



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

Osmar Antonio Baldo Pires

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM BIOPOLÍMERO A PARTIR
DE GLICEROL E ÓLEO DE MACADÂMIA**

BAURU

2018

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS**



**POSMAT
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS**

OSMAR ANTONIO BALDO PIRES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM BIOPOLÍMERO A PARTIR
DE GLICEROL E ÓLEO DE MACADÂMIA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre 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.

Orientador: Prof. Adj. Gilbert Bannach

Coorientador: Prof. Adj. Luiz Carlos da Silva Filho

**Bauru
2018**

Pires, Osmar Antonio Baldo.

Síntese e caracterização de um biopolímero a partir de glicerol e óleo de macadâmia / Osmar Antonio Baldo Pires, 2018

51 f. : il.

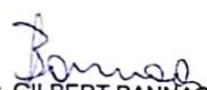
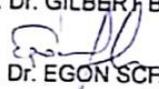
Orientador: Prof. Adj. Gilbert Bannach

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, 2018

1. Óleo de macadâmia. 2. Glicerol. 3. Polímero de macadâmia. 4. Análises térmicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Artes e Comunicação. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE OSMAR ANTONIO BALDO PIRES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de dezembro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Sala 01 - Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. GILBERT BANNACH - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. EGON SCHNITZLER do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG - Ponta Grossa, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de OSMAR ANTONIO BALDO PIRES, intitulada *Síntese e Caracterização de um Biopolímero de Glicerol e Óleo de Macadâmia*. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. GILBERT BANNACH
Prof. Dr. EGON SCHNITZLER
Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha amiga, companheira e esposa, Tayane, por sempre me ajudar e motivar com seus conselhos, incentivos e atenção.

Igualmente especial, é meu agradecimento a meu pai José, minha mãe Maria e minha irmã Letícia, que só de estarem presentes no meu dia-a-dia já estão contribuindo para que eu tenha uma vida mais feliz e com animo para enfrentar os desafios de cada dia.

Sou grato ao meu orientador, Prof. Dr. Gilbert Bannach, pela oportunidade que me deu na realização deste mestrado, tendo aberto as portas de seu grupo de pesquisa desde nosso primeiro contato e, também, pela compreensão com meus horários alternativos para a realização das atividades no laboratório.

Sou igualmente grato ao Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, por aceitar ser meu coorientador e auxiliar com sua experiência e conhecimento, por disponibilizar os recursos do seu laboratório e por, no projeto inicial deste trabalho, ter sido a ponte para que eu recebesse amostras de compostos de nióbio.

Agradeço a todos os membros do LATIG-Bauru por dividirem comigo um pouco da experiência que possuem nas áreas de análises térmicas e na síntese de polímeros, obrigado Rafael, Carol, Aniele, Laura, Bruno e Arthur. Em especial, Rafael e Carol, agradeço pela generosidade que tiveram ao despenderem tanto tempo me treinando na operação de equipamentos e na busca de soluções para algumas dificuldades que encontrei na realização deste mestrado!

Agradeço enfim, ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pelas medidas de infravermelho (FTIR) que realizei em seu laboratório e aos técnicos de laboratório, Ralph e Toninho, que sempre foram muito atenciosos quando precisei de algum auxílio.

Agradeço à FAPESP pelo projeto 2017/08820-8 e ao POSMAT/UNESP.

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo.

Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”

Chico Xavier

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi a síntese de um polímero com o uso de matérias primas renováveis e de origem vegetal e, além disso, seguir os princípios da Química Verde. Foi usado o óleo de macadâmia (extraído das castanhas de *Macadamia integrifolia*) em uma rota de síntese envolvendo condições brandas de temperatura e pressão. O polímero de macadâmia obtido foi caracterizado por diversas técnicas. A análise térmica foi utilizada na determinação da estabilidade térmica (140 °C), no entendimento do padrão de degradação térmica através de estudo cinético e na determinação da transição vítrea (T_g , 48 °C). Pela espectroscopia no infravermelho obteve-se uma ideia geral do mecanismo de polimerização do óleo de macadâmia com o pré-polímero (glicerol e anidrido maleico) e, possibilitou a identificação dos grupos funcionais presentes no polímero de macadâmia. Algumas propriedades interessantes do material sintetizado foram a sua fluorescência e a grande remoção de corantes orgânicos em solução, demonstrando a forte interação da superfície polimérica com o substrato orgânico. Esta primeira propriedade leva a potencial aplicação no desenvolvimento de sensores químicos. Já a segunda propriedade torna promissor o uso do polímero no encapsulamento de moléculas de interesse nutricional e/ou farmacológico, tendo-se em vista o fato de tanto o óleo de macadâmia quanto o glicerol serem comestíveis.

Palavras-chave: Óleo de macadâmia; Polímero de macadâmia; Biopolímero; Glicerol; Análise térmica; Espectroscopia no infravermelho.

Abstract

The main objective of this work was the synthesis of a polymer using vegetable and renewable feedstock and following the green chemistry principles. The use of macadamia oil (extracted from *Macadamia integrifolia* nuts) in a synthesis route was achieved under mild temperature and pressure conditions. The produced material was submitted to a series of characterization techniques. Thermal analysis was used to determine its thermal stability (140 °C), its degradation pattern with the involved kinetic, and its glass transition (T_g 48 °C). Mid-infrared spectroscopy shows the general mechanism of polymerization of macadamia oil with pre-polymer (glycerol and maleic anhydride) and identified functional groups of the polymer. Some interesting characteristics of the macadamia polymer were its fluorescence and the great removal of organic dyes from aqueous solutions, which demonstrates the great interaction of its surface with organic molecules. The first characteristic indicates potential applications as chemical sensors. The other characteristic makes promising the use of the polymer as an encapsulation material for substances of nutritional and pharmacological interests, considering that macadamia oil and glycerol are edible substances.

Keywords: Macadamia oil; Macadamia polymer; Biopolymer; Glycerol; Thermal analysis; Infrared spectroscopy.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
E_α	Energia de Ativação
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
R	Constante dos Gases Ideais
Rs (%)	Resistência do Polímero ao Ataque de Solventes
T_g	Temperatura de Transição vítrea
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
α	Extensão da Reação
ρ	Massa Específica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.....	8
Figura 2. Produção Global de Biodiesel e Glicerol.....	9
Figura 3. Estrutura de um triglicerídeo, com destaque para os grupos funcionais que podem ser envolvidos em uma reação de polimerização: (1) ligação dupla; (2) carbonos alílicos; (3) grupo éster; (4) carbono alfa.....	11
Figura 4. Principais ácidos graxos presentes no óleo de macadâmia: (a) oleico, (b) palmitoleico, (c) palmítico, (d) esteárico, (e) linoleico e (f) eicosanóico.....	12
Figura 5. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de macadâmia (a) e polímero de macadâmia (b).....	22
Figura 6. Curvas DSC cíclico do polímero de macadâmia: (a) aquecimento de -35 a 220 °C; (b) resfriamento de 220 a -35 °C; (c) segundo aquecimento de -35 a 220 °C; (c) resfriamento de 220 a 35 °C.....	23
Figura 7. Curvas TG nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ para (a) óleo de macadâmia e (b) polímero de macadâmia.....	24
Figura 8. Variação da Energia de Ativação (E _α) durante a extensão da reação (α) nos intervalos cinéticos (a) de 250 a 460 °C e (b) de 460 a 600 °C para o óleo de macadâmia, obtida pela análise não isoterma dos dados das curvas TG pelo método de Friedman.....	26
Figura 9. Variação da Energia de Ativação (E _α) durante a extensão da reação (α) nos intervalos cinéticos (a) de 250 a 460 °C e (b) de 460 a 600 °C para o polímero de macadâmia, obtida pela análise não isoterma dos dados das curvas TG pelo método de Friedman.....	27
Figura 10. Dados teóricos e experimentais para a perda de massa do óleo de macadâmia nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ e em dois intervalos de temperatura (1º, de 250 a 460 °C; 2º, de 460 a 600 °C).....	30
Figura 11. Dados teóricos e experimentais para a perda de massa do polímero de macadâmia nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ e em dois intervalos de temperatura (1º, de 250 a 460 °C; 2º, de 460 a 600 °C).....	31
Figura 12. Espectros FTIR de (a) pré-polímero, (b) óleo de macadâmia e (c) polímero de macadâmia.....	32

Figura 13. Estudo visual da adsorção dos corantes orgânicos (a) rodamina, (b) fluoresceína, (c) azul de metileno e (d) verde malaquita pelo polímero de macadâmia.....	34
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do polímero de macadâmia nas magnificações de (a) x150, (b) x350 e (c) x500.....	35
Figura 15. Polímero de macadâmia macerado (a) sem radiação ultravioleta e (b) com radiação ultravioleta.....	36
Figura 16. Espectros UV-Vis de (a) óleo de macadâmia e (b) polímero de macadâmia.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energia de ativação (E_a), logaritmo do fator pré-exponencial ($\log A$), coeficiente de correlação (R^2) e F_{exp}^* obtido para cada tipo de reação utilizando método computacional.....	28
Tabela 2. Resistência a solventes do polímero de macadâmia.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
1.1 GLICEROL	7
1.2 POLÍMEROS	9
1.3 ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS	10
1.4 QUÍMICA VERDE.....	12
1.5 FUNDAMENTOS DAS FERRAMENTAS ANALÍTICAS UTILIZADAS.....	13
1.5.1 Análise Térmica.....	13
1.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
1.5.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	15
2 OBJETIVOS	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 REAGENTES	16
3.2 SÍNTESE	16
3.3 CARACTERIZAÇÃO	17
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	17
3.3.2 Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	17
3.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	18
3.3.5 Determinação da Massa Específica	18
3.3.6 Teste de Resistência a Solventes	19
3.3.7 Adsorção de Corantes.....	20
3.3.8 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)...	20

3.3.9 Análise de Fluorescência	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTG), ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA), CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	21
4.2 ESTUDOS CINÉTICOS.....	24
4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	31
4.4 DENSIDADE, RESISTÊNCIA A SOLVENTES E ADSORÇÃO DE CORANTES.....	33
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), FLUORESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)	35
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERENCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

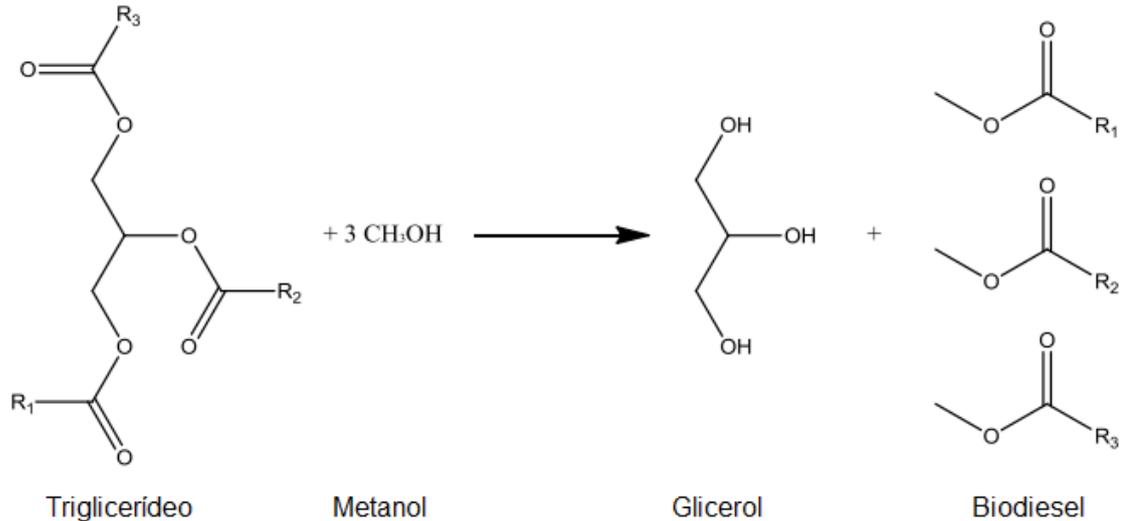
1.1 GLICEROL

Glicerol (propanotriol, IUPAC) é um tri álcool, líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e que apresenta um sabor levemente adocicado, disso derivando o seu nome (do grego *glykos*, que significa doce). Quando em escala comercial (acima de 95% de pureza), utiliza-se como denominação glicerina.

