conversão do sistema monomérico utilizando CUR/EDB sob luz azul; entretanto, os autores reportaram uma conversão de 48% desse sistema em luz UV.²¹ Outro trabalho de 2017 reporta a conversão do UDMA com o sistema CUR/EDB sob luz azul, atingindo uma conversão de 54,5% após 400 segundos.²² As explicações mais prováveis para a baixa conversão utilizando

CUR são a alta concentração do composto com alta absorção, suprimindo a emissão e excitação dos elétrons; compostos altamente emissivos devem ser utilizados em baixa concentração.¹⁶ O segundo efeito pode ser algum solvatochromismo do CUR no AOMW, fazendo que a absorção deste seja em outra região.²³

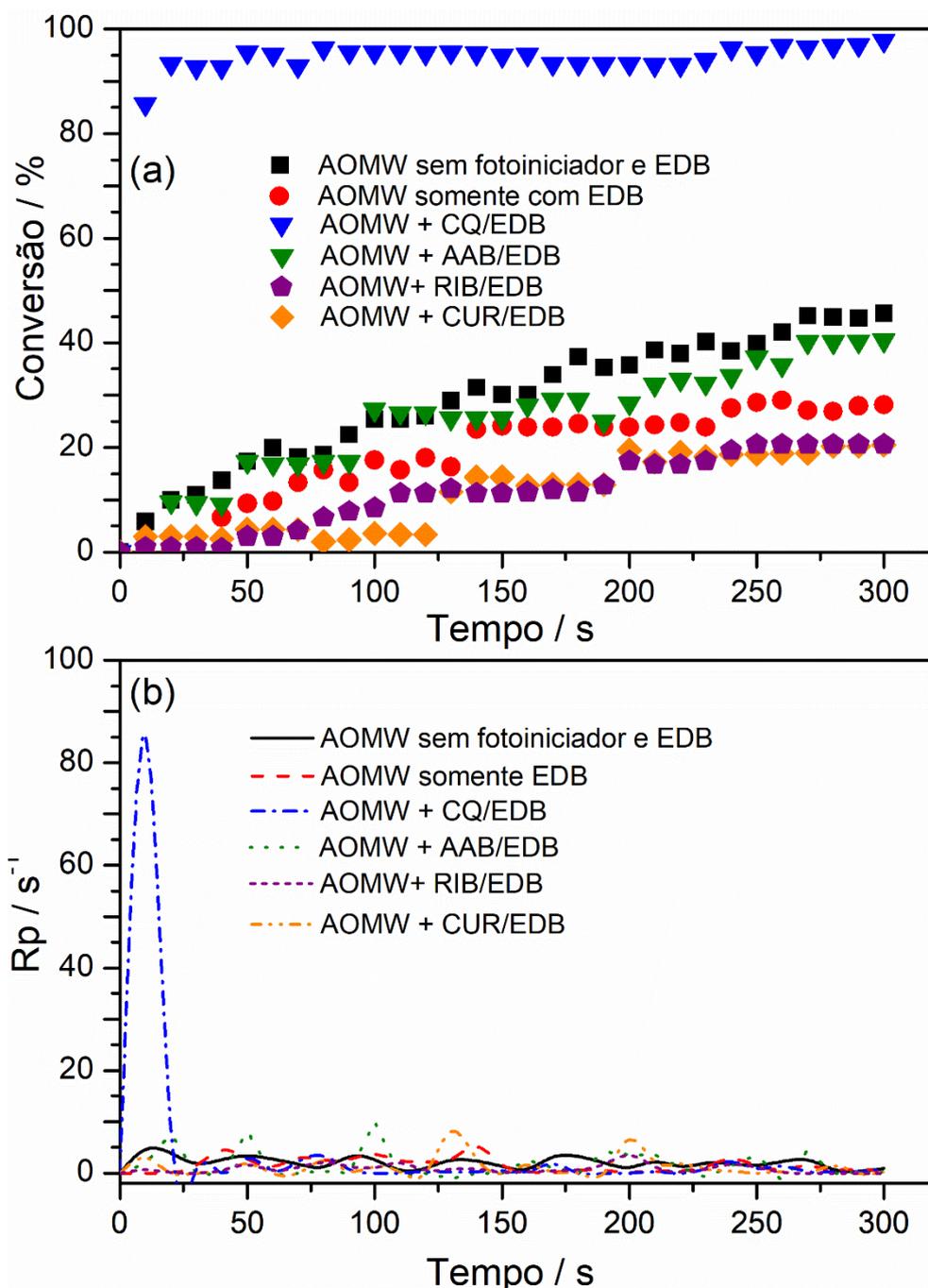


Figura 6. 13. Fotopolimerização do AOMW com diferentes sistemas sob luz azul: (a) curva de conversão e (b) curva de R_p .

A polimerização do AOMW com o sistema CUR/EDB utilizando luz UV foi ainda menos satisfatório, não havendo conversão nos primeiros 10 segundos e atingindo um patamar de conversão de 2,1% após 50 segundos de reação.

Para o sistema RIB/EDB a conversão foi melhor na luz UV, com 15,1% de conversão nos primeiros 50 segundos, 43,4% em 200 segundos (conversão superior a total da luz azul) e 50,2% ao final da reação. O polímero ao final da reação de apresentou sólido, porém frágil. A conversão foi superior na luz UV devido a banda de absorção do RIB entre 368 nm e 424 nm; entretanto, sua baixa solubilidade no AOMW dificultou o progresso da reação.

Como esperado, o sistema com AAB/EDB obteve um melhor progresso sob luz UV devido a banda de absorção estar na região da luz UV, assim, apresentando uma conversão de 5,6% nos primeiros 10 segundos e atingindo um patamar de conversão em 200 segundos (81,41%) e uma conversão final de 85,2% em 300 segundos.

O sistema CQ/EDB apesar de apresentar uma razão menor de polimerização nos primeiros 10 segundos (27,8%), ainda assim, teve um progresso excelente na fotopolimerização, atingindo o patamar de conversão em 50 segundos (92,5%; conversão total).

O sistema contendo apenas AOMW apresentou uma excelente conversão total de 75,4%. Em 10 segundos e 100 segundos obteve-se conversões de 9,1% e 45,2%, respectivamente. Tal resultado exhibe o potencial de AOMW de sofrer autopolimerização em luz UV o que está de acordo com os resultados de fotólise; sendo desta forma promissor na aplicação de impressoras 3D sem a necessidade de fotoiniciadores, ou agindo como fotoiniciador em misturas monoméricas.

A adição de EDB (sem fotoiniciadores) no AMWO não apresentou melhora na conversão nos primeiros 10 segundos (9,9%) e 50 segundos (37,9%), quando comparado ao AMWO sem qualquer FI ou EDB. Entretanto, em 100 segundos nota-se a diferença de conversão entre as amostras, atingindo uma conversão de 68,53%; após 300 segundos a conversão total foi de 88,4%, sendo comparável aos sistemas utilizando AAB e CQ. Desta forma, pode-se concluir neste tópico que o AMWO sofre fotólise significativa sob luz UV, podendo se autopolimerizar sem necessidade de FI; entretanto, sua fotólise pode ser melhorada com a adição de EDB.

Ademais, os resultados obtidos são superiores aos reportados na literatura para os fotoiniciadores do Tipo II, visto que, utilizou somente 0,5% em massa de FI nos sistemas.

A Figura 6.14 apresenta as curvas de conversão e o R_p para as amostras polimerizadas sob luz UV. A Tabela 6.1 apresenta a conversão dos sistemas quando irradiada com as duas fontes de luz.

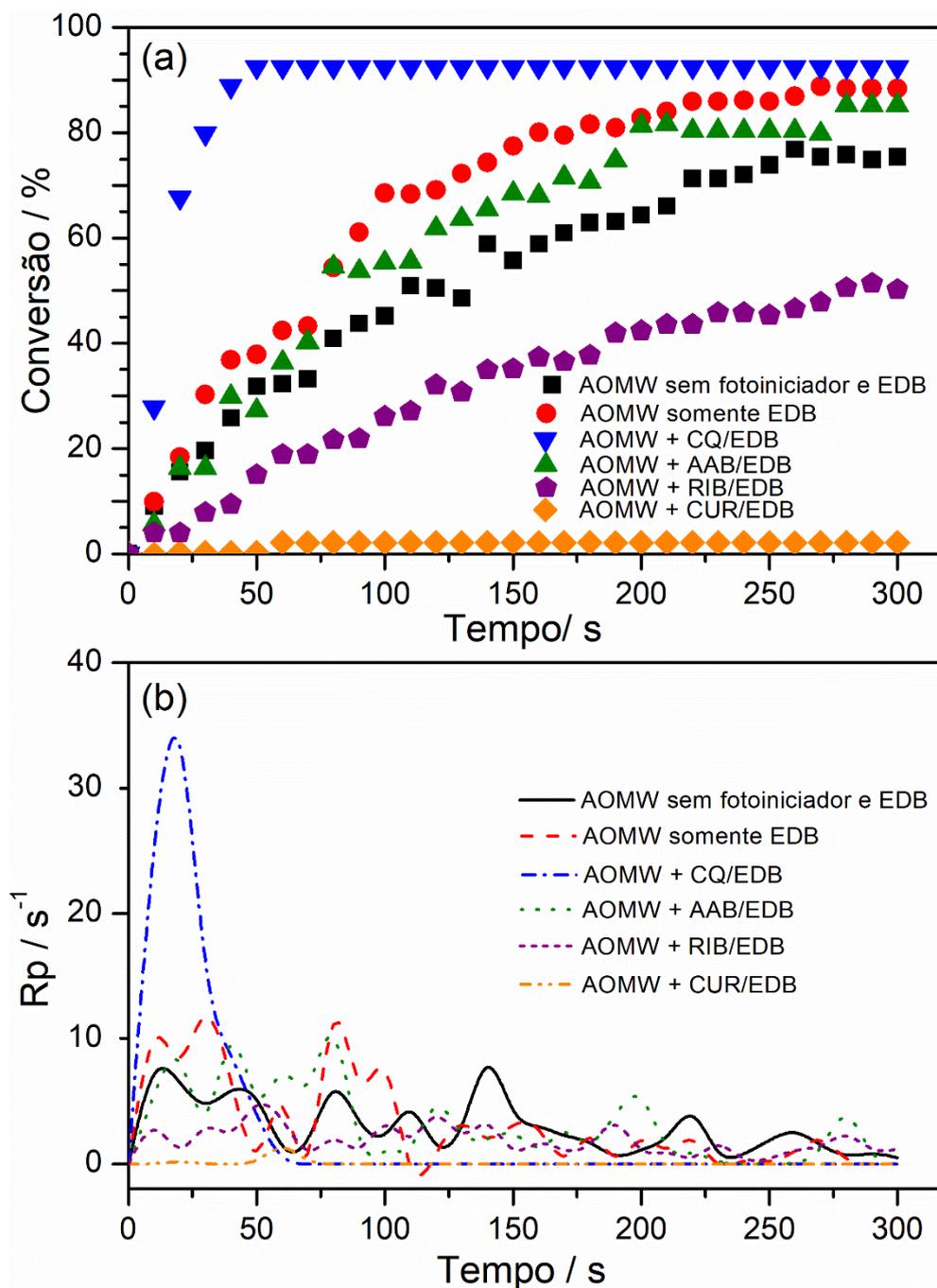


Figura 6. 14. Fotopolimerização do AOMW com diferentes sistemas sob luz UV: (a) curva de conversão e (b) curva de R_p .

Tabela 6. 1. Valores de Conversão (%) para cada amostra durante a polimerização utilizando luz Azul e UV.

	Amostra	10 s	50 s	100 s	200 s	300 s
Luz Azul (430-490 nm)	AOMW sem FI/EDB	5,8%	17,3%	25,4%	35,7%	45,6%
	AOMW somente EDB	0,0%	9,2%	17,6%	23,9%	28,2%
	AOMW + AAB/EDB	1,9%	17,2%	27,2%	28,5%	40,5%
	AOMW + CQ/EDB	85,7%	95,6%	95,6%	95,3%	97,8%
	AOMW + RIB/EDB	0,9%	3,0%	8,5%	17,4%	20,6%
	AOMW + CUR/EDB	3,0%	4,4%	3,6%	19,5%	20,5%
Luz UV (370 nm)	AOMW sem FI/EDB	9,1%	31,8%	45,2%	64,3%	75,4%
	AOMW somente EDB	9,9%	37,9%	68,5%	82,8%	88,4%
	AOMW + AAB/EDB	5,6%	27,3%	55,3%	81,4%	85,2%
	AOMW + CQ/EDB	27,8%	92,5%	92,5%	92,5%	92,5%
	AOMW + RIB+EDB	4,0%	15,1%	26,1%	43,4%	50,2%
	AOMW + CUR/EDB	0,0%	2,1%	2,1%	2,1%	2,1%

CVI-3.5. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O AOMW tem uma estabilidade térmica até 220,4 °C, desta forma, a primeira perda de massa ocorre entre a estabilidade térmica até 472,0 °C ($\Delta m = 83,6\%$). Apesar, da curva TG (Figura 6.15-a) apresentar essa primeira perda de massa como se fosse uma única etapa, a DTG mostra que a etapa consiste em processos de degradação consecutivos e sobrepostos (5 etapas); tal etapa está relacionada a degradação dos grupos acrílicos e grupos epóxidos residuais, a degradação então atinge o processo de degradação das cadeias de ácido graxo.²⁴ A primeira etapa tem pico máximo na curva DTG em 383,2 °C com TMD = 12,4 % min⁻¹, e pode ser associada aos eventos exotérmicos em 342,8 °C (pico exotérmico de baixa intensidade) e 389,5 °C (pico exotérmico máximo) na curva DTA. Ademais, o pico exotérmico em 149,7 °C (sem associação a perda de massa) está associada a polimerização térmica do AOMW. A segunda etapa de perda de massa ocorre entre 472,0-599,8 °C com um total de perda de massa de 16,4% associada ao processo de oxidação e degradação do material carbonizado formado na primeira etapa de decomposição, sendo associado ao pico exotérmico em 506,7 °C na curva DTA.

A Figura 6.15-b exibe as curvas TG/DTG-DTA do polímero de AOMW fotopolimerizado com o sistema CQ/EDB sob luz UV. O polímero tem a primeira perda de massa começando em 220,2 °C (estabilidade térmica) até 473 °C com $\Delta m = 81,35\%$ e associada ao pico exotérmico em 382,0 °C. A primeira perda de massa para o polímero também é complexa, o que resulta em várias etapas de degradação consecutivas e sobrepostas; o pico máximo na DTG ocorre em 367,6 °C com TMD = 10,6 % min⁻¹, sendo menor que a do monômero, o que era esperado, devido ao intercruzamento do polímero dificultando a clivagem dos ésteres intercruzados (antigos grupos acrílicos). Não se observa qualquer pico exotérmico referente a polimerização térmica dos monômeros resíduas na curva DTA. A segunda perda de massa também é relacionada a oxidação e degradação do material carbonizado, resultante da primeira etapa; ocorrendo assim, entre 473,0-600,1 °C ($\Delta m = 18,6\%$) relacionado ao pico exotérmico na DTA em 526,2 °C.

A curva TG/DTG-DTA para o polímero de AOMW somente com EDB é similar ao polímero descrito, desta forma sua curva encontra-se no Anexo F (Figura F1.1).

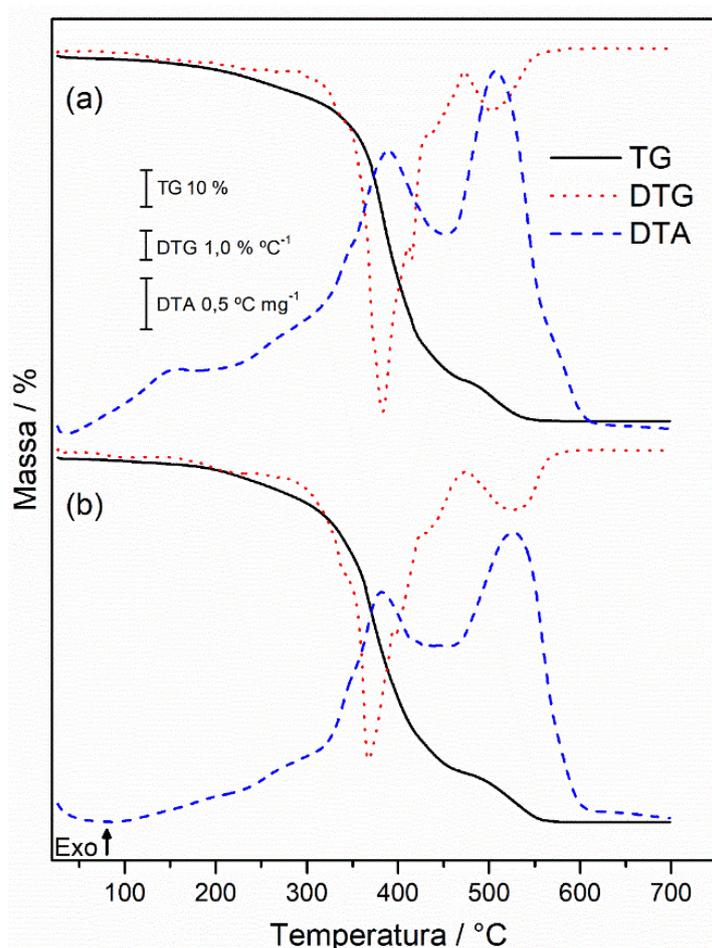


Figura 6. 15. Curvas TG/DTG-DTA: (a) AOMW e (b) polímero AOMW com sistema CQ/EDB (Luz UV).

A curva DSC (ciclos de aquecimento e resfriamento) para o AOMW é exibida na Figura 6.16. Como previamente mencionado, o AOMW é um líquido viscoso a temperatura ambiente, espera-se então, que o AOMW se solidifique na etapa de resfriamento, entretanto não é observado qualquer evento no primeiro ciclo indicando tal fenômeno físico. Entretanto, no primeiro ciclo de aquecimento observa-se um evento endotérmico com pico em $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = -4,7\text{ J g}^{-1}$) associado à fusão e/ou mobilidade do AOMW. Desta forma, o AOMW deve ter se solidificado, mas devido à alta viscosidade a amostra passa por esse processo sem a liberação de energia suficiente para a detecção dos sensores (tal efeito também é observado em outros triacilgliceróis quimicamente modificados).²⁵ O evento de solidificação foi confirmado pelo DSC-fotovisual, que será discutido melhor futuramente. Ademais, observa-se outro evento endotérmico em $83,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = -3,4\text{ J g}^{-1}$), associada a fluidez e movimentação molecular do monômero. Ainda no primeiro ciclo de aquecimento, observa-se um evento exotérmico com temperatura máxima em $136,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 31,4\text{ J g}^{-1}$) associado a polimerização térmica do AOMW.

No segundo ciclo de resfriamento, não observa-se qualquer evento térmico. No segundo ciclo de aquecimento, somente é observado o evento endotérmico em $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionado a fusão/fluidez primária do AOMW residual; sendo assim, não é exibido eventos relacionados a fluidez em temperatura mais elevada e a polimerização térmica.

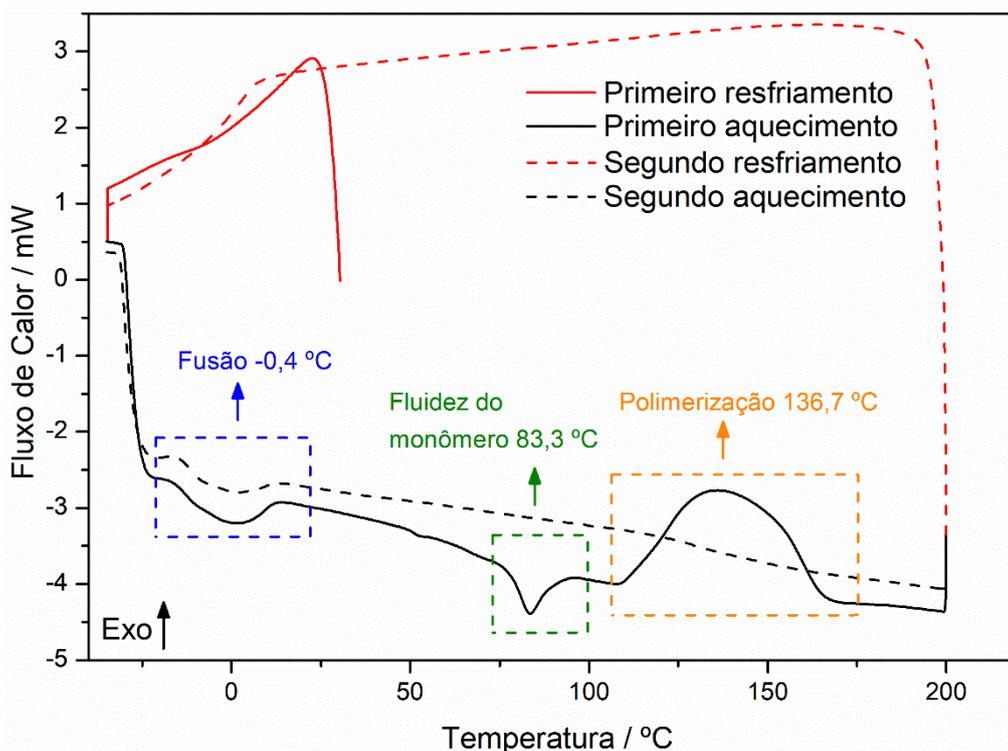


Figura 6. 16. Curva DSC do AOMW

Para a elucidação dos eventos observados na curva DSC do AOMW, uma nova análise foi feita em cadinho aberto e com o microscópio (DSC-fotovisual). Algumas imagens obtidas no primeiro ciclo de aquecimento estão exibidas na Figura 6.17. Em -35,0 °C (Figura 6.17-a) observa-se que a amostra está solidificada, com manchas brancas devido ao reflexo da luz. Conforme ocorre o aquecimento, o AOMW vai fundindo e o reflexo da luz vai alterando, aparecendo melhor a amostra (Figura 6.17-b). A Figura 6.16-c apresenta o AOMW a 20,0 °C totalmente líquido.

Ao lado esquerdo da Figura 6.17-d observa-se 4 bolhas de ar presas na amostra, conforme ocorre a fluidez do material (evento endotérmico em 83,3 °C na curva DSC – Figura 6.16), essas bolhas se movimentam até o total desprendimento. Tal fato é confirmado na Figura 6.17-e (86,5 °C) onde não é mais observado essas quatro bolhas.

O processo de polimerização térmica começou a ocorrer em 155,0 °C (Figura 6.17-f) com o escurecimento da amostra e com a opacidade desta. Em 171,0 °C a amostra está praticamente curada e tem sua cura em 200,0 °C, conforme pode ser observado pela sua mudança de cor (Figura 6.17-h). Entretanto, a polimerização térmica não foi completa, como evidenciado previamente na curva DSC da amostra.

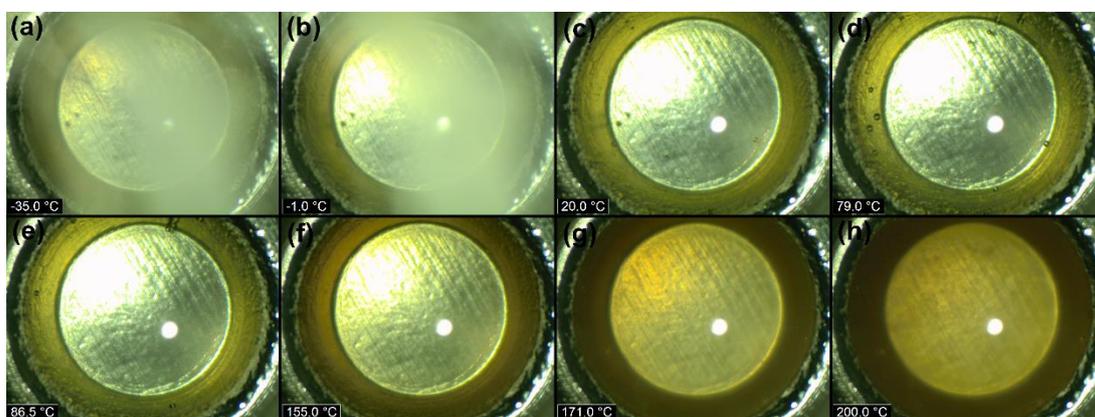


Figura 6. 17. Imagens retiradas do DSC-Fotovisual: AMWO solidificado (a), começo da fusão (b), AMWO totalmente líquido (c), começo da fluidez do AOMW (d), fluidez total (e), começo da polimerização (f), térmico na polimerização térmica (g), e polímero termicamente formado (h). O vídeo pode ser encontrado na publicação do artigo (doi.org/10.1007/s10965-021-02787-5)

A curva DSC para o polímero de AOMW com o sistema CQ/EDB fotopolimerizado sob luz UV é mostrada na Figura 6.18. A amostra não apresenta eventos térmicos no primeiro e segundo ciclos de resfriamento. No primeiro ciclo de aquecimento não é observado a fusão de monômeros residuais na estrutura polimérica. Entretanto, estes

monômeros residuais tornam-se mais fluidos em temperaturas superiores a 50,0 °C, conforme evidenciado pelo evento endotérmico em 86,1 °C ($\Delta H = -6,7 \text{ J g}^{-1}$). Observa-se um evento exotérmico com pico em 176,5 °C ($\Delta H = -2,7 \text{ J g}^{-1}$), devido a polimerização térmica dos monômeros residuais.