A produção de glicerina em escala industrial se iniciou pela rota de produção de sabões, onde óleos e gorduras (triglicerídeos) são reagidos com compostos básicos como hidróxido de sódio e as três cadeias de ácidos graxos são clivadas e o glicerol é formado.¹ Porém, com a descoberta e uso comercial do biodiesel, em cuja produção também é formado o glicerol, a rota amplamente adotada passou a ser esta.

Na produção do biodiesel são empregadas diversas fontes vegetais e animais de óleos e gorduras, tais como, soja, algodão e mamona. Estes triglicerídeos passam por uma reação de transesterificação, na qual três moléculas de álcool (metanol ou etanol), juntamente com um catalisador (base forte), promovem a clivagem de três moléculas de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e uma de glicerol, conforme a Figura 1.²

Figura 1. Reação de transesterificação

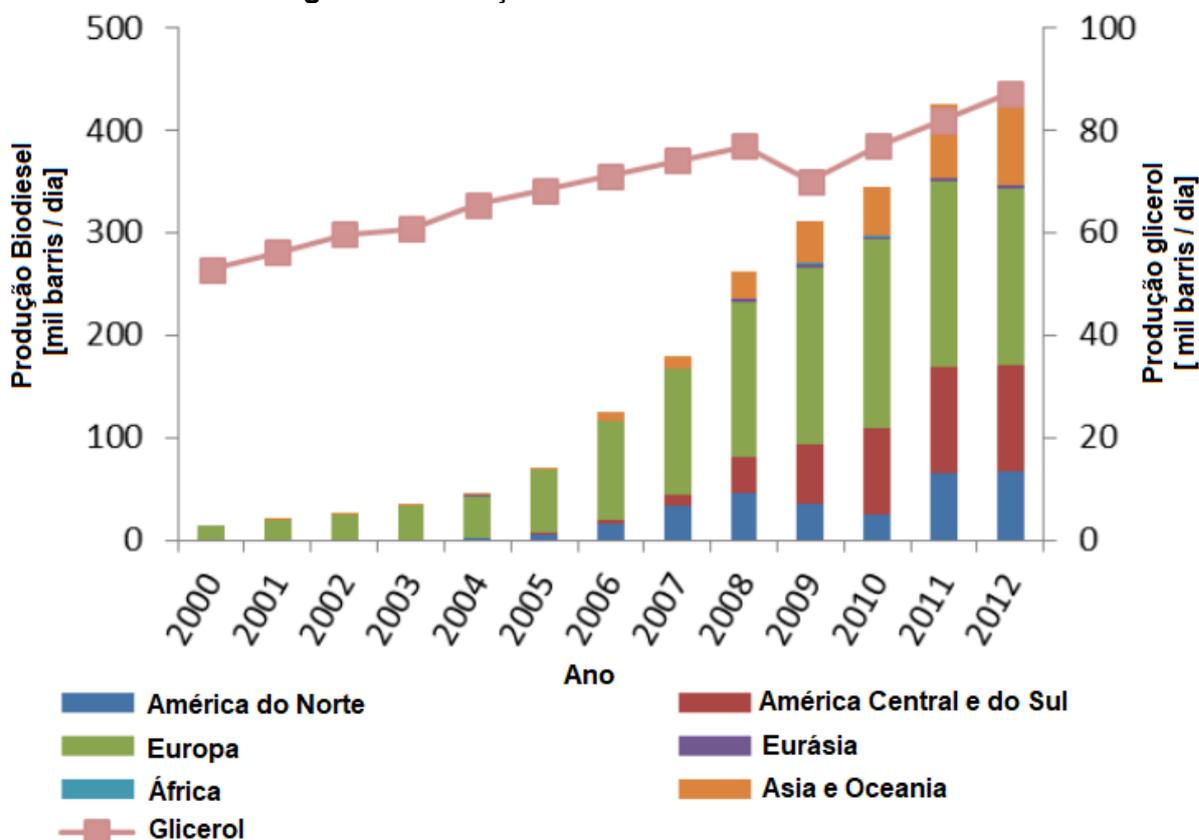


Fonte: elaborado pelo autor.

O biodiesel é considerado um combustível estratégico para o futuro, pois alia a grande capacidade produtora de matrizes oleaginosas com a substituição do diesel convencional.

Por este motivo, a produção do biodiesel e, conseqüentemente da glicerina vêm crescendo consideravelmente nos últimos anos e de acordo com a Figura 2 a demanda já foi ultrapassada pela capacidade produtora, levando usinas de biodiesel a não encontrar consumidores para a glicerina produzida e fazendo os preços deste composto caírem drasticamente. Com isso, este composto, que possui aplicações potenciais diversas, se tornou uma matéria-prima de baixo custo.

Figura 2. Produção Global de Biodiesel e Glicerol



Fonte: adaptado de Bagnato, et al.³

1.2 POLÍMEROS

É muito difícil imaginar como seria a vida atualmente, sobretudo nas cidades, sem o uso dos materiais poliméricos sintéticos como plásticos e borrachas. Isto se deve ao fato de que a mais de um século e meio, milhares de técnicos e cientistas se dedicam ao desenvolvimento de novos polímeros que substituam os materiais utilizados na fabricação dos mais diversos produtos industriais, bens de consumo, cuidados pessoais, etc..

O nome polímero foi empregado pela primeira vez pelo químico sueco J. J. Berzelius que considerou moléculas como o benzeno (C_6H_6) sendo o polímero do etileno (C_2H_2).⁴ Com o passar do tempo, a definição para polímero foi sendo modificada, sendo a atual definição da IUPAC: “molécula de alta massa molecular relativa, cuja estrutura é essencialmente formada pela repetição de unidades

*derivadas, de fato ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa”.*⁵

Existem dois principais tipos de reações de polimerização, sendo elas: reações de adição (*poliadições*) e reações de condensação (*policondensações*).⁶

As *poliadições* são muito utilizadas para polímeros de cadeia regularmente constituída por átomos de carbono, como polietileno, poliestireno, poli(metacrilato de metila), entre outros. Quanto ao mecanismo, esta é uma reação em cadeia composta por três processos: iniciação, propagação e terminação, cada qual com uma velocidade e um mecanismo específicos.

Já as *policondensações*, são mais utilizadas para polímeros com a presença de outros átomos além do carbono (O, N, S, P, etc.), como o poli(tereftalato de etileno). Esta é uma reação por etapas, na qual não há diferença de mecanismo no início, crescimento ou interrupção da polimerização. Neste mecanismo, está sempre presente a liberação de moléculas pequenas (H₂O, HCl, NH₃, etc.) enquanto as condensações vão ocorrendo.

Algumas diferenças entre as duas rotas de polimerização são:

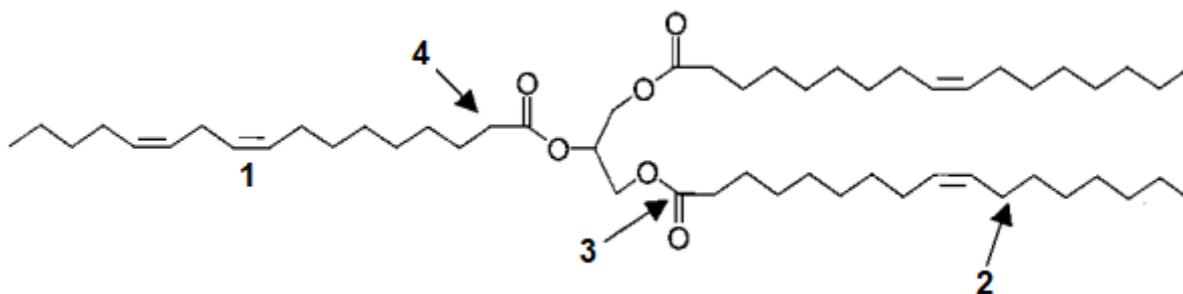
- A velocidade da *poliadição* é muito maior do que na *policondensação*, devido à maior aleatoriedade com que os monômeros vão sendo adicionados à cadeia polimérica;
- O peso molecular dos polímeros de adição é, em geral, uma ordem de grandeza maior do que os de condensação.
- Na *poliadição* não há formação de subprodutos, mas existe uma distribuição de pesos moleculares obtidos (de grandes cadeias à monômeros não reagidos).
- Na *policondensação*, as reações geralmente são reversíveis e, desta forma, a velocidade de crescimento das cadeias depende da remoção das pequenas moléculas liberadas no processo, o que pode ser complicado, pois estas moléculas vão aumentando cada vez mais a viscosidade do meio.

1.3 ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

O desenvolvimento da síntese de polímeros se deu através da indústria petroquímica, porém devido à preocupação com questões ambientais e socioeconômicas, cada vez mais se faz importante a busca por matérias primas renováveis, onde se destacam os óleos vegetais.⁷

Além de serem uma fonte sustentável, os óleos vegetais são bastante versáteis quanto aos polímeros formados. Um dos motivos dessa versatilidade nos produtos gerados se deve aos diferentes mecanismos que podem ocorrer durante a polimerização, pois os triglicerídeos possuem quatro sítios que, após serem funcionalizados, podem estar envolvidos na polimerização, conforme a Figura 3:

Figura 3. Estrutura de um triglicerídeo, com destaque para os grupos funcionais que podem ser envolvidos em uma reação de polimerização: (1) ligação dupla, (2) carbonos alílicos, (3) grupo éster, (4) carbono alfa.

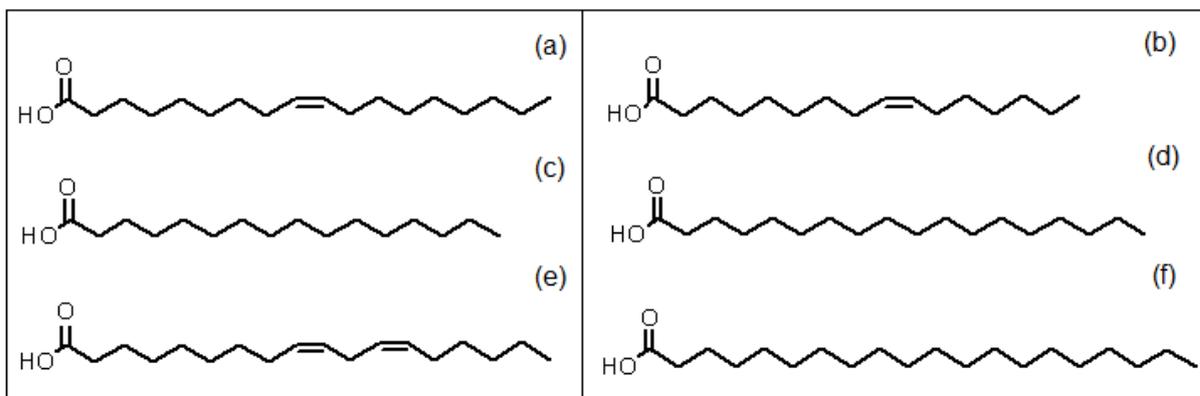


Fonte: SHANA P. BUNKER, RICHARD P. WOOL.⁸

Alguns exemplos de aplicações para polímeros de óleos vegetais são: adesivos, retardante de chama, resinas para produção de compósitos elastômeros, entre outras.⁸⁻¹⁰ Podem-se destacar estudos utilizando os óleos de soja, linhaça, palma, colza, girassol e mamona.⁸⁻¹⁴

Até aonde alcançou a pesquisa bibliográfica realizada neste trabalho, o óleo de macadâmia nunca foi empregado na síntese de polímeros. Diferentemente da castanha que é utilizada na indústria alimentícia, as principais aplicações do óleo de macadâmia são dentro do ramo cosmético e de cuidados pessoais, especialmente em cremes anti-idade para a pele.^{15,16} O óleo de macadâmia apresenta a seguinte composição de ácidos graxos: oleico (45-60%), palmitoleico (15-24%), palmítico (8-13%), esteárico (1,5-6%), linoleico (1,5-4,5%), eicosanoico (1-4%). Estes ácidos graxos estão apresentados na Figura 4.¹⁷⁻²⁰

Figura 4. Principais ácidos graxos presentes no óleo de macadâmia: (a) oleico, (b) palmitoleico, (c) palmítico, (d) esteárico, (e) linoleico e (f) eicosanóico.



Fonte: elaborado pelo autor.

1.4 QUÍMICA VERDE

A química sempre esteve presente em diversos ramos industriais, desde a fabricação de produtos básicos até àqueles envolvendo complexas rotas sintéticas. Outro ponto em que esta ciência é muito utilizada é no tratamento dos diversos tipos de rejeitos que são produzidos concomitantemente aos produtos e bens de consumo.

Durante muito tempo, o foco de estudo foi justamente o tratamento destes rejeitos, ou seja, a remediação das substâncias nocivas produzidas. Porém, no início da década de 90, se iniciou uma importante mudança na forma de se enfrentar a questão ambiental dentro da indústria, passando a se focar os esforços na não geração de passivos ambientais, para que, em seguida, não seja necessário remediá-los.²¹ A este processo se deu o nome de *Green Chemistry* (Química Verde), química limpa, química ambientalmente benigna ou química auto-sustentável.²²

De modo geral, pode-se definir a química verde como a ciência que busca desenvolver e implementar produtos e processos para reduzir ou eliminar o uso/geração de substâncias nocivas ao homem e ao ambiente.²³

De acordo com diversos trabalhos, de diferentes autores, foram compilados 12 princípios que devem ser tidos como metas quando se pretende implementar a química verde à um processo.^{23,24}

- Prevenção
- Economia de átomos
- Síntese de produtos menos perigosos
- Desenho de produtos seguros
- Solventes e auxiliares mais seguros
- Eficiência energética
- Matérias-primas renováveis
- Evitar formação de derivados
- Catálise
- Desenho para degradação
- Prevenção de poluição em tempo real
- Química intrinsecamente segura

1.5 FUNDAMENTOS DAS FERRAMENTAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

1.5.1 Análise Térmica

Os métodos termoanalíticos são utilizados na verificação da estequiometria, determinação do teor de águas de hidratação, decomposição térmica, estabilidade térmica, cinética de reações, transição vítrea, rearranjo molecular, cristalização, ponto de fusão, entre outras propriedades.^{25,26}

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) dá a seguinte definição para Análise Térmica: “Análise Térmica (TA) sendo o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”.²⁷

Na Termogravimetria, a variação de massa que ocorre na amostra é acompanhada em função do tempo a uma temperatura constante, ou em função da temperatura.^{28,29}

Os resultados deste tipo de experimento são apresentados como curvas, nas quais se observam variações de massa, ou seja, deve haver modificações na

amostra de modo que se originam produtos voláteis ou que adicionem átomos da atmosfera gasosa, formando um produto, de menor ou maior massa que a inicial, respectivamente.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear.²⁸

Por fim, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de fluxo de calor (ou energia) fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.³⁰

Através dessa técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase: fusão ebulição, sublimação, congelamento e inversões de estruturas cristalinas ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução etc.

Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.²⁸

1.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV geralmente é utilizada para estudo de estruturas superficiais e subsuperficiais.

Esta técnica pode, ainda, fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e estrutura atômica de uma amostra sólida, como metais, polímeros e cerâmicas.

Os materiais não metálicos requerem revestimentos condutivos (por exemplo, ouro) e tal revestimento deve ser contínuo e fino para não mascarar a topografia da amostra.³¹

1.5.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A chamada radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas.³²

Embora o espectro de infravermelho seja característico das moléculas como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura molecular. É a presença destas bandas características que permite a obtenção de informações estruturais do material analisado.³²

2 OBJETIVOS

O presente projeto teve como objetivo geral sintetizar um polímero a partir de fontes renováveis e, seguindo os princípios da química verde na rota de síntese.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o uso de óleo de macadâmia e glicerina como matérias primas para a síntese do polímero;
- Ajustar as condições da síntese, de forma a serem em temperatura branda e em curto intervalo de tempo;
- Realizar a caracterização dos produtos obtidos, através das técnicas:

* Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial (TG/DTG-DTA),

- * Cinética de Degradação com os dados da termogravimetria (TG),
 - * Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC),
 - * Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis),
 - * Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR),
 - * Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),
 - * Técnicas de bancada para determinação da resistência a solventes e a densidade;
- Avaliar a eficiência no uso do polímero sintetizado na adsorção de diferentes corantes;
 - Avaliar as propriedades de fluorescência do polímero sintetizado;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese do polímero foram anidrido maleico (99%, Sigma-Aldrich), glicerol (99%, Synth) e óleo de macadâmia comercial (grau alimentício).

3.2 SÍNTESE

A síntese do polímero foi realizada de acordo com a patente BR 10 2016 01805-6.³³

Primeiramente, o glicerol foi adicionado em um béquer e mantido em aquecimento e agitação magnética. Em seguida, adicionou-se o anidrido maleico e a mistura continuou sendo agitada até a completa homogeneização, sendo o produto

formado denominado como “pré-polímero”. O óleo de macadâmia foi adicionado ao pré-polímero e manteve-se o aquecimento e a agitação até o material se solidificar, sendo este denominado como Polímero de Macadâmia.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para estudo da morfologia das estruturas obtidas utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO LS15.

Foi preparado o pó de uma amostra de polímero de macadâmia e este foi depositado sobre uma fita condutiva de carbono e, em seguida, fez-se um recobrimento do material com ouro. A voltagem aplicada foi de 15 kV e as ampliações realizadas foram de 150x, 350x e 500x em alto vácuo (10^{-3} Pa).

3.3.2 Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O teor de umidade, comportamento térmico, mecanismos de decomposição térmica e entalpias das etapas de decomposição, transição vítrea e cristalização foram obtidos através da associação das técnicas Termoanalíticas TG/DTG-DTA e DSC.

As análises de TG/DTG-DTA foram realizadas no equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch, utilizando cadinhos de α -alumina de 50 μ L, com amostras de massa em torno de 20 mg para o óleo de macadâmia e 10 mg para o polímero, em razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} e no intervalo de temperatura de 30 - 700 $^{\circ}\text{C}$.

Para o estudo da cinética de decomposição do óleo de macadâmia e do polímero de macadâmia, utilizou-se o método de cinética não isotérmica, de acordo com as recomendações da ICTAC.³⁴ Dois intervalos de temperatura foram estudados para os materiais: de 250 a 460 °C e de 460 a 600 °C e os dados foram analisados através do software NETZSCH kinetics Neo Trial.³⁵

As curvas DSC foram obtidas no equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System com cadinhos de alumínio fechados (tampas perfuradas) com capacidade de 40 µL, massa das amostras próximas a 5 mg, em atmosfera de ar seco, com vazão de 50 mL min⁻¹ e com a seguinte sequência de aquecimento / resfriamento: resfriamento de 25,0 °C a -35,0 °C, aquecimento até 220 °C, resfriamento até -35 °C, aquecimento até 220 °C e, resfriamento até 25 °C. A razão de aquecimento/resfriamento utilizada em todo o ciclo foi de 10 °C min⁻¹.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para análise de grupos funcionais por FTIR foi utilizado o equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70 e os espectros foram obtidos pelo método de Refletância Total Atenuada com varredura de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹.

Para o óleo de macadâmia, utilizou-se uma pipeta Pasteur para depositar uma gota de amostra sobre o cristal do ATR e obter-se o espectro. Para o pré-polímero, devido sua alta viscosidade, foi necessário utilizar uma espátula para cobrir o cristal com a amostra. Já o polímero de macadâmia foi cortado com um bisturi e um pedaço foi posto sobre o cristal do ATR de modo a cobri-lo totalmente.

3.3.5 Determinação da Massa Específica

Para determinar a massa específica do polímero sintetizado, empregou-se o princípio de Arquimedes. Para tanto, em uma proveta com capacidade de 10,0 mL foram adicionados 5,0 mL de água deionizada e inseriu-se um pedaço de polímero previamente pesado, com o cuidado de não aprisionar bolhas de ar sob o mesmo.

A diferença de volume contido na proveta corresponde ao volume do polímero (V_p) e, através da Equação 1 calculou-se a massa específica do material:³⁶

$$\rho = \frac{m_p}{V_p} \quad (1)$$

Onde: ρ é a massa específica; m_p é o peso do pedaço de polímero; V_p é o volume ocupado pelo polímero na proveta.

3.3.6 Teste de Resistência a Solventes

Haverá maior ou menor ataque de solventes de acordo com as características destes (sobretudo a polaridade) e, isto se deve à composição química do material sintetizado. Dessa forma, verificou-se a resistência do polímero ao ataque de diferentes solventes: água deionizada, etanol, acetato de etila e tolueno.

Em quatro béqueres foram depositados amostras de polímero de macadâmia com massa próxima a 500 mg e, em seguida, adicionou-se 20,0 mL de um dos solventes testados. Cada béquer foi mantido sob agitação magnética durante 60 minutos à temperatura ambiente (22 °C).

Cada solvente foi filtrado visando a total retenção da massa não atacada do polímero e, ao passar pelo papel filtro qualitativo, cada solvente foi posto em um béquer de massa conhecida. Estes béqueres foram mantidos em estufa a 60 °C e, após a total evaporação dos solventes, os mesmos foram pesados e descontadas suas massas iniciais, chegou-se a massa de polímero dissolvida (atacada) por cada solvente (m_a).

Através da Equação 2 foi atribuída a porcentagem da massa de cada pedaço do polímero que não foi dissolvida pelos solventes, ou seja, a sua resistência ao ataque.³⁷

$$Rs (\%) = \frac{m_0 - m_a}{m_0} \times 100 \% \quad (2)$$

Onde: $Rs (\%)$ é resistência do polímero ao ataque do solvente; m_0 é a massa inicial do polímero; m_a é massa que foi removida (atacada) pelo solvente.