No segundo ciclo de aquecimento, não é observado os eventos mencionados no primeiro ciclo de aquecimento; entretanto, evidencia-se um desvio da linha base, indicando uma transição vítrea com ponto médio em 2,6 °C.

O polímero de AMWO fotopolimerizado apenas com EDB, tem perfil térmico similar ao polímero com CQ/EDB. Desta forma, sua curva DSC encontra-se no Figura F1.2.

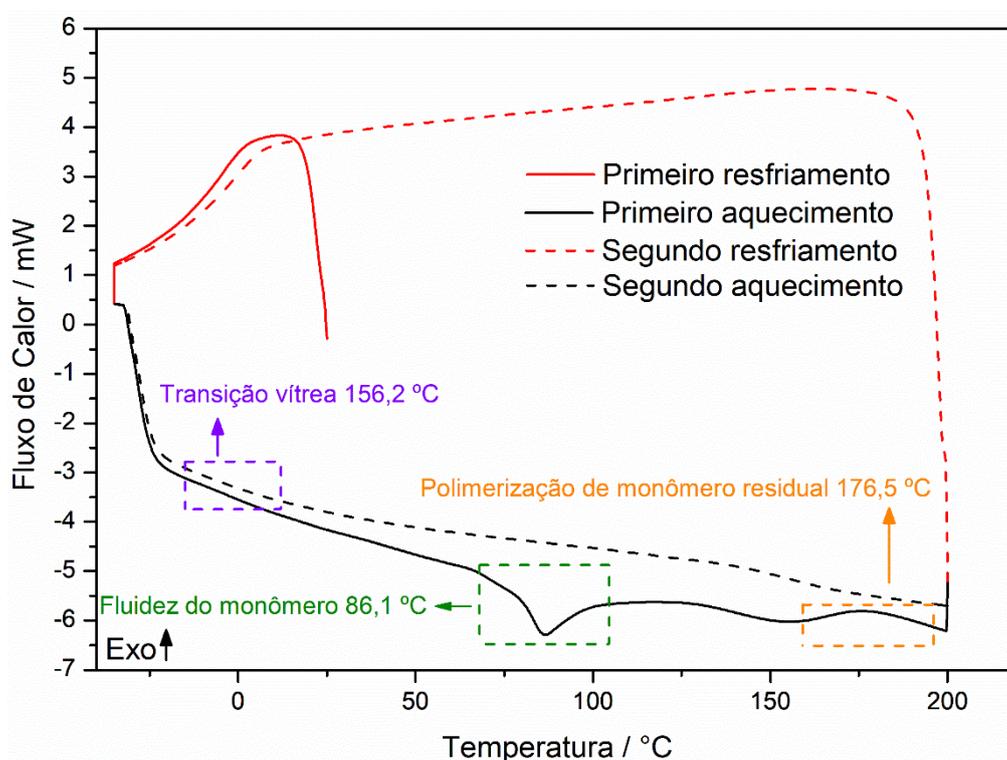


Figura 6. 18. Curva DSC para o polímero AOMW fotopolimerizado com o sistema CQ/EDB sob luz UV.

Para confirmar a temperatura T_g observada na curva DSC, ambos os polímeros foram analisados por DMA. As curvas DMA de ambos os polímeros é exibida na Figura 6.19, contendo as curvas de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$. Os polímeros tiveram um valor e perfil similar de E' , confirmando similaridade na densidade de intercrossamento. O pico de temperatura da $\text{Tan } \delta$ representa a temperatura de T_g , desta forma, os resultados então de acordo com aqueles exibidos nas análises de DSC. O

polímero com o sistema CQ/EDB tem uma temperatura $T_g = 2,8\text{ °C}$ e o polímero com sistema somente EDB tem uma $T_g = 2,6\text{ °C}$

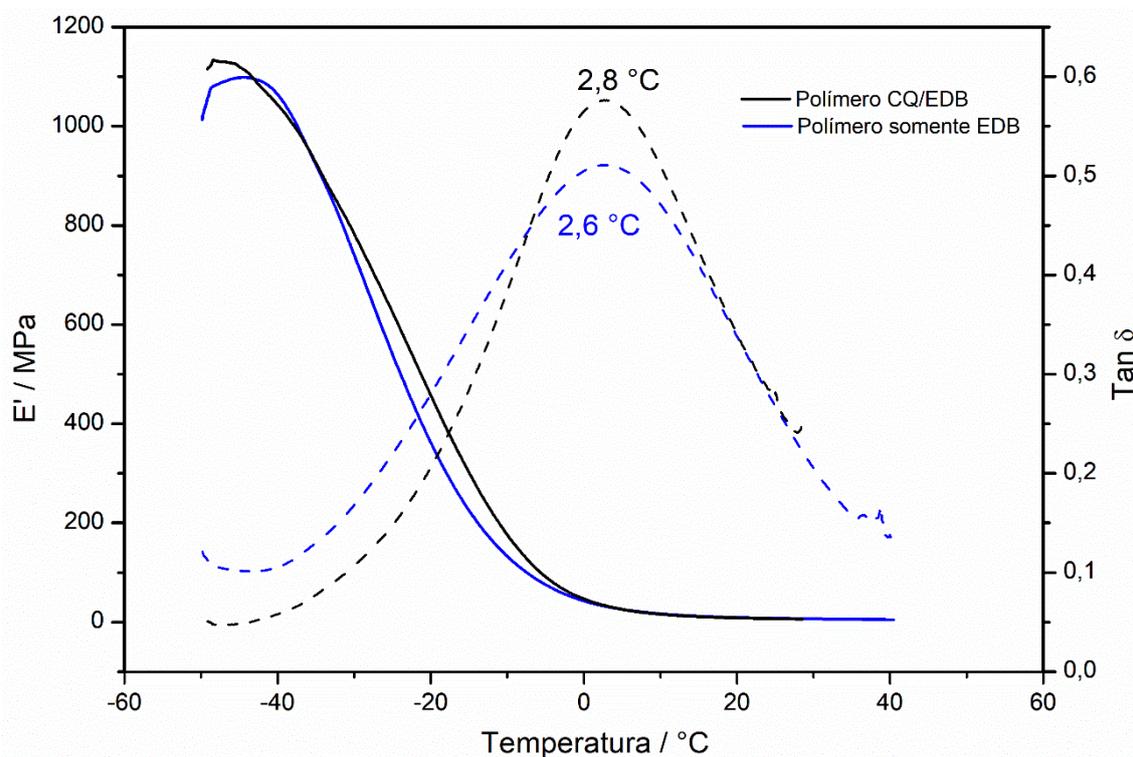


Figura 6. 19. Análise de DMA apresentando as curvas de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ para ambos os polímeros de melhor conversão na luz UV.

CVI-4. CONCLUSÃO

A síntese do AOWM mostrou-se satisfatória com uma quantidade de 66,6 % de grupos acrílicos na estrutura, confirmado pela titulação e pelo MIR que apresenta os estiramentos característicos do grupo vinílico. O produto final se apresenta como um líquido viscoso de cor laranja.

Com os espectros de UV-Vis do AOMW em diferentes tempos de irradiação de luz UV, foi possível observar que o monômero sofre fotólise e auto-polimerização. O processo de auto-polimerização foi confirmado no estudo de conversão.

Ademais, o polímero apresenta uma cor laranja em luz visível e uma intensa cor azul sob luz UV, indicando fluorescência. O espectro de absorção de UV-Vis no estado sólido mostra efeitos batocrômico não observado no monômero em solução.

O AOMW se autopolimeriza em luz UV com uma conversão de 75,4% sem FI ou coiniciador e de 88,4% com EDB. Com exceção da CUR, todos os outros fotoiniciadores apresentaram conversões adequadas sob a luz UV. Para polimerização sob luz azul, o AOMW deve ter o sistema CQ/EDB (97,8%).

A curva TG para o AOMW e o polímero sintetizado com o sistema CQ/EDB (luz UV) apresentam estabilidades térmicas até 220,4 °C e 220,2 °C, respectivamente. A curva DSC para o AOMW mostra a fusão do composto após resfriado até -35,0 °C; ademais, este apresenta fluidez em temperaturas superiores a 50,0 °C e polimerização térmica acima de 100,0 °C. Todos os eventos foram confirmados pelas imagens adquiridas pelo DSC-fotovisual. As análises de DMA confirmaram as temperaturas de T_g observadas nas curvas DSC pela curva de Tan δ .

O AOMW mostrou-se promissor como monômero renovável que se autopolimeriza sob luz UV, podendo ser utilizado em aplicações de impressoras 3D. Além disso, pode ser um potencial candidato para aplicações em fluorescência.

CVI-5. REFERÊNCIAS

- 1.FU, L. et al. Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized-soybean oil-based thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 117, p. 2220-2225, 2010.
- 2.ZOVI, O. et al. solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. *Green Chemistry*. v. 13, p. 1014-1022, 2011.
- 3.ZHANG, P.; XIN, J.; ZHANG, J. Effects of Catalyst Type and Reaction Parameters on One-Step Acrylation of Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 2, p. 181-187, 2014.
- 4.ZHANG, P.; ZHANG, J. One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers. *Green Chemistry*. v. 15, p. 641-645, 2013.
- 5.SU, Y. et al. One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*. v. 148, p. 105820, 2020.
- 6.LI, P. et al. Itaconic Acid as a Green Alternative to Acrylic Acid for Producing a Soybean Oil-Based Thermoset: Synthesis and Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 5, p. 1228-1236, 2017.
- 7.ARNAUD, S. P. et al. Selective Synthesis of Monoesters of Itaconic Acid with Broad Substrate Scope: Biobased Alternatives to Acrylic Acid?. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 8, p. 1583-1590, 2020.

8. MIAO, J.-T. et al. Three-Dimensional Printing Fully Biobased Heat-Resistant Photoactive Acrylates from Aliphatic Biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v. 8, p. 9415-9424, 2020.
9. MATURI, M. et al. Phosphorescent bio-based resin for digital light processing (DLP) 3D-printing. *Green Chemistry*. v. 22, p. 6212-6224, 2020.
10. SCHINPF, V. et al. Low-Viscosity Limonene Dimethacrylate as a Bio-Based Alternative to Bisphenol A-Based Acrylic Monomers for Photocurable Thermosets and 3D Printing. *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 305, p. 2000210, 2020.
11. LU, C. et al. Two-Step 3D-Printing Approach toward Sustainable, Repairable, Fluorescent Shape-Memory Thermosets Derived from Cellulose and Rosin. *ChemSusChem*. v. 13, p. 893-902, 2020.
12. BENITES, A. B. et al. Effect of metal oxide fillers in urethane dimethacrylate polymer with glycerol obtained by photopolymerization synthesis. *Journal of Polymer Research*. v.27, p.311, 2020.
13. SAHOO, S. K.; KHANDELWAL, V.; MANIK, G. Synthesis and characterization of low viscous and highly acrylated epoxidized methyl ester based green adhesives derived from linseed oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v.89, p.174-177, 2019.
14. ALARCON, R. T. et al. Produção e caracterização de um novo polímero termoplástico a partir do óleo de linhaça e glicerol seguindo os princípios da Química Verde. *Revista Virtual de Química*. v.9, p.163-175, 2017.
15. HUANG, L. et al. Self-initiated photopolymerization of hyperbranched acrylates. *Polymer*. v.50, p.4325-4333, 2009.
16. YUAN, W.Z.; ZHANG, Y. Nonconventional Macromolecular Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Journal of Polymer Science*. v.55, p.560-574, 2017.
17. DU, L.-L. et al. Clustering-triggered Emission of Cellulose and Its Derivatives. *Chinese Journal of Polymer Science*. v.37, p.409-415, 2019.
18. ALARCON, R. T. et al. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using non-toxic coinitiators. *Química Nova*. v.40, p.363-370, 2017.
19. KOUSSAALYA, A. B.; AYALEW, B.; PILLA, S. Photopolymerization of acrylated epoxidized soybean oil: A photocalorimetry-based kinetic study. *ACS Omega*. v.4, p.21799-21808, 2019.

20. LIU, P. et al. Highly functional bio-based acrylates with a hard core and soft arms: From synthesis to enhancement of an acrylated epoxidized soybean oil-based UV-curable coating. *Progress in Organic Coatings*. v.134, p.342-348, 2019.
21. ZHAO, J. et al. New Role of Curcumin: as Multicolor Photoinitiator for Polymer Fabrication under Household UV to Red LED Bulbs. *Polymer Chemistry*. v.6, p.5053-5061, 2015.
22. OLIVEIRA, D. S. B. L. et al. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.128, p.1671-1682, 2017.
23. LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J.P. Dyes and Chromophores in Polymer Science. Weinheim:Wiley-John Wiley & Sons; 2015.
24. BARKANE, A. et al. Thermal stability of UV-cured vegetable oil epoxidized acrylate-based polymer system for 3D printing application. *Polymer Degradation and Stability*. v.181, p.109347, 2020.
25. ALARCON, R.T. et al. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. *Journal of Polymers and Environment*. v.28, p.1265-1278, 2020

Anexo A (Capítulo I)

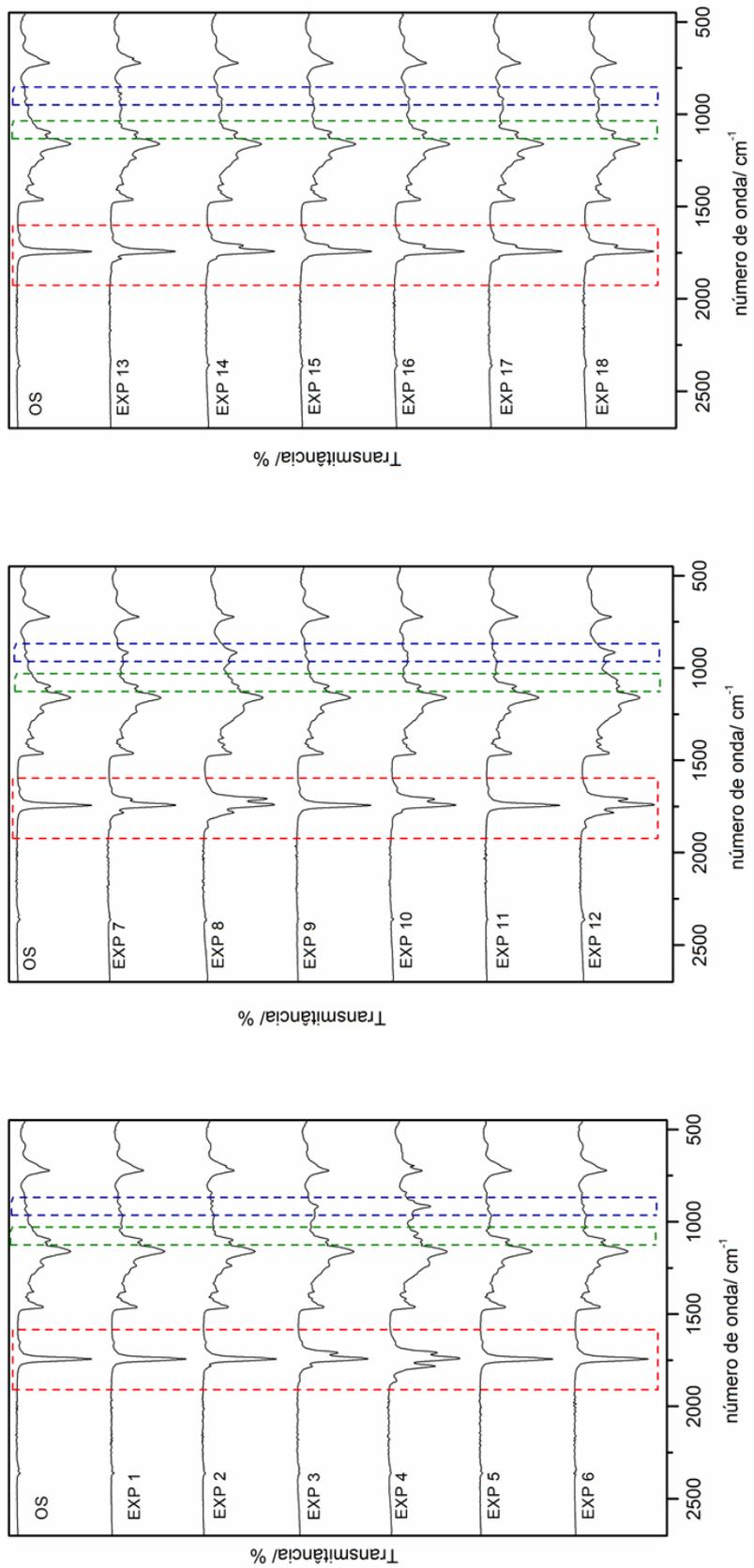


Figura A 1. 1 Espectros MIR referentes a cada amostra obtidas utilizando-se irradiação micro-ondas em diferentes condições de síntese.

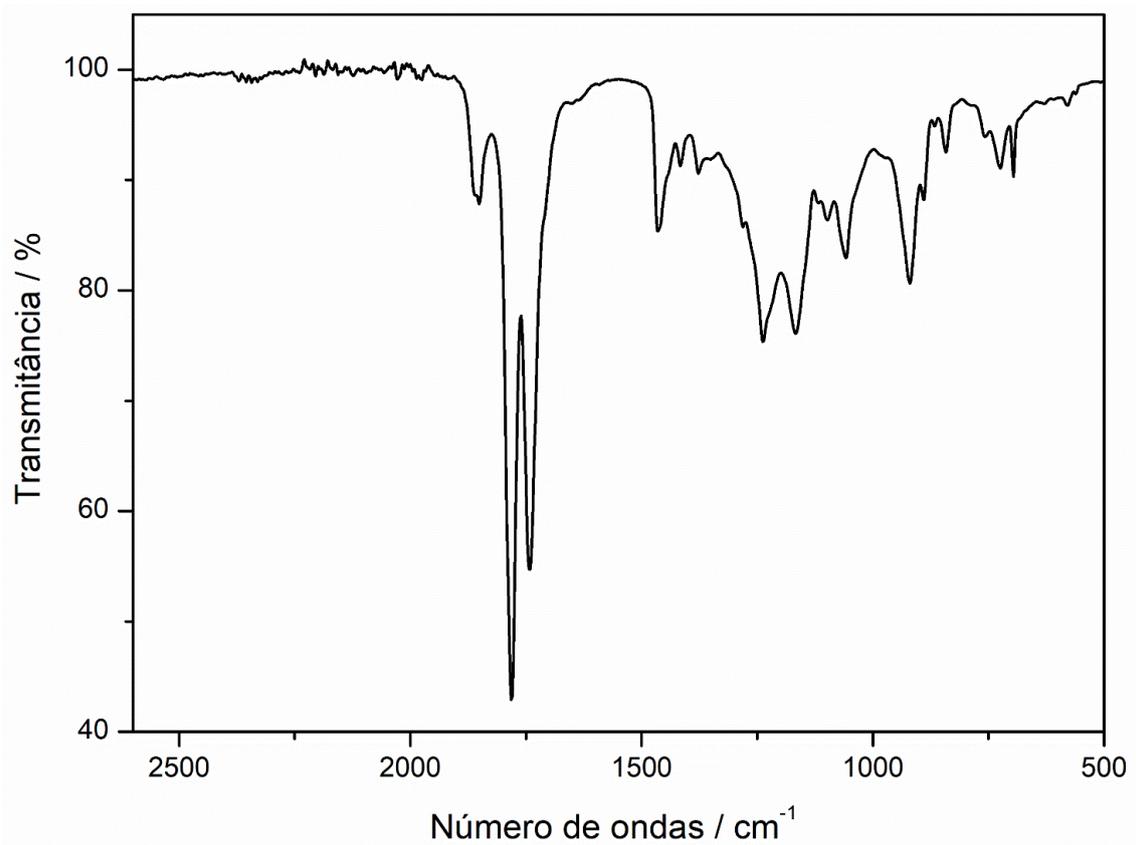


Figura A 1. 2.Espectro de MIR para o óleo maleinizado pela RTC.

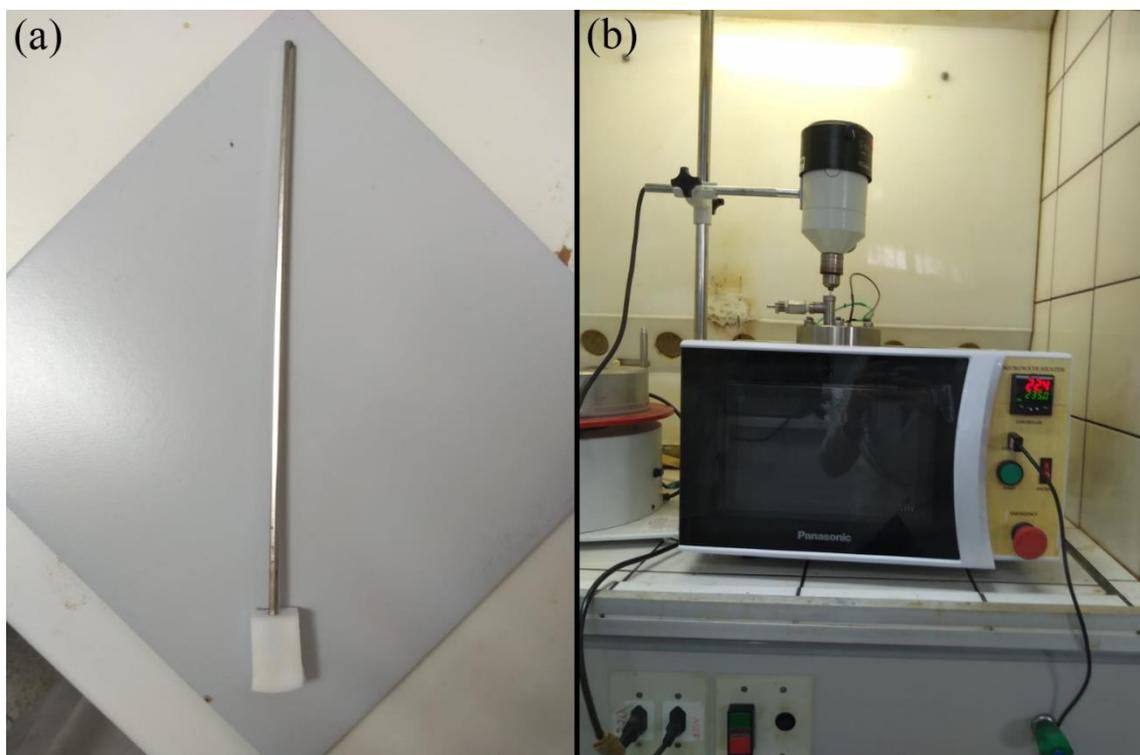


Figura A 1. 3.Espátula de Teflon® (a) e equipamento de micro-ondas com agitação adaptada (b).