3.3.7 Adsorção de Corantes

Primeiramente, foram preparadas soluções estoque dos seguintes corantes: fluoresceína, rodamina, verde malaquita e azul de metileno, sendo que as concentrações de todas as soluções foram $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Em seguida, uma alíquota de 5 mL de cada solução foi adicionada a um tubo de vidro, ao qual acrescentou-se uma porção de 50 mg do polímero de macadâmia macerado. A mistura foi agitada levemente e deixada em repouso por 24 horas.

Para a comparação visual da adsorção, foram fotografados os tubos contendo somente os corantes e, os mesmos, após as 24 h de interação com o polímero.

3.3.8 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis do óleo de macadâmia e do polímero de macadâmia foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 double beam. As amostras de óleo (líquido) e polímero (sólido) consistiram em um filme fino de 1,0 mm.

3.3.9 Verificação de Fluorescência

Alguns óleos vegetais e/ou seus respectivos polímeros possuem fluorescência e, dessa forma, para verificar se o polímero de macadâmia apresenta esta característica, o mesmo foi exposto à radiação ultravioleta juntamente com outro polímero de óleo vegetal e glicerol que não possui atividade fluorescente. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de luz negra, emitindo predominantemente em 365 nm.

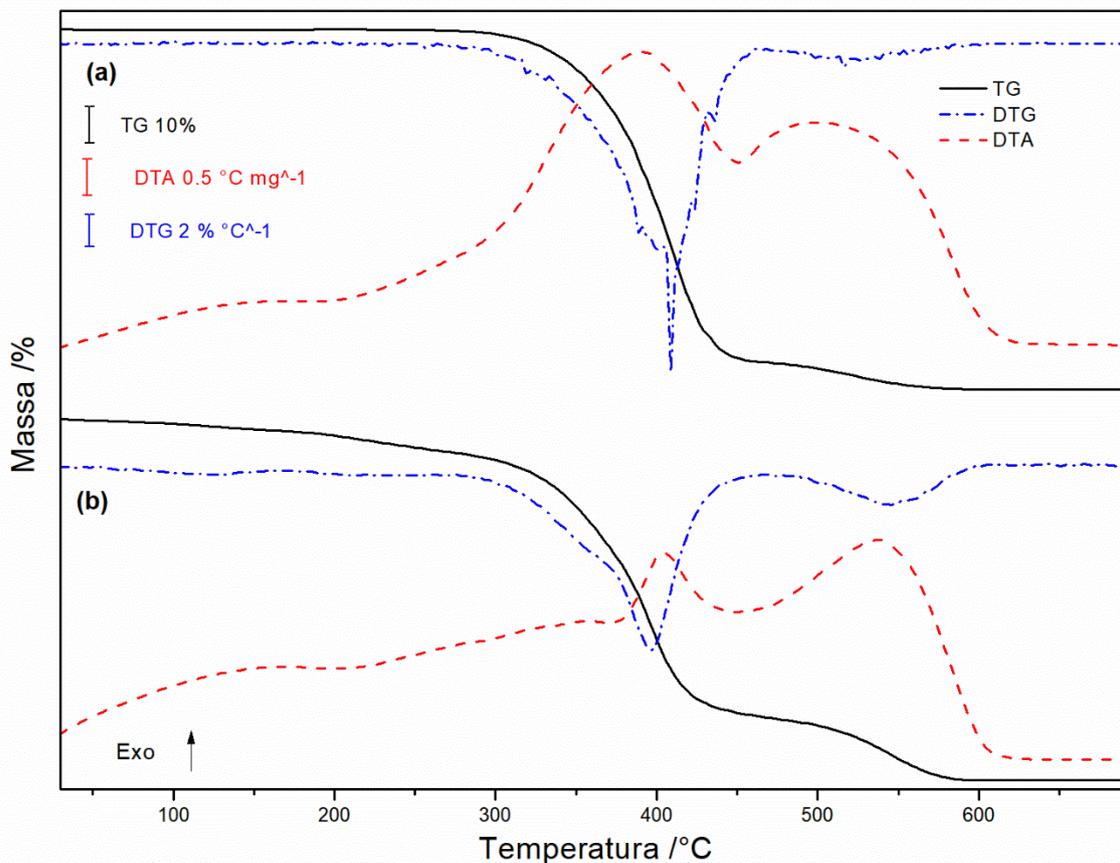
Algumas fotografias foram registradas para evidenciar esta característica do polímero sintetizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTG), ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA), CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As curvas TG/DTG-DTA do óleo de macadâmia e do polímero de macadâmia estão apresentados nas Figuras 5.a e 5.b, respectivamente.

Figura 5. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de macadâmia (a) e polímero de macadâmia (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

As curvas TG/DTG-DTA apresentadas na Figura 5.a mostram que a estabilidade térmica do óleo de macadâmia é de 290 °C e, entre 290 e 600 °C ocorrem duas etapas de perda de massa, acompanhadas de dois picos exotérmicos na DTA, 392 e 501 °C. Na primeira etapa, (290 a 450 °C, $\Delta_m = 94\%$), ocorre a quebra da estrutura dos triglicerídeos e, em seguida, a oxidação dos ácidos graxos formados. Já na segunda etapa (450 a 600 °C, $\Delta_m = 6\%$), ocorre a decomposição total da matéria carbonizada.

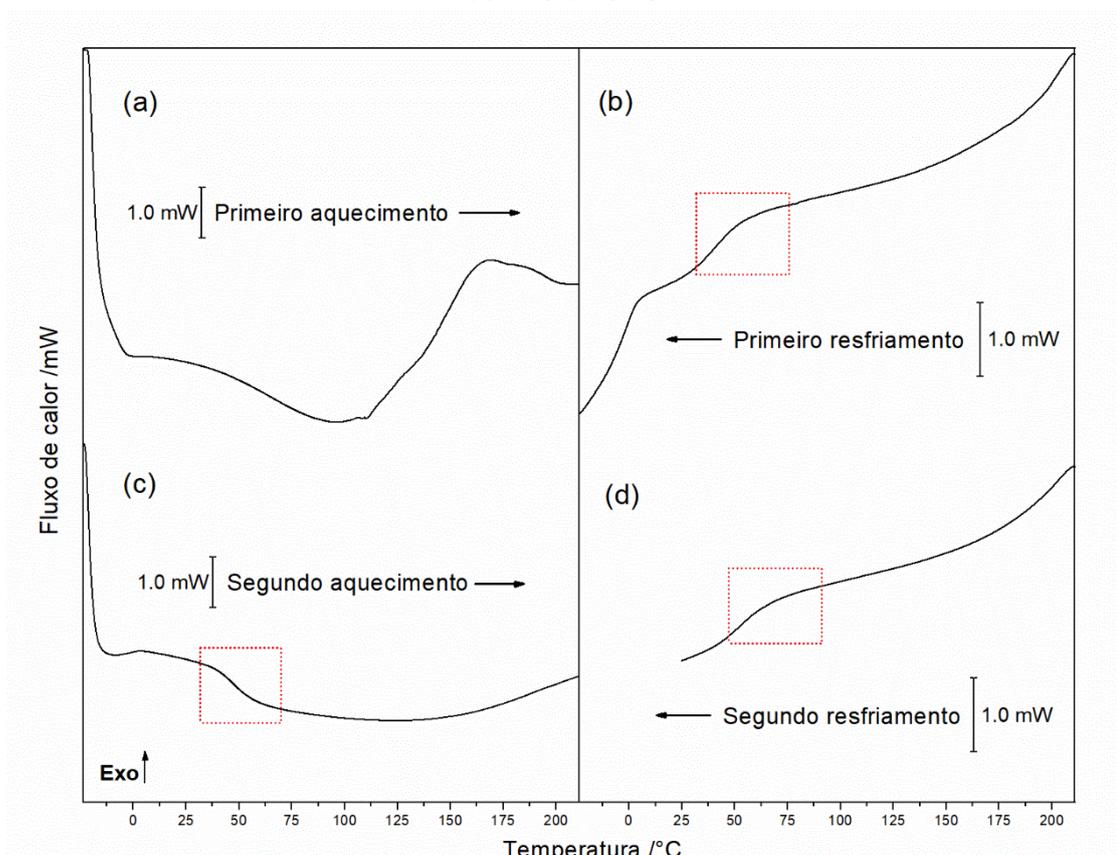
Diferentemente do óleo, o polímero de macadâmia começa a perder massa antes que se inicie a degradação térmica. Entre 80 e 140 °C ocorre a liberação de água (formada durante a reação de polimerização). Entre 170 e 260 °C há outra perda de massa, correspondente ao glicerol que estava em excesso durante a polimerização (*b.p* 290 °C).³⁸ A energia envolvida na perda de água não foi suficiente para sensibilizar a curva DTA, porém a segunda perda, de glicerol,

apresentou uma endoterma entre 170 e 260 °C, corroborando com a ideia de evaporação de resíduos da síntese.

A curva TG do polímero de macadâmia (Figura 5.b) apresenta uma grande perda de massa entre 270 e 440 °C, a qual quando analisada com mais detalhamento na DTG, se dá em duas etapas. A primeira etapa ocorre com uma taxa mais lenta que vai até 370 °C e, após o processo fica mais rápido. Este comportamento é típico da decomposição de polímeros, os quais primeiramente são convertidos em uma matéria carbonácea que em seguida é degradada.^{17,18,39} Esta sequência de eventos é acompanhada de uma exoterma de 390 a 440 °C. O último evento na curva TG do polímero (440 a 590 °C) corresponde à total degradação térmica da matéria carbonizada.

A curva DSC do polímero de macadâmia é apresentada na Figura 6.

Figura 6. Curvas DSC cíclico do polímero de macadâmia: (a) aquecimento de -35 a 220 °C; (b) resfriamento de 220 a -35 °C; (c) segundo aquecimento de -35 a 220 °C; (d) resfriamento de 220 a 25 °C.



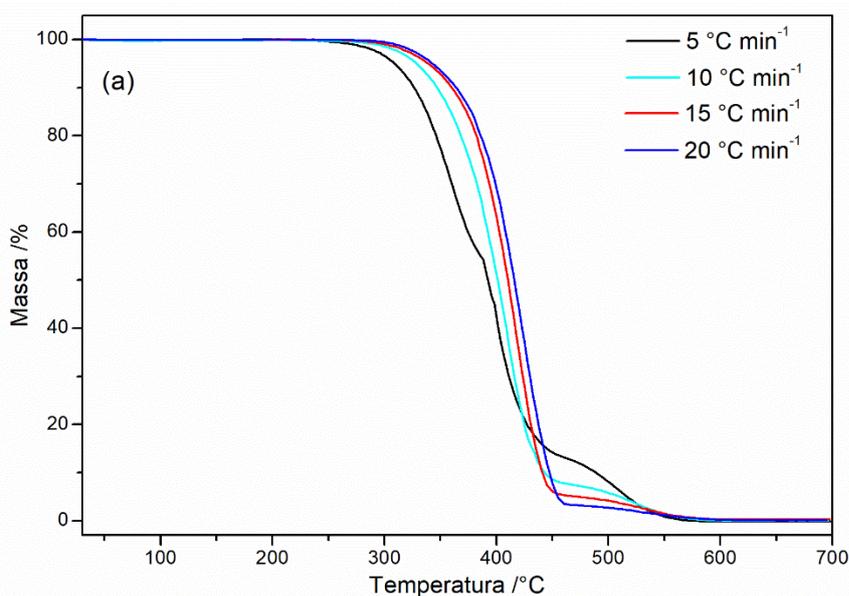
Fonte: elaborado pelo autor.