Anexo B (Capítulo II)

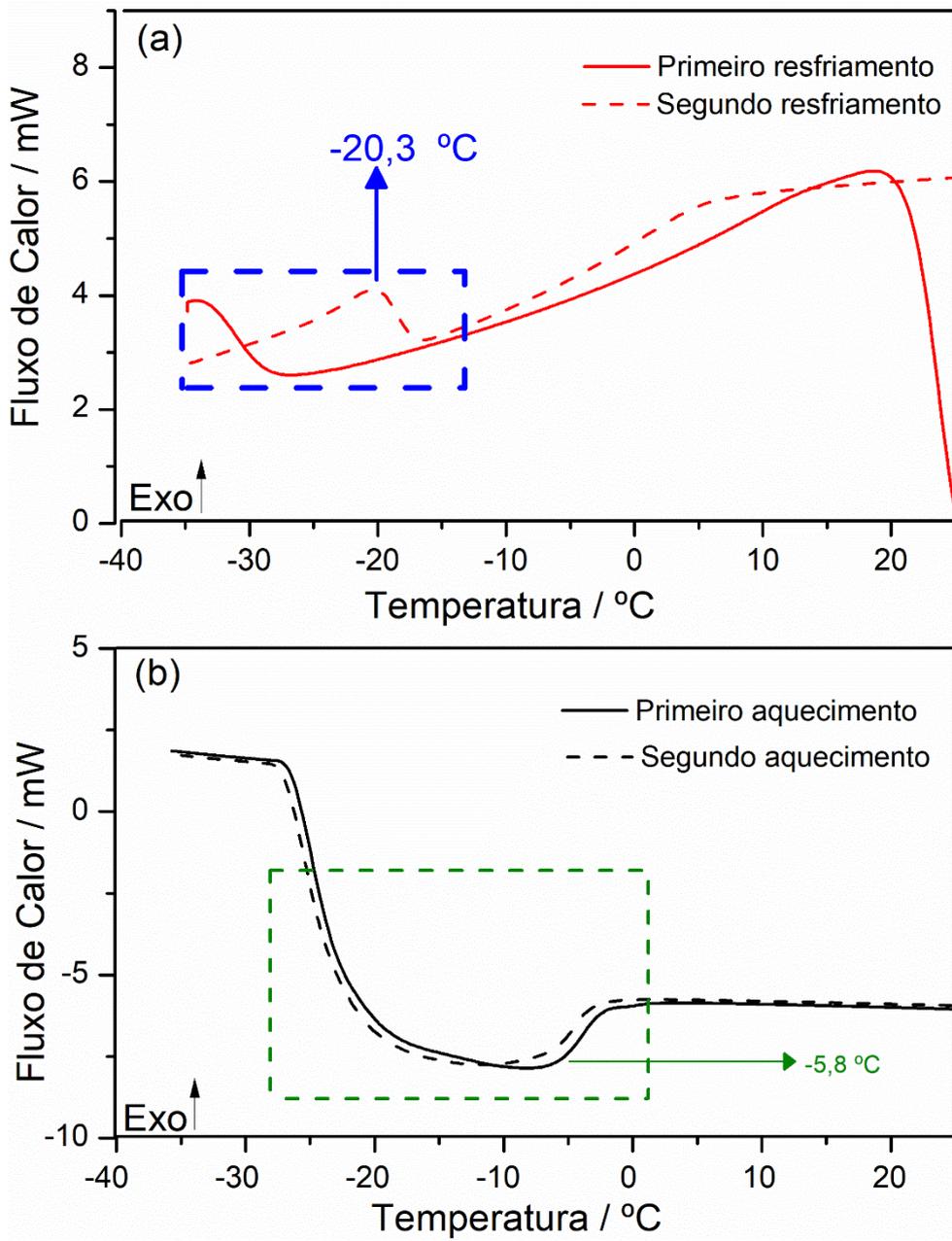


Figura B 1. 1. Curvas DSC ampliadas para o OM: ciclos de resfriamento (a) e ciclos de aquecimento (b).

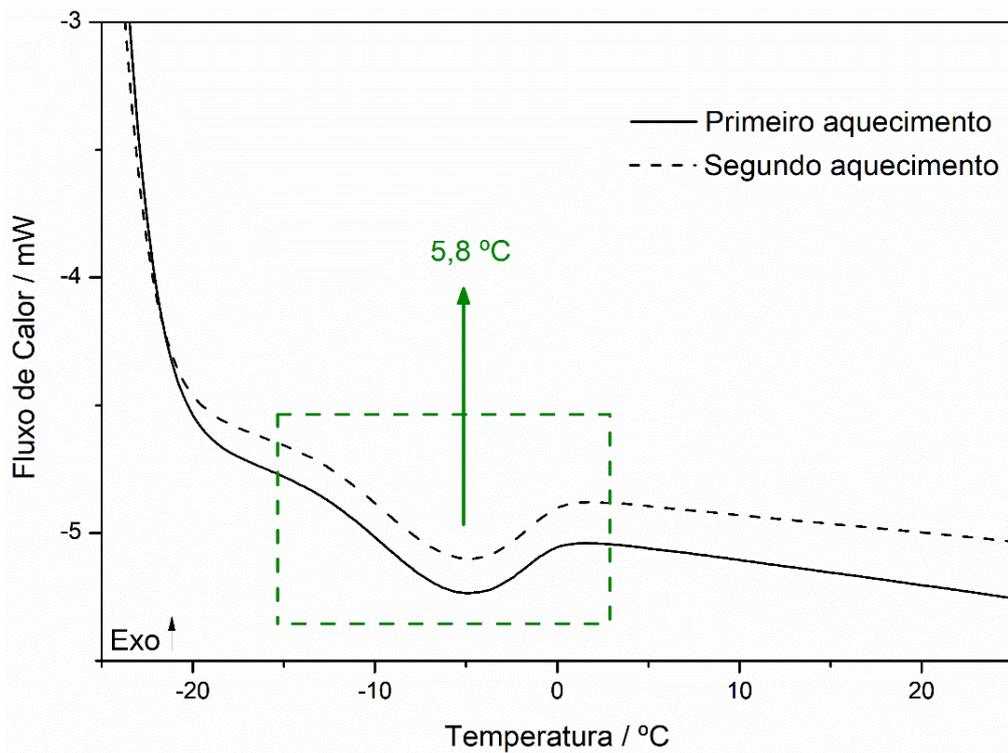


Figura B 1. 2. Curvas DSC ampliadas para os ciclos de aquecimento do OMM.

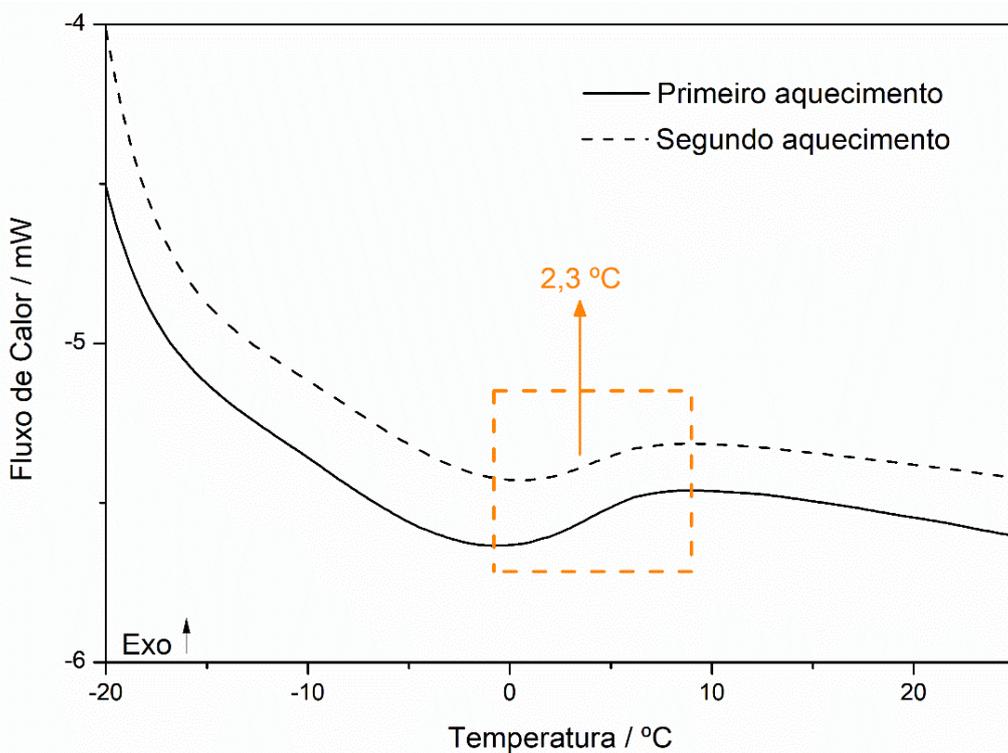


Figura B 1. 3. Curva DSC ampliada para os ciclos de aquecimento do PDEG

Anexo C (Capítulo III)

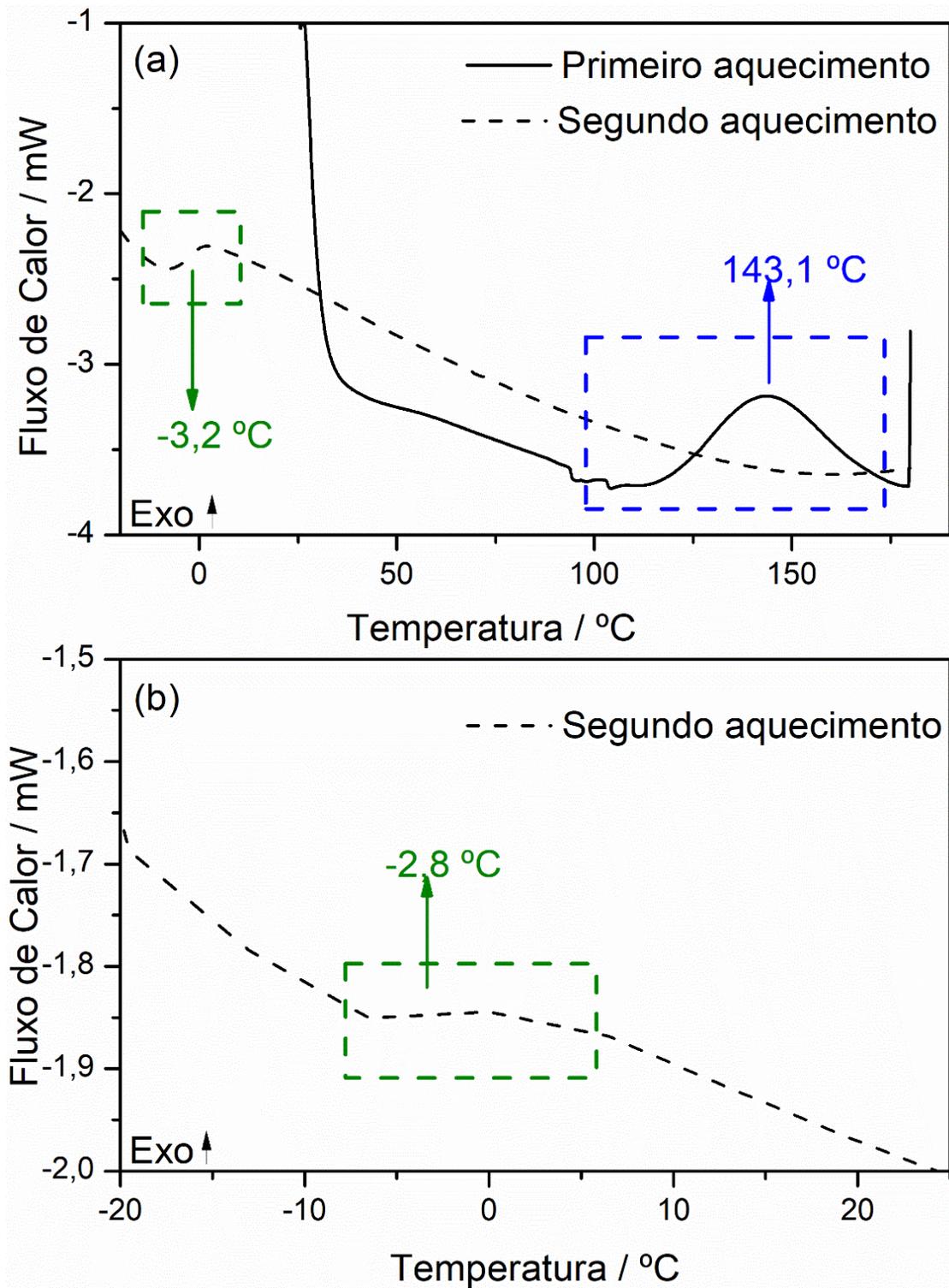


Figura C1. 1. Curvas DSC ampliadas no ciclo de aquecimento para o do OMM50GMA50 (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente/somente segundo aquecimento.

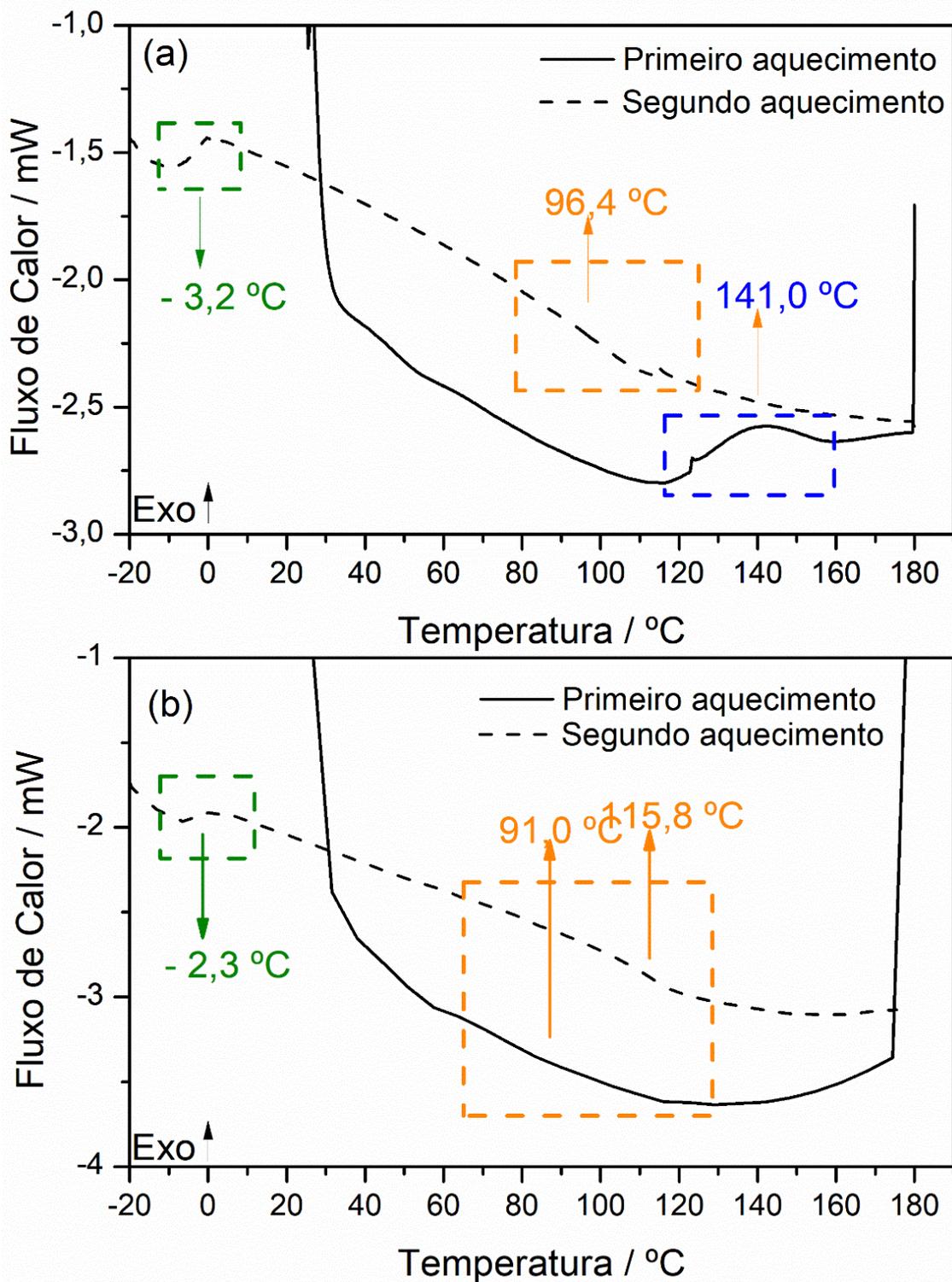


Figura C1. 2. Curvas DSC ampliadas no ciclo de aquecimento para o do OMM50HEMA50 (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

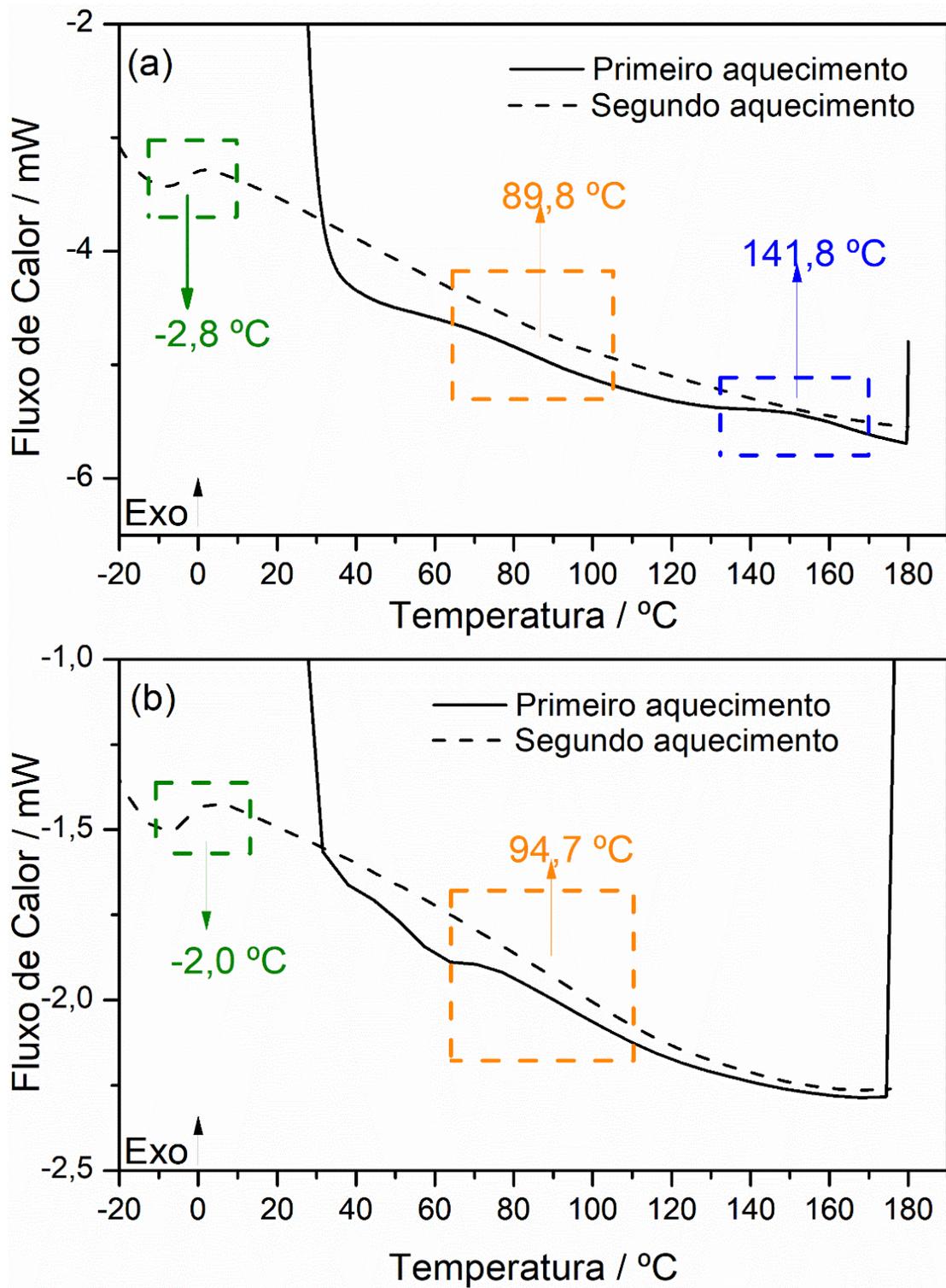


Figura C1. 3.Curvas DSC ampliadas no ciclo de aquecimento para o do OMM50UDMA50 (a) antes da cura térmica e (b) pós-curado termicamente.

Anexo D (Capítulo IV)

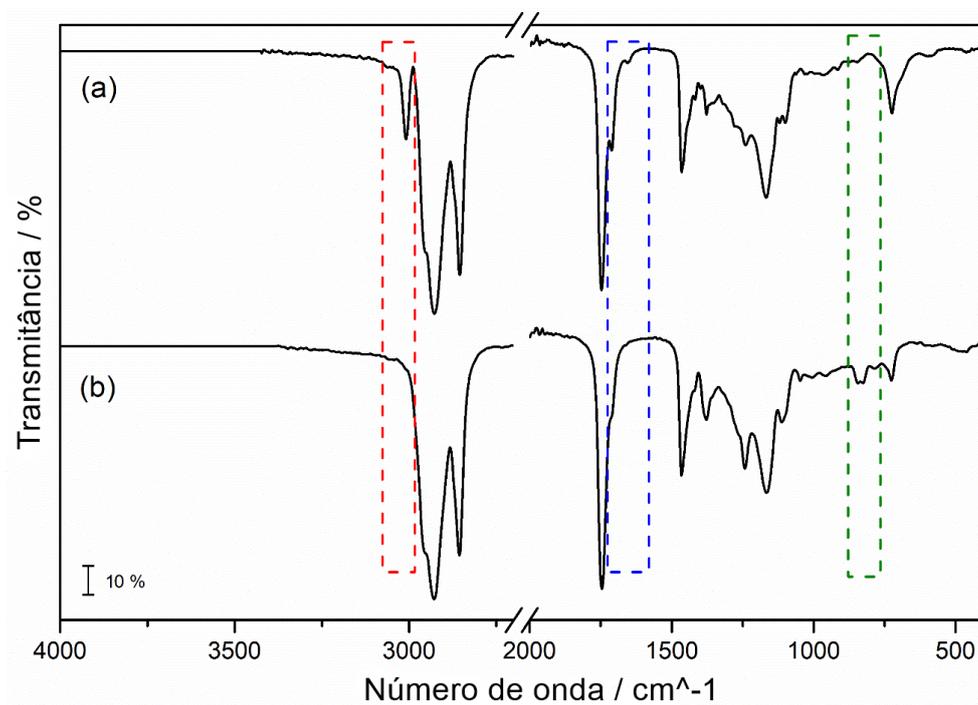


Figura D1.1 Espectro de MIR: (a) OMW e (b) EOMW

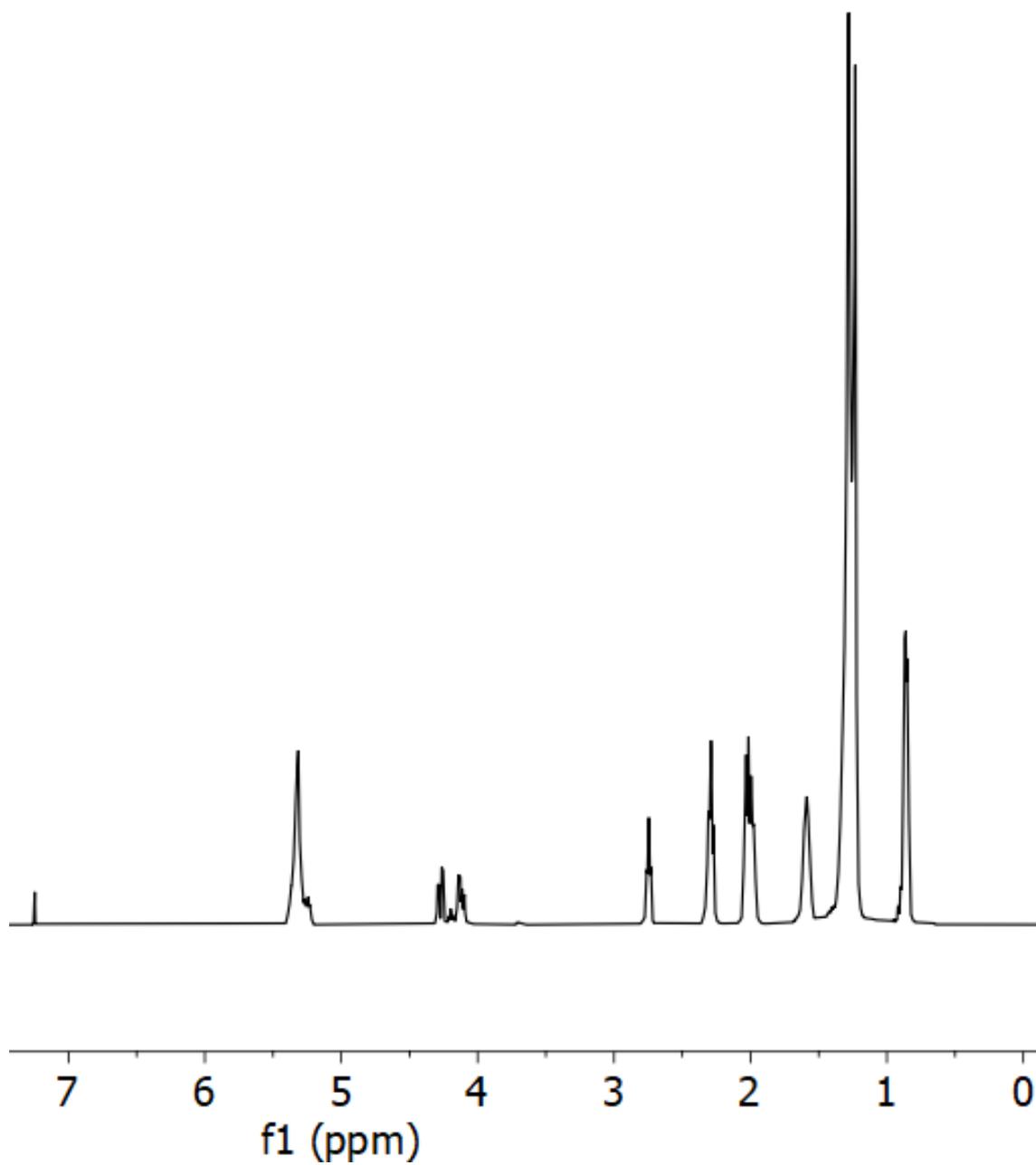


Figura D1. 2. Espectro de ^1H -RMN do OMW

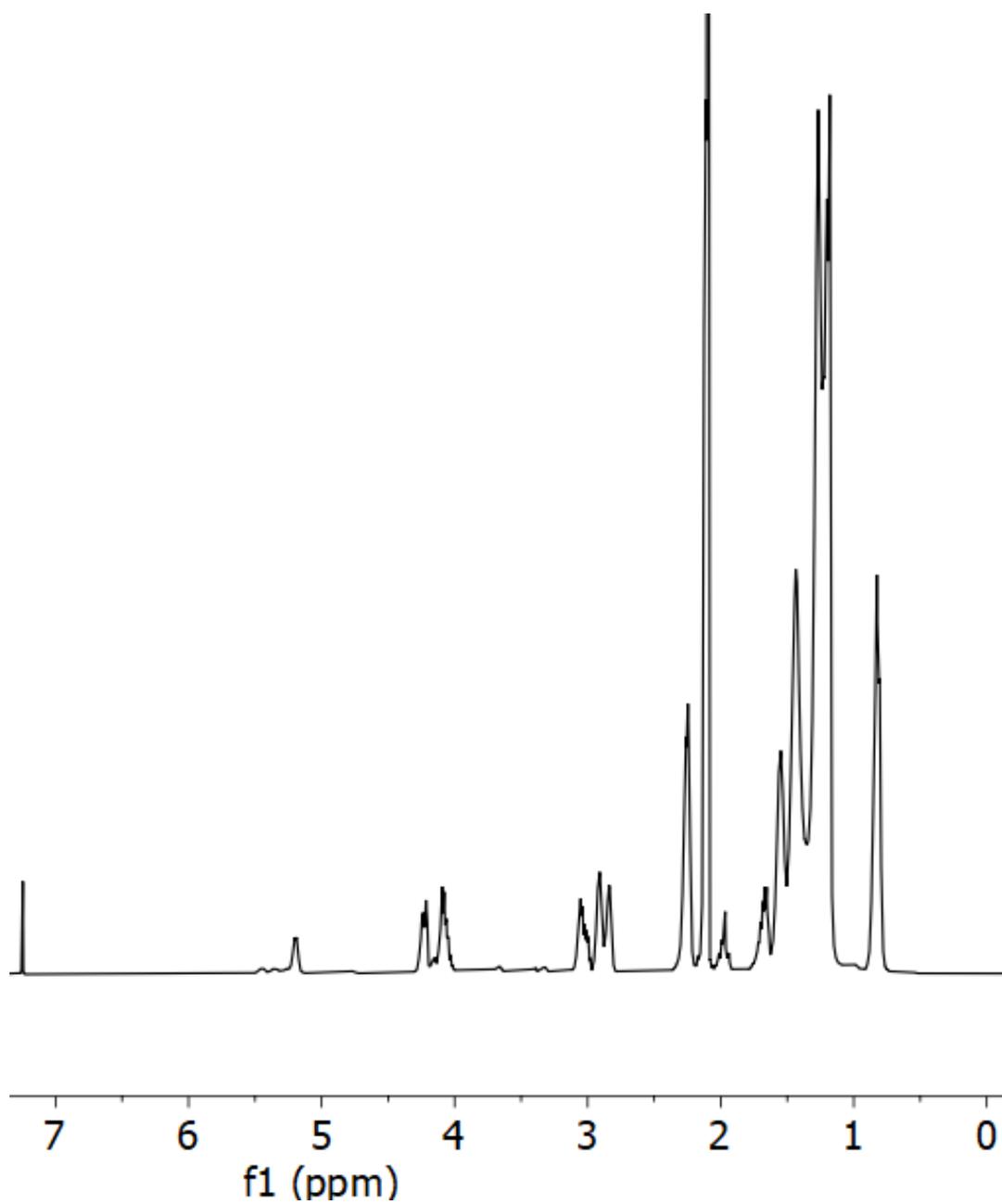


Figura D1. 3. Espectro de ¹H-RMN do EOMW

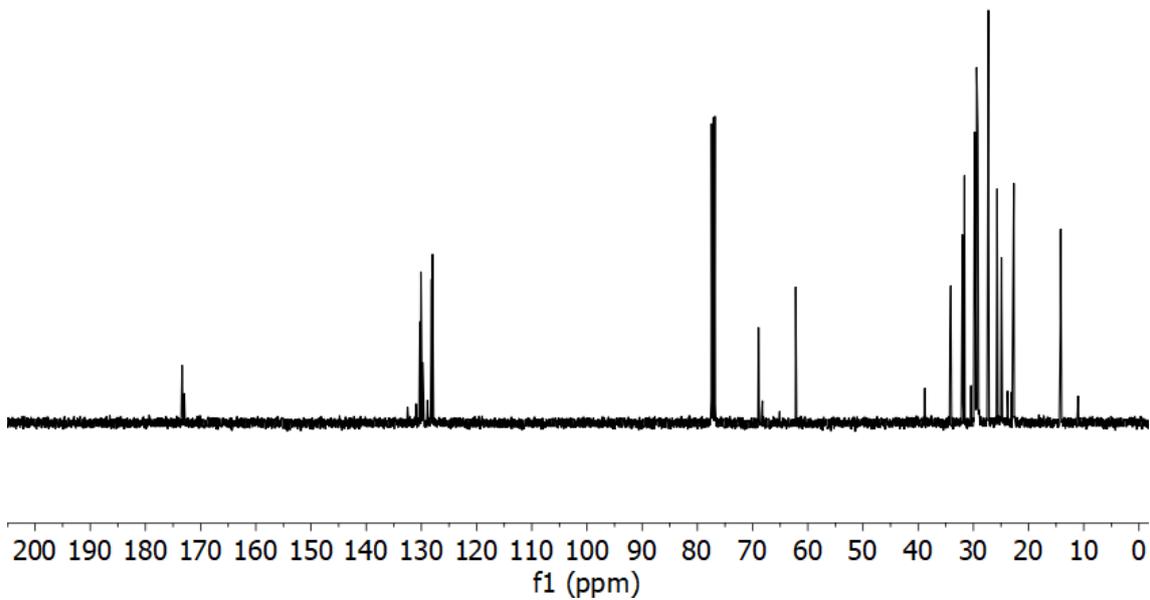


Figura D1. 4. Espectro de ^{13}C -RMN do OMW

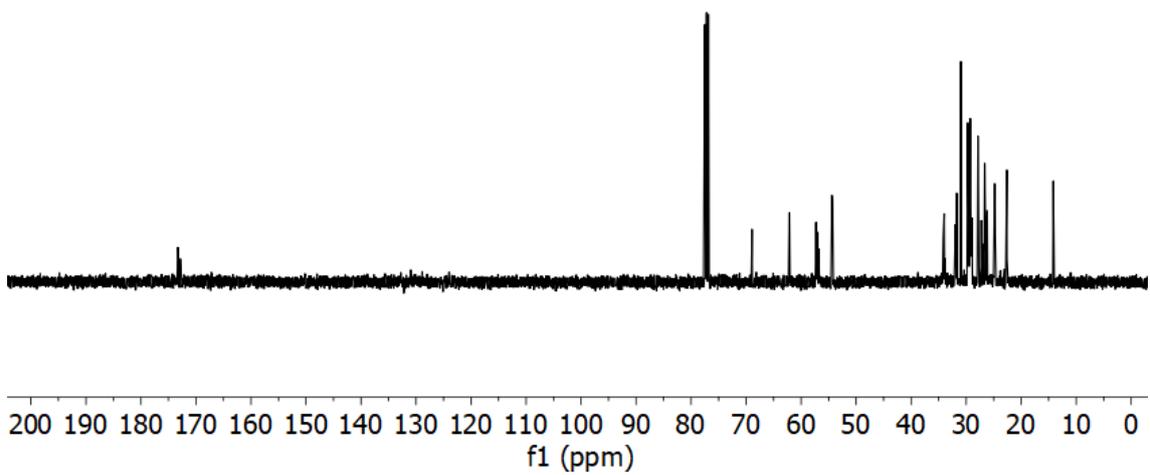


Figura D1. 5. Espectro de ^{13}C -RMN do EOMW

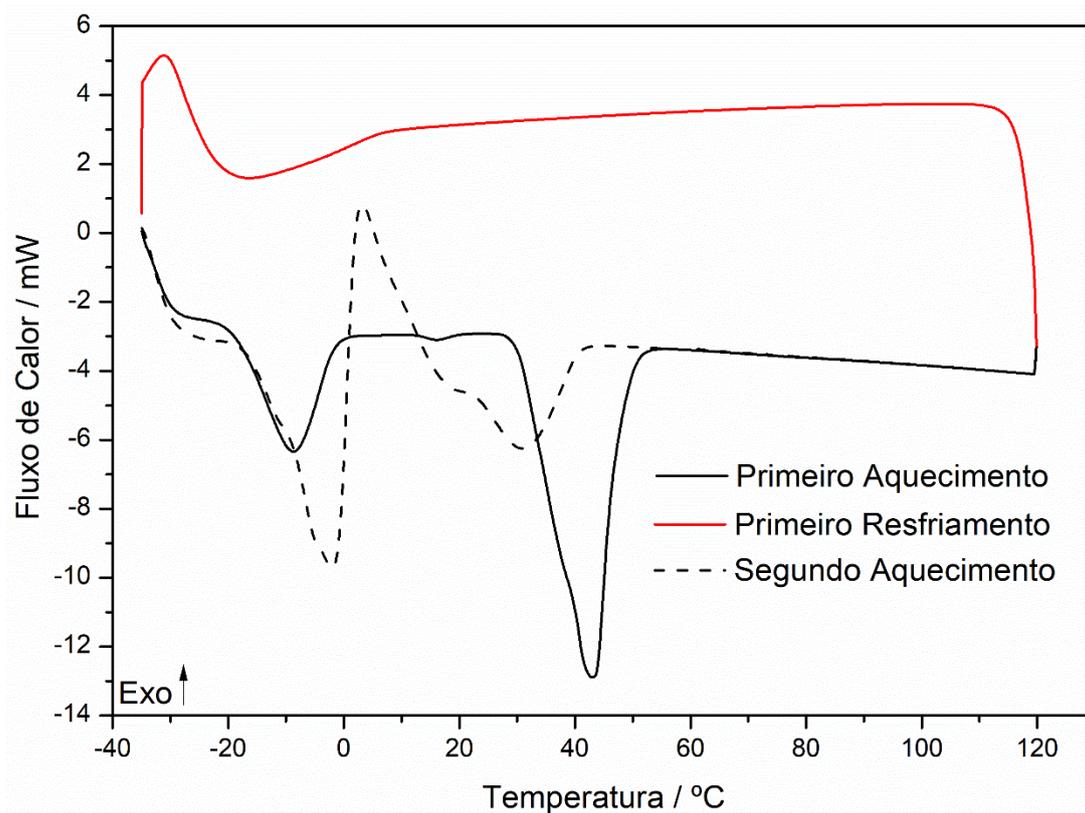


Figura D1. 6. Curva DSC do EOB em N₂.

Anexo E (Capítulo V)

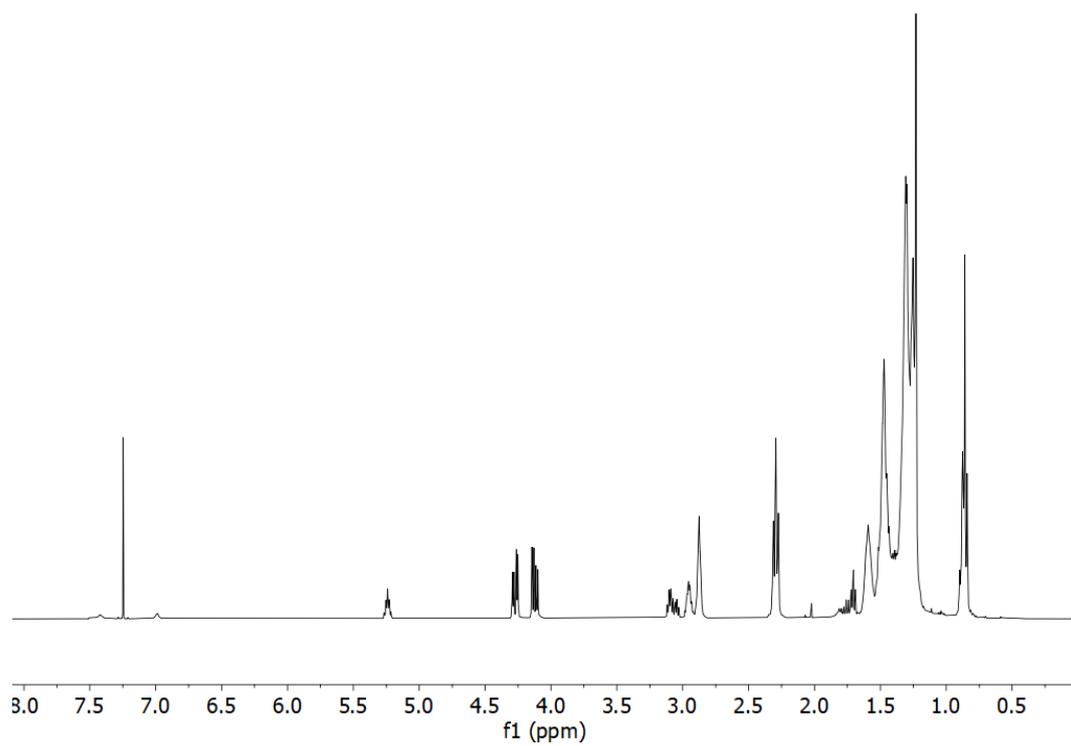


Figura E1. 1 Espectro de ^1H -RMN do COB AISC.

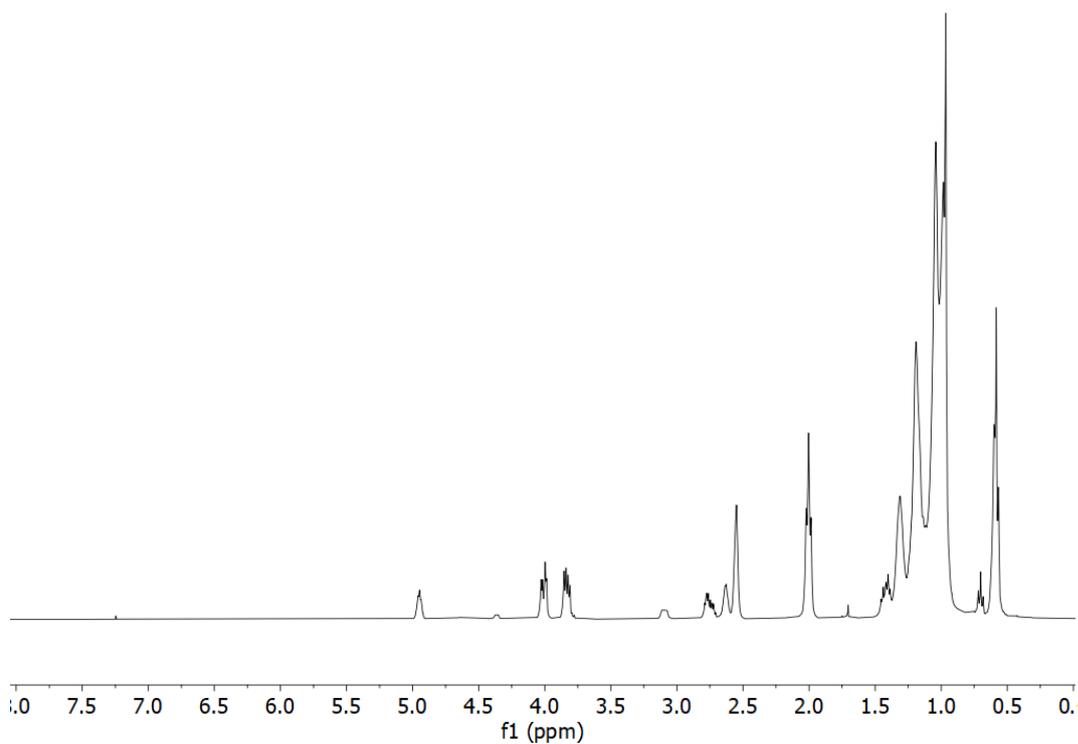


Figura E1. 2. Espectro de ^1H -RMN do COB TBABr.

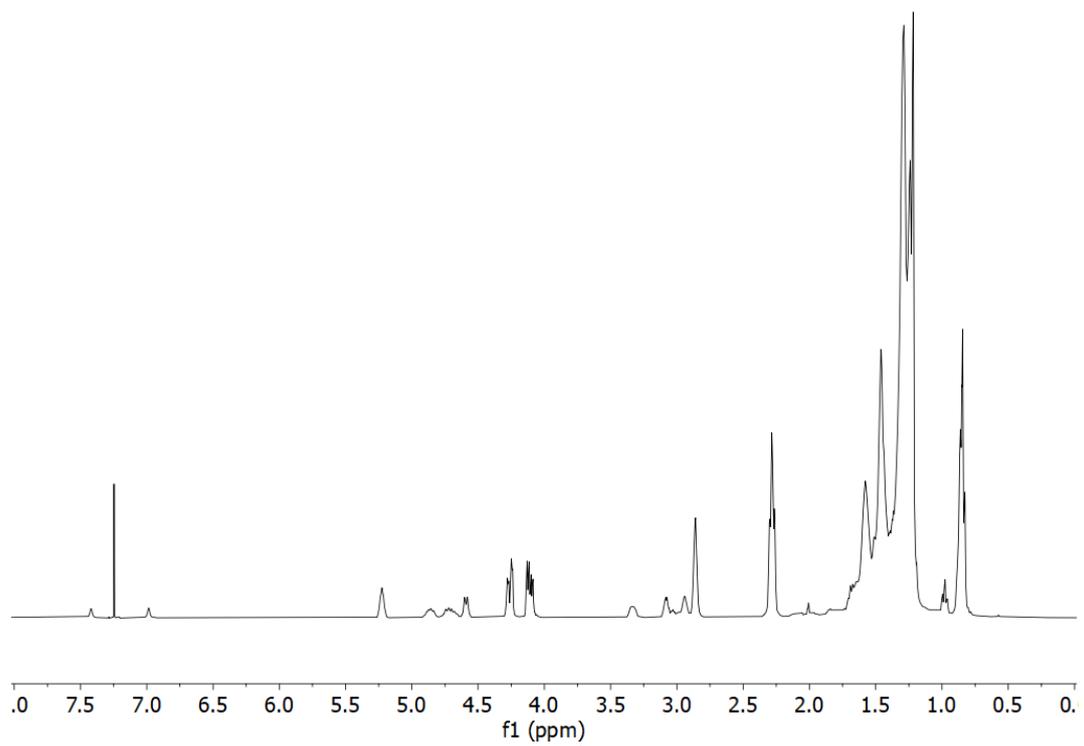


Figura E1. 3. Espectro de ¹H-RMN do COB 01.

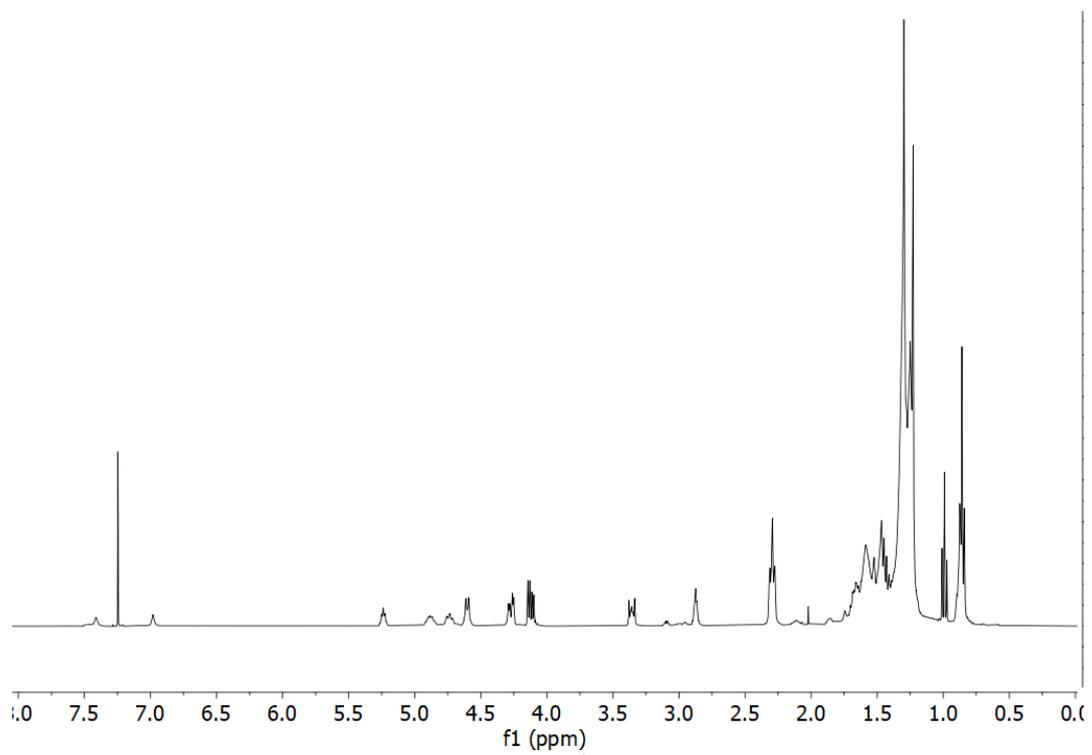


Figura E1. 4. Espectro de ¹H-RMN do COB 02.

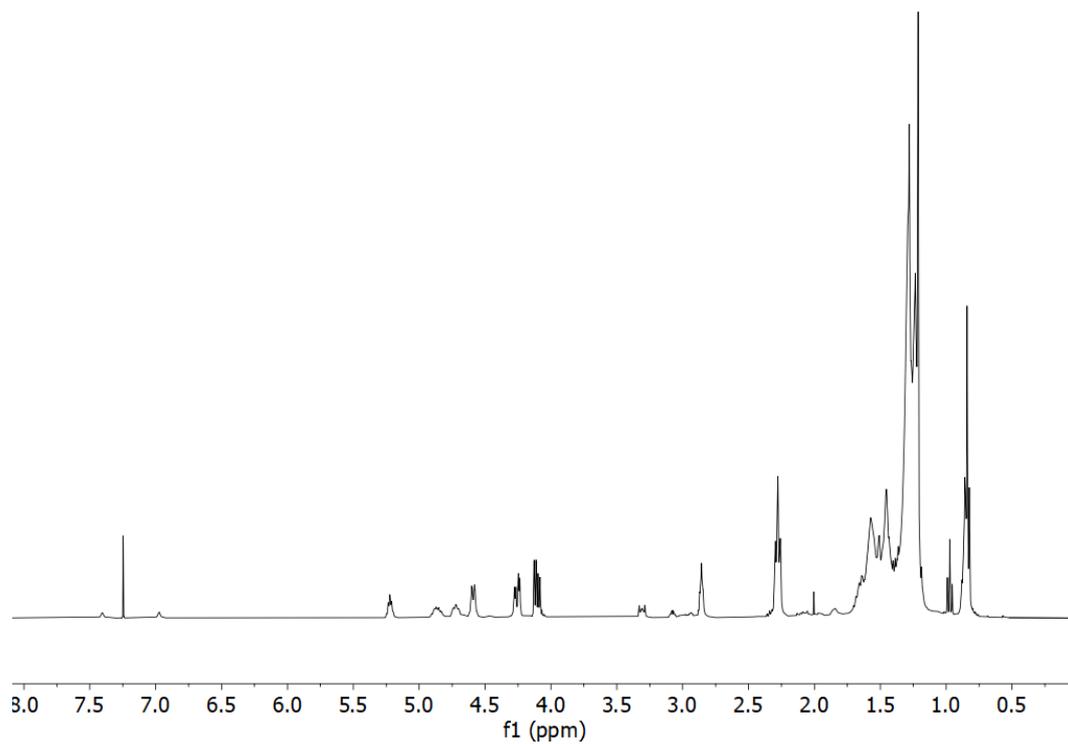


Figura E1. 5. Espectro de ¹H-RMN do COB 03.