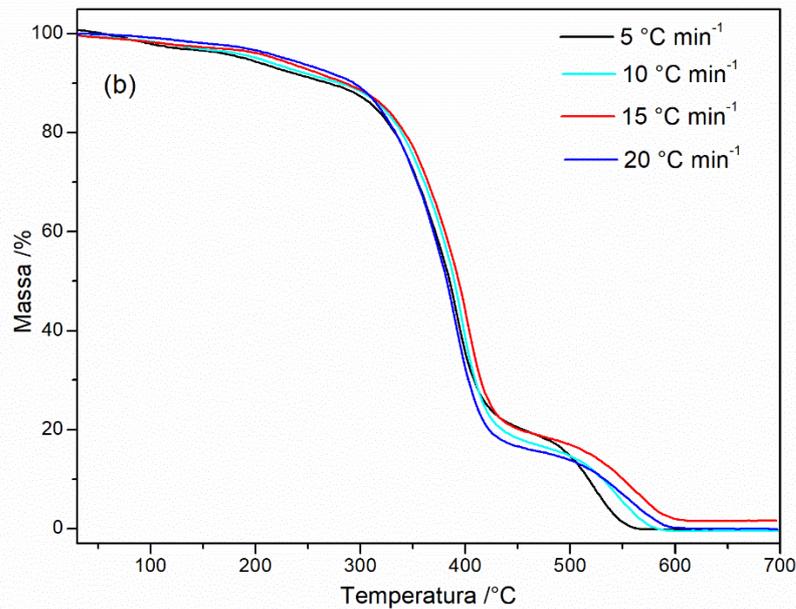
Durante o primeiro aquecimento (Figura 6.a) ocorre uma endoterma entre 45 e 165 °C, que é atribuída à evaporação de água e algum excesso de reagente, corroborando com o encontrado nas curvas TG/DTG (Figura 5.b) que mostram a perda de massa neste intervalo de temperatura. No segundo aquecimento (Figura 6.c) a endoterma não é observada, mas apenas a transição vítrea do polímero (em destaque) que possui ponto médio em 48,85 °C (calculado segundo a norma ASTM E1356).⁴⁰ No primeiro aquecimento, a transição fica sobreposta pela endoterma referente às evaporações. No primeiro e segundo resfriamento (Figura 6.b e 6.d, respectivamente), a mesma transição vítrea é observada com pontos médios em 46,38 °C e 59,48 °C, respectivamente. No primeiro resfriamento nota-se uma mudança de linha de base em 5,18 °C, o que se deve ao sistema de resfriamento do equipamento que perde a taxa constante de resfriamento nesta região.

4.2 ESTUDOS CINÉTICOS

Curvas TG do óleo e do polímero de macadâmia foram obtidas nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ e são apresentadas nas Figuras 7.a e 7.b.

Figura 7. Curvas TG nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ para (a) óleo de macadâmia e (b) polímero de macadâmia.





Com os dados encontrados nas curvas TG, foram realizados estudos cinéticos para a determinação da energia de ativação, do fator pré-exponencial, da ordem de reação e do tempo para ativação de 5% do processo de degradação em diferentes temperaturas para o óleo e o polímero de macadâmia. Estes parâmetros cinéticos permitem chegar a um melhor entendimento do mecanismo de degradação das duas substâncias.

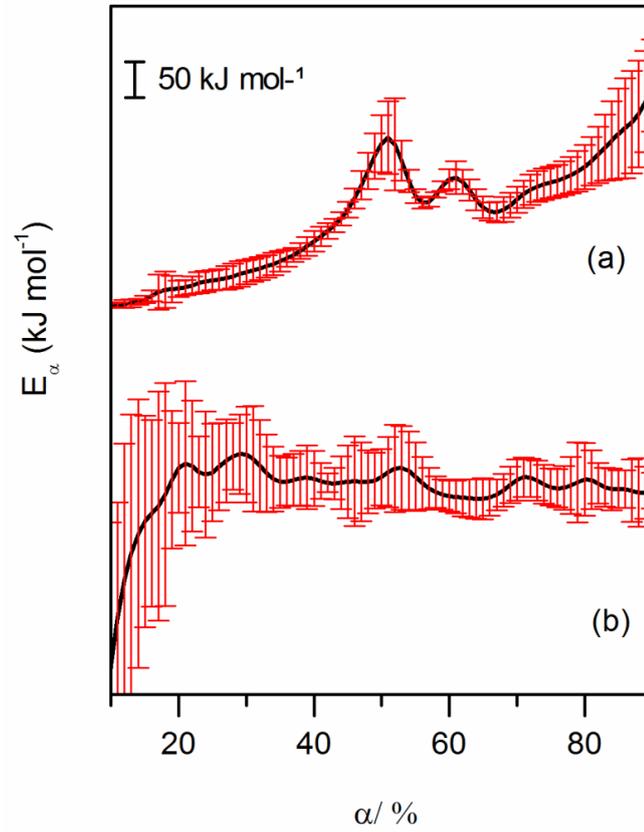
A dependência entre Energia de Ativação (E_α) e a extensão da reação (α) foi plotada de acordo com a equação 3 (proposta por Friedman).⁴¹ Este é considerado um modelo de energia livre e é utilizado para determinar a E_α em cada extensão da reação sem que seja assumido nenhum modelo reacional.^{34,42}

$$\ln[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (3)$$

Onde: β_i é associado com a razão de aquecimento; α é a extensão da reação; T é a temperatura; $f(\alpha)$ é o modelo reacional; A_α é o fator pré-exponencial; E_α é a energia de ativação e; R é a constante dos gases ideais.

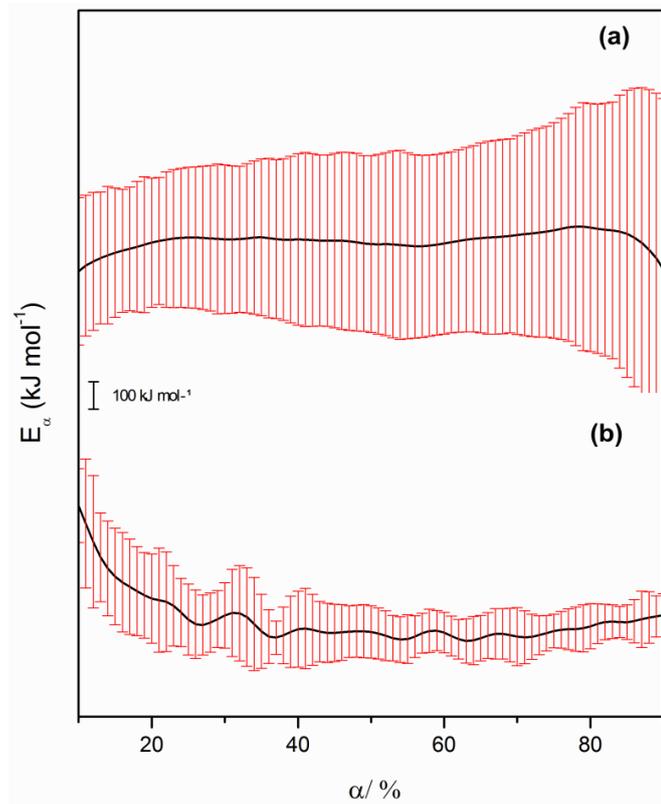
Os gráficos resultantes são apresentados nas Figuras 8.a e 8.b (óleo de macadâmia) e 9.a e 9.b (polímero de macadâmia).

Figura 8. Variação da Energia de Ativação (E_α) durante a extensão da reação (α) nos intervalos cinéticos (a) de 250 a 460 °C e (b) de 460 a 600 °C para o óleo de macadâmia, obtida pela análise não isoterma dos dados das curvas TG pelo método de Friedman.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 9. Variação da Energia de Ativação (E_α) durante a extensão da reação (α) nos intervalos cinéticos (a) de 250 a 460 °C e (b) de 460 a 600 °C para o polímero de macadâmia, obtida pela análise não isoterma dos dados das curvas TG pelo método de Friedman.



Fonte: elaborado pelo autor.

No primeiro intervalo de temperatura, no qual, da cinética do óleo de macadâmia (Figura 8.a), a energia de ativação variou entre 85,7 e 390,3 kJ mol⁻¹ (α entre 0,1 e 0,9). Entretanto, o comportamento da energia de ativação apresenta duas oscilações (ombros), sendo a primeira com α entre 42 e 56% e com E_α máximo de 317,6 kJ mol⁻¹ e, a segunda oscilação com α de 56 a 67% e E_α máximo igual a 262,5 kJ mol⁻¹. Este padrão de E_α é associado à ocorrência de um processo cineticamente complexo.⁴³⁻⁴⁵

No segundo intervalo de temperatura para o óleo (Figura 8.b), os valores de E_α também não são constantes, indicando outro processo cineticamente complexo. Os valores de E_α se iniciam em 20,4 kJ mol⁻¹ e crescem exponencialmente até 300,0 kJ mol⁻¹ ($\alpha = 21\%$) quando começam a oscilar entre 312,6 e 252,6 kJ mol⁻¹.

Já no primeiro intervalo da cinética do polímero de macadâmia (Figura 9.a) a energia de ativação se inicia em 60,9 kJ mol⁻¹ e fica praticamente constante até $\alpha =$

65% quando passa a subir até $108,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha = 78\%$). Por fim, entre $\alpha = 78\%$ e $\alpha = 90\%$, E_α diminui a $47,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Um padrão cineticamente complexo também está presente no segundo intervalo relativo ao polímero (Figura 9.b). O processo de oxidação se inicia com E_α igual a $422,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ que diminui até $158,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ em $\alpha = 63\%$ e, então, torna a subir até $212,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

É recomendado o uso de métodos computacionais quando os valores de máximo e mínimo de E_α variam mais que 20 a 30 % em média.³⁴ Deste modo, para determinar todos os parâmetros cinéticos de cada processo, foi utilizado o software NETZSCH kinetics Neo Trial com o modelo de ajuste não linear. Os melhores modelos foram obtidos levando-se em consideração não somente os valores do coeficiente de correlação (R^2), mas também considerando os resultados obtidos pelo *F-test*.⁴⁴ Os parâmetros estatísticos obtidos para cada modelo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia de ativação (E_α), logaritmo do fator pré-exponencial ($\log A$), coeficiente de correlação (R^2) e F_{exp} * obtido para cada tipo de reação utilizando método computacional