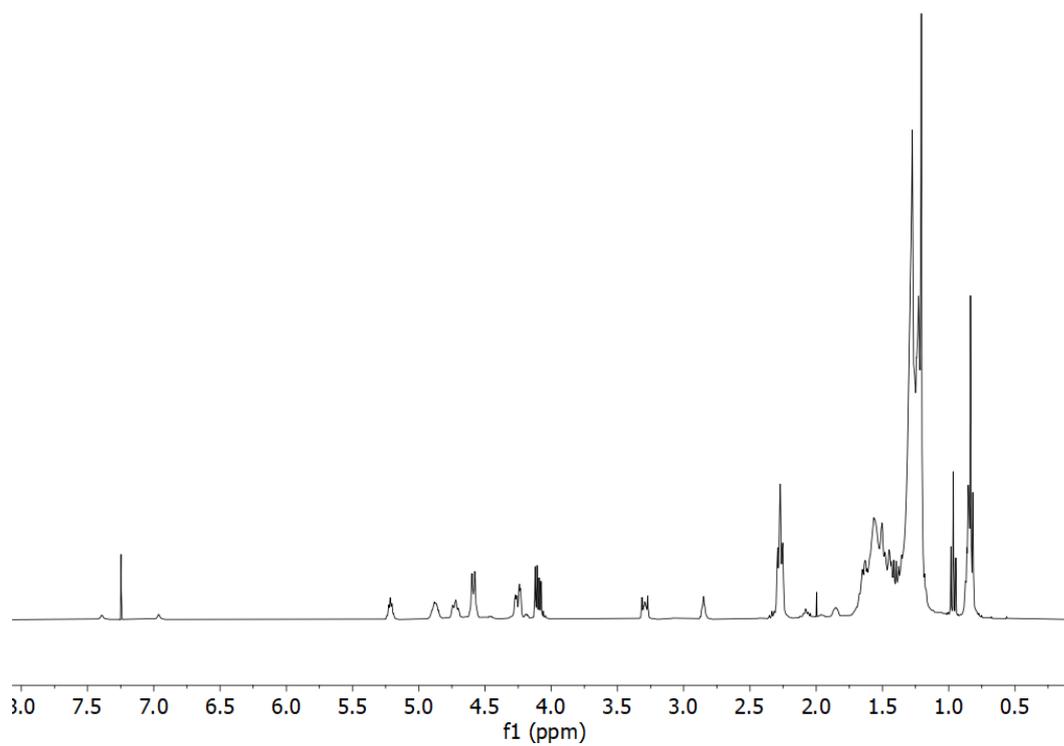


Figura E1. 6. Espectro de ¹H-RMN do COB 04.

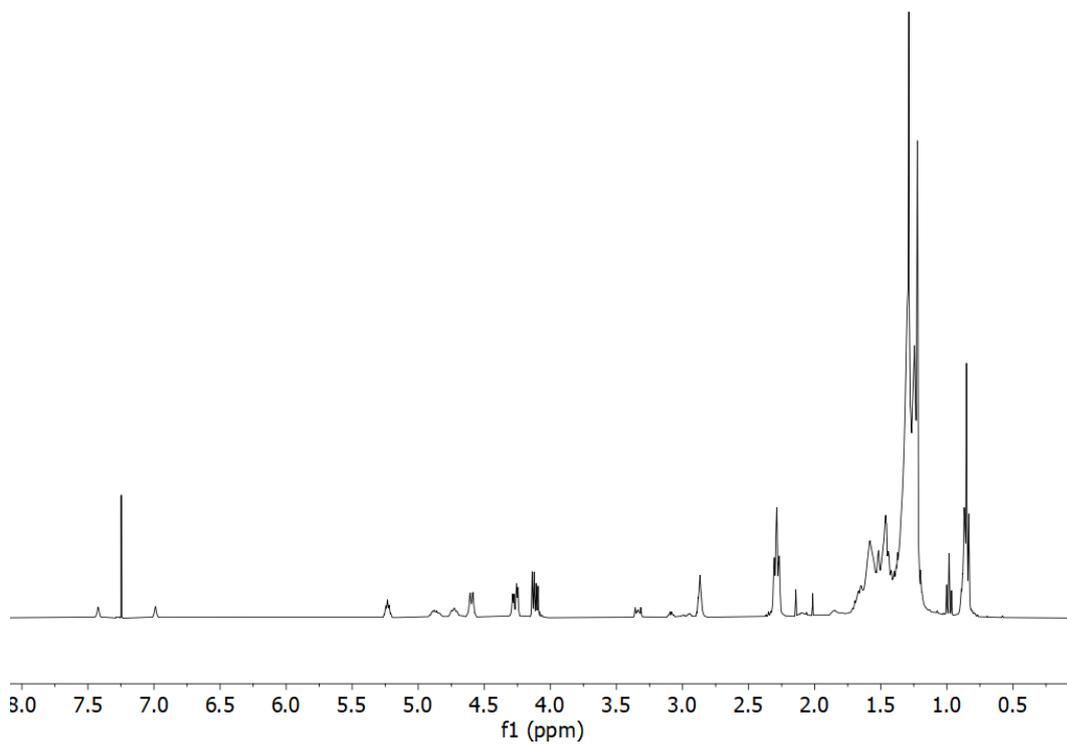


Figura E1. 7. Espectro de ^1H -RMN do COB 05.

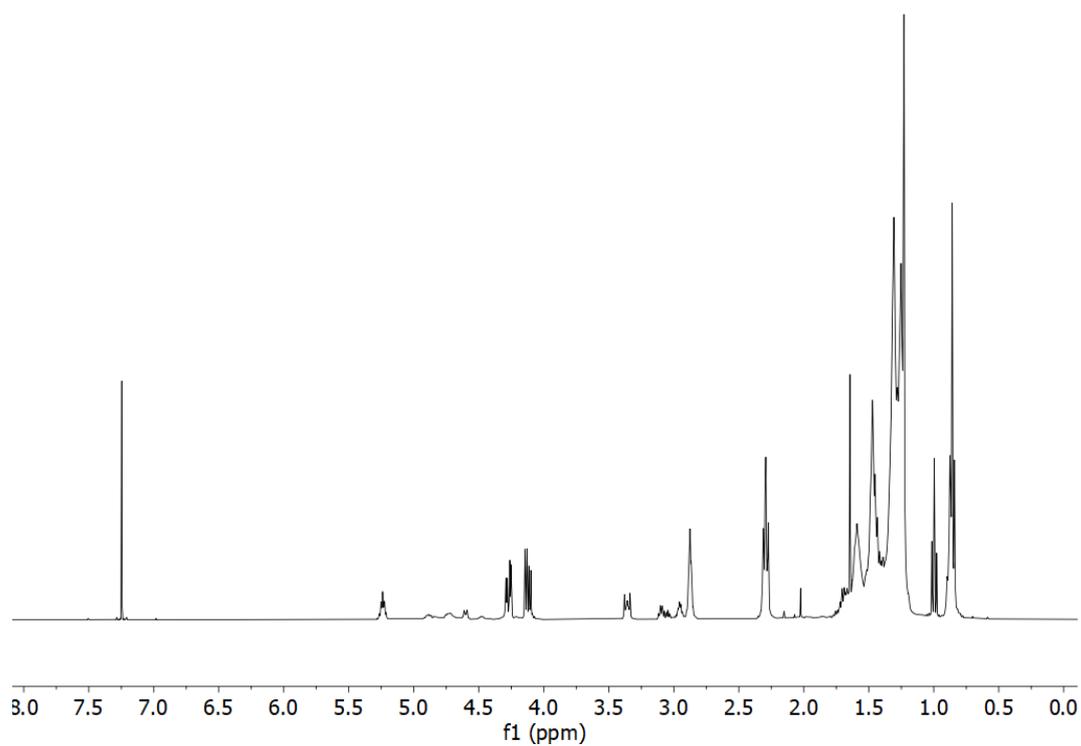


Figura E1. 8. Espectro de ^1H -RMN do COB 06.

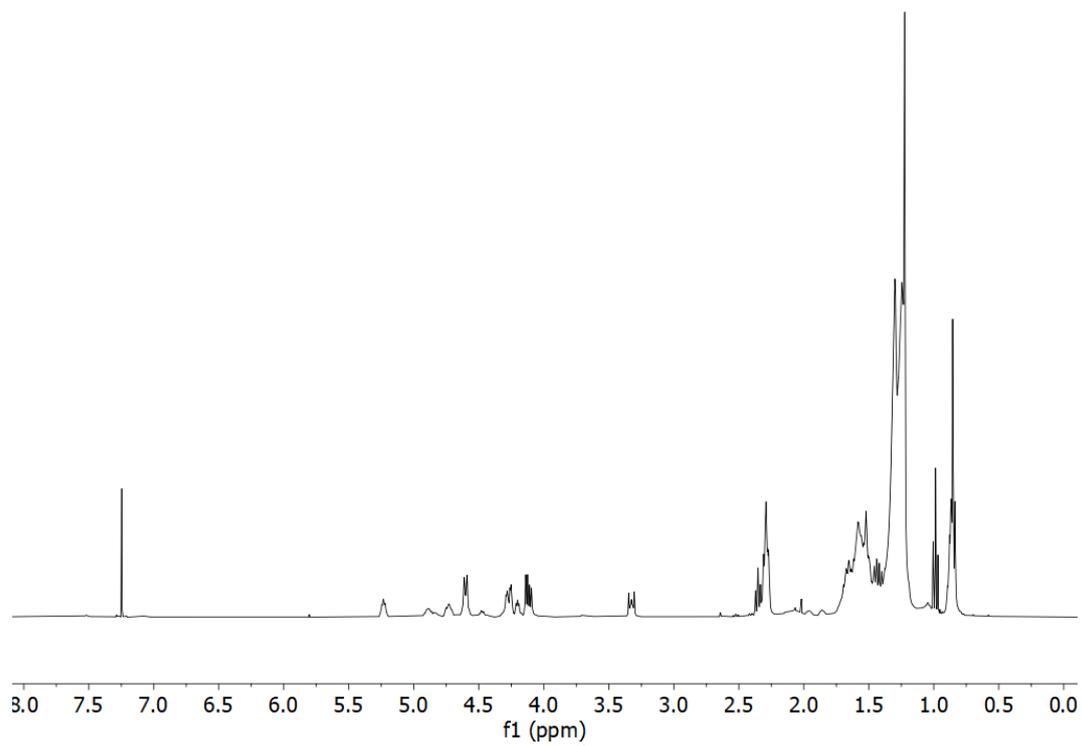


Figura E1. 9. Espectro de ^1H -RMN do COB 07.

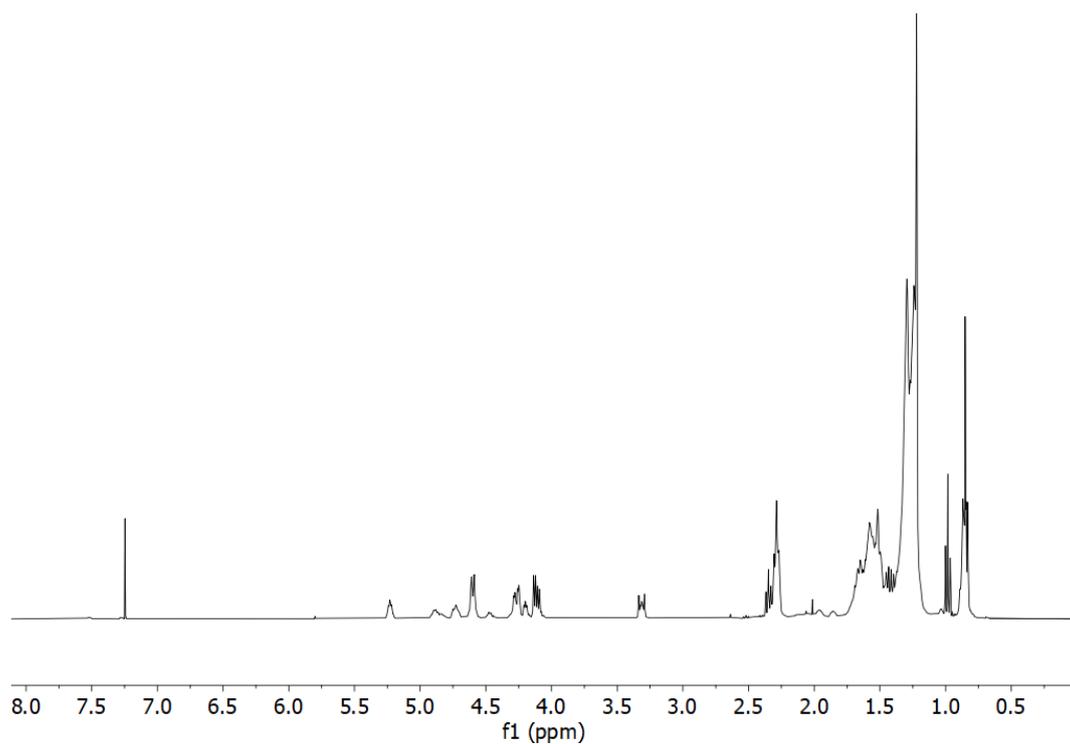


Figura E1. 10. Espectro de ^1H -RMN do COB 08.

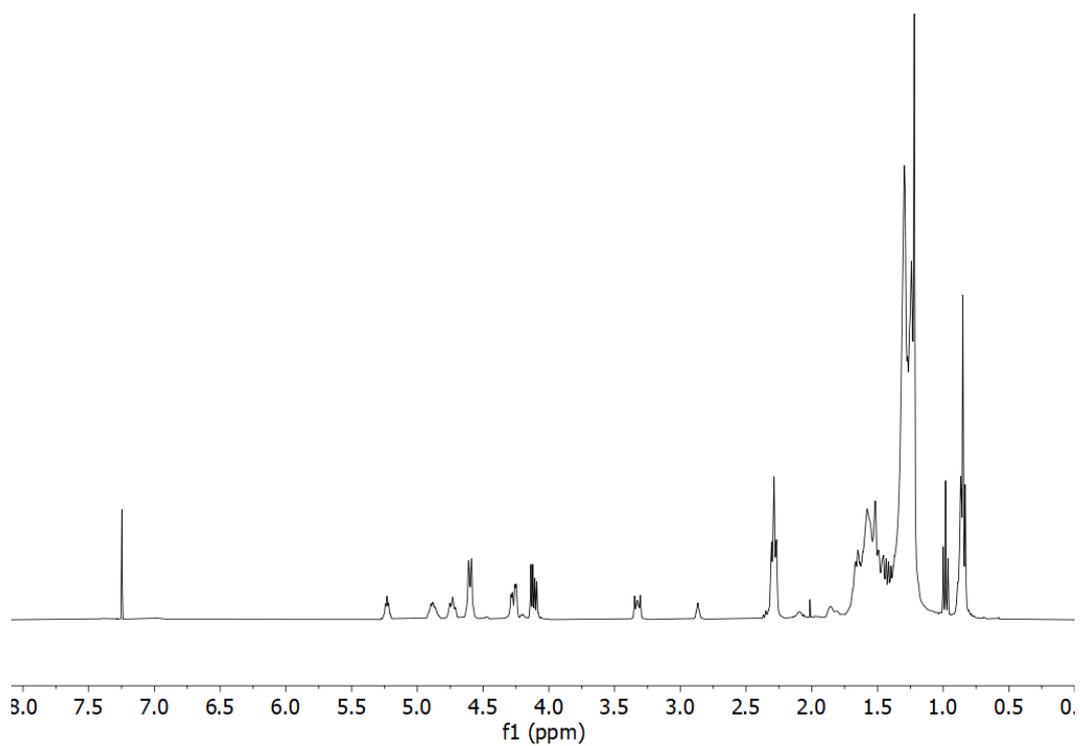


Figura E1. 11. Espectro de ^1H -RMN do COB 09.

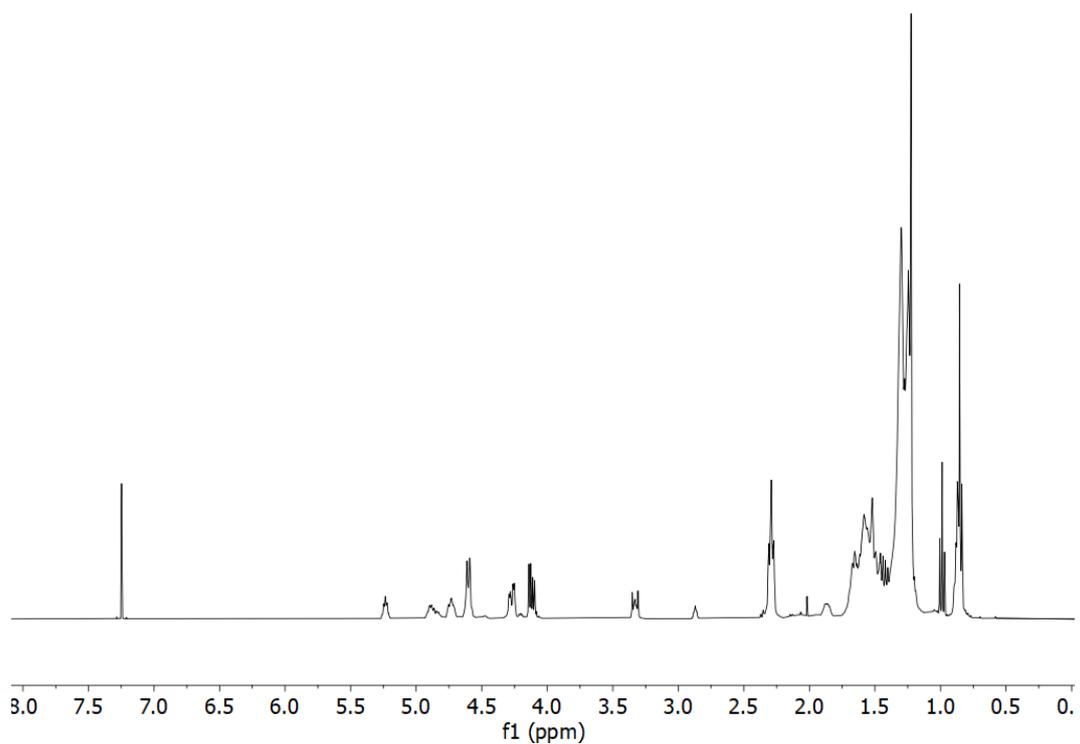


Figura E1. 12. Espectro de ^1H -RMN do COB 10.

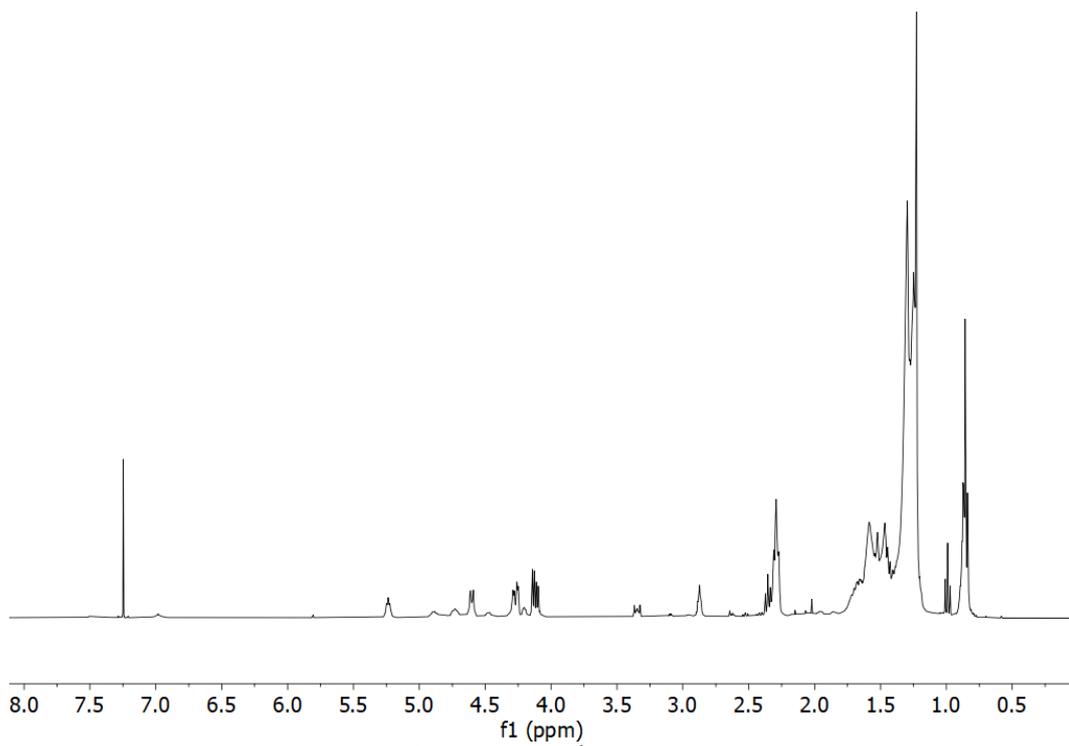


Figura E1. 13.Espectro de ^1H -RMN do COB 11.

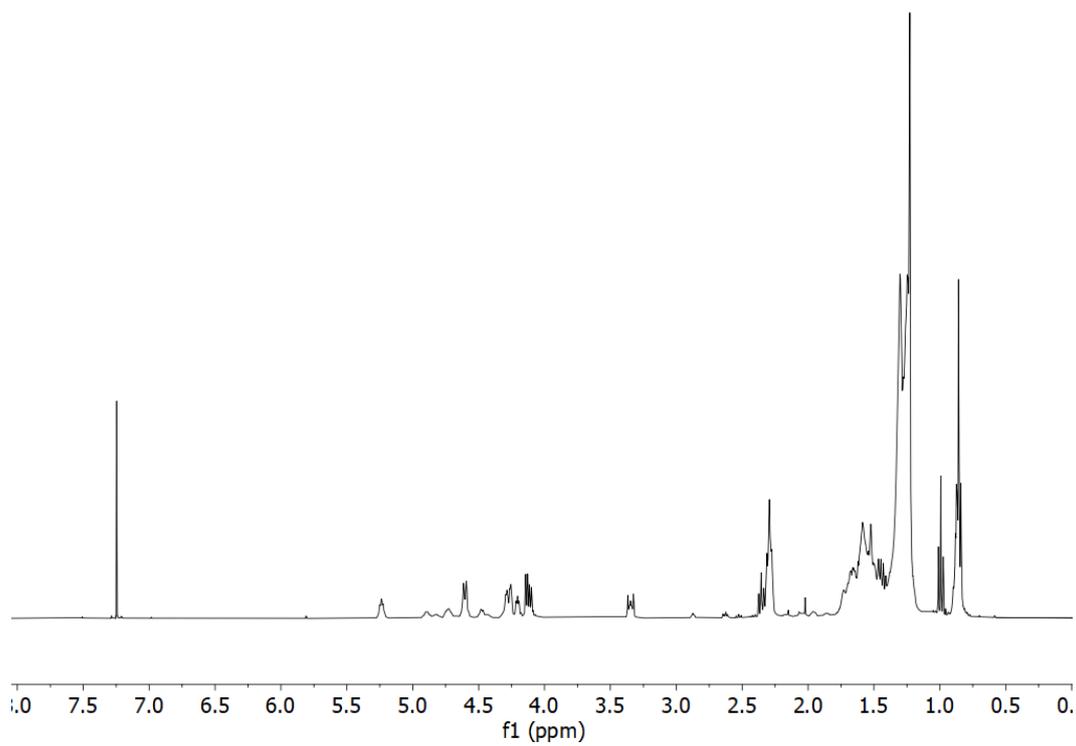


Figura E1. 14.Espectro de ^1H -RMN do COB 12.

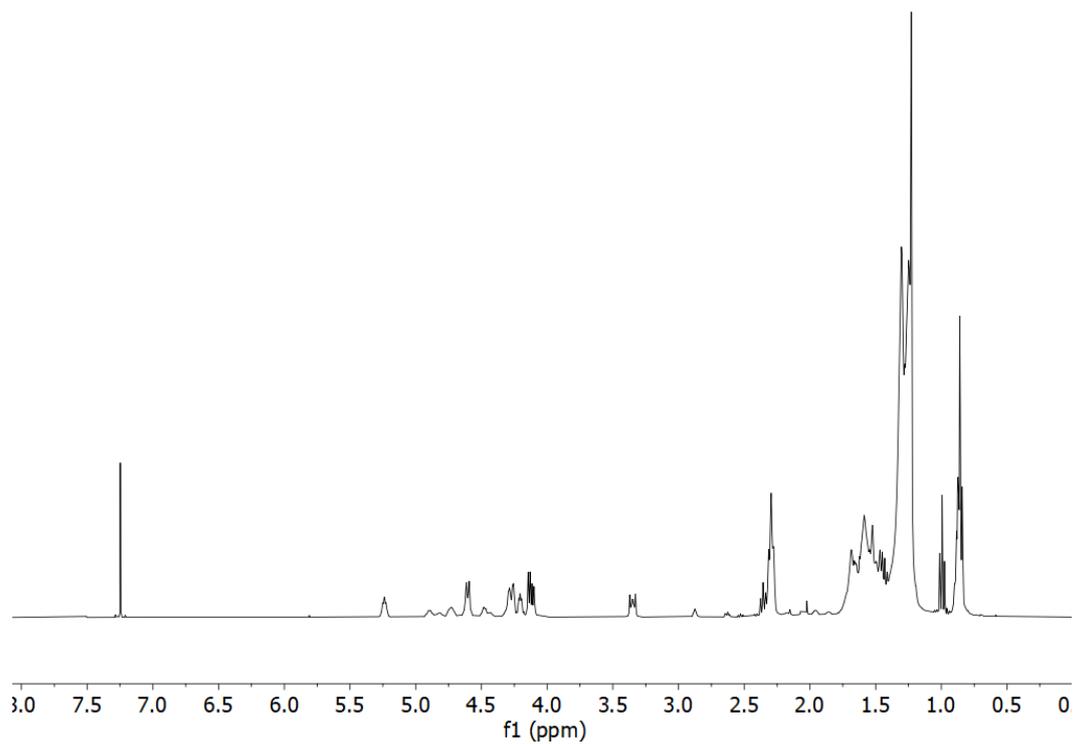


Figura E1. 15. Espectro de ^1H -RMN do COB 13.

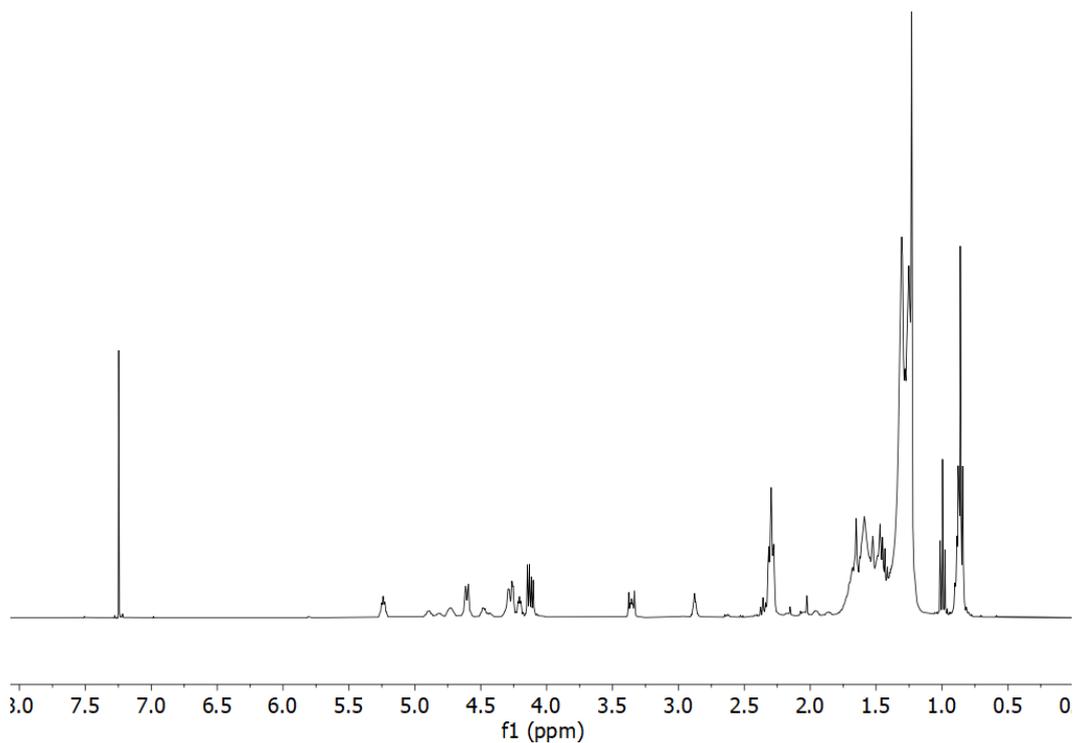


Figura E1. 16. Espectro de ^1H -RMN do COB 14.

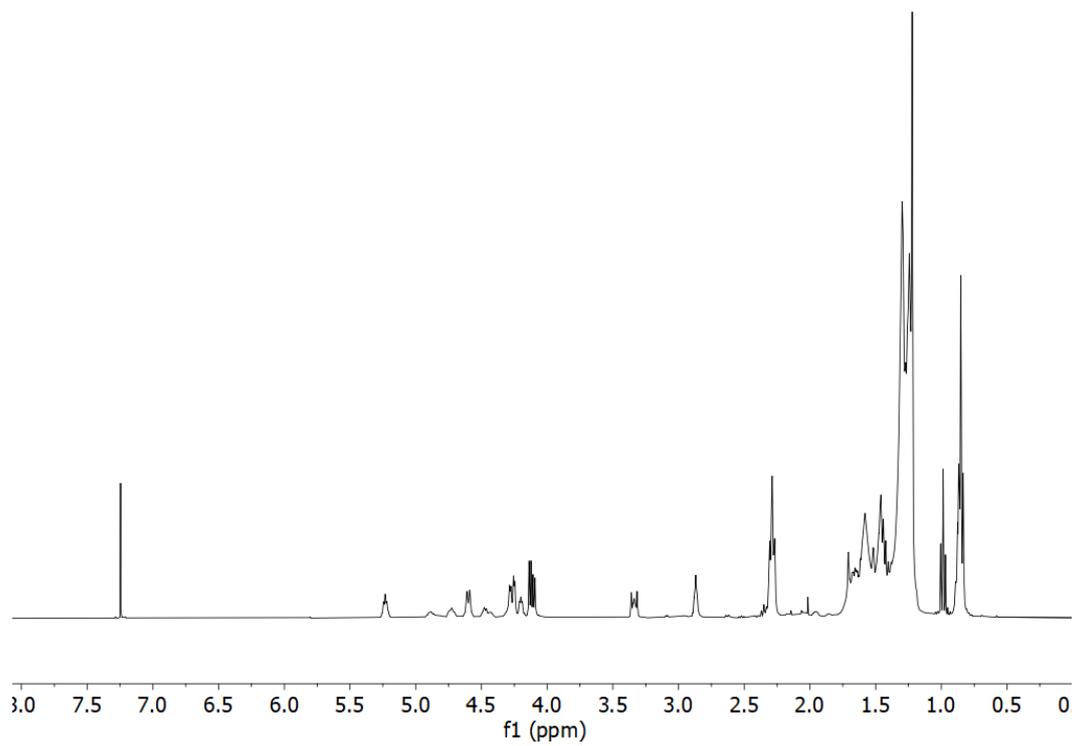


Figura E1. 17. Espectro de ^1H -RMN do COB 15.

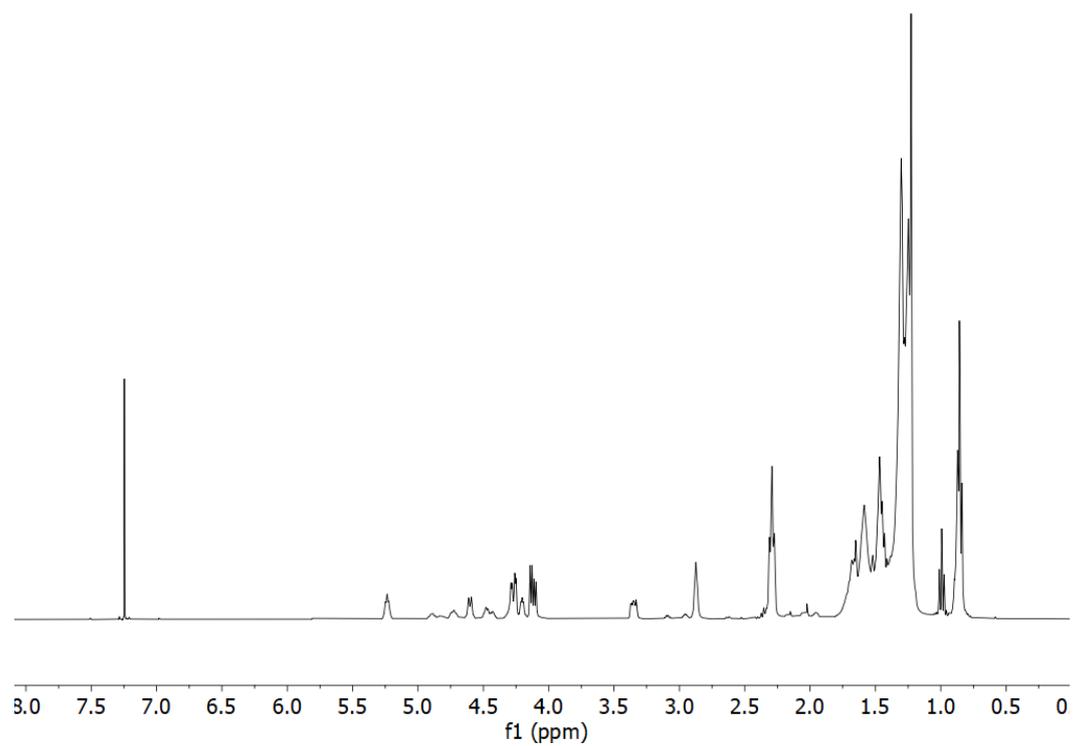


Figura E1. 18. Espectro de ^1H -RMN do COB 16.

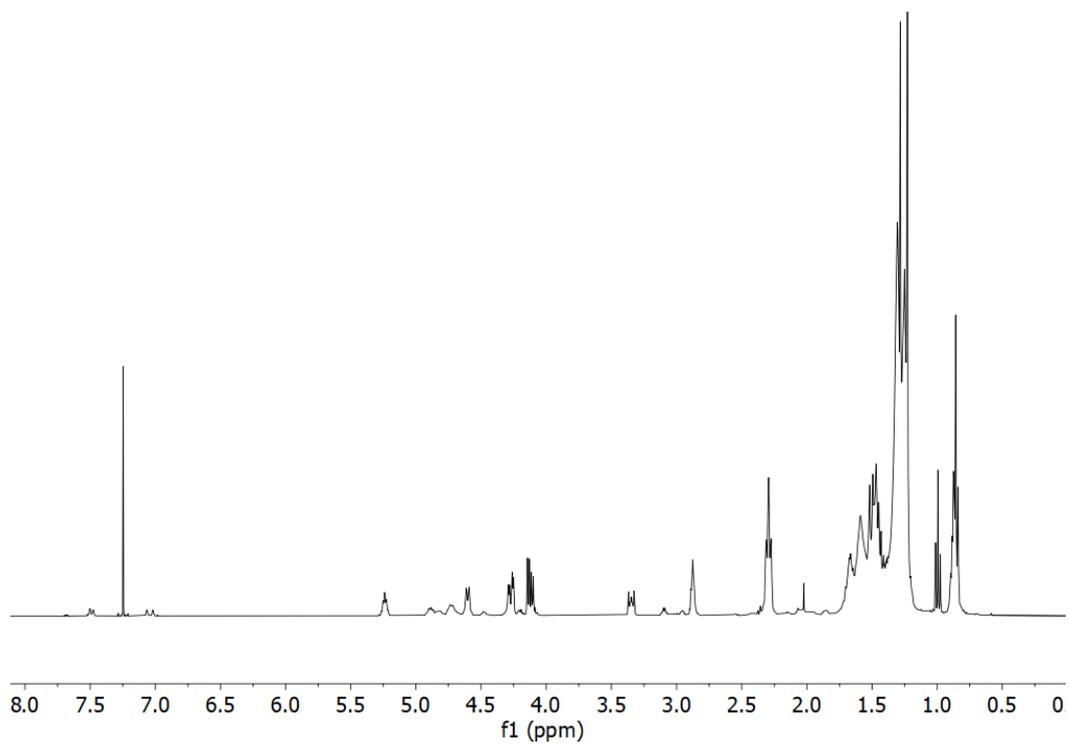


Figura E1. 19. Espectro de ^1H -RMN do COB 17.

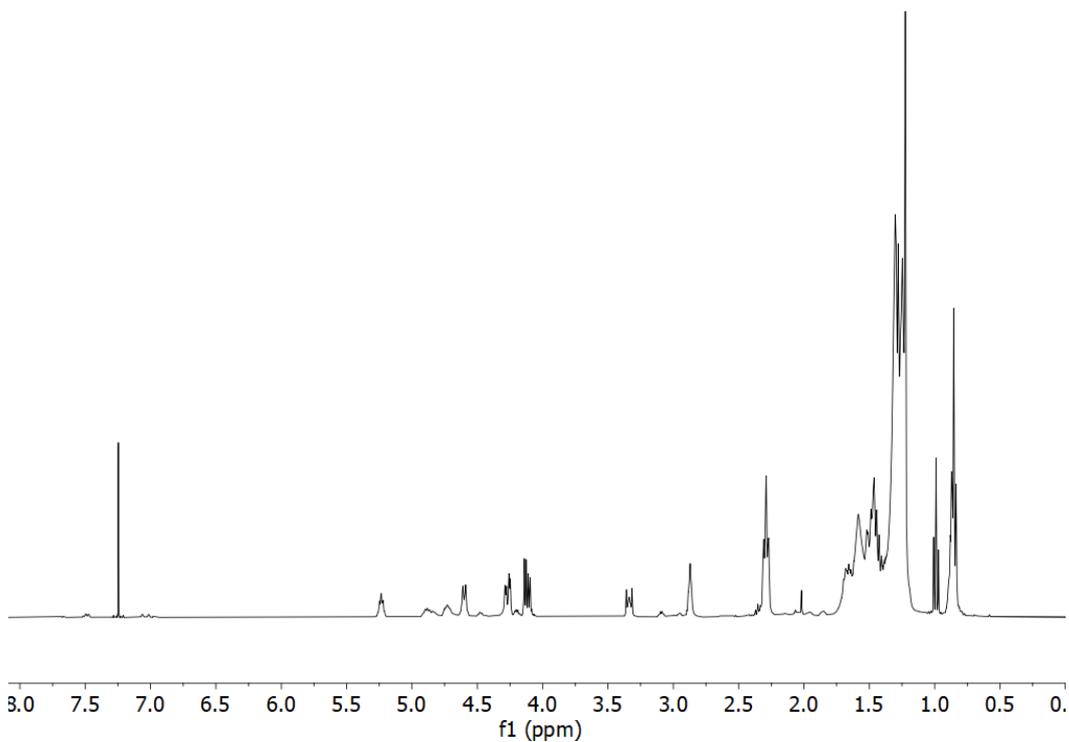


Figura E1. 20. Espectro de ^1H -RMN do COB 18.

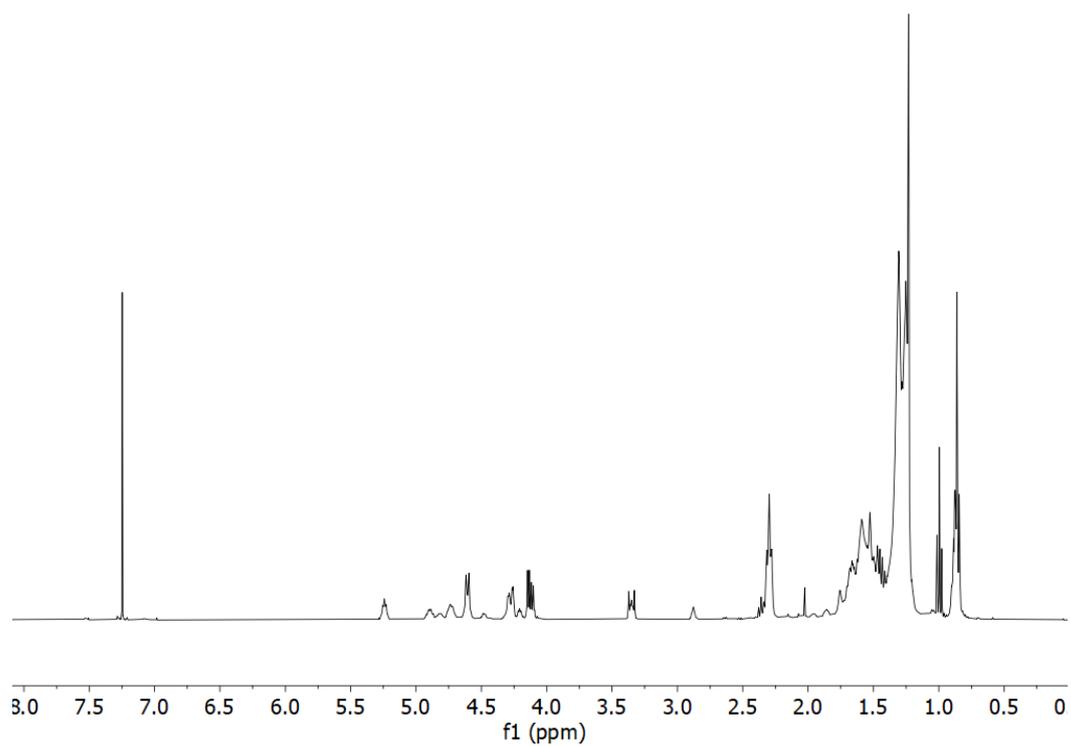


Figura E1. 21. Espectro de ^1H -RMN do COB 19.

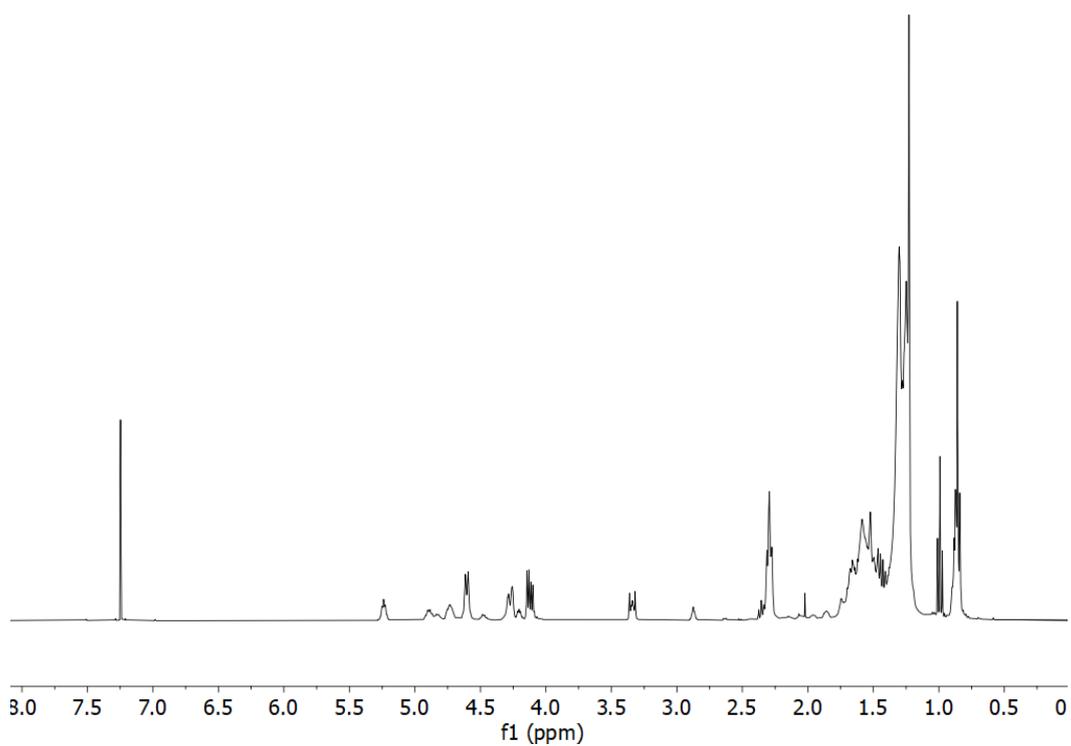


Figura E1. 22. Espectro de ^1H -RMN do COB 20.

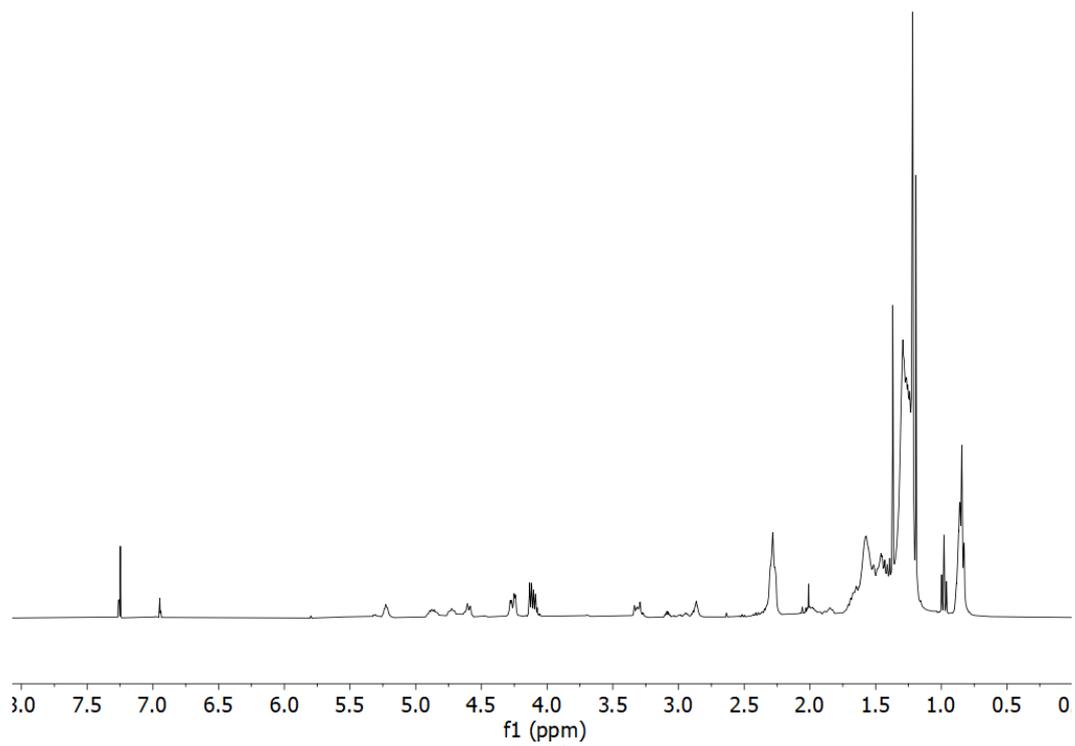


Figura E1. 23.Espectro de ^1H -RMN do COMW 01.