		1º Intervalo Cinético		2º Intervalo Cinético	
Óleo de macadâmia	Reação	C1	F2	An	Cn
	$E_\alpha / \text{kJ mol}^{-1}$	95,7	324,8	292,8	128,9
	$\text{Log } A_\alpha / \text{s}^{-1}$	5,1	22,9	17,6	5,8
	Contribuição/ %	46,7	53,3	49,9	51,1
	R^2	0,9997		0,9993	
	F_{exp} *	1,00		1,00	
Polímero de macadâmia	Reação	Bn	An	Bna	Cn
	$E_\alpha / \text{kJ mol}^{-1}$	268,9	505,7	298,8	97,0
	$\text{Log } A_\alpha / \text{s}^{-1}$	20,7	37,6	17,6	3,6
	Contribuição/ %	34,3	65,7	49,5	50,5
	R^2	0,9966		0,9982	
	F_{exp} *	1,00		1,00	

* Valores de F_{exp} obtidos pelo *F-test*, considerando $F_{crítico}$ igual a 1,00

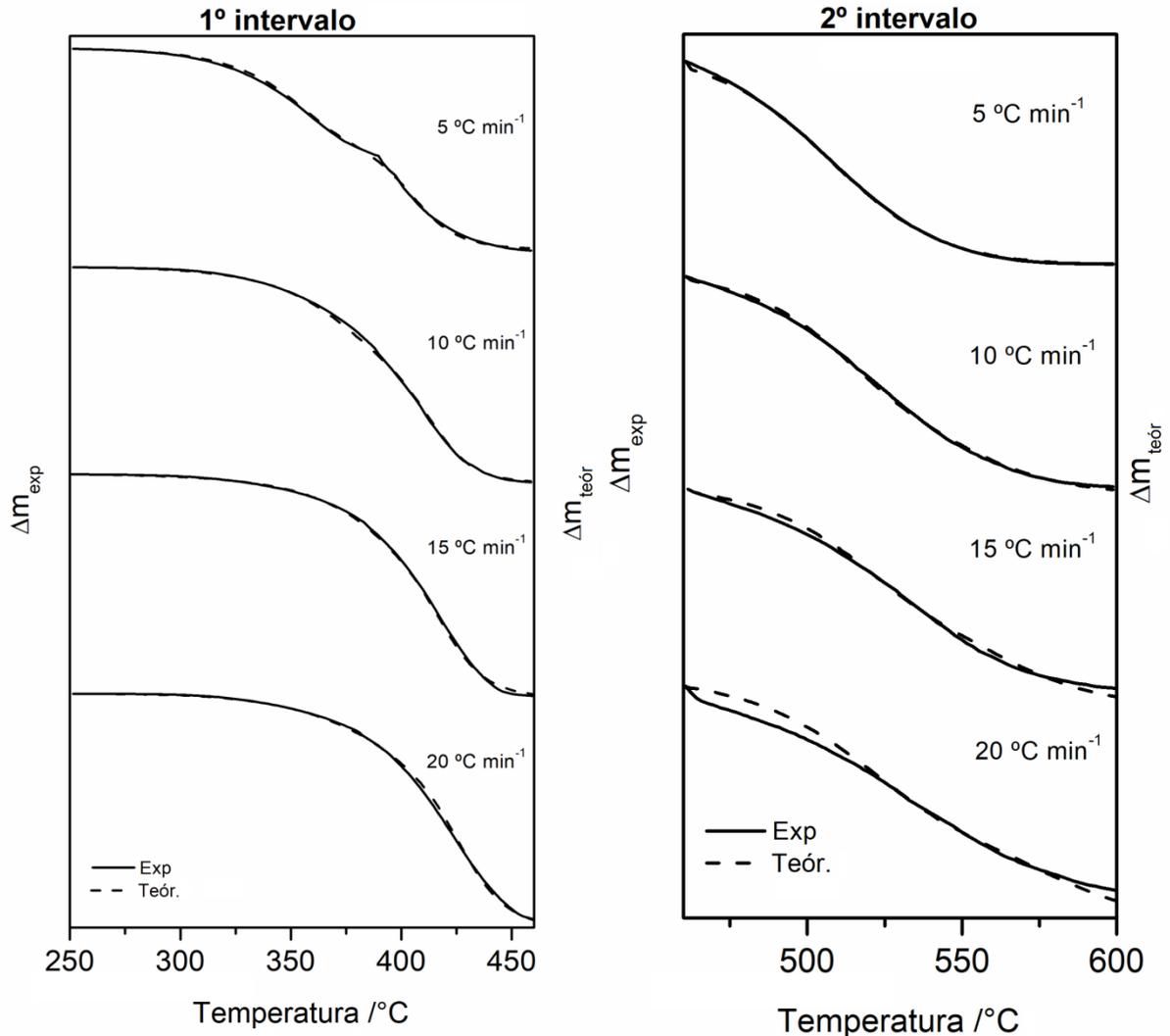
O melhor modelo obtido para o primeiro intervalo de decomposição do óleo de macadâmia envolve dois tipos de reações consecutivos: reação de primeira ordem com autocatálise (C1) (46,7% de contribuição para o processo) e, após, reação de segunda ordem (F2) (contribuindo com os 53,3% restantes da extensão da reação). Isto indica que reações paralelas e com energias de ativação similares estejam ocorrendo nesta primeira etapa, as quais podem ser associadas com a evaporação parcial dos ácidos graxos presentes no óleo de macadâmia que leva ao rearranjo

dos ácidos graxos maiores causados pelo O_2 atmosférico e a consequente formação de núcleos (imperfeições).⁴⁶ Este rearranjo justifica o tipo da segunda reação (F2).

O segundo intervalo cinético para o óleo de macadâmia também exibe duas reações consecutivas: nucleação n-dimensional / crescimento nuclear segundo Avrami-Erofeev (A_n) e reação de enésima ordem com autocatálise (C_n). A primeira reação (A_n) é um modelo difusional e pode estar associado à produção de sítios no decorrer na decomposição, que seguem o mecanismo de nucleação e crescimento.⁴⁷⁻⁴⁹ Já o modelo C_n segue o princípio de C_1 , porém com n reações paralelas de energias de ativação similares. Estes resultados corroboram com o padrão de E_a mostrado na Figura 8.b.

Para melhor visualização, os dados experimentais foram plotados juntamente com os teóricos (de acordo com os modelos citados anteriormente) para o óleo de macadâmia e, o gráfico resultante é apresentado na Figura 10.

Figura 10. Dados teóricos e experimentais para a perda de massa do óleo de macadâmia nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ e em dois intervalos de temperatura (1º, de 250 a 460 °C e 2º, de 460 a 600 °C).

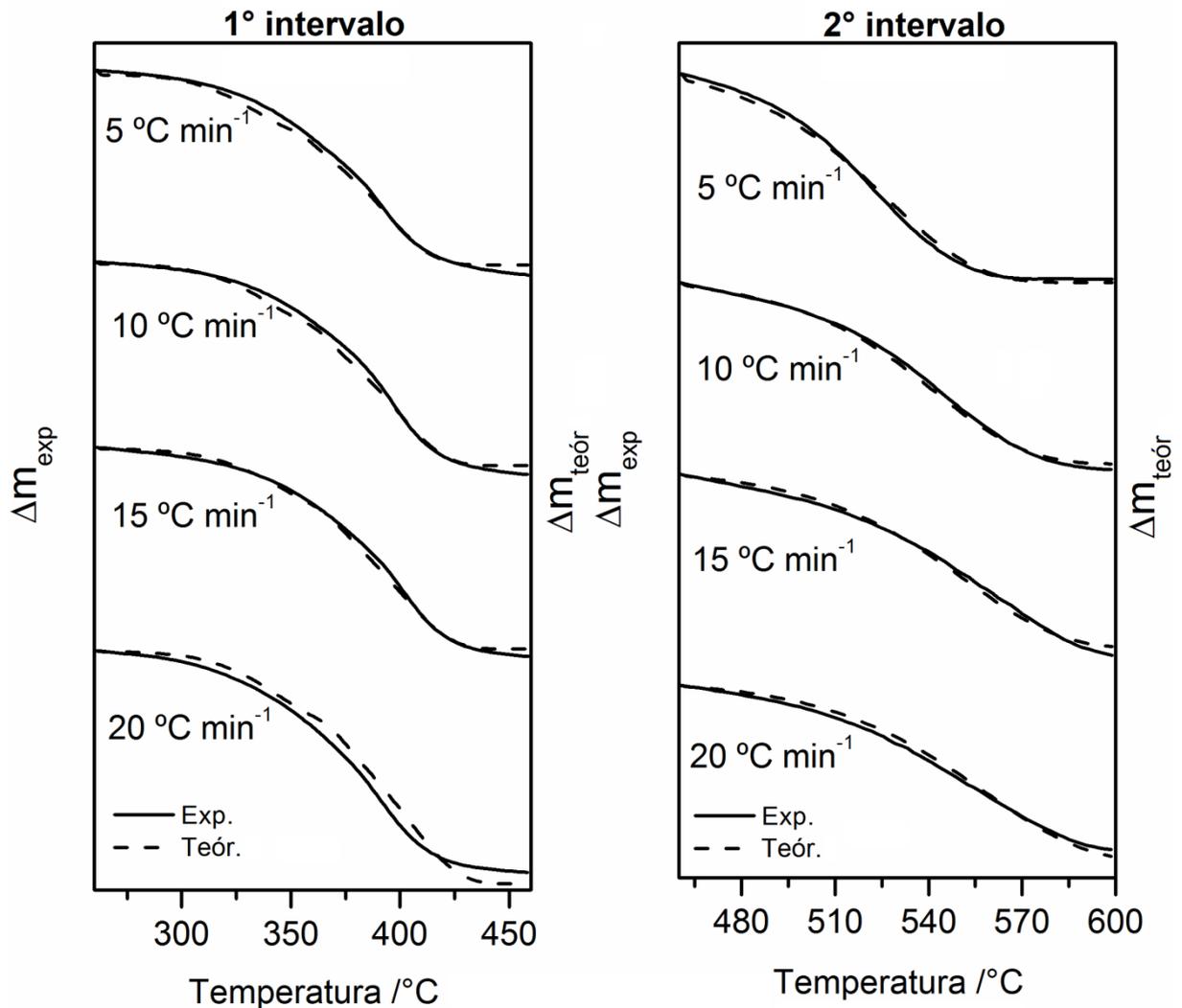


Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados do estudo cinético para o polímero de macadâmia também estão apresentados na Tabela 1. No primeiro intervalo estudado, os modelos encontrados foram: reações de Prout-Tompkins expandidas (Bn) seguidas por reação do tipo An. Os dois modelos são difusionais, porém, o Bn é o responsável pela formação e ramificação dos núcleos.^{48,49}

Já no segundo intervalo cinético, os núcleos formados anteriormente são consumidos, inicialmente pelo processo Bna e, em seguida, pela reação de tipo Cn. A plotagem dos dados teóricos e experimentais para a perda de massa do polímero de macadâmia também foi realizada e está apresentada na Figura 11.

Figura 11. Dados teóricos e experimentais para a perda de massa do polímero de macadâmia nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ e em dois intervalos de temperatura (1º, de 250 a 460 °C; 2º, de 460 a 600 °C).

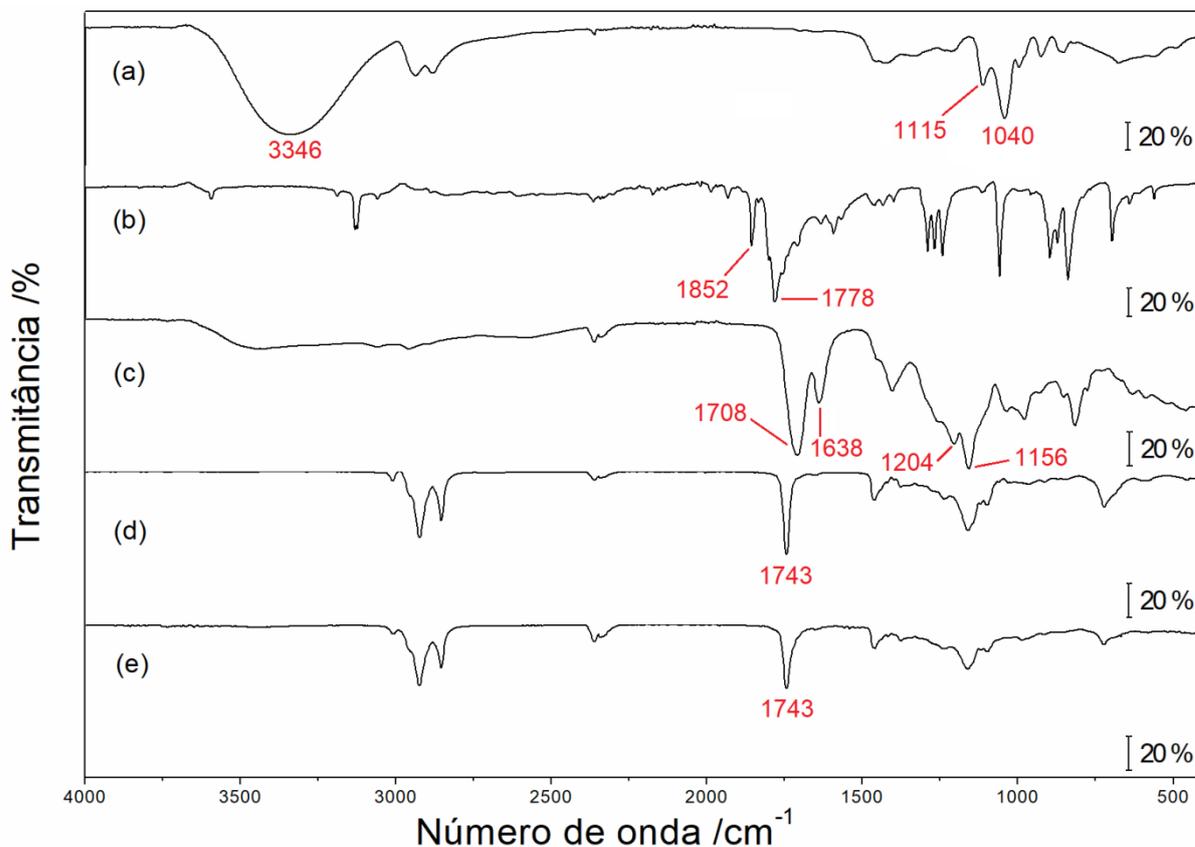


Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho do glicerol, anidrido maleico, pré-polímero, óleo de macadâmia e polímero de macadâmia estão apresentados nas Figuras 12.a, 12.b e 12.c, 12.d e 12.e, respectivamente.

Figura 12. Espectros FTIR de (a) glicerol, (b) anidrido maleico, (c) pré-polímero, (d) óleo de macadâmia e (e) polímero de macadâmia.



Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro de infravermelho do produto da reação entre glicerol e anidrido maleico (pré-polímero) é apresentado na Figura 12.c. O espectro mostra que a reação consome os grupos OH e hidrogênios C–H do glicerol (picos em 3346, 1040 e 1115 cm^{-1} para –OH; e 2935 e 2880 cm^{-1} para C–H) e, também consome parte dos grupos carbonila do anidrido maleico (1778 e 1852 cm^{-1}). O pré-polímero apresenta uma estrutura de éster conjugado, com a presença dos picos em 1708 cm^{-1} (estiramento de carbonila) e 1204 e 1156 cm^{-1} (conjugação do éster, C–C(C=O)–O) e mantém a instauração presente no anel do anidrido maleico (C=C, 1638 cm^{-1}).^{17,18,32,39}

No espectro do óleo de macadâmia (Figura 12.d), os picos característicos estão em 1743 cm^{-1} (estiramento C=O de grupos éster), na sequência em 2853, 2922 e 3009 cm^{-1} (estiramentos C–H de grupos CH₂) e no pico de baixa intensidade em 1649 cm^{-1} (C=C das insaturações do óleo).^{17,18,32,39}

Por fim, na Figura 12.e, o espectro do polímero de macadâmia mostra o desaparecimento ou diminuição nas absorções referentes ao pré-polímero, especialmente em 1638 cm^{-1} (C=C do anel do anidrido maleico), o que sugere uma reação do tipo “ene” durante a polimerização. Observa-se também que os principais picos do óleo de macadâmia ($1743, 2853, 2922$ e 3009 cm^{-1}) continuam aparecendo, apenas com alguma mudança nas intensidades.^{17,18,32,39}

4.4 DENSIDADE, RESISTÊNCIA A SOLVENTES E ADSORÇÃO DE CORANTES

Através do princípio de Arquimedes, foi determinada a densidade do polímero, em triplicata.³⁶ O valor encontrado foi de $1,33\text{ g cm}^{-3}$, com um desvio padrão de $0,01\text{ g cm}^{-3}$.

Nos testes de resistência a solventes, o polímero de macadâmia apresentou os resultados presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Resistência a solventes do polímero de macadâmia

Solvente	Massa Inicial [g]	Massa Solubilizada [g]	Resíduo (%)
Água	0,477	0,0276	94,2
Tolueno	0,464	0,0390	91,6
Acetato de etila	0,532	0,1410	73,5
Etanol	0,489	0,2073	57,6

A água e o tolueno solubilizaram pequenas frações do polímero, que podem corresponder a um excesso de reagentes que não se polimerizou. Em seguida estão o acetato de etila e, por fim, o etanol que foi o único solvente que atacou uma grande porcentagem do material (42,4%). Portanto, a sequência de resistência do polímero a estes solventes foi: água > tolueno > acetato de etila > etanol. Estes resultados mostram que o polímero de macadâmia pode ser utilizado em meio aquoso e em meios apolares e, deve ser atacado por substâncias de constantes dielétricas intermediárias.

Para explorar uma potencial aplicação para o polímero foi realizado um teste qualitativo de adsorção de corantes orgânicos e os compostos selecionados foram: rodamina, fluoresceína, azul de metileno e verde malaquita. Todas as soluções foram preparadas com a concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 13 compara frascos contendo apenas as soluções de corante e água deionizada e ao lado a mistura das mesmas soluções com 50,0 mg do polímero de macadâmia (após 48h em repouso).

Figura 13. Estudo visual da adsorção dos corantes orgânicos (a) rodamina, (b) fluoresceína, (c) azul de metileno e (d) verde malaquita pelo polímero de macadâmia.



Fonte: elaborado pelo autor.

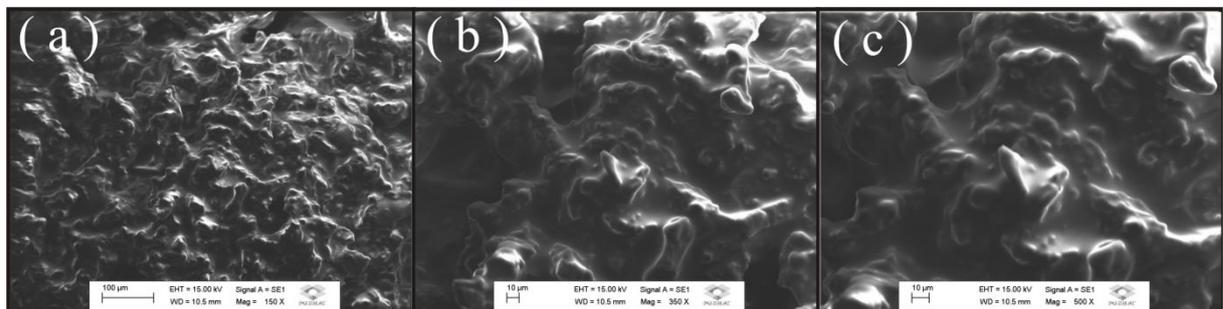
De acordo com a verificação visual dos frascos, todos os corantes foram consideravelmente removidos da solução, o que indica a forte interação entre a superfície do polímero de macadâmia e as espécies em solução. Com base neste

resultado e no fato do óleo de macadâmia e o glicerol serem substâncias comestíveis, uma aplicação promissora para o polímero seria o encapsulamento de moléculas de interesse nutricional e/ou farmacológico, as quais muitas vezes são muito instáveis para serem ministradas em suas formas isoladas (alguns exemplos são as antocianinas e alguns antioxidantes).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), FLUORESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETAVISÍVEL (UV-VIS)

De forma a se estudar o padrão de rugosidade da superfície do polímero de macadâmia foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, as imagens obtidas são apresentadas na Figura 14.

Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do polímero de macadâmia nas magnificações de (a) x150, (b) x350 e (c) x500.

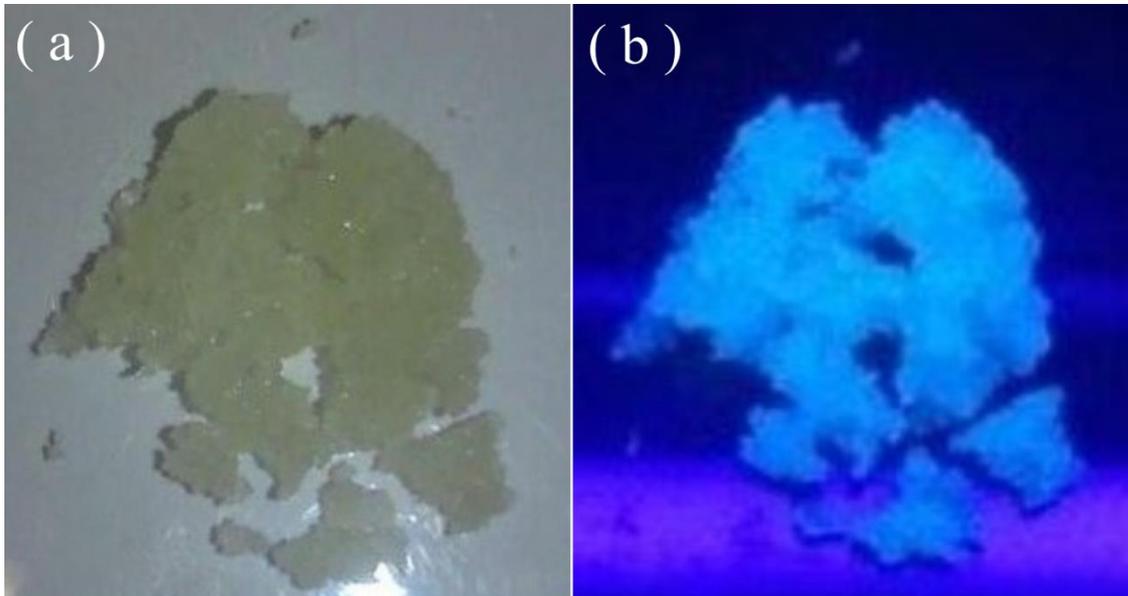


Fonte: elaborado pelo autor.