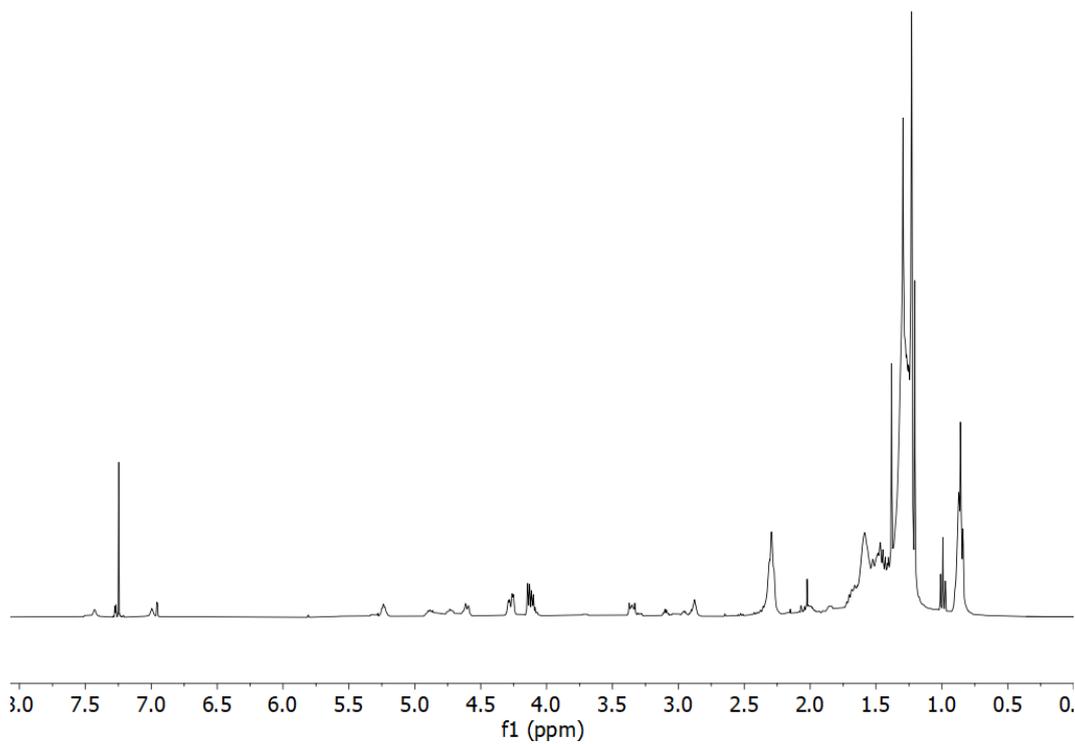


Figura E1. 24.Espectro de ^1H -RMN do COMW 02.

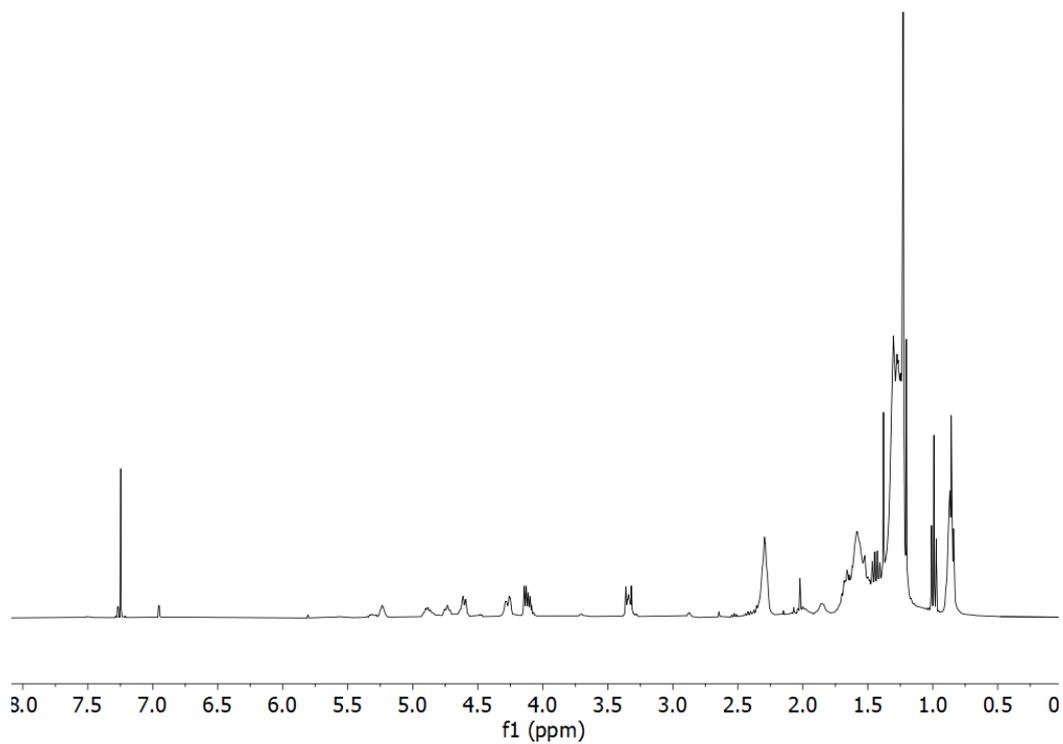


Figura E1. 25. Espectro de ^1H -RMN do COMW 03.

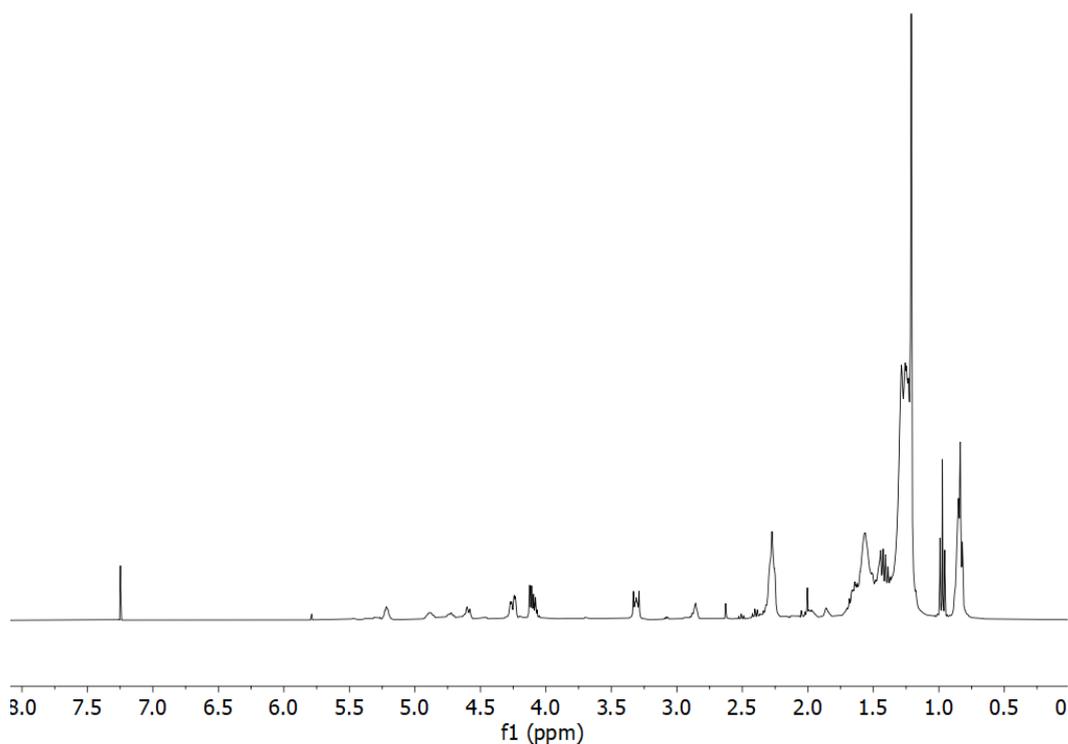


Figura E1. 26. Espectro de ^1H -RMN do COMW 04.

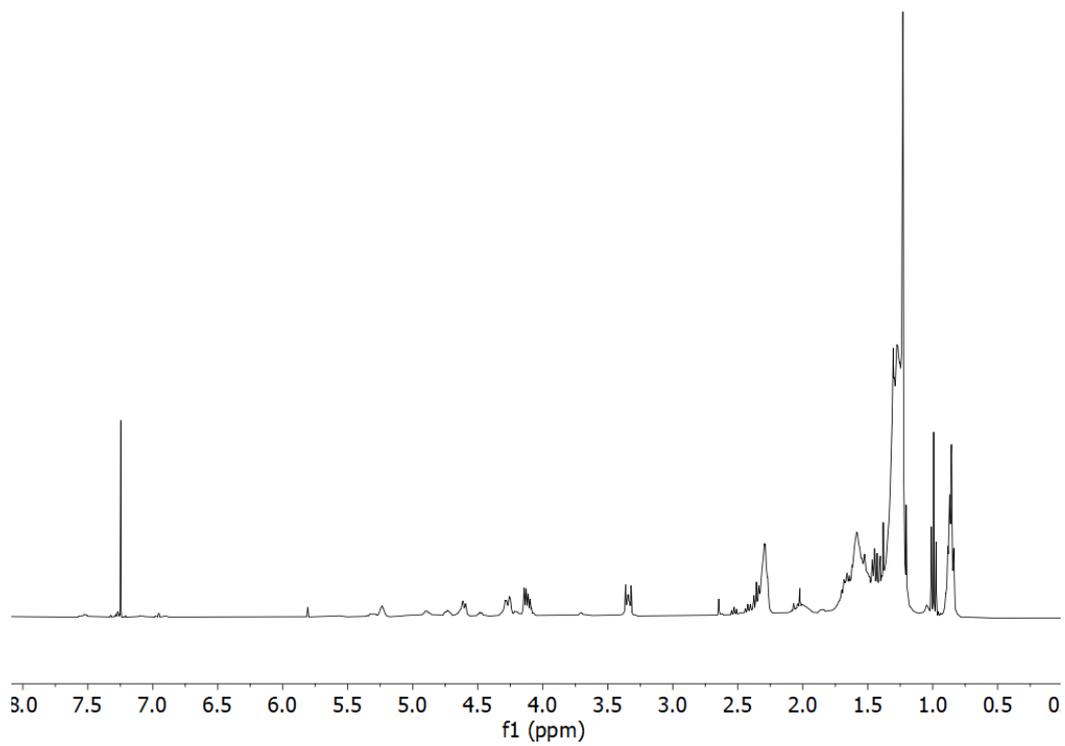


Figura E1. 27.Espectro de ¹H-RMN do COMW 05.

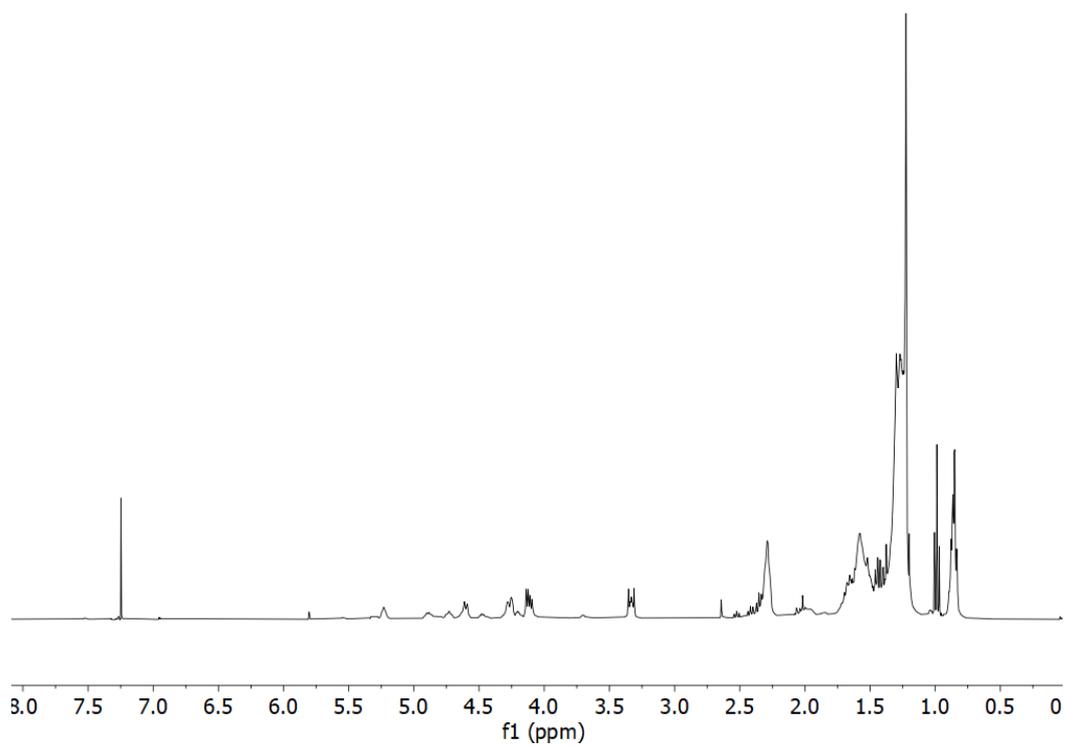


Figura E1. 28.Espectro de ¹H-RMN do COMW 06.

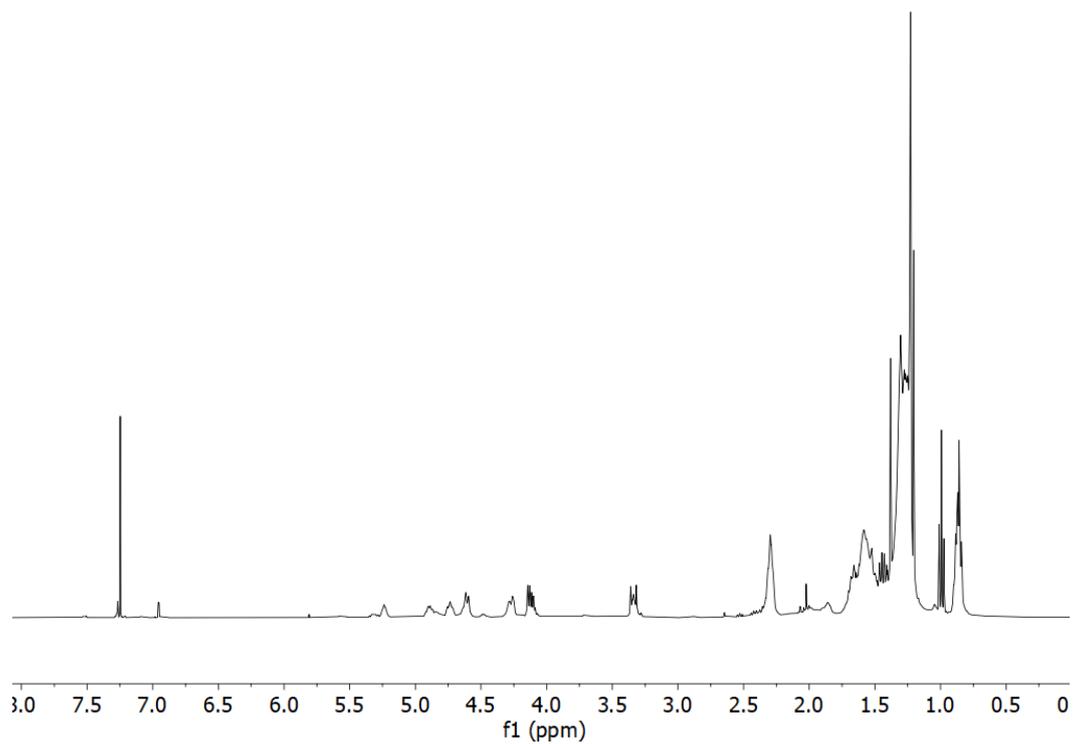


Figura E1. 29.Espectro de ^1H -RMN do COMW 07.

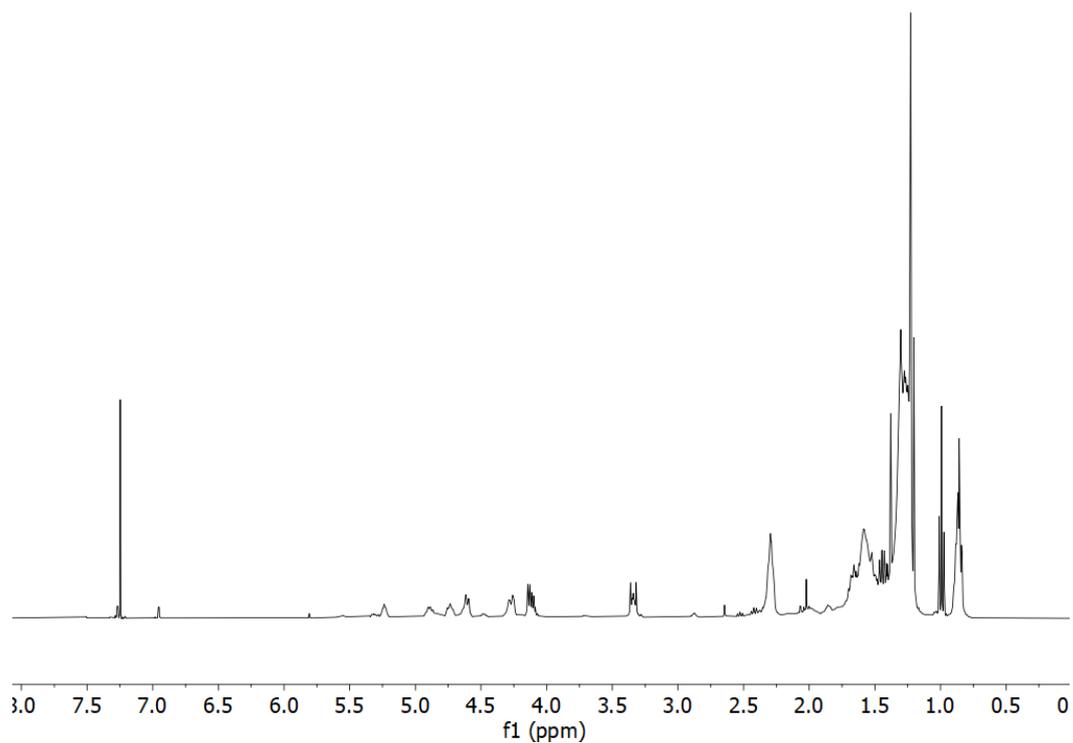


Figura E1. 30.Espectro de ^1H -RMN do COMW 8.

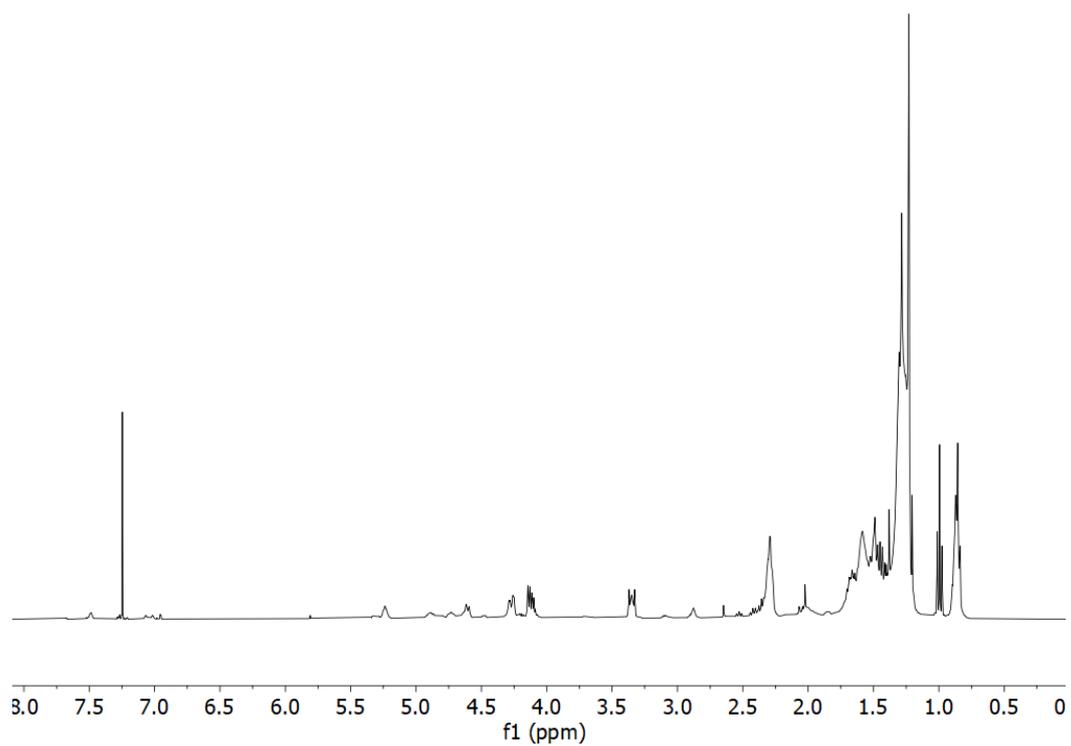


Figura E1. 31.Espectro de ¹H-RMN do COMW 09.

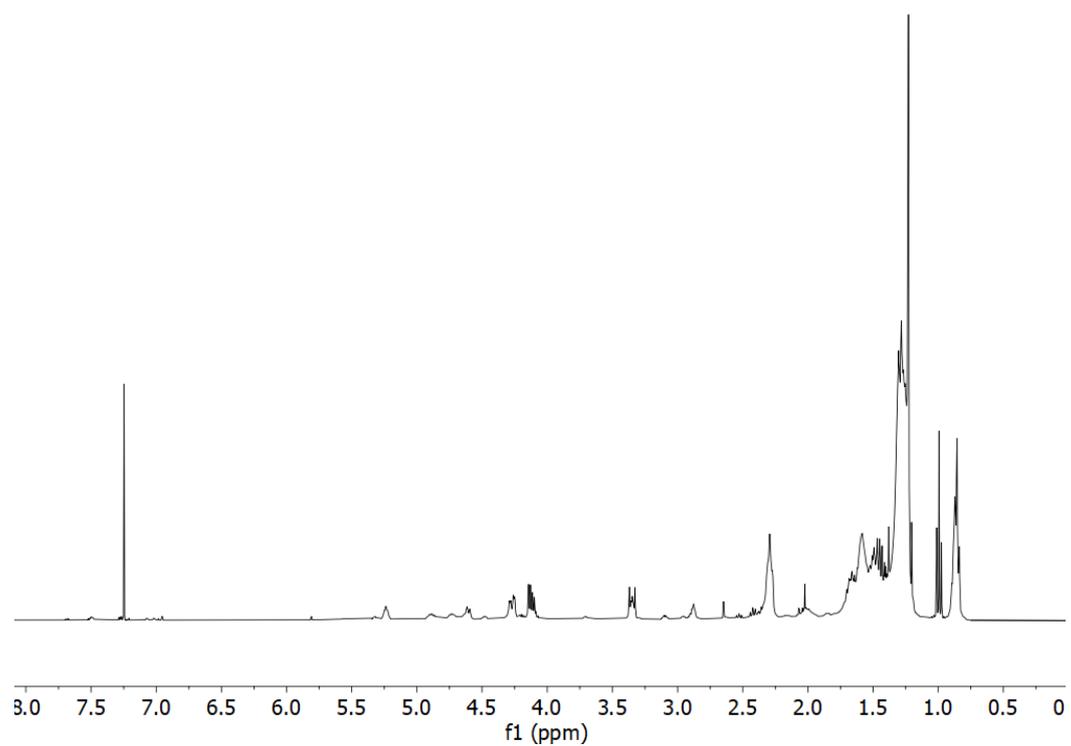


Figura E1. 32.Espectro de ¹H-RMN do COMW 10.

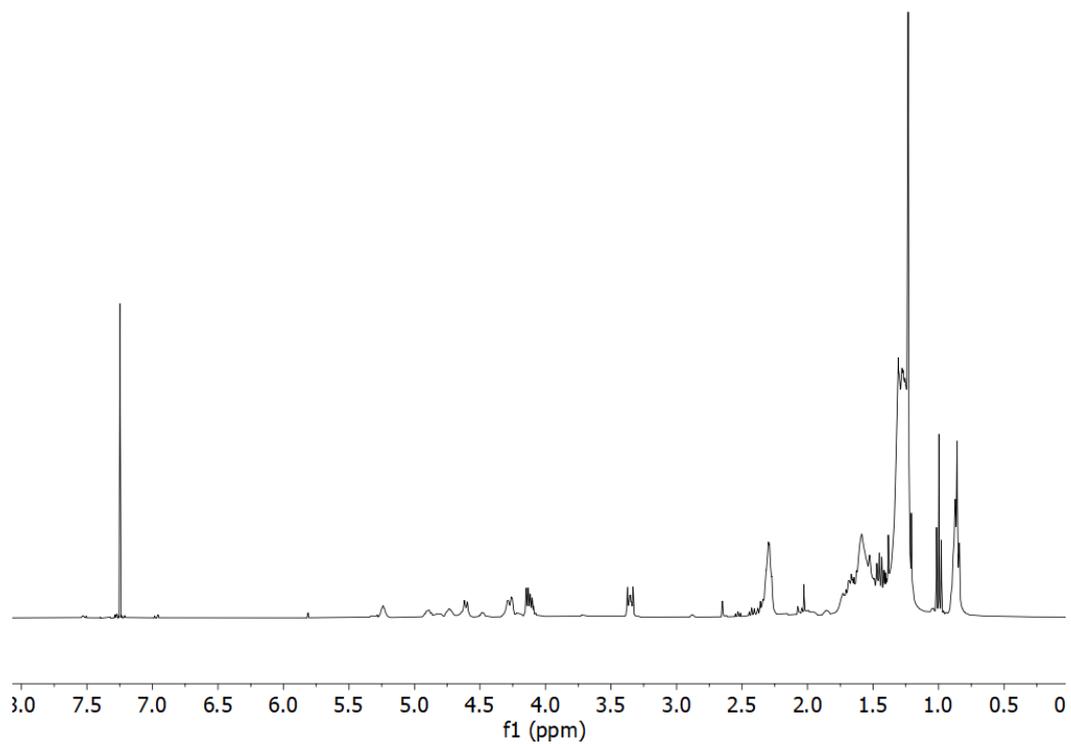


Figura E1. 33. Espectro de ^1H -RMN do COMW 11.

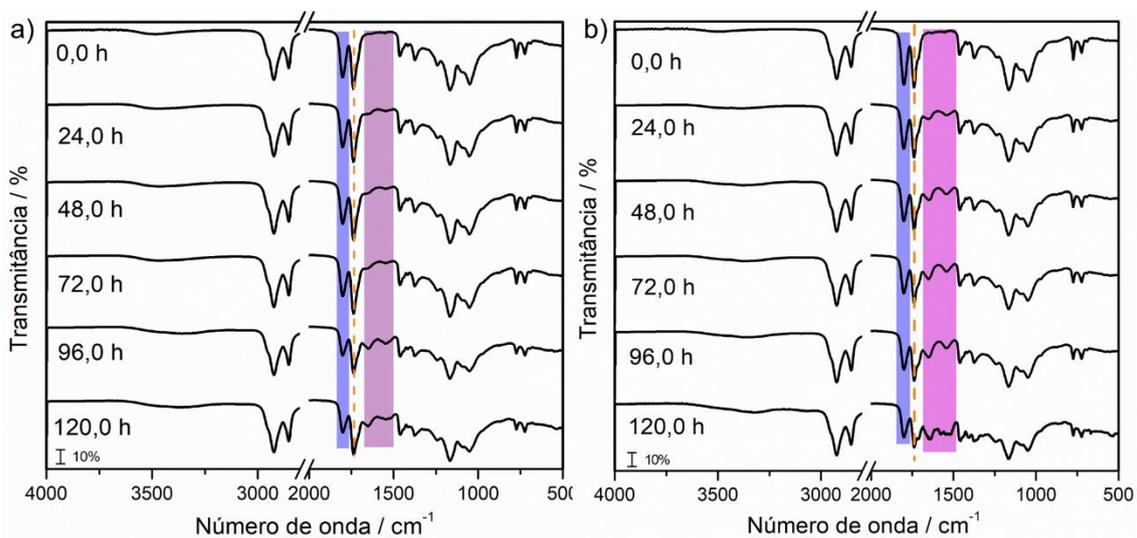


Figura E1. 34. Espectros de MIR em diferentes tempos para os polímeros (a) COMW-LIS e (b) COB-LIS.

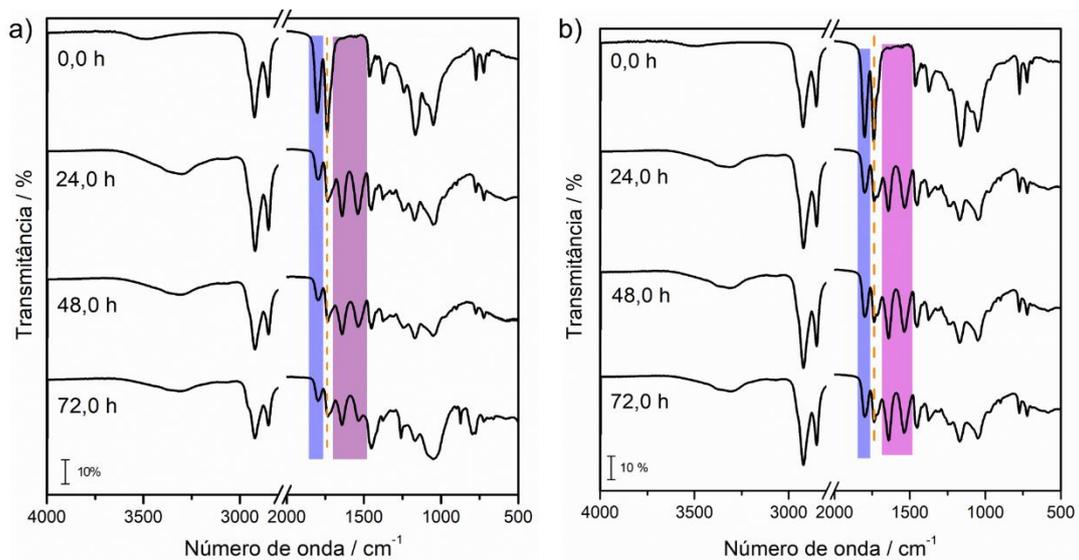


Figura E1. 35. Espectros de MIR em diferentes tempos para os polímeros (a) COMW-MBCA e (b) COB-MBCA.

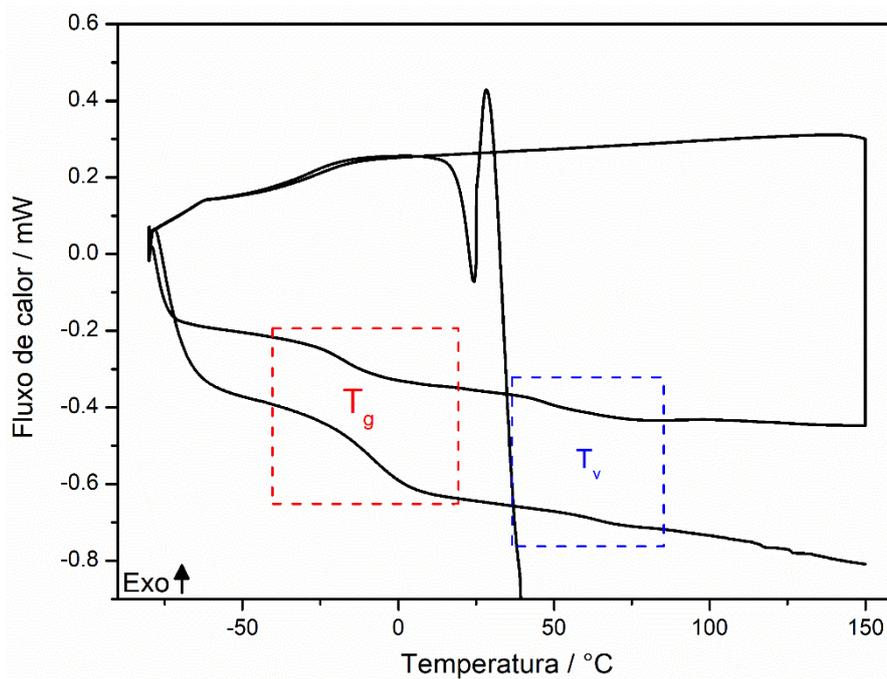


Figura E1. 36. Curva DSC cíclica do COMW-HDA.

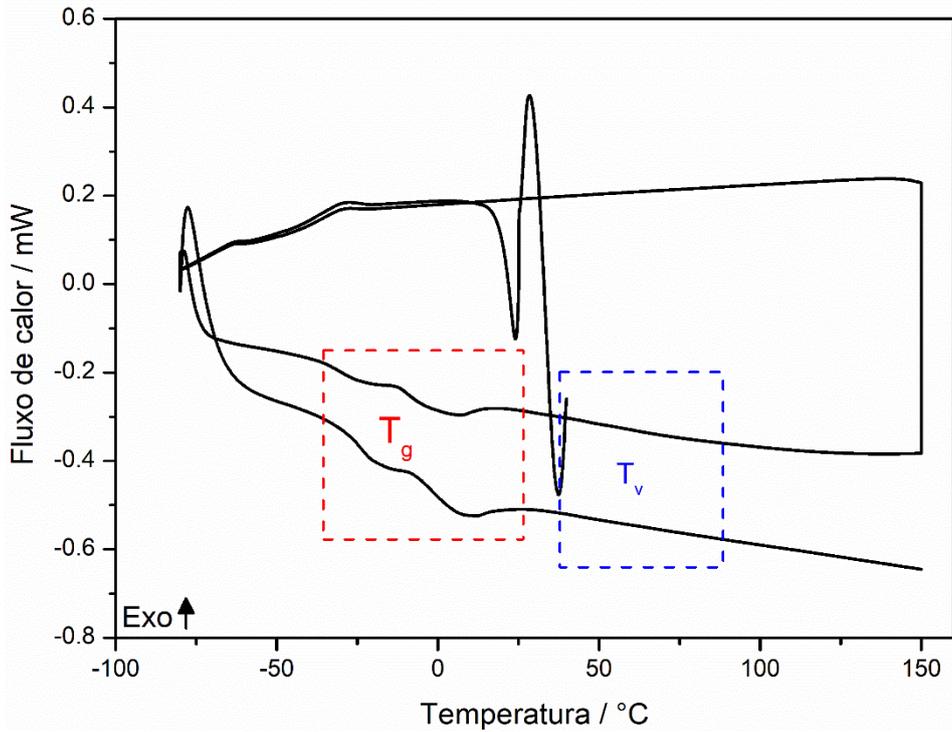


Figura E1. 37. Curva DSC cíclica do COMW-LIS.

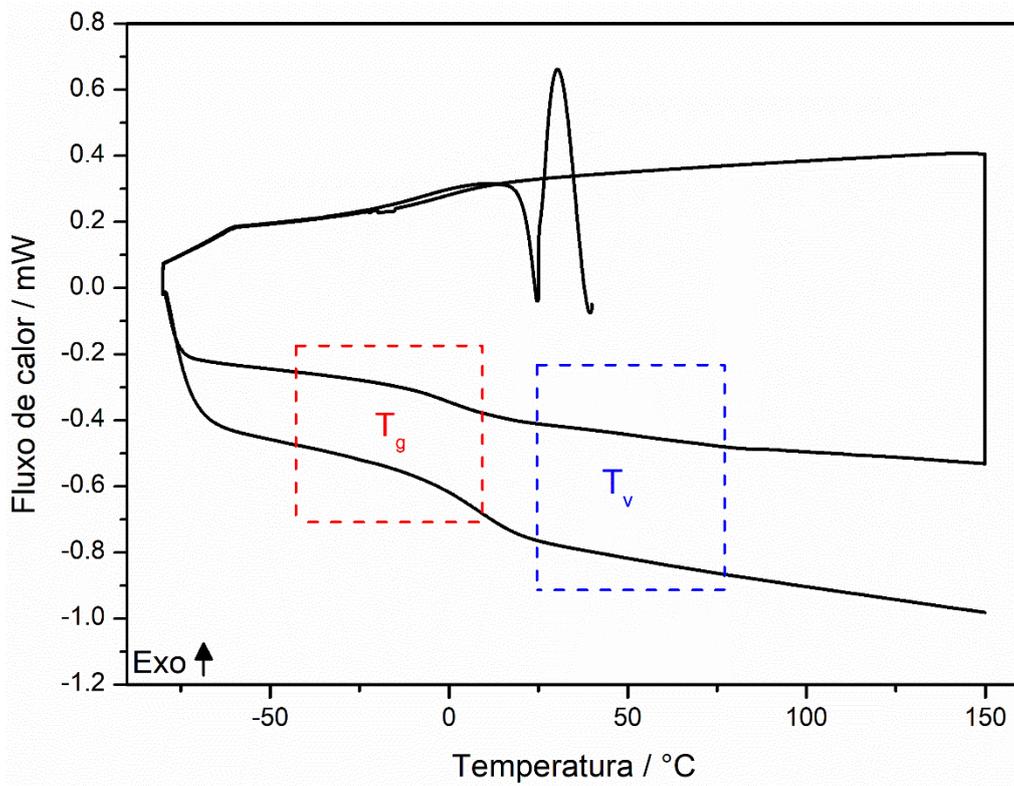


Figura E1. 38. Curva DSC cíclica do COMW-MBCA.

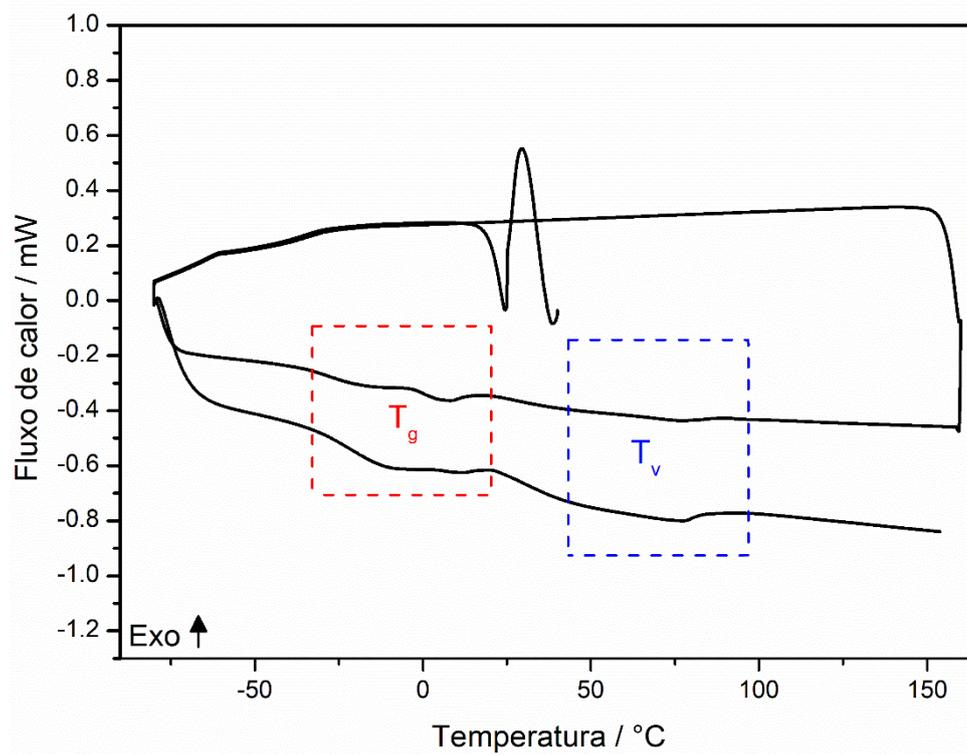


Figura E1. 39. Curva DSC cíclica do COB-HDA.

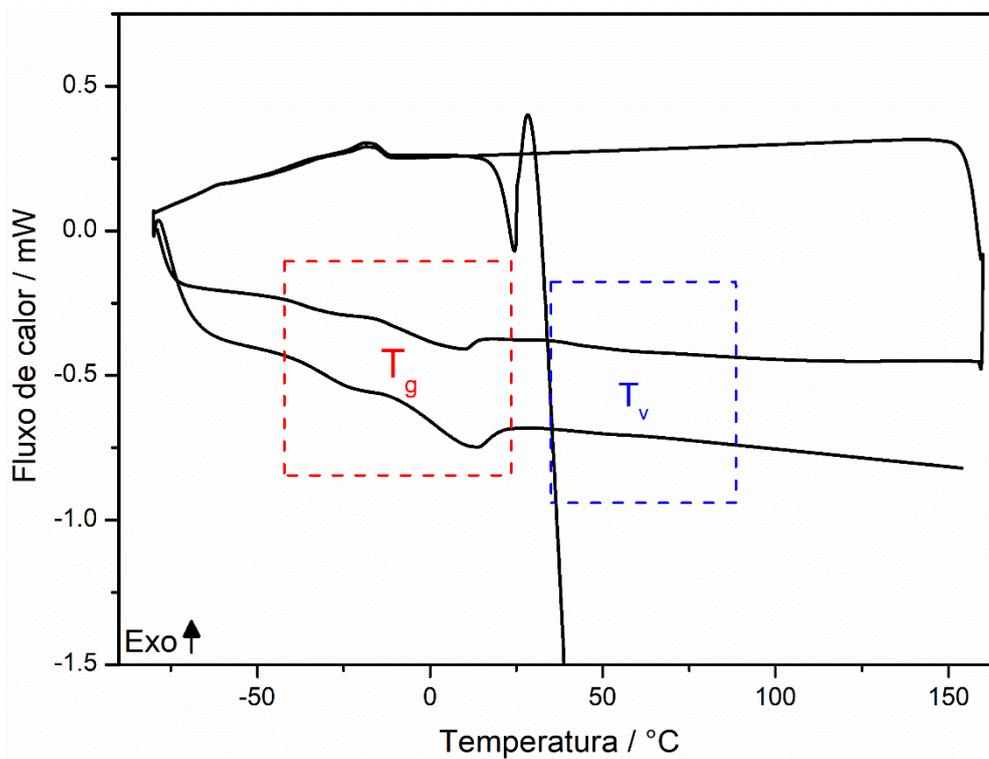


Figura E1. 40. Curva DSC cíclica do COB-LIS.

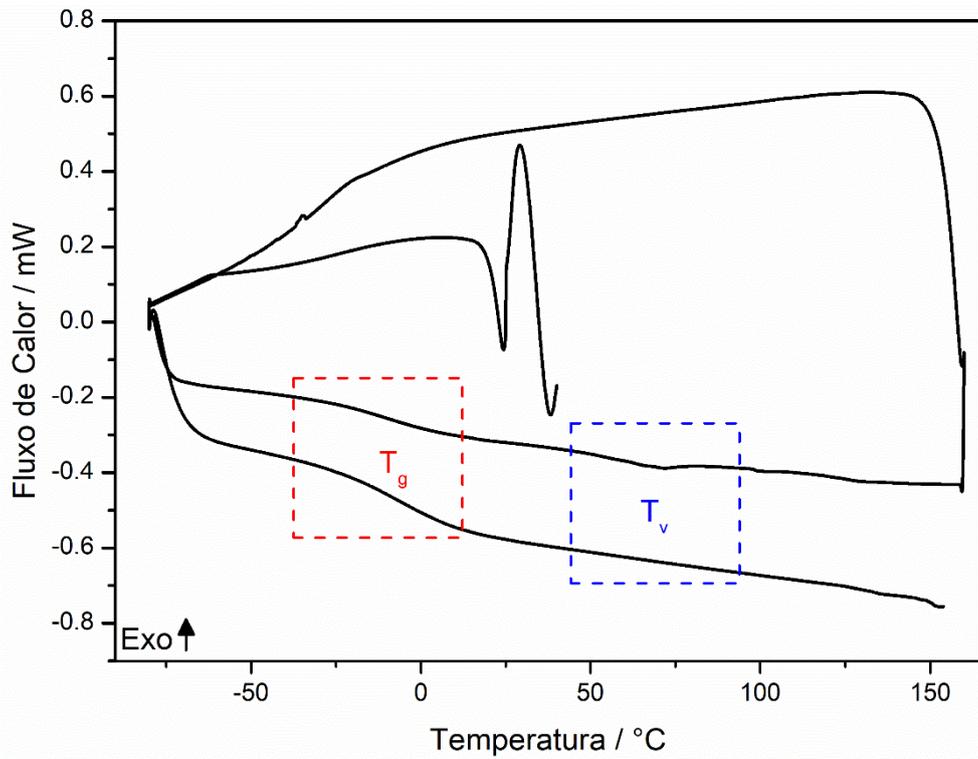


Figura E1. 41. Curva DSC cíclica do COB-MBCA.

Anexo F (Capítulo VI)

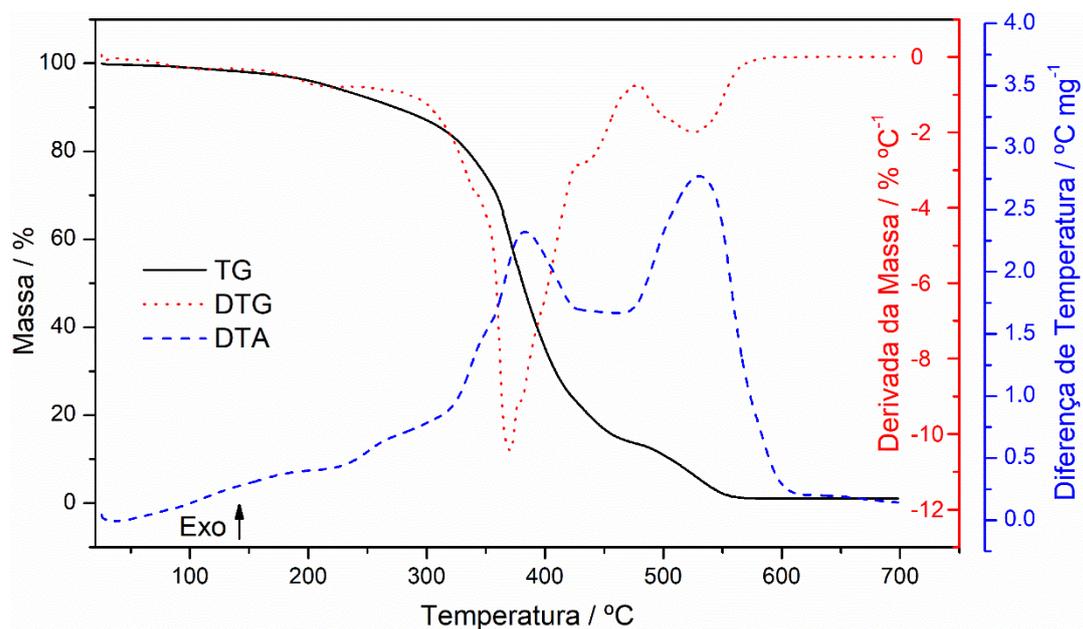


Figura F1.1. TG/DTG-DTA do polímero de AOMW somente com EDB fotopolimerizado sob luz UV

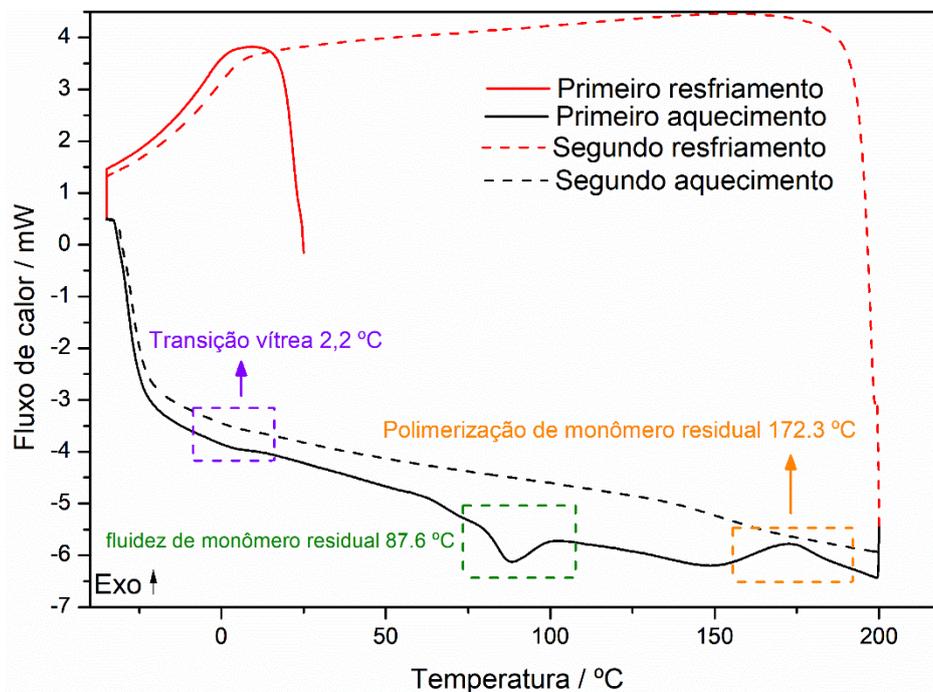


Figura F1.2. Curva DSC do polímero de AOMW somente com EDB fotopolimerizado sob luz UV