Com a análise das imagens obtidas no MEV, observa-se que a superfície do polímero possui um caráter muito irregular e rugoso. Este tipo de superfície tende a gerar altas áreas superficiais e, conseqüentemente, a fortes interações com moléculas em solução, como comprovado pela adsorção dos corantes orgânicos.

A duas imagens presentes na Figura 15 comparam o polímero de macadâmia sem e com exposição à radiação ultravioleta, de forma a destacar a propriedade fluorescente deste material.

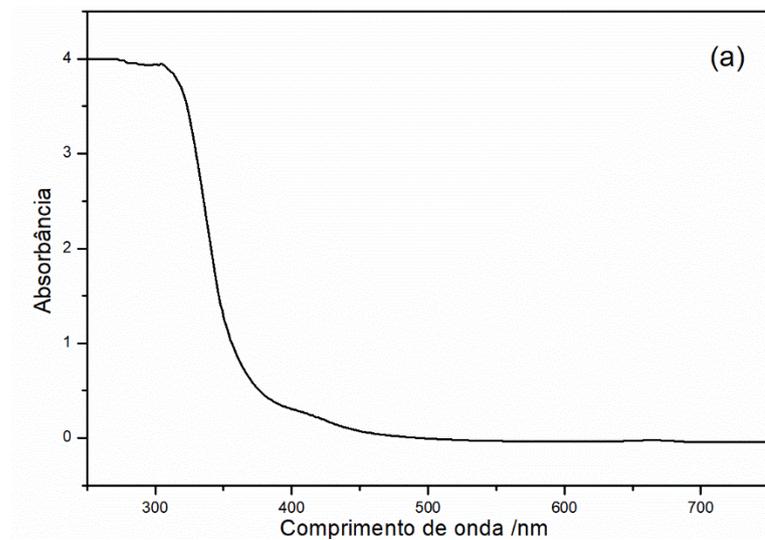
Figura 15. Polímero de macadâmia macerado (a) sem radiação ultravioleta e (b) com radiação ultravioleta (365 nm).

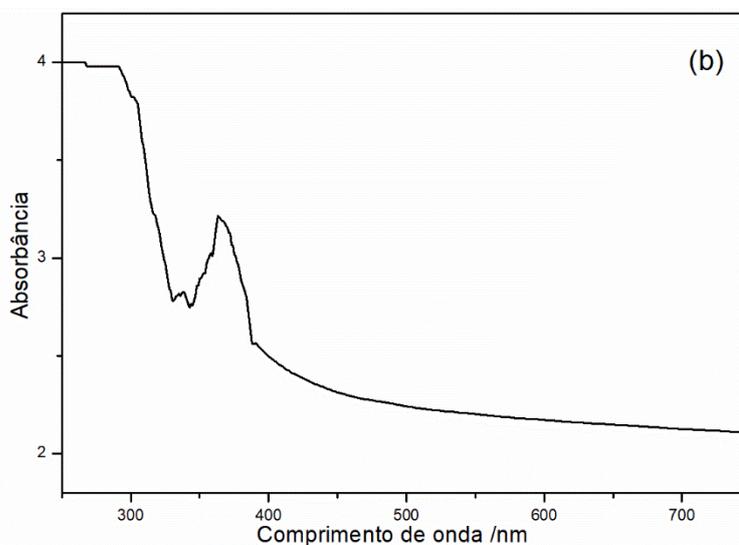


Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 16 apresenta os espectros de UV-Vis do óleo e do polímero de macadâmia.

Figura 16. Espectros UV-Vis de (a) óleo de macadâmia e (b) polímero de macadâmia.





Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro da Figura 16.a mostra que o óleo de macadâmia absorve radiação desde 250 nm e em 310 nm vai deixando de absorver, com um pequeno incremento em torno de 410 nm. Já o polímero sintetizado com o óleo de macadâmia (Figura 16.b) apresenta o mesmo padrão de absorção até 330 nm, porém possui um pico de absorção com máximo em 363 nm. É esta absorção no ultravioleta que promove a fluorescência observada quando o material foi exposto à lâmpada de luz negra.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através de uma síntese com reagentes de baixa ou nenhuma toxicidade, sem o uso de solventes, em condições brandas de temperatura e pressão e sem a formação de subprodutos, foi possível atingir grande parte dos 12 princípios da Química Verde.

Com o emprego da análise térmica (TG/DTG-DTA e DSC), obteve-se a estabilidade térmica do óleo (290 °C) e do polímero (140 °C) e foi encontrado o ponto médio da transição vítrea do polímero, que foi em 48 °C.

De acordo com os testes de adsorção de corantes orgânicos (rodamina, fluoresceína, azul de metileno e verde malaquita) e, da comprovação da propriedade

de fluorescência do polímero de macadâmia foi possível propor aplicações promissoras ao material sintetizado.

Uma potencial aplicação seria na produção de sensores químicos para moléculas em solução e, além desta, outra possibilidade é o encapsulamento de moléculas de interesse nutricional e/ou farmacológico, pois tanto o glicerol quanto o óleo de macadâmia são comestíveis e, ao se analisar a grande interação com os corantes orgânicos, é provável que também ocorra o mesmo com essas moléculas.

REFERENCIAS

1. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renew. Sustain. Energy Rev**, v.11, p. 1300-1311, 2007.
2. FUKUDA, H.; KOND, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. Biosci. Bioeng**, v. 92, p. 405–416, 2001.
3. BAGNATO, G.; IULIANELLI, A.; SANNA, A.; BASILE, A. Glycerol Production and Transformation: A Critical Review with Particular Emphasis on Glycerol Reforming Reaction for Producing Hydrogen in Conventional and Membrane Reactors. **Membranes**. v. 7, p. 17, 2017.
4. FELDMAN D. Polymer History. **Designed Monomers and Polymers**, v. 11, p. 1-15, 2008.
5. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.P04735>> Acesso em: 20 jun. 2018.
6. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2.ed. São Paulo:Editora Blucher; 1999.
7. ADEKUNLE, K. F. A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, p. 34-40, 2015.
8. BUNKER, S. P.; WOOL, R. P. Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 451-458, 2002.
9. EREN, T.; KUSEFOGLU, S. H. Synthesis and Polymerization of the Bromoacrylated Plant Oil Triglycerides to Rigid, Flame-Retardant Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2700-2710, 2004.
10. KHOT, S. N.; LASCALA, J. J.; CAN, E.; MORYE, S. S.; WILLIAMS, G. I.; PALMESE, G. R.; KUSEFOGLU, S. H.; WOOL, R. P. Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 703-723, 2001.

11. KOLOT, V.; GRINBERG, S. Vernonia Oil–Based Acrylate and Methacrylate Polymers and Interpenetrating Polymer Networks with Epoxy Resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3835-3843, 2004.
12. EREN, T.; KUSEFOGLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of Maleic Anhydride–Modified Plant Oils with Polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 197-202, 2003.
13. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; OLIVEIRA, A. R.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. 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, 2016.
14. ALARCON, R. T.; 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**, v. 119, p. 1600515, 2017.
15. NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Macadamia oil extraction methods and uses for the defatted meal byproduct. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 148-154, 2016.
16. SYED, S.; WALELE, I. Macadamia lipid based surfactants and derivatives and process for preparing same. 2006. (US20060210520).
17. WALLACE, H. M.; WALTON, D. A. Macadamia (*Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla* and hybrids). In: YAHIA, E. M., (Editor). **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits**. Cambridge:Woodhead publishing, 2011. p. 450-474.
- 18 AZAD, A.K.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; SHARMA, S. C. Biodiesel from queensland bush nut (*Macadamia integrifolia*). In: _____. **Clean Energy for Sustainable Development**. Cambridge:Academic Press, 2017. p. 419-439.
- 19 KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chem.** v. 71, p. 67-70, 2000.
- 20 AQUINO-BOLAÑOS, E. N.; MAPEL-VELAZCO, L.; MARTÍN-DEL-CAMPO, S. T.; CHÁVEZ-SERVIA, J. L.; MARTÍNEZ, A. J.; VERDALET-GUZMÁN, I. Fatty acids profile of oil from nine varieties of Macadamia nut. **Int J Food Prop.** v. 20, p. 1262-1269, 2017.

21. LENARDÃO, E. D.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003.

22. TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. **Pure Appl. Chem**, v. 72, p. 1207-1228, 2000.

23. ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. 1.ed. Oxford:University Press; 1998.

24. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Sociedade Americana de Química. Apresenta diversas informações e promove a divulgação da Química Verde. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/>>. Acesso em 12 novembro 2018.

25. HATEKAYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**, New York:John Willey; p. 158, 1995.

26. MOLLOVA, A.; ANDROSCH, R.; MILEVA, D.; GAHLEITNER, M.; FUNARI, S. S. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phases nucleating agent at rapid cooling. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1057-1065, 2013.

27. Ionashiro, M.; Caires, F. J.; Gomes, D. J. C. ICTAC Nomenclature of Thermal Analysis. In: _____. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo:Giz Editorial, 2004, 82 p.

28. IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo:Giz Editorial, 2004, 82 p.

29. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. A influência de fatores experimentais de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, p. 305-308, 1995.

30. BROWN, M. E; GALLAGHER, P. K. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice**. 1.ed. Amsterdam:Elsevier Science, 2003.

31. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1.ed. Porto Alegre:EDIPUCRS, 2007.
32. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.
33. ALARCON, R. T.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Processo de obtenção de um biopolímero a partir do subproduto glicerol gerado na produção de biodiesel. 2016. (BR 10 2016 01805-6).
34. VYADZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochim Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.
35. NETZSCH – Thermokinetics. Disponível em: <www.netzsch-thermalanalysis.com/us/products-solutions/software/netzsch-advanced-software/thermokinetics>. Acesso em: 11 maio 2017.
36. CÉSAR J.; PAOLI M. A.; ANDRADE J. C. A. Determinação da densidade de sólidos e líquidos. **Chemkeys**, v. 1, p. 1-8, 2004.
37. KAYALVIZHI M.; VAKEES E.; SURESH J.; ARUN A. Synthesis and characterization of polyurethane-urea-amide based on functionalized polystyrene. **Designed Monomers and Polymers**, v. 18, p.734-744, 2015.
38. MORRISON, L.R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, 1994. p. 921-932.
39. 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.
40. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1641: Standard test method for decomposition kinetics by Thermogravimetry, 1999.

41. FRIEDMAN, HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia banner**, v. 6, p. 183-195, 1964.

42. MOUKHINA, E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1203-1214, 2012.

43. PETERSON J. D.; VYADZOVKIN S.; WIGHT C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromol Chem Phys**, v. 202, p. 775-784, 2001.

44. MILLER J. N.; MILLER J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6.ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2010.

45. MONAGLE, J. J. Carbodiimides III: Conversion of isocyanates to carbodiimides catalyst studies. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 27, p. 3851-3855, 1962.

46. OPFERMANN, J. Kinetic Analysis Using a Multivariate Nonlinear Regression. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 641-658, 2000.

47. GUPTA, M. C.; DESHMUKH, V. G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. **Colloid and Polymer Science**, v. 260, p. 308-311, 1982.

48. BROWN M. E.; GLASS B. D. Pharmaceutical applications of the Prout-Tompkins rate equation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 190, p. 129-137, 1999.

49. JACOBS P. W. M. Formation and growth of nuclei and the growth of interfaces in the chemical decomposition of solids: new insights. **J Phys Chem**, v. 101, p. 10086-10093, 1997.